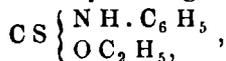


durch Uebertragung dieser Reaction auf die substituirtten Ammoniake und Chlorstickstoffe der Fettreihe zu den Azoverbindungen dieser Reihe zu gelangen. Vorläufige Versuche haben mir gezeigt, dass Aethylamin in der That auf Dichloräthylamin lebhaft einwirkt, in dessen kann ich über die Natur der entstandenen Verbindungen heute noch keine Mittheilung machen. Ich bin damit beschäftigt mir grössere Mengen Material darzustellen und möchte mir hiermit das Studium dieser Reaction vorbehalten haben.

Delft, Ende April 1879.

205. B. Rathke: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfoharnstoffe.
(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es scheint bisher der Beobachtung entgangen zu sein, dass Mono- wie Diphenylsulfoharnstoff sich in wässriger Kali- oder Natronlauge (nicht aber in Ammoniakflüssigkeit) auflösen und durch Säuren (selbst Kohlensäure) unverändert wieder niedergeschlagen werden. Das Gleiche gilt auch von dem Phenylxanthogenamid,



nicht aber von dem Phenylsenföl, welches vielmehr von alkalischer Lauge nicht aufgenommen wird. Man wird daraus schliessen dürfen, dass das genannte Verhalten darauf beruht, dass der Wasserstoff des $\text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ durch Metall ersetzt wird, was bei dem Senföl, dem dieser Wasserstoff fehlt, eben nicht möglich ist. Tritt Sauerstoff für Schwefel ein, so wird dadurch die erwähnte Eigenschaft aufgehoben: Carbanilid löst sich nicht in Natronlauge.

Die Löslichkeit der genannten Verbindungen in wässrigem Alkali kann zu einem sehr bequemen Mittel werden, um sie von anderen Stoffen zu trennen, indem man sie z. B. einer gemeinschaftlichen Benzollösung durch Schütteln mit Natronlauge entzieht. In der That hat mir dieses Verfahren bei der nachfolgend beschriebenen Untersuchung gute Dienste geleistet.

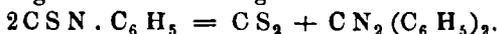
Mit grossem Vortheil kann dieses Verhalten aber auch zur Entschwefelung der Sulfoharnstoffe dienen, wenn man sich dazu des Bleioxyds bedient. Denn da dieses ebenfalls in Kalilauge löslich ist, so verläuft die Reaction zwischen zwei in Lösung befindlichen Körpern und somit viel schneller und glatter, als wenn bei Anwendung alkoholischer Lösung nur die Oberfläche des Bleioxyds in Anspruch genommen wird. So verfährt man zur Darstellung des Diphenylguanidins zweckmässig folgendermassen. Man übergiesst Diphenylsulfoharnstoff mit starker Kalilauge in angemessenem Ueberschuss, fügt ein gleiches Volum starker Ammoniakflüssigkeit hinzu, trägt auf

1 Molekül des Harnstoffs etwa $1\frac{1}{2}$ Moleküle Bleiglätte ein, welche man vorher mit Wasser fein zerrieben hat, und digerirt im Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einigen Tropfen Bleisalz gekocht, sich nicht mehr schwärzt. Nach Beseitigung der Flüssigkeit wird das Diphenylguanidin durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht, dann durch Natron gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Produkt beinahe ganz rein, die Ausbeute eine sehr befriedigende, während, wenn man nach dem bisherigen Verfahren die Entschwefelung in alkoholischer Lösung vornimmt, grosse Mengen schmieriger Nebenprodukte entstehen, welche schwach basischer Natur sind, daher ebenfalls in der Salzsäure sich auflösen und durch wiederholtes Umkrystallisiren unter grossem Verlust entfernt werden müssen.

Auch für die Darstellung von Phenylcyanamid empfiehlt es sich, die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoff in wässerigalkalischer Lösung durch Bleioxyd zu bewirken. In diesem Falle bleibt die neue Verbindung in der Kalilauge gelöst und wird durch Neutralisiren mit Essigsäure in farblosen Krystallblättchen ausgefällt. Diese krystallinische Verbindung ist aber nicht, wie bisher angenommen, das Phenylcyanamid selbst, sondern ein Hydrat desselben, welches schon im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst; die wasserfreie Substanz ist eine zähe, syrupartige Masse, welche an feuchter Luft durch Wasseranziehung oberflächlich wieder krystallinisch erstarrt. Dadurch erklären sich denn sehr einfach die Erscheinungen, welche A. W. Hofmann (diese Berichte III, 267) mit folgenden Worten beschreibt. „Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine durchsichtige, spröde, colophoniumartige Masse, welche keinerlei krystallinische Structur zeigt. Wird dieselbe aber in Alkohol gelöst und einige Stunden lang gelinde erwärmt, so beginnen sich beim Erkalten Krystalle auszuscheiden. Aehnliche Krystallbildung erfolgt auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Es gelingt jedoch nicht leicht, die ganze Menge der colophoniumartigen Masse in Krystalle überzuführen.“ — Das Auflösen in Alkohol und Wiederverdunsten hat wohl keine andere Wirkung als die, die wasserfreie Verbindung durch den Wassergehalt des Alkohols in das Hydrat zu verwandeln.

Beide Phenylsulfoharnstoffe lösten sich sehr reichlich in concentrirter Salzsäure. Das Sulfocarbanilid wird sodann beim Erwärmen bekanntlich zunächst vorzugsweise in Phenylsenföl und Anilin gespalten; bei mehrstündigem Erhitzen treten statt dessen, wie Weith bereits mitgetheilt, reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff und salzsaurem Triphenylguanidin auf, ausserdem aber, wie ich bemerkt habe, auch Carbanilid in grosser Menge. Vielleicht entstehen die beiden letzteren durch Hinzutreten resp. von salzsaurem Anilin und

von Wasser zu Carbodiphenylimid, welches nach folgender Gleichung vorübergehend gebildet werden mag:



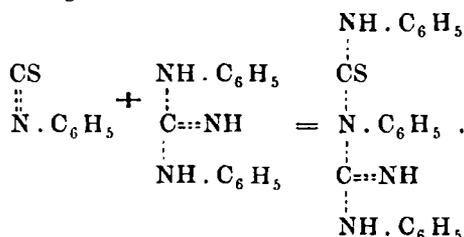
Monophenylsulfoharnstoff wird durch concentrirte Salzsäure auf fallender Weise beim Erhitzen in offenen Gefässen selbst in langer Zeit nicht merklich angegriffen.

Halle, chem. Institut d. Universität.

206. B. Rathke: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf Diphenylguanidin.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einiger Zeit das Thiodicyandiamin beschrieb, welches mit dem sulfocyansauren Guanidin isomer ist, stellte ich Versuche in Aussicht, Substitutionsprodukte dieser Verbindung durch Vereinigung eines Senföls mit substituirten Guanidinen darzustellen. In der That gelingt dieses sehr leicht bei Anwendung von Phenylsenföl und Diphenylguanidin. Werden beide Verbindungen zu gleichen Molekülen zusammengegeben, zur Verdünnung etwas Benzol hinzugefügt und eine Woche lang unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen gelassen, so vereinigen sie sich fast ohne Rest miteinander:



Die neue Basis ist ziemlich wenig in Benzol löslich, sie kann daher ohne erheblichen Verlust auf einen Saugfilter gesammelt und mit etwas Benzol nachgewaschen werden. Zur Reinigung wird sie aus vielem kochenden Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist, schliesslich nochmals aus Chloroform. In diesem ist die Basis sehr leicht löslich; bei der Verdunstung scheidet sie sich in Krystallkrusten aus, welche auf der Lösung schwimmen.

Die reine Verbindung erscheint vollkommen weiss, die Chloroformlösung besitzt aber eine deutlich gelbgrünliche Farbe. Der Schmelzpunkt liegt genau bei 150°. Leichter als die Basis löst sich das Chlorhydrat in Alkohol und kann in deutlichen Krystallen daraus erhalten werden, welche ebenso wie ihre Lösung einen merklichen Stich ins Grünliche zeigen. Die Säure ist nur schwach gebunden, denn giesst man die alkoholische Lösung des Salzes in vieles Wasser, so scheidet sich die Basis ganz frei von Salzsäure aus.