

(meta) Phtalimidobenzoëssäure,
aus 1 Th. Phtalsäureanhydrid und 0.75 Th. Amidobenzoëssäure (Schmelzpunkt 173°) erhalten, scheidet sich beim Erkalten der siedenden, alkoholischen Lösung in Gestalt kugliger Krystallaggregate oder haarfeiner Nadeln aus, welche bei $275.5-276^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen und in heissem Eisessig, weniger in Benzol und Aether löslich sind. Das Silbersalz dieser Säure schießt aus heisser Lösung in radialfaserigen Krystallkugeln an und enthielt an Silber:

28.50 und 28.78 pCt.; ber. 28.88 pCt.

Endlich sei einer Verbindung Erwähnung gethan, welche man analog den vorhergehenden aus gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid und Dibrombenzidin ¹⁾ gewinnt. Sie ist nur wenig resp. kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol und wurde daher zunächst aus siedendem Nitrobenzol dann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei sie sich als eine feinkrystallinische Fällung abschied, welche bei $300-301^{\circ}$ (uncorr.) schmolz.

Der Bromgehalt des Körpers betrug:

26.55 pCt.; ber. 26.58 pCt.,

es liegt also

(meta) Diphtalimidodibromdiphenyl,

$[C_6 H_4 : (CO)_2 : N]_2 : [C_6 H_3 Br]_2$,

vor.

Auch aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid konnte ein gelber, schuppiger, sehr schwer löslicher und sehr hoch schmelzender Körper, offenbar Diphtalimidodiphenyl, erhalten werden.

595. Josef Bendix: Ueber einige Abkömmlinge des Orthonitrophenols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXIV.]

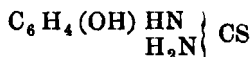
Die Einführung von Hydroxylgruppen in das Molekül eines aromatischen Sulfoharnstoffes hat bis jetzt noch nicht gelingen wollen. Es sind in dieser Richtung Versuche von Dünner ²⁾ angestellt worden, welcher in der Erwartung eines zweifach hydroxylierten Diphenylsulfoharnstoffes, nach dem bekannten Hofmann'schen Verfahren, Schwefelkohlenstoff auf Orthoamidophenol einwirken liess. Die Reaction verlief jedoch nicht in dem erwünschten Sinne; statt des erhofften, hydroxylierten Diphenylsulfoharnstoffes entstand ein Körper von der Zusammensetzung $C_7 H_5 N S O$, welchen Dünner als ein polymeres Oxyphenylsenföls ansprach, obgleich ihm der charakteristische

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte IX, 1407.

²⁾ Diese Berichte IX, 465.

scharfe Geruch der Senföle und die Fähigkeit Ammoniak zu fixiren fehlt. Ich suchte daher den Oxysulfoharnstoff auf einem anderen, ebenfalls von Hofmann ¹⁾ schon im Jahre 1849 angegebenen Wege zu erhalten, nämlich durch Umlagerung im Molekül des sulfocycansauren Amidophenols.

Zu diesem Zwecke erhitze ich salzsaures Orthoamidophenol mit etwa dem gleichen Gewichte Schwefelcyankalium und soviel Wasser, als nöthig ist, die Substanzen in der Wärme zu lösen, über einer ganz kleinen Flamme unter stetem Umrühren so lange, bis die Masse unter Abscheidung eines gelblichen Körpers eine dickliche Consistenz annahm. Beim nachherigen Auskochen mit Wasser geht der gebildete Harnstoff in Lösung, um sich beim Erkalten in schönen, weissen Krystallen auszuschcheiden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein sind. Durch die Analyse wurden dieselben als der Formel

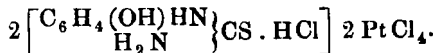


entsprechend zusammengesetzt erkannt.

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	49.9
H	4.76	4.96
S	19.04	19.11.

Die Reaction war mithin anders verlaufen als die von Hofmann ²⁾ beobachtete Umlagerung des sulfocycansauren Anilins erwarten liess, wonach statt des Oxyphenylsulfoharnstoffes der Dioxydiphenylsulfoharnstoff hätte entstehen sollen.

Der Oxyphenylsulfoharnstoff ist in Alkalien löslich und wird aus einer solchen Lösung durch Säuren in unveränderter Form wieder abgeschieden. Kaltes Wasser löst ihn fast gar nicht auf, heisses hingegen ziemlich leicht, während Alkohol und besonders Aether grössere Quantitäten aufzunehmen vermögen. Uebergiesst man die gepulverten Krystalle des Sulfoharnstoffes mit conc. Salzsäure, so bildet sich nach wenigen Minuten, besonders beim Reiben, ein salzsaures Salz desselben, indem sich die körnigen Krystalle des Sulfoharnstoffes in eine lockere Masse feiner, verfilzter Nadeln verwandeln. Die wässrige Lösung dieses Salzes lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein gelbes Platinsalz fallen, von der Formel



	Berechnet	Gefunden
Pt	26.02	25.60.

Der Oxyphenylsulfoharnstoff schmilzt bei 161° unter Zersetzung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1849 LXX p. 142.

²⁾ a. a. O.

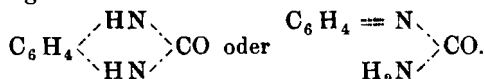
Bei der Darstellung des Sulfoharnstoffs muss man sich jedoch hüten, die Temperatur zu hoch steigen zu lassen, indem sich dann leicht harzige, dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte bilden, und sich gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickeln. Nach einiger Zeit ist der Sulfoharnstoff gänzlich verschwunden, und statt dessen zieht heisses Wasser aus dem Rückstande einen in langen, biegsamen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper aus. Dieser schmilzt bei 193° und erweist sich schon durch seine Eigenschaften als identisch mit dem von Dünner erhaltenen, sogenannten Oxyphenylsenföf. Zum Ueberfluss wird die Zusammensetzung noch durch folgende analytische Zahlen bestätigt:

	Berechnet	Gefunden
C	55.6 pCt.	55.51
H	3.31 -	3.49
S	21.18 -	21.03.

Im Besitze des Oxyphenylsulfoharnstoffs glaubte ich durch Entschwefeln leicht zu dem entsprechenden Harnstoff $\left. \begin{matrix} C_6H_4(OH)HN \\ H_2N \end{matrix} \right\} CO$ gelangen zu können. In der That wird der Körper durch die bekannten Mittel leicht entschwefelt, wobei er jedoch eine weitergehende Zersetzung erleidet. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung mit gefällttem Quecksilberoxyd, bis ein Tropfen der filtrirten Flüssigkeit beim Erwärmen mit Bleinitrat und Alkali sich nicht mehr schwärzt, entsteht eine ganz neue Substanz, welche beim Abdampfen des Alkohols in grossen, weissen Tafeln erhalten wird und sich frei von Schwefel erweist. Dieser neue Körper schmilzt bei $129-130^{\circ}$ und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether bei weitem leichter auf als der Sulfoharnstoff. Wie jener giebt er in salzsaurer Lösung ein schönes, gelbes Platinsalz. Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung führte zu der Formel $C_7H_6N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	62.68 pCt.	62.62
H	4.48 -	4.68.

Es sind mithin aus dem Molekül des vielleicht im ersten Augenblicke der Entschwefelung gebildeten Oxyphenylharnstoffes die Elemente des Wassers ausgetreten. Da der Körper in kalter Natronlauge nicht mehr löslich, beim Erwärmen aber sich damit unter Bräunung zersetzt, ist das Fehlen der Hydroxygruppe schon in dieser Eigenschaft angedeutet. Seine Structur ist entweder



Es ist ein Phenylharnstoff.

Ebenso wenig gelang es mir bis jetzt durch Entschwefelung bei Gegenwart von Ammoniak ein Guanidin zu erhalten. Auch hier bil-

deten sich dieser Phenylenharnstoff, doch sind meine Untersuchungen über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen. Ich beabsichtige diese Untersuchungen weiter fortzuführen und sie auch auf die Para- und womöglich die Metaverbindung des Amidophenols auszudehnen. Binnen Kurzem, so hoffe ich, werde ich der Gesellschaft weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorlegen können.

596. M. Dennstedt: Ueber Orthothioameisensäurebenzyläther.
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat CCCLXXXV.]

Analog der Darstellung des Orthoameisensäureäthyläthers von Kay und Williamson, welche Natriumalkoholat auf Chloroform einwirken liessen und im Anschluss an die Darstellung des Orthothioameisensäurephenyläthers von S. Gabriel¹⁾ wurde eine wässrige Lösung von Natriumbenzylmercaptid mit der molekularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach kurzer Zeit sammelte sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurden wohl ausgebildete, weisse Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 98° zeigten, und in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol leicht und in kaltem Alkohol schwerer löslich waren.

Die Analysen liessen den Körper als Orthothioameisensäurebenzyläther $C_{22}H_{22}S_3 = CH(C_7H_7S)_3$ erkennen.

	Theorie		Versuch	
C_{22}	264	69.11	68.96	—
H_{22}	22	5.76	5.79	—
S_3	96	25.13	—	25.39.
	382	100.00.		

Der Aether wird durch rauchende Salzsäure erst beim Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt:



Versetzt man eine Lösung des Aethers in heissem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen rothen, pulvrigen Niederschlag, welcher vielleicht die Zusammensetzung $CH(C_7H_7S)_3 + 3PtCl_4$ besitzt. Ein solches Doppelsalz würde 42.29 pCt. Platin enthalten; gefunden wurden 42.2 und 42.28 pCt. Indessen müssten noch Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie Schwefelbestimmungen ausgeführt werden, um diese Formel festzustellen.

¹⁾ Diese Berichte X, 185.