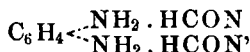


109. Eug. Lellmann: Ueber das Verhalten der Cyansäureverbindungen der drei isomeren Phenylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 11. März; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verbindungen der drei Phenylendiamine mit Rhodansäure zeigen, wie ich nachgewiesen habe ¹⁾, ein verschiedenes Verhalten bei der Umlagerung in substituirte Thioharnstoffe; analoge Untersuchungen habe ich nun mit den Cyansäureverbindungen der Phenylendiamine vorgenommen und gefunden, dass bei diesen ein Unterschied in der Umlagerungsweise nicht stattfindet. Der Uebergang vom Phenylendiamindicyanat,



in Phenylendiharnstoff,



ist für alle drei Isomere derselbe. Die Cyansäureverbindungen lagern sich indessen bedeutend leichter als die entsprechenden Rhodansäureverbindungen um; der Process geht schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und schnell vor sich, während die Lösungen der Rhodansäureverbindungen der Diamine, ohne dass eine Umlagerung eingetreten wäre, sich auf dem Wasserbade eintrocknen liessen. Es war in Folge dessen nicht möglich, den Verlauf der Umlagerung der Cyanate bei 120—130°, wie dieses bei den entsprechenden Rhodansäureverbindungen geschehen war, zu studiren. Bei 100° lagert sich das Orthophenylendiamindicyanat in Orthophenylendiharnstoff um, bei höherer Temperatur würde vielleicht die Bildung von Orthophenylharnstoff,



erfolgen.

Orthophenylendiharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCONH}_2)_2$.

Zur Bereitung dieser Verbindung löst man gleiche Gewichtstheile Orthophenylendiaminchlorhydrat und Kaliumcyanat in Wasser, vereinigt die Lösungen und überlässt die Flüssigkeit sich selbst. In der Regel tritt schon nach wenigen Minuten eine Abscheidung feiner, farbloser Nadelchen ein und nach dem Verlauf einer Stunde ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt; man filtrirt, presst ab und

¹⁾ Diese Berichte XV, 2839.

²⁾ Dass ein Körper dieser Constitution existenzfähig ist, hat Rudolph (diese Berichte XII, 1296) gezeigt.

krystallisirt aus verdünntem, heissen Alkohol um. Die beim Erkalten sich abscheidenden zarten Nadeln schmelzen im Capillarröhrchen bei 290°, auf dem Uhrglase sublimirt die Substanz vor dem Schmelzen fast vollständig in schillernden Blättchen. Orthophenylendiharnstoff ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol und Aether. Die Analyse verificirte die angegebene Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$
C	49.59	49.49 pCt.
H	5.60	5.15 »
N	28.61	28.86 »
O	—	16.50 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Dass die Cyansäureverbindungen des Metaphenylendiamins sich in Metaphenylendiharnstoff, $C_6H_4(NHCONH_2)_2$, umlagert, hat Warder ¹⁾ gezeigt.

Paraphenylendiharnstoff, $C_6H_4(NHCONH_2)_2$.

Vereinigt man verdünnte, wässrige Lösungen von 1 Mol. Paraphenylendiaminchlorhydrat und 2 Mol. Kaliumcyanat, so tritt eine schwache Rothfärbung der Flüssigkeit und bald darauf eine Abscheidung von silberglänzenden Blättchen ein, die sich allmählich vermehrt und nach 1—2 Stunden vollendet ist; den gebildeten Paraphenylendiharnstoff filtrirt man ab und wäscht denselben mit viel Wasser aus. Bei der Anwendung von reinen Ausgangsmaterialien ist auch der gebildete Harnstoff sofort in einem für die Analyse geeigneten Zustande; ausserdem trifft man bei weiteren Reinigungsversuchen auf Schwierigkeiten, da die Verbindung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich ist. Einen Schmelzpunkt hat der Harnstoff nicht, derselbe zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur ohne zu schmelzen unter vollständiger Verkohlung. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$
	I.	II.	
N	28.28	28.48	28.86 pCt.

Ich habe die Absicht, mehrere aromatische Diamine in gleicher Weise zu untersuchen, ausserdem soll das Verhalten der Rhodansäure- und Cyansäureverbindungen des Trimethyldiamins und des Penta-methyldiamins erforscht werden.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1180.