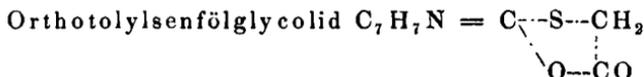


— CH_2CO an Schwefel nachgewiesen ist. Das Kochen mit Barytwasser behufs Erlangung der Spaltungsprodukte darf nicht allzu lange fortgesetzt werden, da sich sonst auch die Sulfoglycolsäure zum Theil weiter zerlegt.

Um die obige Spaltungsgleichung quantitativ zu prüfen, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Drei Gewichtstheile Barythydrat und ein Gewichtstheil Paratolylenfölglycolid wurden mit Wasser eine halbe Stunde gekocht, der Niederschlag, welcher aus Paratoluidin und kohlen saurem Baryt bestand, abfiltrirt, durch das Filtrat Kohlensäure geleitet, der Ueberschuss der Kohlensäure durch Kochen verjagt und vom kohlen sauren Baryt abfiltrirt. Im Filtrate wurde das an Sulfoglycolsäure gebundene Baryum durch Schwefelsäure gefällt und gewogen. 0.5548 g Paratolylenfölglycolid gaben dabei 0.311 g Baryumsulfat, entsprechend 0.552 g Glycolid, d. h. 101 pCt. Aus dem Filtrat vom Baryumsulfat kann man bei diesem Verfahren die Sulfoglycolsäure noch in der Form ihres sehr charakteristischen Quecksilbersalzes darstellen.



wie die Paraverbindung dargestellt, bildet weisse, schön glänzende Nadeln, die ebenso wie die Paraverbindung gereinigt bei 120° schmelzen und in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich sind. Es zerlegt sich in gleicher Weise wie die Paraverbindung mit Barytwasser gekocht in Orthotoluidin, Kohlensäure und Sulfoglycolsäure.

Erhitzt man Phenyl- oder Tolylenfölglycolid ohne Zusatz von Alkohol oder Aether mit Monochloressigsäure, so bilden sich die Glycolide nicht, vielmehr entstehen dabei äusserlich zwar den Glycoliden ähnliche aus Wasser krystallisirende, aber chlorhaltige Verbindungen, welche keinen Schwefel enthalten. Ihre Analysen entsprechen nahezu den Formeln: $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOCl}$ für die Phenyl- und $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOCl}$ für die Tolylverbindung, doch bedürfen sie noch der weiteren Aufklärung.

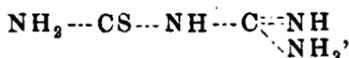
Berlin. Org. Laboratorium d. technischen Hochschule.

386. E. Bamberger: Ueber Guanylsulfoharnstoff und einige Guanylguanidine.

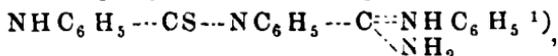
(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Sowohl die von Rathke unter dem Namen des Thiodicyandiamins¹⁾ beschriebene Verbindung

¹⁾ Diese Berichte XI, 962.



wie das dreifach phenylirte Substitutionsprodukt,



sind zweifellos substituirte Schwefelharnstoffe, so dass es sich empfiehlt, dies auch in der Nomenklatur anzudeuten, um so mehr, als ich einige andere Verbindungen desselben Typus dargestellt habe, die sich unter Beibehaltung der Rathke'schen Namen schwer durch die Bezeichnungsweise zusammenfassen lassen. Das Thiodicyandiamin möchte ich — indem ich die an Stickstoff gebundene Gruppe $\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{NH} \\ \text{---} \text{NH}_2 \end{array}$ unter dem Namen Guanyl zusammenfasse — Guanylsulfoharnstoff, die zweite Verbindung Phenylguanyldiphenylsulfoharnstoff nennen. Ich habe nun einige dieser guanylirten Schwefelharnstoffe näher untersucht und zwar am Monophenylguanylsulfoharnstoff.

Guanylphenylsulfoharnstoff.

Durch Digestion von 2 Theilen Guanidincarbonat mit 3 Theilen Phenylsenföl bei 100° erhält man ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt, aus welchem Alkohol den gesuchten Körper auszieht; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist derselbe weiss und rein; wie erwartet, ist seine Zusammensetzung: $\text{C}_8 \text{SN}_4 \text{H}_{10}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_8	49.48 pCt.	49.44	— pCt.
S	16.49 -	16.27	16.96 -
N_4	28.86 -	29.06	— -
H_{10}	5.17 -	5.87	— -

Der Körper ist leicht in Alkohol mit alkalischer Reaktion löslich. Die Krystalle sind luftbeständig, selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° unveränderlich; zwischen 175° — 176° schmelzen sie zu einer weingelben Flüssigkeit; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Verbreitung des stechenden Phenylsenfölguruchs. Nach den Messungen des Hrn. Arzruni (welche später ausführlicher mitgetheilt werden) gehören dieselben dem monoklinen System an; sie sind wasserhell, stark glänzend und von auffälligem Lichtbrechungsvermögen.

Der Guanylphenylsulfoharnstoff ist eine Base, welche sich leicht in Säuren auflöst, indem sie sich mit einem Molekül einbasischer Säuren verbindet.

Das Chlorid entspricht der Formel: $\text{C}_8 \text{SN}_4 \text{H}_{10}, \text{HCl}$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.4 pCt.	15.57 pCt.

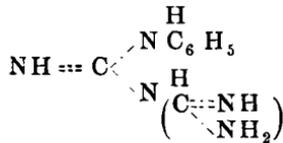
¹⁾ Diese Berichte XII, 774.

Schwefelbestimmungen sind mit heissem, alkoholischem Silbernitrat ausgeführt, I. in nicht ammoniakalischer, II. in ammoniakalischer Lösung.

Entschwefelt man mit Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung und entfernt das überschüssige Silber aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff, so erhält man aus dem Filtrat weisse, schwefelfreie Krystalle von der Formel: $C_8 N_6 H_{12} O_3$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	40 pCt.	40.28	40.37	39.88 pCt.
H	5 -	5.3	5.35	5.31 -
N	35 -	35.13	—	— -

Die Stickoxydreaktion kennzeichnet sie als Nitrat; ihrer Bildung gemäss sind sie als das salpetersaure Salz eines Phenylguanidins aufzufassen, als:



Die Krystalle schmelzen zwischen 208 und 209° und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; in der wässrigen Lösung bringt Ammoniak keine, Natronlauge eine flockige, bald krystallinisch werdende, weisse Fällung hervor; es gelingt nicht den Niederschlag durch Filtration in reinem Zustande zu isoliren, da seine leichte Löslichkeit das Auswaschen der Lauge verbietet.

Nimmt man die Entschweflung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung vor, so gewinnt man aus der schwefelfreien Lösung weisse, starglänzende Prismen von bedeutender Lichtbrechung; sie sind das salzsaure Salz von der Formel: $C_8 N_5 H_{11}, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.63 pCt.	16.62 pCt.

Versetzt man die Lösung der in Alkohol und Wasser leicht löslichen Krystalle mit äquivalenten Mengen Silbersulfat, so erhält man das Sulfat des Phenylguanidins in weissen, sogleich analysenreinen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
S	7.08 pCt.	7.08 pCt.

Durch Schütteln der Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man die Base $C_8 N_5 H_{11}$ ¹⁾, welche aus der alkoholischen Lösung sich im Vacuum über Schwefelsäure in Gestalt

¹⁾ Diese Base ist das Phenylsubstitut des von Rathke auf anderem Wege erhaltenen Biguanids; die oben angeführte Bildungsweise bestätigt die Rathke'sche Formel, vgl. diese Berichte XII, 776.

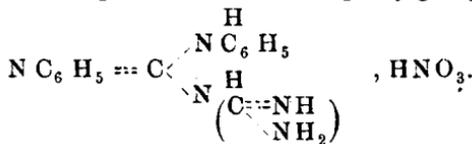
weisser Blättchen abscheidet; sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die wässrige Lösung wird durch Natronlauge gefällt; da sie begierig Kohlensäure anzieht, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Diphenylguanylguanidin.

Führt man die Entschweflung des Guanylphenylsulfoharnstoffs bei Gegenwart von Anilin aus, so erhält man aus der tiefrothbraun gefärbten Lösung (aus der zuvor, wie oben, überschüssiges Silber entfernt ist) grau gefärbte Krystalle, welche mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt in Gestalt glänzend weisser Nadelchen von blumenkohlartiger Gruppierung erhalten werden. Ihre Formel ist: $C_{14} N_6 H_{16} O_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	53.16 pCt.	52.9 pCt.
H	5.06 -	5.45 -
N	26.58 -	26.44 -

Sie stellen das salpetersaure Salz des Diphenylguanylguanidins dar:



Die Krystalle schmelzen bei 231° unter Braunfärbung und lösen sich in Wasser und Alkohol leicht auf; ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge weiss gefällt; der Niederschlag, welcher die Base selbst darstellt, löst sich anfangs auf, bleibt aber bei Zusatz von mehr Natronlauge bestehen; er ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig.

Mit der Darstellung eines Biguanylphenylguanidins und der des Guanylphenylharnstoffs bin ich noch beschäftigt.

Berlin, organ. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

387. C. Liebermann und L. Lindemann: Ueber Verbindungen des Anthracens mit Oxydationsstufen des Stickstoffs.

(Eingegangen am 26. Juni; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Vielfache Versuche, welche angestellt worden sind, um Nitroprodukte des Anthracens zu erhalten, haben nicht zu diesem Ziele geführt, weil sich das Anthracen dabei entweder sogleich zu nicht weiter veränderlichem Anthrachinon oxydirt, oder sofort Nitrosubstitu-