

**395. S. M. Losanitch: Ueber die Einwirkung von Kaliumhydrat auf Tetranitrodiphenylharnstoff.**

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung „über die Einwirkung der Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Urethane“<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass Tetranitrodiphenylharnstoff mit Alkalien eine rothe Verbindung giebt, aus welcher durch Säuren der ursprüngliche Körper wieder erhalten werden kann. Es schien mir von Interesse zu constatiren, welche Wasserstoffatome bei dieser Reaction durch Alkalien vertreten werden. In vorliegender Notiz erlaube ich mir über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die erwähnte Tetranitroverbindung Mittheilung zu machen. Die Tetranitroverbindung habe ich durch Auflösen von Triphenylguanidin in Salpetersäure erhalten, wobei ich das Erhitzen bis zur Entwicklung rother Dämpfe fortgesetzt habe.

Tetranitrodiphenylharnstoff, mit alkoholischem Kaliumhydrat übergossen, bekommt eine dunkelrothe Farbe, wobei sich ein Theil mit braunrother Farbe löste. Beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt sich der rothe Niederschlag langsam in ein grünlänzendes, schweres, krystallinisches Pulver, das ich mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet habe. Ein Theil von der grünen Verbindung löst sich in Alkohol mit gelber Farbe unter Zersetzung auf. Ueber diese Zersetzung werde ich später mittheilen. An feuchter Luft und besonders in Berührung mit Wasser verwandelt sich die grüne Verbindung in ein rothes Pulver. Die grüne Verbindung hat die Eigenschaft beim Erhitzen unter Explosion sich zu zersetzen, unter Entwicklung von Blausäuregeruch und unter Ausscheidung von Kohle.

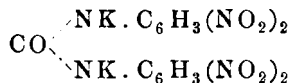
Die Analyse dieser grünen Verbindung stimmt ziemlich gut mit der Formel  $C_{13}H_6N_6O_9K_2$  überein.

	Berechnet		Gefunden		
$C_{13}$	156	33.35	32.22	—	—
$H_6$	6	1.29	1.80	—	—
$N_6$	84	17.99	17.60	—	—
$K_2$	78	16.67	17.27	17.50	16.81
$O_9$	144	30.72	—	—	—
	468	100.00.			

Die Verbindung lässt sich nur schwierig von dem überschüssigen Kali völlig befreien, weswegen die Kaliumbestimmung etwas zu hoch, die übrigen Bestimmungen etwas zu niedrig ausgefallen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 690. „Glasnik“ 46, 1.

Nach dem sogleich zu beschreibenden Zersetzungsprodukt dieser grünen Verbindung durch Wasser und Säuren glaube ich es als ein Tetranitrodiphenylkaliumcarbamid

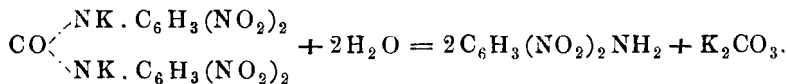


ansprechen zu müssen.

Diese Kaliumverbindung verwandelt sich in Berührung mit Wasser in einen rothen, und beim Kochen in einen gelben Niederschlag. Der Niederschlag ist auch in heissem Wasser, aber reichlicher in Alkohol löslich und krystallisirt in dunkelgelben, federartig gruppirten Nadeln, welche im reflectirten Licht einen blauvioletten Schimmer zeigen. Durch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde constatirt, dass diese gelbe Verbindung Dinitranilin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2$  ist.

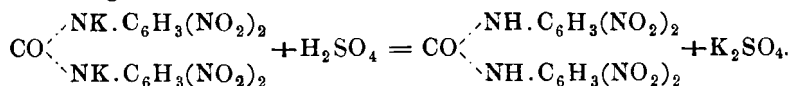
	Berechnet	Gefunden
C	39.34	39.26
H	2.73	2.95.

Diese Verbindung schmilzt bei  $176^\circ$  (nach C. Clemm  $175^\circ$  diese Berichte III; nach Gottlieb  $185^\circ$ , vielleicht eine andere isomere Verbindung). In der wässerigen Lösung findet sich das Kalium als Carbonat. Die grüne Kaliumverbindung wird also durch Wasser in folgender Weise zersetzt:



In alkoholischer Lösung zersetzt sich die Kaliumverbindung in ähnlicher Weise.

In ganz anderer Weise wird die Kaliumverbindung durch Säuren zersetzt. Ein sehr geringer Theil zersetzt sich auch in diesem Falle nach der ersten Gleichung, unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und Bildung von Dinitranilin; aber ein bedeutend grösserer Theil verwandelt sich in einen gelben, amorphen Körper, welcher in Wasser gar nicht, in Alkohol sehr wenig löslich ist. In warmer, concentrirter Salpetersäure löst er sich leicht, ohne rothe Dämpfe zu entwickeln, und aus dieser Lösung krystallisirt er in langen, hellgelben Nadeln. Diese gelbe Verbindung hat sich als Tetranitrodiphenylharnstoff gezeigt. Die Kaliumverbindung wird also durch Säuren nach der folgenden Gleichung zersetzt:



Dass sich nur ein geringer Theil der Kaliumverbindung durch Säuren nach der ersten Gleichung zersetzt, habe ich aus der  $\text{CO}_2$ -

Entwicklung schätzen können. Etwa 0.5 g von der Kaliumverbindung, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, entwickelten nur 4 ccm  $\text{CO}_2$ .

Diese zwei Zersetzungen der Kaliumverbindung sprechen für die angegebene Formel. Es ist auffallend, dass hier zwei Wasserstoffatome aus der Gruppe NH durch das Kalium vertreten sind.

Tetranitrodiphenylharnstoff verbindet sich auch mit anderen Basen, vielleicht zu ähnlichen Metallverbindungen wie die Kaliumverbindung; aber diese sind so unbeständig, dass ich sie nicht unzersetzt darstellen konnte. So z. B. löst sich Tetranitrodiphenylharnstoff in Kalkwasser mit gelber Farbe und krystallisirt aus dieser Lösung in gelben Nadeln. Sie zersetzen sich aber sofort, wenn sie von der Mutterlauge getrennt werden. In alkoholischem Ammoniak löst sich die Tetranitroverbindung mit gelbrother Farbe; die rothe Lösung verliert aber ihre rothe Farbe auch bei freiwilligem Verdunsten und scheidet die Tetranitroverbindung in gelben Krystallen aus. Trockenes Ammoniakgas absorbirt die Tetranitroverbindung unter Bildung einer rothen Verbindung, welche aber so unbeständig ist, dass schon beim leisesten Erhitzen das Ammoniak entweicht.

Schliesslich erlaube ich mir mitzutheilen, dass sich Tetranitrodiphenylharnstoff in anderer Weise gegen wässrige Kalilauge verhält. Diese Reaction werde ich verfolgen und später Mittheilung darüber machen.

Ueber die Darstellung von Tetranitrodiphenylharnstoff habe ich zu erwähnen, dass es am besten ist, Diphenylguanidin oder Carbanilid in kalter, concentrirter Salpetersäure zu lösen und die Lösung so lange zu erhitzen, als sich rothe Dämpfe entwickeln. Aus dieser Lösung scheidet sich die Tetranitroverbindung ganz rein in langen, hellgelben Nadeln aus, welche blauen oder grünen Reflex zeigen. Bei dieser Darstellung von Tetranitrodiphenylharnstoff, und besonders bei der Anwendung von Triphenylguanidin oder Sulfo-carbanilid bildet sich noch ein gelber Körper, welcher in der Salpetersäure gelöst bleibt, und erst aus sehr concentrirter Lösung in kleinen, gelben, kugelförmig gruppirten Krystallen sich ausscheidet. Auf Zusatz von Wasser fällt dieser Körper als gelber, amorpher Niederschlag nieder. Die Stickstoffbestimmung dieses Körpers stimmt gut mit Tetranitrodiphenylharnstoff (berechnet  $\text{N} = 21.42$ ; gefunden  $\text{N} = 21.37$ ). Schmilzt bei  $204^\circ$ . Ob dieser Körper eine isomere Modification des Tetranitrodiphenylharnstoffs ist, oder ob er, wie A. Fleischer und G. Nemes vermuthet haben, ein Tetranitroazoxybenzol ist, werde ich weiter untersuchen. Bei dieser Reaction bildet sich etwas Pikrinsäure.

Am Schlusse meiner Abhandlung „über die Einwirkung von Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Ure-

thane“ (diese Berichte X, 690) habe ich als vorläufige Notiz angegeben, dass ich aus Phenylsenföhl und Glycerin mit Kalilauge einen weissen, blättrig krystallinischen Körper erhalten habe. Bei der Analyse hat sich aber gezeigt, dass dieser Körper Sulfo-carbanilid gewesen ist.

Belgrad, 20. Juni 1878.

Chem. Laborat. d. fürstl. serbischen Hochschule.

### 396. O. Hesse: Zur Kenntniss der Loturrinde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter Loturrinde verstehe ich die Rinde der in Indien einheimischen *Symplocos racemosa*. Da diese Rinde unter verschiedenen Namen bisher beschrieben wurde und zwar an Orten, die nicht Jedermann zugänglich sind, so ist deren Geschichte sehr zu Missverständnissen geeignet.

Pomet und Lemery sprechen zuerst in ihren Werken von einer *écorce d'Autour*. Später erhielt Winckler <sup>1)</sup> diese Rinde unter dem Namen *China nova*, hielt sie aber für *China californica*, welche vordem von Batka <sup>2)</sup> beschrieben worden war. Mettenheimer <sup>3)</sup> machte alsdann auf diesen Irrthum aufmerksam, den auch später Winckler <sup>4)</sup> anerkannte und berichtigte. Bei dieser Gelegenheit machte auch Winckler Mittheilung über die *China nova brasiliensis*, welche bis dahin für verschieden von Batka's *China californica* galt und welche nun Winckler für identisch damit erklärte. Andere Autoren, denen offenbar der Inhalt von Winckler's bezüglichen Mittheilungen nicht ganz klar war, stellten hierauf die Behauptung auf, Winckler's vermeintliche *China californica* sei die Zweigrinde des Baumes, welcher die *China nova brasiliensis* liefere. Nur Martiny wollte dies nicht zugeben und mit Recht, denn Winckler's vermeintliche *China californica* ist so verschieden von Batka's echter Rinde, dass jene Behauptung bezüglich der gleichen Abstammung der fraglichen Rinden unmotivirt erscheint.

Einer weiteren Lesart in Betreff der Abstammung unserer Rinde begegnen wir in Frankreich, denn dort beschreibt Guibonet in seiner *Histoire naturelle des drogues* die *écorce d'Autour* unter dem Namen *China de Paraguanan*. Indess gelang es Guibonet <sup>5)</sup> schliesslich zu zeigen, dass die fragliche Rinde weder die *China de Paraguanan* noch Batka's *China californica* oder Winckler's *China nova brasiliensis*

<sup>1)</sup> Repertorium für Pharmacie, 82, 32 (1843).

<sup>2)</sup> Trommsdorff's Journal f. Pharmacie, 7, 29.

<sup>3)</sup> Repertorium für Pharmacie, 89, 345.

<sup>4)</sup> Dasselbst, 91, 220.

<sup>5)</sup> Journ. pharm. chim. 33, 5 (1858).