

scheidung öliger Tröpfchen, die bald krystallinisch erstarren und nach dem Abwaschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vacuum-Exsiccator das reine jodwasserstoffsäure Triphenylphosphorcholin darstellen.

Analyse: Ber. Procente: J 29.26.

Gef. » » 29.18.

Das Salz schmilzt bei 185—186°.

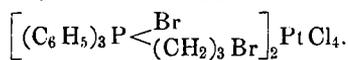
Wir fügen noch hinzu, dass sich auch das Trimethylenbromid leicht mit dem Triphenylphosphin vereinigt. Man erwärmt am besten ein Gemisch beider Componenten bei Ueberschuss von Trimethylenbromid im Reagensglas so lange, bis eine Trübung entsteht, und entfernt dann die Flamme, worauf bald die Reaction unter Aufwallen stattfindet. Die nach beendeter Einwirkung erstarrte Masse wird in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Analyse führt zu der

Formel $(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} Br \\ CH_2CH_2CH_2Br \end{matrix}$.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.48.

Gef. » » 34.39, 34.10.

Das Bromid bildet gefällte weisse Nadelchen, die bei 226—228° schmelzen und leicht in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind. Es krystallisirt aus diesen in langen, durchsichtigen Krystallnadeln. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen flockigen Niederschlag des Platindoppelsalzes



Analyse: Ber. Procente: Pt 15.35.

Gef. » » 15.26.

Das Salz lässt sich nicht umkrystallisiren und ist leicht zersetzlich.

Rostock. Januar 1894.

49. Wilhelm Traube: Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Diacetonamin verbindet sich mit Phenylsenföl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu dem Diacetonphenylthioharnstoff, $C_6H_5 \cdot HNCSNH \cdot C(CH_3)_2CH_2COCH_3$. Dieser spaltet leicht ein Molekül Wasser ab und geht in eine neue Verbindung über, welche zunächst als Anhydro-Diacetonphenylthioharnstoff bezeichnet werden soll.

Im Ganzen kann man aus 100 g des Diacetonaminsalzes ca. 50 g der neuen Verbindung gewinnen.

Dieselbe wird von Wasser in der Kälte wenig, in der Hitze viel reichlicher gelöst.

Dasselbe Verhalten zeigt sie gegen Benzol.

In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich.

Aus heissem Wasser oder Benzol krystallisirt sie in glänzenden Rhomboëdern, deren Schmelzpunkt bei 194° liegt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2O$.

Procente: C 60.00, H 8.57, N 20.00.

Gef. » » 59.64, » 8.50, » 20.20, 20.10.

Anhydro-Diacetonsulfocarbamid.

Zur Darstellung des Anhydro-Diacetonthioharnstoffes erhitzt man ein fein gepulvertes Gemisch äquivalenter Mengen von Rhodankalium und saurem oxalsauren Diacetonamin einige Stunden auf ungefähr 130°.

Das gebildete Product wird mit Wasser ausgezogen und unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die gesuchte Verbindung in farblosen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2S$.

Procente: C 53.84, H 7.69, N 17.94, S 20.51.

Gef. » » 53.96, » 7.88, » 17.89, » 20.36.

Bessere Ausbeuten an dem Körper ergiebt folgendes Verfahren.

Man vermischt siedende alkoholische Auflösungen äquimolecularer Mengen von Diacetonamindioxalat und Kaliumrhodanat, filtrirt von dem ausgefällten sauren oxalsauren Kalium ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein.

Es hinterbleibt ein nicht krystallisirender Syrup, der bei allmählich bis auf ca. 130° gesteigertem Erhitzen unter Bildung des Anhydrokörpers völlig erstarrt.

Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich; er löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Er schmilzt bei 249°, bräunt sich jedoch schon vorher.

Diacetonphenylthioharnstoff.

Wie schon erwähnt, verbindet sich Diacetonamin direct mit Phenylsenföhl.

Ein Gemisch beider Körper erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei des Diacetonphenylthioharnstoffes.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den Körper in glänzenden Blättchen, welche unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 144°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2SO$.

Procente: N 11.20, S 12.80.

Gef. » » 11.46, » 12.92.

Der Harnstoff ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. In Benzol und Aether löst er ziemlich schwierig, leicht dagegen in Alkohol.

Versetzt man eine siedendheisse, wässrige Lösung des Körpers mit einer auch nur geringen Menge Salzsäure, so fällt unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit die in Wasser ganz unlösliche, schon erwähnte Anhydroverbindung als farbloser Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 191—192°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}N_2S$.

Procente: C 67.24, H 6.89, N 12.06.

Gef. » » 67.35, « 7.04, » 11.97.

Die Verbindung ist ebenso wie der Anhydro-Diacetonthioharnstoff in Alkalien nicht löslich, was gegen das Vorhandensein einer Hydro-sulfürgruppe in den Verbindungen zu sprechen scheint.

50. Oscar Piloty: Quantitative Analysen durch Elektrolyse.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die Methoden zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse, welche von A. Classen ausgearbeitet und empfohlen worden sind, erfuhren von verschiedenen Seiten eine abfällige Kritik. Dieser Umstand kann Zweifel darüber aufkommen lassen, ob dieselben für die Praxis und ganz besonders auch für Unterrichtszwecke brauchbar sind. In allerletzter Zeit haben sich Stimmen, wie die der HHrn. H. Nissenson und C. Rüst (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22) und des Hrn. Freudenberg (Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97) zu Gunsten der Angaben A. Classen's erhoben.

Um mir ein eigenes Urtheil über diese Angelegenheit zu bilden, habe ich mich an Hrn. Classen selbst gewandt und in dessen Laboratorium die liebenswürdigste Aufnahme und bereitwilligste Hülfe gefunden, wofür ich Hrn. Classen an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die im Folgenden verzeichneten Zahlen sind meine analytischen Resultate, welche ich zum allergrössten Teil nach dem Verfahren A. Classen's, zum Theil nach von ihm empfohlenen oder verbesserten Methoden Anderer enthielt.

Ich theile diese Resultate in der Absicht und Hoffnung mit, etwa noch bestehende Zweifel zerstreuen zu helfen und denen einen Dienst zu thun, welche ein klares Urtheil in dieser Frage sich zu bilden wünschen.