

**520. Eug. Lellmann: Ein Unterschied im chemischen Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine.**

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Untersuchungen von Hübner und von Ladenburg haben sich charakteristische Unterschiede im chemischen Verhalten der drei Phenylendiamine gegen Säuren resp. deren Chloride und Anhydride, gegen Aldehyde und gegen salpetrige Säure ergeben. Ein fernerer Unterschied der drei Isomeren zeigt sich im Verhalten ihrer Rhodanate; ich habe gefunden, dass sich dieselben bei ganz gleichen Bedingungen wie folgt zersetzen resp. umlagern:

Orthophenylendiamindirhodanat giebt Orthophenylenthioharnstoff,  

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ \vdots \\ NH \end{array} \right\rangle CS + CSNNH_4;$$

Metaphenylendiamindirhodanat giebt Metaphenylendithioharnstoff,  

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NHCSNH_2 \\ \vdots \\ NHCSNH_2 \end{array} \right\rangle;$$

Paraphenylendiamindirhodanat giebt Paraphenylendithioharnstoff,  

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NHCSNH_2 \\ \vdots \\ NHCSNH_2 \end{array} \right\rangle.$$

Die Meta- und Paraverbindungen verhalten sich also gleich, während das Orthoderivat abweicht, indem eine Abspaltung erfolgt und eine Condensation eintritt. Dass das Orthodiamin gegenüber den Meta- und Paraverbindungen ein charakteristisches Verhalten zeigt, steht mit den von Hübner und von Ladenburg gefundenen Thatsachen im Einklange, da nur die Orthodiamine Anhydrobasen und beständige Aldehydine liefern; ebenso giebt das Orthodiamin allein eine Verbindung von der Formel  $C_6H_5N_3$ .

Die Versuche finden sich im Nachstehenden beschrieben.

**Orthophenylenthioharnstoff.**

Ich habe der Gesellschaft bereits kurz über diese Verbindung berichtet<sup>1)</sup>. Dem Gesagten ist noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt etwas höher, ungefähr bei  $290^0$ , liegt; derselbe lässt sich wegen des vorher eintretenden Schwarzwerdens nicht genau bestimmen. Schmilzt man den Harnstoff schnell, so schwärzt er sich wenig und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse. Der Dampf verdichtet sich an kälteren Stellen zu schillernden Blättchen und ruft, eingeathmet, einen intensiv bitteren Geschmack hervor. Aus wässrigem Ammoniak krystallisirt der Körper in grossen, farblosen Blättern. Die Ausbeute ist eine befriedigende; aus 12 g Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2146.

diaminchlorhydrat wurden 8 g Phenylenthioharnstoff erhalten. Lässt man eine Lösung von Rhodanammun und Orthophenylendiaminchlorhydrat in Wasser wochenlang in der Kälte stehen, so bildet sich etwas Harnstoff.

#### Metaphenylendithioharnstoff.

Diese Verbindung wurde analog der vorigen gewonnen; sie bleibt nach der Extraktion der sie begleitenden Salze als schwach röthlich gefärbte, kleinkrystallinische Masse zurück, die in sämtlichen Lösungsmitteln sich schwer löst. In kleinen Mengen kann man den Harnstoff aus concentrirtem, wässerigem Ammoniak oder Eisessig umkrystallisiren; man verwendet jedoch am besten zu diesem Zwecke eine dünne Sodalösung. In grösserer Menge löst sich der Metaphenylendithioharnstoff in Alkalihydroxydlösungen, aus denen er sich durch Säuren als ein aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver ausfällen lässt. Die aus Sodalösung erhaltenen winzigen Blättchen schmelzen bei 215°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_4S_2$
N	24.99	24.78 pCt.
S	28.65	28.32 »

Ueberlässt man eine Lösung von Rhodanammun und Metaphenylendiaminchlorhydrat lange Zeit sich selbst, so bildet sich etwas Harnstoff.

#### Paraphenylendithioharnstoff.

Diese Verbindung bildet sich leichter als die vorhergehenden; trocknet man eine Lösung von Paraphenylendiaminchlorhydrat auf dem Wasserbade ein, so bildet sich viel Paraphenylendithioharnstoff; die Reaktion wird jedoch auch hier am besten durch einstündiges Erhitzen der eingetrockneten Masse auf 120° beendigt. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt der Harnstoff als undeutlich krystallinisches, schwach gelblich gefärbtes Pulver zurück; dasselbe ist jedoch in diesem Zustande schon völlig rein. Aus wässerigem Ammoniak erhält man die Verbindung in kleinen, farblosen Nadeln; in Alkohol löst sie sich schwer. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°. Die Analyse bestätigt die angegebene Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_4S_2$
N	24.96	24.78 pCt.
S	28.43	28.32 »

Die Untersuchung der Cyanate von Ortho- und Paraphenylendiamin behalte ich mir vor; der Metaphenylendiharnstoff ist bereits von Warder<sup>1)</sup> dargestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1180.