

salzes hat nur den Erfolg, dass (durch Spaltung des Guanidins in Cyanamid und Ammoniak und Polymerisirung des letzteren) die sulfocyan-sauren Salze des Melamins und des Ammoniaks und durch Umlagerung des letzteren Schwefelharnstoff entstehen. — Weil beim Erhitzen einer Mischung von kohlen-saurem Guanidin und Harnstoff das Dicyandiamin sich bildet, so schien es denkbar, dass man in gleicher Weise die geschwefelte Base erhalten würde, wenn man statt des gewöhnlichen, den geschwefelten Harnstoff anwendete. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung nicht, auch nicht als freies Guanidin statt des kohlen-sauren genommen und sehr vorsichtig erhitzt wurde. Die Ueberlegung, dass das Thiodicyandiamin als eine Verbindung von Schwefelharnstoff mit Cyanamid angesehen werden kann, liess vermuthen, dass es als intermediäres Produkt auftreten möchte, wenn man ersteren durch Entziehung von H_2S (mittelst HgO) in Cyanamid verwandelt, oder wenn man letzteres durch H_2S in Schwefelharnstoff zurückführt. Es konnte jedoch, auch bei mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen, nicht aufgefunden werden. Auch habe ich versucht den Schwefelharnstoff, statt durch PCl_5 , durch Jod zu entschwefeln mit oder ohne Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff oder dgl. als Lösungsmittel des Jods, aber ebenfalls ohne Erfolg. Es ist dennoch bisher keine andere Entstehungsweise des Thiodicyandiamins bekannt, als die Einwirkung von $CSCl_2$ oder von PCl_5 auf Schwefelharnstoff.

In beiden Fällen entsteht neben den bereits oben erwähnten Produkten in sehr geringer Menge noch das HCl -Salz einer neuen schwefelfreien Basis, über welche in der folgenden Mittheilung berichtet wird.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit Versuchen beschäftigt bin, substituirte Thiodicyandiamine durch Vereinigung von Senfölen mit Guanidinen darzustellen.

242. B. Rathke: Vorläufige Mittheilung.

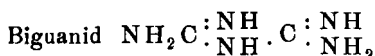
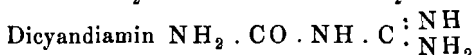
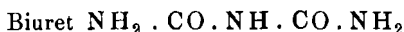
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn man, wie es in der vorstehenden Mittheilung beschrieben wurde, $CSCl_2$ oder PCl_5 auf Schwefelharnstoff einwirken lässt, so entsteht neben den dort bereits erwähnten Produkten immer in sehr geringer Menge noch eine Substanz, welche dadurch characterisirt ist, dass sie, mit Kupfervitriol und Ammoniak gekocht, eine sehr schwerlösliche Kupferverbindung in rosenrothen Nadelchen ausfallen lässt. Es findet sich diese Substanz, die sie sehr leichtlöslich ist, in den das Thiodicyandiamin enthaltenden Laugen, welche nach Ausscheidung des Schwefelharnstoffs übrig bleiben; wird aus diesen die Thio-base durch Oxalsäure gefällt, so braucht man nur das Filtrat mit $CaSO_4$ und überschüssigem NH_3 zu kochen, von niederfallendem Schwefelkupfer zu filtriren und erkalten zu lassen. Die Kupferver-

bindung krystallisirt oft erst im Laufe einiger Tage vollständig aus. Ich habe davon im Ganzen nur so wenig erhalten, dass das Material zu den Analysen nur eben ausreichte, eine eingehendere Untersuchung aber bisher nicht möglich war.

Die in solcher Weise dargestellte Substanz ist das schwefelsaure Salz einer kupferhaltigen Base; durch Natron kann ihr die Säure entzogen werden. Während sie selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich ist, giebt kochende Natronlauge eine tief amaranthrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten die Base in rothen, quadratischen Blättchen fast vollständig abscheidet. In Säuren löst diese sich leicht mit der blauen Farbe der Kupfersalze auf; durch Kochen dieser Lösung mit Ammoniak oder Kupferoxyd werden wieder die rosenrothen Salze der kupferhaltigen Base erzeugt, von denen das chlorwasserstoffsäure viel leichter löslich ist als das schwefelsaure. Diese Salze reagiren neutral, die Basis stark alkalisch

Die Analysen geben über die Natur der Substanz noch keinen ganz genügenden Aufschluss. Ich glaube, dass eine Basis vorliegt, welche zu dem Guanidin in derselben Beziehung steht, wie das Biuret zum Harnstoff, und welchen man demgemäss den Namen Biguanid geben könnte. Zwischen ihr und dem Biuret stände dann das Dicyandiamin in der Mitte:



Alle drei Verbindungen können ein Atom H durch Cu ersetzen und so roth gefärbte Produkte liefern, was meines Wissens von keiner weiteren Basis bekannt ist. Diese Kupferverbindungen, wie die Basen selbst, haben fast gleiches Molekulargewicht (da O = 16, NH = 15) und unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach nur im N- und H-Gehalt erheblich. Die der Analyse unterworfenen Basis

hat, wie ich glaube, wesentlich die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_6\frac{\text{Cu}}{2}$ + H₂O, enthält aber in isomorpher Mischung damit das entsprechende Derivat des Biurets oder Dicyandiamins. Ich stelle die Procentzahlen für das Derivat des Biurets (1) und des Biguanids (2) neben die gefundenen Zahlen:

	(1)	(2)	Gefunden.	
C	15.82	16.03	16.06	—
N	27.68	46.76	43.20	43.92
H	2.64	4.01	4.17	—
Cu	20.89	21.17	20.73	20.79
O	21.09	—	—	—
H ₂ O	11.87	12.02	11.23	—

Man sieht, dass eine geringe Beimischung der Kupferverbindung des Biurets oder Dicyandiamins die Abweichungen von der für (2) berechneten Zusammensetzung erklären würde, bis auf die im Wassergehalt. Dessen Bestimmung ist aber schwierig, da die Substanz eine Temperatur von 100° nicht ganz ohne Zersetzung verträgt, über Schwefelsäure im Vacuum aber ihr Wasser erst im Laufe vieler Tage vollständig verliert.

Die Einführung von O für NH scheint bei der Behandlung des schwefelsauren Salzes mit Natronlauge stattzufinden, denn es tritt dabei ein deutlicher Geruch nach Ammoniak auf. Zu völliger Klarheit wird erst die Untersuchung der kupferfreien Basis führen, für welche das Material in reichlicherer Menge zu beschaffen ich andere Wege aufzusuchen bemüht bin.

243. E. Schunk u. H. Römer: Ueber Metabenzbioxyanthrachinon und Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoësäure.

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Ber. X, 1226) kündigten wir unter dem Namen Metabenzbioxyanthrachinon ein neues Isomeres des Alizarins an und zeigten, dass es zusammen mit der Anthraflavinsäure die in Barytwasser löslichen Bestandtheile der Condensationsprodukte der Oxybenzoësäure ausmacht. Wir geben heute eine etwas ausführlichere Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers und behalten uns die Besprechung eines dritten Condensationsproduktes für eine andere Mittheilung vor.

Wir liessen die Schwefelsäure im Wesentlichen unter denselben Bedingungen auf die Oxybenzoësäure einwirken, wie dies Barth und Senhofer gethan haben. Schon bei 160° tritt eine merkliche Entwicklung von schwefliger Säure ein, welche bis zum Ende der Reaction andauert. Das Produkt in Wasser gegossen giebt einen voluminösen, grünen Niederschlag, der sich an der Luft nach und nach gelb färbt. Er wurde mit heissem Wasser gewaschen bis das zuerst braunrothe Filtrat nahezu farblos geworden ist; erst dann wurden ihm die in Barytwasser löslichen Bestandtheile entzogen, was nur nach oft wiederholten Auszügen gelingt. Salzsäure fällt aus diesen eine gelbgrüne Masse, die nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung erscheint schmutzig gelbroth und Bleiacetat lässt aus ihr einen geringen, braunschwarzen Niederschlag fallen; das Filtrat dagegen zeigt dann auf Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure eine rein