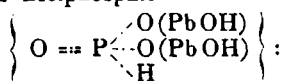
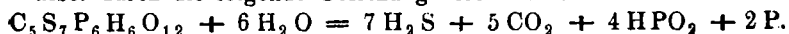


über Schwefelsäure getrocknet. Eine Phosphorbestimmung identificirte diesen Niederschlag als Bleiphosphit

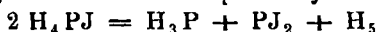


	Gefunden	Berechnet
P	5.48 pCt.	5.87 pCt.

Man kann sich also die Zersetzung des weissen Körpers durch Wasser durch die folgende Gleichung versinnlichen:



Es erhellt aus dieser ganzen Versuchsreihe, dass das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod bezüglich Sauerstoff constant wie 1:2 bleibt; man wird daher, wohl verstanden für die niederen Temperaturen, die bei meinen Versuchen in Betracht kommen, zu der Annahme geführt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung



zersetze. Im Einklang damit stehen die bedeutenden Mengen von Phosphorwasserstoff, die man beim Oeffnen der Digestionsröhren wahrnahm.

Wien. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

### 32. G. Staats: Ueber einige Abkömmlinge des Ortho- und Paratoluidins.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXVI; eingegangen am 17. Januar.)

Ortho- und Paratolylsenföl  $\text{CS} = \text{N} \dots \text{C}_7\text{H}_7$ .

Aus dem Paratoluidin und aus dem Orthotoluidin bilden sich bei dem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff leicht zwei mit einander isomere Ditolylsulfoharnstoffe, von welchen der Diorthotolylsulfoharnstoff zuerst von E. Girard <sup>1)</sup>, der Diparatolylsulfoharnstoff zuerst von E. Sell <sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Aus denselben lassen sich mittelst Salzsäure die entsprechenden Tolylsenföle in etwas erheblicherer Menge nur gewinnen, wenn man die Einwirkung in geschlossenen Röhren bei 100° vor sich gehen lässt; die Senfölbildung erfolgt leichter, wenn die betreffenden disubstituirten Sulfoharnstoffe mit Phosphorsäureanhydrid destillirt werden.

Das Paratolylsenföl ist eine nach Anisöl riechende, schön krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt ich, wie schon früher A. W. Hofmann <sup>3)</sup>, bei 26° fand. Der Siedepunkt des zuerst von

<sup>1)</sup> E. Girard, diese Berichte IV, 985.

<sup>2)</sup> E. Sell, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 160.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte I, 173.

E. Girard <sup>1)</sup> dargestellten, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Orthotolylsenföles wurde auch von mir bei 236° beobachtet.

Ich habe aus den beiden Tolylsenfölen durch Addition von Ammoniak und Aminen eine Anzahl isomerer substituierter Sulfoharnstoffe erhalten.

Orthotolylsulfoharnstoff,  $H_2N \cdots CS \cdots NH(C_7H_7)$ , durch Einwirkung von Ammoniak auf Orthotolylsenfölel bereitet, schmilzt bei 155°, ist leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether.

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C	58.18 pCt.	57.96 pCt.	58.02 pCt.	— pCt.
H	6.02 -	6.50 -	6.07 -	— -
N	16.96 -	— -	— -	16.54 - .

Paratolylsulfoharnstoff,  $H_2N \cdots CS \cdots NH(C_7H_7)$ , wurde in analoger Weise aus Paratolylsenfölel dargestellt. Derselbe verhält sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser und Aether wie der Sulfoharnstoff der Orthoreihe, krystallisirt aber in kürzeren und dickeren Nadeln als dieser und schmilzt bei 182°.

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C	58.18 pCt.	57.79 pCt.	57.78 pCt.	— pCt.
H	6.02 -	6.12 -	5.67 -	— -
N	16.96 -	— -	— -	17.25 - .

Durch Addition von Aethylamin zu den obigen beiden Tolylsenfölen entstehen:

1) Orthotolyläthylsulfoharnstoff,  $(C_2H_5)HN \cdots CS \cdots NH(C_7H_7)$ , Schmelzpunkt 83—84°. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, gelblichweissen Prismen, welche unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether sind.

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C	61.85 pCt.	62.18 pCt.	61.92 pCt.	— pCt.
H	7.21 -	7.86 -	7.59 -	— -
N	14.43 -	— -	— -	14.30 - .

2) Paratolyläthylsulfoharnstoff,  $(C_2H_5)HN \cdots CS \cdots NH(C_7H_7)$ , Schmelzpunkt 93°. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem dagegen leicht, ebenso in Aether lösen.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	61.85 pCt.	61.80 pCt.	— pCt.
H	7.21 -	7.53 -	— -
N	14.43 -	— -	14.98 - .

<sup>1)</sup> E. Girard, diese Berichte VI, 445.

Durch Addition von Anilin entstehen:

1) Orthotolyphenylsulfoharnstoff,  $H(C_6H_5)N---CS---NH(C_7H_7)$ , Schmelzpunkt  $139^{\circ}$ , derselbe bildet sich, wenn man gleiche Gewichtstheile Anilin und Orthotolylsenöl in alkoholischer Lösung einen Tag lang stehen lässt, und scheidet sich in langen Nadeln aus, welche sich in Wasser schwer, aber leicht in Aether und Alkohol lösen.

	Theorie	Versuch
C	69.42 pCt.	69.77 pCt.
H	5.78 -	5.96 - .

2) Paratolyphenylsulfoharnstoff,  $H(C_6H_5)N---CS---NH(C_7H_7)$ , Schmelzpunkt  $136—137^{\circ}$ , schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	69.42 pCt.	69.23 pCt.	— pCt.
H	5.78 -	6.26 -	— -
N	11.57 -	— -	11.99 - .

#### Orthotolyglycocoll, $(C_7H_7)HNCH_2COOH$ .

P. Schwebel<sup>1)</sup> hat das Paratolyglycocoll durch Einwirkung von 2 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Monochloressigsäure dargestellt, wobei sich zuerst das monochloressigsäure Salz bildet, welches durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in das Glycocoll übergeführt wird. Nach meinen Beobachtungen vollzieht sich die Bildung des Orthotolyglycocolls in weit kürzerer Zeit. Wenn man das monochloressigsäure Orthotoluidin nur 15—20 Minuten mit Wasser gekocht hat, so scheidet sich beim Erkalten einer Probe auf dem Uhrglase eine reichliche Menge Glycocoll in speerförmigen Krystallen aus. Bei längerem Kochen verwandelt sich der grösste Theil des Glycocolls in einen kirschrothen Farbstoff; man darf daher das Sieden nur solange fortsetzen, als die Flüssigkeit noch nicht einen deutlich rothen Farbenton angenommen hat. Aus einer mit Kupfersulfat versetzten Lösung des Orthotolyglycocolls scheidet sich ein in langen, blaugrünen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz ab. Silbernitratlösung wird durch die Verbindung beim Erwärmen zum Silberspiegel reducirt, beim Kochen des Körpers mit Eisenchloridlösung entsteht ein tiefrother Niederschlag. Der Schmelzpunkt des reinen Orthotolyglycocolls liegt bei  $149—150^{\circ}$ . Das Paratolyglycocoll schmilzt bei  $166—168^{\circ}$  und krystallisirt in strohgelben Nadeln, während das Orthotolyglycocoll aus weissen, speerförmigen Krystallen besteht, welche oft einen Stich ins Gelbliche oder Röthliche haben.

<sup>1)</sup> P. Schwebel, diese Berichte X, 2047.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	65.45 pCt.	65.55 pCt.	— pCt.
H	6.66 -	7.11 -	— -
N	8.48 -	— -	8.74 -

Auch das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Orthotolidin entstehende Orthotolylurethan, sowie das daraus beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid sich bildende Orthotolylcyanat habe ich dargestellt und in meiner Dissertation beschrieben. Ich glaube mich weiterer Bemerkungen über diese Körper in dieser Zeitschrift enthalten zu sollen, da meine Untersuchung zu gleichen Resultaten, wie die gleichzeitig angestellte der HHrn. G. Lachmann<sup>1)</sup>, J. Cosack<sup>2)</sup>, R. H. C. Neville und A. Winther<sup>3)</sup>, geführt hat.

Anknüpfend an die vorstehende Notiz, beschreibe ich jedoch noch eine Verbindung, welche ich bei Gelegenheit einiger, in anderer Richtung angestellter Versuche bereitet habe.

**Acetoorthohomoparoxybenzaldehyd,**  
 $C_6H_3(COH)_{(1)}(OC_2H_3O)_{(1)}(CH_3)_{(2)}$ .

Wenn man auf das Kaliumsalz, des nach der Vorschrift von F. Tiemann und C. Schotten<sup>4)</sup> dargestellten Orthohomoparoxybenzaldehyds die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung zwei Tage einwirken lässt, so erhält man beim Abdunsten des vom ausgeschiedenen Natriumacetat abfiltrirten Aethers, den aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirenden Acetoorthohomoparoxybenzaldehyd, welcher im reinen Zustande bei 39—40° schmilzt.

	Theorie	Versuch
C	67.30 pCt.	67.31 pCt.
H	5.61 -	5.95 -

**33. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme des Kupferchlorürs.**  
 (Eingegangen am 19. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Comptes rendus, Bd. 89, S. 967, bespricht Hr. Berthelot die Bildungswärme des Kupferchlorürs, oder genauer diejenige Wärmetönung, welche resultirt, wenn aus Kupferchlorür durch gasförmiges

<sup>1)</sup> G. Lachmann, diese Berichte XII, 1349.

<sup>2)</sup> J. Cosack, diese Berichte XII, 1449.

<sup>3)</sup> R. H. C. Neville und A. Winther, diese Berichte XII, 2324.

<sup>4)</sup> F. Tiemann und C. Schotten, diese Berichte XI, 772.