

Die Analyse ergab folgende annähernd stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet aus der Formel $C_{14}H_{11}N_3$
Cl	22.06.	22.75 pCt.
Zn	20.19.	20.83 -

Odessa, Universitätslaboratorium.

507. Aug. Laubenheimer: Ueber das bei Einwirkung von Cyanquecksilber auf Diphenylsulfoharnstoff entstehende Hydrocyancarbodi-phenylimid.

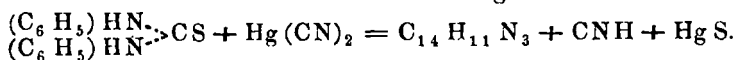
(Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenylsulfoharnstoff mit Cyanquecksilber neben Schwefelquecksilber und Blausäure ein in schönen Prismen krystallisirender Körper entsteht. Auf meine Veranlassung hat Herr Rob. Göring das Studium dieser Reaktion aufgenommen und es hat diese Untersuchung zu folgenden Ergebnissen geführt.

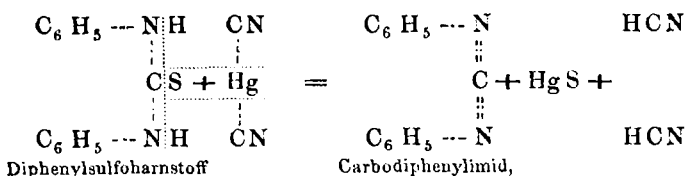
Zur Darstellung der erwähnten Verbindung kocht man Diphenylsulfoharnstoff (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Cyanquecksilber (1 Mol.) am Rückflusskühler, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Kochen Schwefelquecksilber nicht mehr abscheidet, was bei Anwendung von 200 g Diphenylsulfoharnstoff nach 8 bis 10 tägigem Kochen der Fall ist. Aus der vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten bräunlich gefärbte Krystalle aus, von denen man durch theilweises Abdestilliren der Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle erhält man den Körper rein. Die Analyse, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz anfangs ungenügende Resultate lieferte, ergab der Formel $C_{14}H_{11}N_3$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_{14}	168	76.02	75.79	76.16	—
H_{11}	11	4.98	5.44	5.34	—
N_3	42	19.00	—	—	19.17.
	221	100.00			

Die Reaction zwischen Diphenylsulfoharnstoff und Cyanquecksilber verläuft danach im Sinne der Gleichung:



Es erschien nun wahrscheinlich, dass dabei zunächst Carbodi-phenylimid gebildet werde:



und sich dieses dann mit der Hälfte der entstehenden Blausäure zu dem neuen Körper vereinige:



War diese Vermuthung richtig, so musste der Körper auch bei Behandlung von Carbodiphenylimid mit Blausäure entstehen. Allein mehrfache in dieser Richtung ausgeführte Versuche ergaben zunächst zum Theil negative, zum Theil zweifelhafte Resultate. Gelegentlich dieser Versuche machten wir jedoch einige Beobachtungen, welche den Grund des anfänglichen Misserfolges aufklärten und zur Auffindung der richtigen Versuchsbedingungen führten.

Nach Weith ¹⁾ erhält man das Carbodiphenylimid durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine heisse Benzollösung von Diphenylsulfoharnstoff. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine sehr geringe Menge (kaum 1 per Mille) von Carbanilid ab und bei Verdunstung der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt das Carbodiphenylimid als ein schwach gelblicher Syrup, der allmählich glasig erstarrt. Diese Masse wird, wie Weith fand, beim Stehen über Schwefelsäure nach und nach, wahrscheinlich in Folge von Polymerisirung, porzellanartig und schliesslich krystallinisch. Es zeigte sich nun, dass das Carbodiphenylimid auch beim Stehen seiner Lösung in Benzol eine Umwandlung erfährt, welche offenbar in einer Polymerisirung zu suchen ist. Aus einer solchen Lösung scheidet sich nämlich allmählich in beträchtlicher Menge ein Körper aus, der in Alkohol sehr schwer, mässig in Benzol löslich ist und daraus in kleinen, farblosen Prismen krystallisirt, die an der Luft rasch zu einem weissen Pulver zerfallen. Dieses Pulver begann beim Erhitzen schon wenig über 100° zusammenzusintern und war bei 154° geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Substanz zu einer glasigen Masse, welche die procentische Zusammensetzung des Carbodiphenylimids besass. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.41	80.62
Wasserstoff	5.15	5.35.

Es erklärt sich dadurch, warum man die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ nur dann erhält, wenn man in die Benzollösung des Carbodiphenyl-

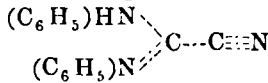
¹⁾ Diese Berichte VII, 10.

imids sofort nach der Darstellung Cyanwasserstoffdämpfe einleitet, und warum diese Verbindung nicht entsteht, wenn man die Lösung des Carbodiphenylimids vor der Behandlung mit Cyanwasserstoff einige Tage hatte stehen lassen.

Zur Darstellung der Verbindung $C_{14}H_{11}N_3$ aus Carbodiphenylimid leitet man in die frisch bereitete Benzollösung des letzteren Blausäuredampf im Ueberschusse ein und lässt die Mischung zwei bis drei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch theilweises Abdestilliren des Benzols, besser noch durch Verdunstung der Lösung mittelst eines Stromes trockener Luft und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus Benzol erhält man das Additionsprodukt in reinem Zustande. Der so erhaltene Körper besitzt genau dieselben Eigenschaften wie der aus Diphenylsulfoharnstoff und Cyanquecksilber dargestellte. Die Analyse der aus Carbodiphenylimid und Blausäure dargestellten Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	76.02	75.71	76.09 —
Wasserstoff	4.98	5.02	5.66 —
Stickstoff	19.00	—	— 19.02.

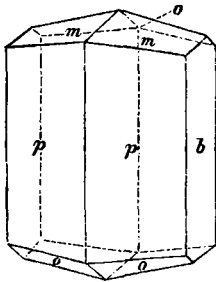
Da dem Körper nach Bildung und Verhalten die Formel



zukommt, so möge er als Hydrocyancarbodiphenylimid bezeichnet werden. Er gehört in die Klasse der Wallach'schen Amidine und kann als ein Derivat der Cyankohlensäure betrachtet werden.

Das Hydrocyancarbodiphenylimid krystallisirt aus Benzol, Aether, Eisessig und Ligroin in schönen Nadeln, aus Alkohol in wohlausgebildeten Prismen. Hr. Dr. C. Bodewig hatte die Güte diese Krystalle zu untersuchen und theilte uns derselbe hierüber Folgendes mit:

„Krystallsystem: monosymmetrisch. $a:b:c = 0.47412:1:0.26110$.
 $\beta = 59^\circ 49'$. Auftretende Flächen: $m = P \infty (0\ 1\ 1)$; $o = + P (\bar{1}\ 1\ 1)$;
 $p = \infty P (1\ 1\ 0)$; $b = \infty P \infty (0\ 1\ 0)$.



Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
$p^* : p$ an a	$= 44^\circ 34'$	—
$m^* : m$ über c	$= 25\ 25$	—
$m^* : p$ vorne	$= 57\ 30$	—
$m : p$ hinten	$= 111\ 48$	$111^\circ 44'$
$b : o$	$= 75\ 21$	$75\ 23$
$m : o$ an b	$= 32\ 31$	$32\ 22$
$o : m$ über c	$= 42\ 39\frac{1}{2}'$	$42\ 49$
$p : o$ hinten	$= 81\ 32\frac{1}{2}$	$81\ 43.$

	Berechnet	Gefunden
$\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.542	0.544 g
Ca	0.149	0.150 g

Es ist bemerkenswerth, dass das Carbodiphenylimid nur ein Molekül Cyanwasserstoff zu binden vermag, während man nach seiner symmetrischen Struktur hätte erwarten sollen, dass es im Stande sei zwei Mol. Cyanwasserstoff zu fixiren. Es steht das Verhalten des Carbodiphenylimids gegen Cyanwasserstoff in vollem Einklang mit dem von Claus gefundenen Satze, dass an ein Kohlenstoffatom sich nicht mehr als eine Cyangruppe anzulagern vermag.

Durch Verbindung von Carbodiphenylimid mit anderen Körpern werden sich voraussichtlich weitere Amidine erhalten lassen; von Weith wurden in dieser Weise schon Guanidinderivate dargestellt. Wir haben jedoch derartige Versuche nicht angestellt, weil sie das Untersuchungsgebiet Wallach's berühren würden.

Giessen, Universitätslaboratorium.

508. M. Conrad: Synthese der Zimmtsäure und Phenylmilchsäure aus Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institute der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die weitere Ausbildung der Synthesen mittelst Malonsäureester war es von Belang, das Verhalten des Chlormalonsäureesters zu Natriumäthylat zu studiren und zu sehen, ob es möglich ist, an dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem sich bereits das Chloratom befindet, an Stelle des Wasserstoffs Natrium zu binden. Ich brachte deshalb zu einer gut abgekühlten Lösung von Natriumäthylat in Alkohol eine zur Bildung des Natriumchlormalonsäureesters erforderliche Quantität des bei 222° siedenden Chlormalonsäureesters und prüfte den Eintritt von Natrium in der Weise, dass ich sofort die zur Bildung eines Benzylchlormalonsäureesters nöthige Menge von Benzylchlorid hinzufügte. Als bald trat eine ziemlich heftige Reaktion ein, und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung vollendet. Durch Zusetzen von Wasser wurde aus der Reaktionsmasse ein farbloses Oel abgeschieden, das grösstentheils unzersetzt bei 305° siedete und bei 19° das specifische Gewicht 1.150 besass. Durch die Analyse zeigte sich, dass die so erhaltene Verbindung Benzylchlormalonsäureester war, dessen Entstehungsweise durch folgende Gleichung ausgedrückt wird: