

Wasserstoff bedeutend verstärkt; das ganze Molekül gewinnt an Haltbarkeit. Führt man dagegen Chloratome in eine Sulfonverbindung ein, so werden die respektiven Atombindungen lockerer, man könnte fast sagen, dass in einem Kohlenwasserstoff das Chlor als Gegengift für eine Sulfongruppe wirkt.

10. In wie fern das Chlor bei der successiven Bildung der Sulfongruppen seinen Einfluss ausübt, versuchten wir dadurch zu erläutern, dass wir Chlor auf Aethyloxysulfid haben einwirken lassen. Das Chlor zersetzt mit grosser Leichtigkeit das in Wasser aufgelöste Oxysulfid, es entweicht Salzsäure und Chloräthyl, indem sich die Lösung in zwei Schichten theilt, wovon die untere aus Aethylsulfonchlorid $C_2H_5SO_2Cl$ besteht.

Das Chlor entzieht also auch dem Oxysulfid eine Aethylgruppe. Wahrscheinlich verläuft die Reaction in zwei Phasen.

1. $C_2H_5 \cdot SO \cdot C_2H_5 + Cl_2 = C_2H_5 \cdot SOCl + C_2H_5Cl$.
2. $C_2H_5 \cdot SO \cdot Cl + H_2O + Cl_2 = C_2H_5 \cdot SO_2Cl + 2HCl$.

11. Das Chlor wirkt auf trockenes Aethyloxysulfid so ein, dass sich Chloräthyl und das Chlorid einer mehr oder weniger chlorirten Aethylsulfinsäure bilden.

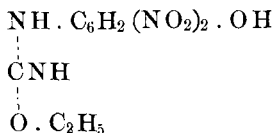
Wir beschäftigen uns damit, diese Untersuchungen auf organische Sulfide und höhere Sulfonverbindungen auszudehnen.

Lüttich. Universitäts-Laboratorium.

83. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Cyan auf Pikraminsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

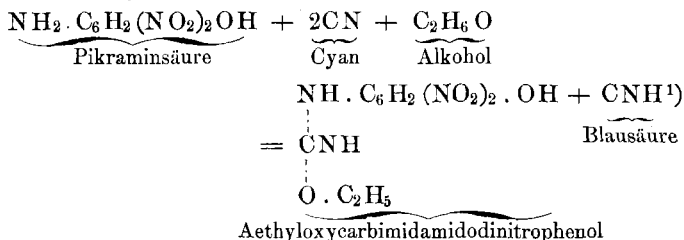
Bereits im Jahre 1860 habe ich in Gemeinschaft mit meinem Freunde Hrn. Aug. Bopp im Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London, welches bekanntlich damals unter der Leitung des Hrn. Prof. Hofmann stand, einige Versuche über die Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure (Amidodinitrophenylsäure) angestellt. Wir erhielten dabei eine in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Substanz, für welche wir die empirische Zusammensetzung $C_9H_{10}N_4O_6$ ermittelten, deren genauere Untersuchung wir jedoch damals, aus verschiedenen Gründen, nicht auszuführen im Stande waren. Ich habe neuerdings Gelegenheit gehabt, das Studium dieser Substanz wieder aufnehmen zu können und mich dabei alsbald überzeugt, dass ihre rationelle Constitution der Formel



entspricht, weshalb ich sie mit dem Namen Aethyloxy carbimidamidodinitrophenol bezeichnen möchte. In dem Nachfolgenden erlaube ich mir eine kurze Beschreibung derselben zu geben.

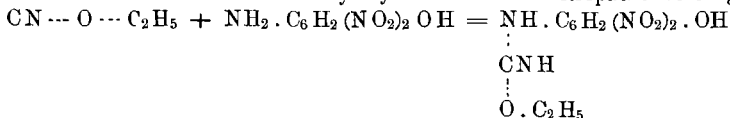
Aethyloxy carbimidamidodinitrophenol.

Die Darstellung dieser Verbindung ist sehr einfach und geschieht auf die Weise, dass man eine concentrirte alkoholische Lösung von Pikraminsäure mit Cyangas sättigt und dann so lange sich selbst überlässt, bis darin, auch nach einer erneuerten Behandlung mit Cyangas, keine krystallinische Ausscheidung mehr stattfindet, welcher Zeitpunkt nach ungefähr achttägigem Stehen eingetreten ist. Man trennt nun das ausgeschiedene Aethyloxy carbimidamidodinitrophenol von der Mutterlauge und kocht es dann noch einigemal mit Alkohol aus, wodurch man es vollständig rein erhält. Seine Bildung kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:



Dasselbe bildet dunkelgelbe, mikroskopisch kleine Nadelchen, die selbst von heissem Wasser und Alkohol nur spurenweise aufgenommen werden und gar nicht von Aether, Benzol und Chloroform. Von kalter Kalilauge dagegen wird es ziemlich leicht gelöst, aber daraus schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Kalten Mineralsäuren gegenüber verhält es sich wie eine schwache Base, indem es sich damit zu

¹⁾ Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei dieser Reaktion zunächst der Cyansäure-Aethyläther von Cloëz entsteht und dass dieser erst in zweiter Linie mit der Pikraminsäure zu Aethyloxy carbimidamidodinitrophenol vereinigt:



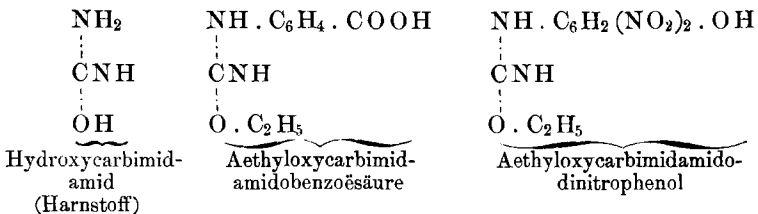
Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten dieses Cyansäureäthers gegen Amidverbindungen durch besondere Versuche zu prüfen.

salzartigen Verbindungen vereinigt, die jedoch schon durch Behandlung mit Wasser wieder in freie Säure und Base zerlegt werden. Durch kochende Kalilauge und Mineralsäuren erleidet es Zersetzung. Beim gelinden Erhitzen in einer Probirrhöhre verwandelt es sich unter Aufschäumen und Entwicklung eines Geruchs nach cyansaurem Aethyl, in eine rothbraune, amorphe Substanz, welche in höherer Temperatur vollständig verkohlt.

Salzsaures Aethyloxy carbimidamidodinitrophenol,
 $C_9H_{10}N_4O_6$, HCl.

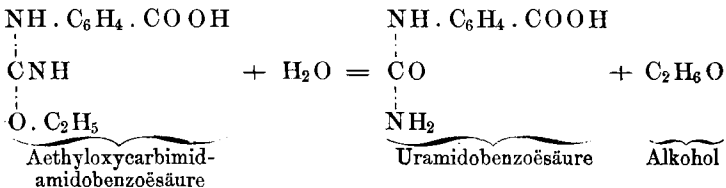
Uebergiesst man die freie Base mit viel überschüssiger kalter Salzsäure, so löst sie sich zu einer nahezu farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich dieses Salz alsbald in schwach gelblich gefärbten, sehr kleinen, rhombischen Täfelchen oder Nadeln ausscheidet. Nach dem Abfiltriren der Mutterlauge wird es mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet.

Der rationellen Formel gemäss, welche ich für das Aethyloxy carbimidamidodinitrophenol aufgestellt habe, erscheint dasselbe als ein Analogon der schon so häufig von mir erwähnten Aethyloxy carbimidamidobenzoësäure, und es kann desshalb auch wie diese als Substitutionsprodukt des Harnstoffs betrachtet werden:

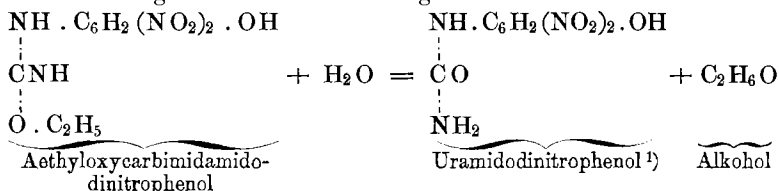


Dass wirklich die Constitution der in Rede stehenden Verbindung eine ähnliche ist, wie diejenige der Aethyloxy carbimidamidobenzoësäure, ergibt sich nicht allein aus der gleichen Bildungsweise beider Körper, sondern namentlich auch daraus, dass sie unter denselben Bedingungen genau übereinstimmende Umsetzungen erleiden. Ich will hier nur auf zwei solcher Umsetzungen aufmerksam machen:

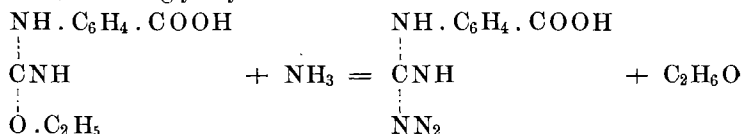
Die Aethyloxy carbimidamidobenzoësäure zerfällt bekanntlich, wenn man sie mit Salzsäure zum Kochen erhitzt, nach folgender Gleichung:



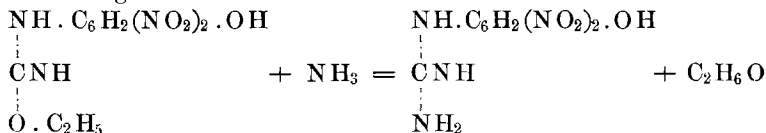
Kocht man das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol mit Salzsäure, so tritt eine ganz ähnliche Umsetzung ein:



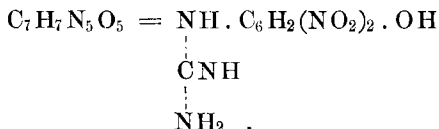
Wie ebenfalls bereits bekannt ist, verwandelt sich die Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure, wenn deren ammoniakalische Lösung längere Zeit sich selbst überlassen wird, unter Aufnahme von Ammoniak, in Benzglycoeyamin und Alkohol:



Die Reaktion, welche stattfindet, wenn das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird, ist hiermit genau übereinstimmend.



Amidocarbimidamidodinitrophenol,



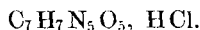
Von dieser, nach der zuletzt erwähnten Gleichung entstehenden Verbindung, welche man auch mit dem kürzeren Namen Dinitrophenolguanidin bezeichnen kann, möchte ich in dem Nachstehenden einige nähere Angaben machen.

Seine Darstellung geschieht, indem man das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol in viel überschüssiger, kalter, concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit löst und die Lösung darauf sich selbst überlässt, woraus es sich dann schon nach einigen Stunden abzuscheiden beginnt, obwohl zur Vollendung der Reaktion ein Zeitraum von mehreren Wochen erforderlich ist. Nach beendigter Umsetzung wird

¹⁾ Journ. prakt. Chemie. Neue Folge V, 1.

die ammoniakalische Mutterlauge abfiltrirt, der auf dem Filter verbleibende Rückstand tüchtig mit Wasser gewaschen, darauf in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst und die mit viel Wasser verdünnte, salzsaure Auflösung kochend heiss mit Ammoniak versetzt, durch welche das Dinitrophenolguanidin sofort in einem vollständig reinen Zustande wieder ausgefällt wird. Dasselbe bildet geschmacklose, scharlachrothe, mikroskopische Nadelchen, welche, ebenso wie im Wasser, auch in Alkohol, Aether und Chloroform so gut wie ganz unlöslich sind. In seinem chemischen Verhalten zeigt es noch dieselbe Doppelnatur von Phenol und Base, wie das zuvor beschriebene Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol. Wie dieses wird es nämlich von kalter Kalilauge gelöst, aber schon durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden, und mit Mineralsäuren verbindet es sich zu salzartigen Verbindungen. Es ist viel beständiger, als das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol und erleidet selbst durch längeres Kochen mit sehr concentrirter Salzsäure keine Veränderung; durch kochende Kalilauge aber wird es, ebenso wie die letztere Verbindung, leicht zersetzt.

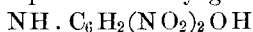
Salzsaures Amidocarbimidamidodinitrophenol,



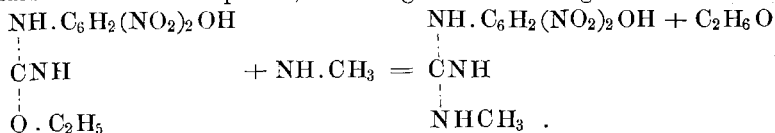
Es wird in wohl ausgebildeten, kleinen, honiggelben Prismen erhalten, wenn man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Krystallbildung eindampft und dann erkalten lässt. Bei Behandlung mit salzsäurefreiem Wasser wird es sofort wieder in Salzsäure und freie Base gespalten.

Methylamidocarbimidamidodinitrophenol

(Dinitrophenolmethylguanidin),



Diese Base entsteht auf ganz gleiche Weise wie die zuvor beschriebene, durch Einwirkung von wässrigem Methylamin auf Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol, nach folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Harnstoffformel ist früher schon von einigen anderen Chemikern vorgeschlagen worden, und zwar, soviel mir bekannt, zuerst von Wanklyn und Gamgee. Chem. Soc. Journ. 1868, 31.

Eine eingehendere Beschreibung derselben unterlasse ich hier; ich will nur bemerken, dass sie in sehr kleinen, gelben Nadelchen krystallisirt, und dass sie mit dem nichtmethylirten Dinitrophenolguanidin in jeder Beziehung die allergrösste Uebereinstimmung zeigt.

Ich finde es zweckmässig, anhangsweise noch einige Bemerkungen über die Constitution des Harnstoffs anzuführen. Die fast von allen

Chemikern vertretene Ansicht, dass dieselbe durch $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{CO} \end{array}$ auszudrücken

sei, habe ich schon lange nicht mehr theilen können, indem diese Formel nicht im Stande ist, von der eigenthümlichen Natur dieser Verbindung hinreichend Rechenschaft zu geben. Die einzige Formel, welche dieser Anforderung genügt, ist, wie ich mich überzeugt habe, diejenige, nach welcher der Harnstoff als Hydroxycarbimidamid, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{CNH} \end{array}$

erscheint, und welche ich in der vorstehenden Mittheilung in $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \vdots \end{array}$

Anwendung gebracht habe. In einer bald an einem anderen Orte zu erscheinenden, ausführlichen Abhandlung werde ich dieses näher zu begründen versuchen. Ich werde dann auch zeigen, dass die zahlreichen, sogenannten substituirtten Harnstoffe keine übereinstimmende Constitution haben können, sondern dass sie, gemäss ihrer chemischen Eigenschaften, in zwei verschiedene Gruppen zerfallen, nämlich in wahre Harnstoffe und Scheinharnstoffe, oder in Verbindungen, die auf

den Typus $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{CNH} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$ zu beziehen sind, und in solche, welche als Sub-

stitutionsprodukte des noch unbekanntten Carbamids, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$, betrachtet

werden müssen. Ein wahrer Harnstoff ist beispielsweise der Mono-

$\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
benzoylharnstoff von Zinin: $\begin{array}{c} \text{CNH} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$, während der sogenannte

Dibenzoylharnstoff, welcher zuerst von E. Schmidt durch Einwir-

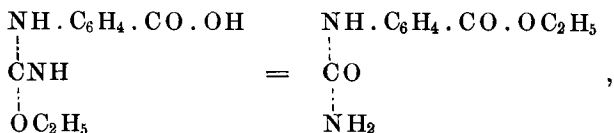
kung auf Chlorkohlenoxyd auf Benzamid erhalten wurde¹⁾, als Di-

NH . CO . C₆H₅

benzoylcarbamid , $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \end{array}$, aufzufassen ist. Wahre Harnstoffe

NH . CO . C₆H₅

sind natürlich auch das oben beschriebene Aethylcarbimidamidodinitrophenol und die Aethylloxycarbimidamidobenzoëssäure. Ich erinnere daran, dass die letztere, ebenso wie der eigentliche Harnstoff, die Fähigkeit besitzt, sich sowohl mit Säuren und Basen, als auch mit gewissen Salzen zu vereinigen. Erhitzt man dieselbe aber bis zum Schmelzen, so wird sie, in Folge einer molekularen Umlagerung, in den Aethyläther der Uramidobenzoëssäure:



übergeführt, welcher in seinem chemischem Verhalten vollkommen indifferent ist und der, ebenso wie die obenerwähnte Verbindung von Schmidt, unzweifelhaft den Pseudoharnstoffen oder substituirten Carbamiden zuzurechnen ist.

84. Emil Fischer: Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Coffein.²⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.

Das Xanthin hat die Zusammensetzung C₅H₄N₄O₂ und unterscheidet sich von dem Theobromin C₇H₈N₄O₂ durch den Mindergehalt von zwei Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen. A. Strecker³⁾ sprach deshalb schon vor längerer Zeit die Vermuthung aus, dass die zweite Base ein Dimethylderivat der ersteren sei. Er versuchte jedoch vergebens, seine Ansicht experimentell zu beweisen. Durch Erhitzen von Xanthinsilber mit Jodmethyl erhielt er vielmehr ein Methylxanthin, welches durchaus verschieden von Theobromin sein soll. Dieses negative Resultat scheint Strecker veranlasst zu haben, seine Anschauung

¹⁾ Journ. prakt. Chem. Neue Folge V, 58.

²⁾ Der K. Bayr. Academie vorgelegt am 4. Februar 1882.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 172.