

Die etwa auftretenden Gase wurden durch einen Aspirator abgesehen und traten alsdann, nachdem sie ein Chlorcalcium — (a) und ein Barytchlorcalciumrohr (a_1) passirt, in ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr, dem wiederum ein Chlorcalcium-(b) und ein Barytchlorcalciumrohr (b_1) vorgelegt waren. Der Versuch ergab folgende Zahlen:

$$\begin{array}{l|l} a = 41.2 \text{ mg H}_2\text{O} & b = 6 \text{ mg H}_2\text{O} \\ a_1 = 6 \text{ » CO}_2 & b_1 = 5.5 \text{ mg CO}_2. \end{array}$$

Diesen Zahlen würden also 2 mg CH_4 und 0.17 mg Wasserstoff entsprechen, Mengen, die uns im Vergleich zu der angewendeten Substanz verschwindend klein erscheinen, und halten wir es wenigstens für gewagt, die blaue Färbung — wie Bischof annimmt — ausschliesslich auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Auf andere Gase haben wir unsere Versuche nicht ausgedehnt, abgesehen von Ozon, welches nicht nachgewiesen werden konnte.

Auf Grund vorstehender Versuche und Erörterungen, glauben wir uns mithin zu der Annahme berechtigt, dass die blaue Farbenerscheinung nicht an einen blauen Farbstoff gebunden ist, sondern dass dieselbe vielmehr durch eine optische Erscheinung bedingt wird, über deren Natur vielleicht physikalische Untersuchungen Aufschluss geben könnten.

Neu-Stassfurt, im Juni 1883.

283. E. Erlenmeyer: Zur Constitution der Nitrosamine.

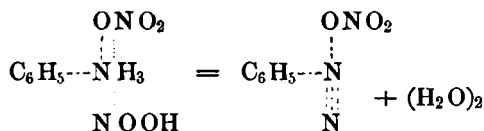
(Eingegangen am 12. Juni.)

Da ich im Augenblick kein Laboratorium habe, um verschiedene angefangene Arbeiten vollenden zu können, so bin ich veranlasst, einige vorläufige Mittheilungen zu machen. Bei Untersuchungen über die Bildungsweise und das chemische Verhalten der Nitrosamine bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die Constitution dieser Körper wahrscheinlich eine andere ist, als sie gewöhnlich angenommen wird. Man wird sich erinnern, dass ich vor mehreren Jahren¹⁾ die Anschauung über die Constitution der Diazverbindungen, welche A. Strecker²⁾ ausgesprochen hatte, für wahrscheinlicher erklärte, als die von den meisten Chemikern bevorzugte von Kekulé herrührende. Ich dachte mir wie Strecker den Vorgang bei der Bildung der Diazverbindungen so, dass z. B. bei der Einwirkung der Salpetrig-

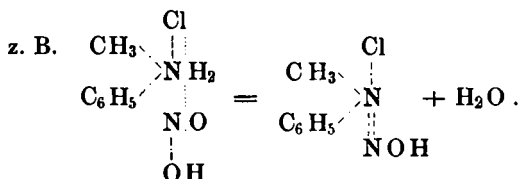
¹⁾ Diese Berichte VII, 1110.

²⁾ Ebendas. IV, 786.

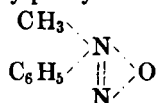
säure auf salpetersaures Anilin (Phenylammoniumnitrat) die drei Wasserstoffatome des (Phenyl-) Ammoniums durch das Stickstoffatom der Salpetrigsäure substituiert werden:



Wenn dieser Process in der That so verläuft — wie ich es noch heute für am wahrscheinlichsten halte, so könnte die Reaktion der Salpetrigsäure auf die Salze der Dialkylammoniumsalze so von Statten gehen:

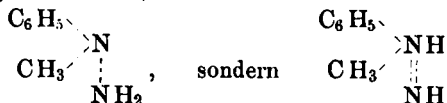


Diese Verbindung würde sich aber nach Art der Chlorhydrine zersetzen in HCl und Methylphenylnitrosamin,



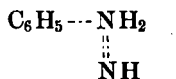
Es würde hiernach in den Nitrosaminen nicht das bisher darin vorausgesetzte Radikal NO, sondern, wenn man will, ein Oxydiazoradikal anzunehmen sein.

Demgemäss würde der Uebergang der Nitrosamine in Hydrazine in der Substitution des an zwei Stickstoffatome gebundenen Sauerstoffatoms durch 2 Wasserstoffatome bestehen, so dass also z. B. das Methylphenylhydrazin nicht, wie es E. Fischer für bewiesen erachtet:

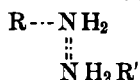


constituirt sein würde.

Die primären Hydrazine denke ich mir dann so constituirt, z. B.:



wie sie auch schon von Kolbe¹⁾ angenommen wurden. Die Salze der Hydrazine betrachte ich nach der Formel:



¹⁾ J. pr. Chem. [2] 13, 320.

zusammengesetzt. Wenn auf ein Hydrazin Halogenverbindungen von Säureradikalen von der Formel $R\text{---CO---X}$ oder $R\text{---SO}_2\text{---X}$ einwirken, dann wird zunächst 1 Atom Wasserstoff in dem NH_2 durch das Säureradikal ersetzt; wirken aber Halogenverbindungen von Alkylen ein, so wird der Wasserstoff des NH durch das Alkyl substituiert. Im ersten Falle entstehen bei der Oxydation Diazoverbindungen, im zweiten Fall Azoverbindungen u. s. w. Weitere Ausführungen behalte ich mir vor bis zur Vollendung meiner experimentellen Arbeit.

Frankfurt a/M., 10. Juni 1883.

284. Eug. Bamberger: Ueber Dicyandiamid (II).

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dicyandiamid hat Baumann¹⁾ vor längerer Zeit studirt in der Absicht, das schwefelhaltige Analogon des Guanylharnstoffs²⁾ (Dicyandiamidins), den Guanylthioharnstoff zu erhalten; seine Versuche haben jedoch nicht zu Resultaten geführt. Einige Jahre später ist der gesuchte Körper von Rathke³⁾ auf anderem Wege isolirt worden, so dass es mir dadurch leicht gemacht war, bei Wiederaufnahme von Baumann's Versuchen das von ihm erstrebte Ziel zu erreichen. Die Bildung von Guanylthioharnstoff aus Dicyandiamid und Schwefelwasserstoff, von welcher unten die Rede sein soll, entspricht derjenigen des Thioharnstoffs aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff; während sich diese aber nach Baumann's Angabe fast quantitativ vollzieht, addirt sich nicht die theoretisch geforderte Menge Schwefelwasserstoff zum Dicyandiamid, vielmehr entzieht sich stets ein beträchtlicher Theil desselben der Einwirkung. Gleichwohl wird die zu beschreibende Darstellungsweise vor derjenigen ihres Entdeckers, welcher den Guanylthioharnstoff durch Entschwefelung von Thiocarbamid mittelst Phosphorpentachlorid erhielt, den Vorzug verdienen, da man nach Rathke ein Pfund Schwefelharnstoff verarbeiten muss, um »einigermaassen nennenswerthe« Mengen

¹⁾ Diese Berichte VI, 1375.

²⁾ Indem ich die einwerthige Gruppe $\left(\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}\right)^1$ Guanyl nenne, wende ich eine von mir vor mehreren Jahren vorgeschlagene Nomenklatur an. (Diese Berichte XIII, 1580.) Dicyandiamidin wird als Guanylharnstoff, Thiodicyandiamidin als Guanylthioharnstoff, Biguanid als Guanylguanidin bezeichnet.

³⁾ Diese Berichte XI, 962.