

keit durchsetze sich der ganze Kolben mit einem Haufwerk langer Nadeln, welche mit Aether der Flüssigkeit entzogen wurden. Die β -Oxyuvitinsaure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Sie krystallisiert in langen ($\frac{1}{2}$ — $1''$), spröden, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 220° unter lebhafter Zersetzung und Verbreitung von Phenolgeruch.

219. Jos. Böhm: Ueber die Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wenn man grüne Zweige von Holzpflanzen unter ausgekochtem Wasser dem direkten Sonnenlichte aussetzt, so scheiden sie bisweilen mehr Gas ab, als dem Volumen der Versuchszweige entspricht. Die späteren Portionen dieses Gases sind fast reiner Sauerstoff. — Durch diese Thatsache, welche übrigens ihre Erklärung in den Resultaten meiner Untersuchungen über das Verhalten von Landpflanzen in indifferenten, sauerstofffreien Medien findet, dürfte vielleicht eine pflanzenphysiologische Frage, welche eben jetzt auf der Tagesordnung ist, wenigstens theilweise ihre Lösung finden. — Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

220. W. Weith: Reactionen des Carbodiphenylimids.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Bekanntlich zeichnet sich das Carbodiphenylimid durch seine grosse Verwandtschaft zu Aminbasen aus; so vereinigt es sich direkt mit Anilin unter bedeutender Wärmeentwicklung zu α -Triphenylguanidin. Es liess sich hiernach erwarten, dass das Carbodiphenylimid gleichsam die Rolle einer Säure spielend, solche Verbindungen unter Bildung von Guanidinen zerlegen würde, die wie z. B. die substituirten Harnstoffe und Sulfoharnstoffe von Säuren unter Bildung von Salzen der Aminbasen gespalten werden. Die nachfolgend beschriebenen Versuche bestätigen diese Erwartung in sofern als das Carbodiphenylimid, bei der Einwirkung auf substituirte Harnstoffe und Sulfoharnstoffe, denselben die Bestandtheile der Aminbasen entzieht und neben Guanidinen als Reste Cyansäureäther resp. Senföle liefert.

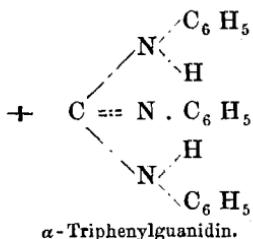
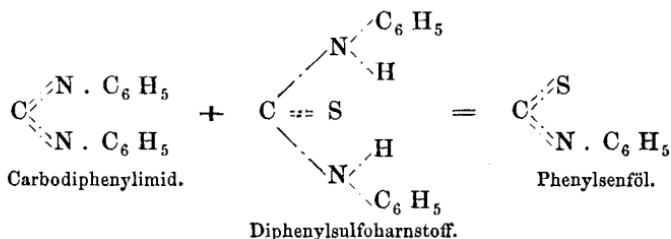
Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Dipenylsulfo-
harnstoff.

Schon bei der Temperatur des Wasserbades wirken die beiden Verbindungen, wenn auch nicht durchgreifend, aufeinander ein, durch

mehrständiges Erhitzen im Oelbade auf 150° wird die Reaction vollständiger gemacht. Unterwirft man die Reactionsmasse der Destillation mit Wasser, so geht reichlich Phenylsenföl über, das durch seinen Geruch, Siedepunkt (220°) und die übrigen charakteristischen Eigenchaften identifizirt wurde. Mit Anilin lieferte es bei 145° schmelzendes Sulfocarbanilid.

Der im Destillationsgefäß bleibende Rückstand gab an verdünnte Salzsäure α -Triphenylguanidin ab, das sowohl durch seine Eigenschaften und Reactionen als auch die des daraus dargestellten Chlorhydrates leicht zu erkennen war. Das Platindoppelsalz enthält 19.96 pCt. Pt. Die Formel $2(C_{10}H_{17}N_3HCl).PtCl$ verlangt: 20.05 pCt.

Carbodiphenylimid hatte somit dem Sulfocarbanilid unter Erzeugung von Phenylsenföl ein Molekül Anilin entzogen und sich mit demselben zu α -Triphenylguanidin vereinigt, entsprechend der Gleichung:



Bei den stark basischen Eigenschaften des α -Triphenylguanidins war voraus zu sehen, dass die Reaction zwischen Carbodiphenylimid und Diphenylsulfoharnstoff durch Gegenwart einer Säure wesentlich erleichtert werden würde. Als eine concentrirte Benzollösung von Carbodiphenylimid mit der theoretischen Menge von Diphenylsulfoharnstoff und Salzsäure (gleiche Moleküle) beide in Alkohol gelöst, versetzt und die Mischung dann nur wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt worden, trat in der That sofort der durchdringende Geruch des Phenylsenföls auf.

Die mit Wasser versetzte Reactionsmasse gab bei der Destillation grosse Mengen von Phenylsenföl das durch Ausschütteln mit Aether

gewonnen und durch Destillation gereinigt wurde. Sein Siedepunkt lag bei 222° . Mit Anilin lieferte es prächtige Blättchen von Sulfocarbanilid vom Schmelzpunkte 145° . Die Ausbeute an Phenylsenföl betrug 70 pCt. der von der Theorie geforderten Menge. Als Destillationsrückstand blieb neben Diphenylharnstoff, durch Wasseraufnahme aus Carbodiphenylimid entstanden, eine wässrige Lösung von salzaurem α -Triphenylguanidin. Beim Erkalten krystallisierte dasselbe in den charakteristischen spießigen Formen. Gef. 5.23 pCt. H₂O und 11.05 pCt. Cl (in entwässertem Salz). Die Formel C₁₉H₁₇N₃ · HCl + H₂O verlangt 5.27 pCt. H₂O und 11.28 pCt. Cl.

Die aus dem Chorhydrat ausgeschiedene Basis krystallisierte in farblosen, stahlblau schillernden Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt (145°), sowie alle Eigenschaften und Reactionen des Triphenylguanidins zeigten. Die Ausbeute an Guanidin betrug 63 pCt. der theoretischen. Bei der Reaction waren kaum nachweisbare Spuren von Anilin entstanden, so dass die Annahme einer direkten Einwirkung der, übrigens nur in der theoretischen Menge angewandten, Salzsäure auf den Diphenylsulfoharnstoff ausgeschlossen ist.

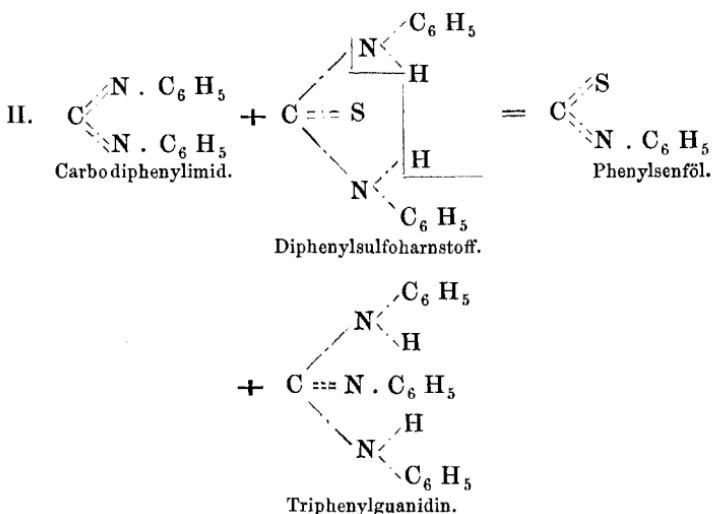
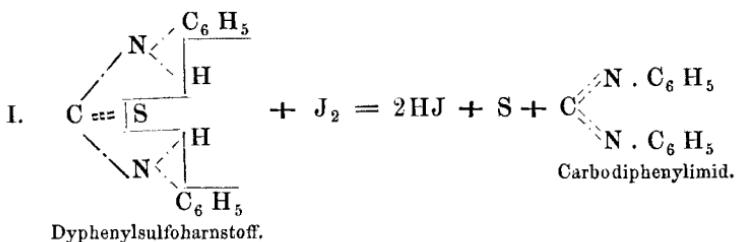
Entschweflung der Sulfoharnstoffe durch Jod.

Es dürften diese eben erwähnten Reactionsverhältnisse dadurch an Interesse gewinnen, dass sie geeignet sind, einen näheren Einblick in die von Hofmann¹⁾ entdeckte Reaction des Jods auf die disubstituirten Sulfoharnstoffe zu gestatten. Bekanntlich entsteht wenn Jod z. B. auf eine alkoholische Lösung von Diphenylsulfoharnstoff einwirkt unter Ausscheidung von Schwefel Phenylsenföl und jodwasserstoffsaurer α -Triphenylguanidin. Hofmann²⁾ fasste bereits, vor Auffindung des Carbodiphenylimids, die Entschweflung mittelst Jod derart auf, dass er annahm, dass das Jod aus einem Molekül Diphenylsulfoharnstoff ein Mal Schwefelwasserstoff abscheide und dass sich gleichzeitig ein zweites Molekül in seine nähern Bestandtheile Phenylsenföl und Anilin spalte. Das Anilin verschwindet, indem es mit dem Reste des ersten Moleküls zusammentretend die Bildung des Triphenylguanidins vermittelt.

Es wird diese Interpretation durch das Verhalten des Carbodiphenylimids gegen Diphenylsulfoharnstoff vollkommen experimentell bestätigt, so dass die Einwirkung des Jods auf Sulfocarbanilid dargestellt wird durch die Gleichung:

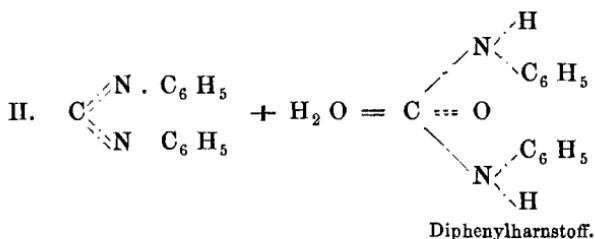
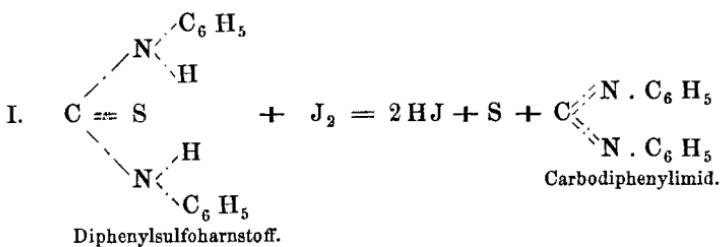
¹⁾ Diese Berichte II, S. 452.

²⁾ Diese Berichte II, S. 457.



Uebrigens wurde durch direkten Versuch dargethan, dass die (nach Gleichung I) gebildete Jodwasserstoffsäure, wie die Salzsäure, die Einwirkung des Carbobiphenylimids auf Sulfocarbanilid so sehr erleichtert, dass die Reaction schon bei dem Siedepunkt des Alkohols sich rasch vollendet. Es wurde in wenig Benzol gelöstes Carbobiphenylimid mit einer gleichmolekularen Menge von Diphenylsulfoharnstoff (in siedendem Alkohol gelöst) gemischt und dann die berechnete Menge rauchender Jodwasserstoffsäure (2 Mol.) zugesetzt. Im Uebrigen wurde genau wie vorher angegeben verfahren. Die Menge des entstandenen reinen Phenylsenföls (Siedep. 222°) betrug 85 pCt. der theoretisch sich berechnenden. Die Ausbeute an α -Triphenylguanidin, das durch Constatirung der Eigenschaften (Schmelzp. 145°) und Analyse des Chorhydrates (gef. 5.23 pCt. H₂O und 11.13 pCt. Cl, ber. 5.27 und 11.28 pCt.) nachgewiesen wurde, betrug 66 pCt. der von der Theorie geforderten Menge. Auch bei dieser Reaction war eine bemerkenswerthe Quantität von Carbobiphenylimid unter Wasseraufnahme, in Diphenylharnstoff (Schmelzp. 235°) übergegangen.

War die eben erwähnte Erklärung der Reaction des Jods auf Diphenylsulfoharnstoff richtig, so war die Erwartung berechtigt, dass auch bei der Hofmann'schen Reaction wenigstens ein Theil des zunächst gebildeten Carbodiphenylimids (Gleichung I) sich der Einwirkung des Diphenylsulfoharnstoffs entziehen und unter Aufnahme von Wasser in Diphenylharnstoff übergehen würde. In der That lässt sich unter den Reactionsprodukten des Jods auf Diphenylsulfoharnstoff leicht Diphenylharnstoff nachweisen. Eine siedende Alkoholösung von Diphenylsulfocarbamid wurde genau nach der Vorschrift Hofmanns mit alkoholischer Jodlösung behandelt, dann die Reactionsmasse zur Entfernung des gebildeten Phenylsenföls und Triphenylguanidins anhaltend mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgekocht, der noch etwas Jod enthaltende Rückstand hierauf mit siedendem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung um derselben mitgelöstes Jod und Schwefel zu entziehen mit Kupferpulver gekocht. Beim Erkalten schlossen farblose, prismatische Krystalle an, die alle Eigenschaften des Diphenylharnstoffs besasssen (Schmelzpunkt 235°). Beim stärkeren Erhitzen desselben entwickelten sie Kohlensäure und entstand Triphenylguanidin. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wurde aus dem Harnstoff Phenyleyanat erhalten. Ein Theil des Diphenylsulfoharnstoffs war mithin durch die alkoholische Jodlösung unter Abspaltung von H_2S und Anlagerung von H_2O verändert worden im Sinne der Gleichungen:

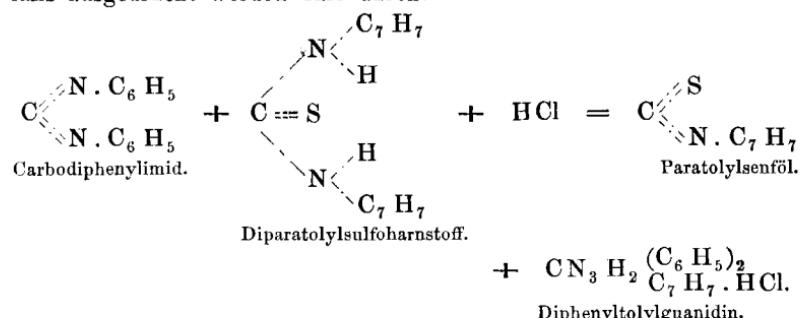


Nach der Ausbeute an Diphenylharnstoff zu schliessen tritt allerdings diese Reaction sehr zurück im Vergleich mit derjenigen die die Bildung des α -Triphenylguanidins veranlasst.

Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Ditolylsulfo-harnstoff.

Wie Merz und ich¹⁾ gezeigt haben, wird der Ditolywasserstoff (Para) weit schwieriger durch Säuren gespalten als die entsprechende Phenylverbindung. Beim Sieden mit concentrirter Salzsäure liefert es nur höchst geringe Mengen von Tolylsenföl. Carbodiphenylimid dagegen hat die Eigenschaft bei Gegenwart von Salzsäure, dem Ditolybarnstoff leicht ein Mol. Toluidin zu entziehen, indem neben Tolyldiphenylguanidin Paratolylsensföl entsteht. Wird eine Mischung von gleichen Molekülen Diparatolylsulfocarbamid, Salzsäure und Carbodiphenylimid mit Alkohol etwa 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser versetzt und abdestillirt, so geht reichlich Paratolylsensföl über, während im Rückstand sich das Chlorhydrat eines Tolylphenylguanidins findet.

Das durch Destillation gereinigte Paratolylsenföl (gef. 21.32 pCt. ber. 21.48 pCt. Schwefel) besass den charakteristischen Anisgeruch, krystallisierte in langen, bei 26° schmelzenden Nadeln und destillirte bei 236° . Mit Paratoluidin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, lieferte es Ditolylsulfoharnstoff, der den richtigen Schmelzpunkt (176°) zeigte. Die ersten bei der Destillation des Senföls übergehenden Tropfen waren auch bei sehr niedriger Temperatur nicht zum Erstarren zu bringen, ihr Geruch erinnerte mehr an den des Phenylsenföls und sie lieferten durch Zusatz von Anilin nach fraktionierte Krystallisation einen Sulfoharnstoff, der die Form und den Schmelzpunkt (145°) des Diphenylsulfoharnstoffs besass. Die Menge des wahrscheinlich durch eine secundäre Reaction entstandenen Phenylsenföls war übrigens eine sehr geringe, so dass die Reaction jedenfalls ausgedrückt werden darf durch:

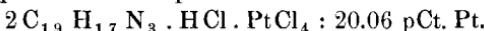


Einwirkung von Carbodiphenylimid auf Diphenyl-harnstoff.

Wird eine Mischung der beiden Verbindungen im Oelbade erhitzt, so beginnt schon unter 150° die Reaction; bei höherer Temperatur

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, S. 583 u. ff.

ratur destillirt dann ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, das den furchtbaren Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Phenylcyanates besitzt. Den Siedepunkt fand ich wie Hoffmann zu 163° . Mit Ammoniak erstarrte es unter beträchtlicher Erwärmung zu Monophenylharnstoff, der aus Wasser in farblosen breiten Nadeln anschoss, die bei 144° ¹⁾ schmolzen. Mit Anilin lieferte das so dargestellte Phenylcyanat, bei 235° schmelzenden Diphenylharnstoff. Durch Ausziehen des Destillationsrückstandes mit verdünnter Salzsäure konnten leicht beträchtliche Mengen von α -Triphenylguanidin gewonnen werden. Die Basis wurde, wie öfters erwähnt, charakterisiert. Plattingehalt des Doppelsalzes 19.98 pCt. ber. für



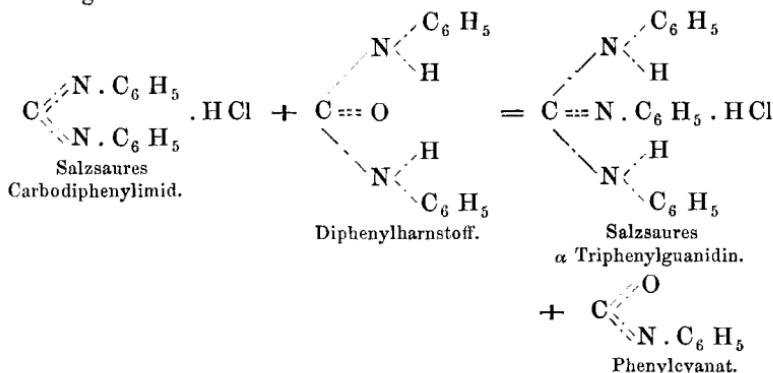
Wie die Einwirkung des Carbobiphenylimids auf Diphenylsulfopharnstoff durch die Gegenwart von Salzsäure erleichtert wird, so auch diejenige auf den Diphenylharnstoff. Wird salzaures Carbobiphenylimid²⁾ mit Diphenylharnstoff innig gemischt und das Gemenge im Oelbade erhitzt, so tritt schon bei 140° lebhafte Reaction ein, die Masse verflüssigt sich und es entwickelt sich der durchdringende Geruch des Phenylcyanates. Nach einstündigem Erhitzen auf $140-150^{\circ}$ ist die Einwirkung vollständig. Das gebildete Phenylcyanat hatte den richtigen Siedepunkt (163°), lieferte mit Anilin Carbanilid (Schmp. 235°) und erstarrte mit Ammoniak zu Monophenylharnstoff. Letzterer wurde nachgewiesen durch Beobachtung der Eigenschaften (Schmp. 145°) und das Verhalten zu Anilin, welches ihn beim Erhitzen auf 170° unter Ammoniakentwicklung in Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) verwandelte.

Durch Auskochen der Reactionsmasse mit Wasser wurde salzaures α -Triphenylguanidin in reichlicher Menge (71 pCt. der berechneten) gewonnen. Das Salz hatte alle Eigenschaften, die der reinen Verbindung zukommen. Wassergehalt 5.38 pCt. berechnet für $\text{C}_{19} \text{H}_{17} \text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ 5.27 pCt.

¹⁾ Da ich keine Angabe über den Schmelzpunkt des Monophenylharnstoffs in der Literatur vorfand, stellte ich die Verbindung dar aus Kaliumcyanat und salzaurem Anilin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, hierauf aus Alkohol, wurden Krystalle erhalten, die dann den unveränderlichen Schmelzpunkt von $144-145^{\circ}$ besassen. Auch ein aus, nach gewöhnlicher Methode gewonnenem, Phenylcyanat und Ammoniak erhaltenes Präparat schmolz bei derselben Temperatur.

²⁾ Früher habe ich das salzaure Carbobiphenylimid nur in Form eines weissen krystallinischen Niederschlags erhalten. Leitet man längere Zeit Salzsäure in eine nicht zu concentrirte Benzollösung des Carbobiphenylimids, dann geht der anfangs entstandene Niederschlag, offenbar durch die bei dem Vorgang nachweisbar entwickelte Wärme, wieder in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert dann das salzaure Carbobiphenylimid in Form von glas- bis diamantglänzenden Nadeln, die oft zu dickprismatischen Aggregaten vereinigt sind.

Der Schmelzpunkt¹⁾ des Chlorhydrates wurde zu 241° gefunden. Die aus dem Salz abgeschiedene Basis erwies sich mit dem α -Triphenylguanidin identisch. Die Reaction ist auszudrücken durch die Gleichung:



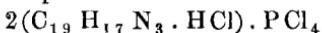
Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf Diphenylharnstoff.

Alle Bildungsweisen des Triphenylguanidins sind, wie sich leicht nachweisen lässt, in letzter Instanz auf die Addition von Anilin an Carbodiphenylimid zurückzuführen. Eine Ausnahme scheint die von Merz und mir²⁾ gefundene Reaction zu machen, nach welcher Triphenylguanidin in sehr reichlicher Menge entsteht, wenn Phosphortrichlorür auf eine Mischung von Anilin und Diphenylharnstoff einwirkt. Hier scheint eine einfache Substitution eines Atoms O des Harnstoffs durch den Rest = NC_6H_5 des Anilins vorzuliegen. Nach den gemachten Erfahrungen hielt ich es indessen für wahrscheinlich, dass die Reaction in der Weise erfolge, dass sich unter dem Einfluss des Phosphortrichlorürs, zunächst aus dem Diphenylharnstoff ein Molekül H_2O abspalte, Carbodiphenylimid entstehe, an welches sich dann das Anilin unter Guanidinbildung anlagere. Zur Prüfung dieser Vermuthung liess ich auf Diphenylharnstoff allein Phosphortrichlorür einwirken. Allerdings erhielt ich als Reactionsprodukt nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, Carbodiphenylimid, sondern es traten statt dessen α -Triphenylguanidin und Phenylcyanat auf. Nichtsdestoweniger stimmt auch dieses Resultat, wie später gezeigt werden wird, mit meiner Interpretation der Phosphortrichlorürreaction überein. Ueberschüssiger Dreifachchlorphosphor und Diphenylharnstoff wurden

¹⁾ Nachträglich habe ich den Schmelzpunkt des salzsauren α -Triphenylguanidins bestimmt. Präparate der verschiedensten Abstammung schmolzen bei derselben Temperatur 241—242°. Vor dem Schmelzen sublimirt das Salz in Form feine weißer Nadeln, die, den Reaktionen nach, die unveränderte Verbindung sind.

²⁾ Diese Berichte II, S. 621.

im geschlossenen Rohre zunächst auf 130° erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Reaction nur unvollständig, dagegen durchgreifend als 4—5 Stunden auf 145—150° erhitzt wurde. Die Versuchsröhren, die sich ohne Druck öffneten, enthielten eine etwas dunkel gefärbte breiartige Masse, die an kaltes Benzol Phenyleyanat¹⁾ abgab. Letzteres wurde, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften, durch Destillation isolirt. Siedepunkt 163°. Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Monophenylharnstoffs 144°. Ein Theil des Phenyleyanats blieb offenbar mit dem Phosphortrichlorür verbunden, oder in demselben gelöst, zurück. Wenigstens trat, als das in Benzol unlösliche auf dem Wasserbade zur Vertreibung des überschüssigen Phosphortrichlorürs erhitzt wurde, der durchdringende Geruch nach Phenylcyanat auf und lieferte der Rückstand mit Ammoniak noch merkliche Mengen von Monophenylharnstoff. Zieht man den nach Vertreiben des Phosphortrichlorürs bleibenden Rückstand mit Wasser aus, so wird eine reichliche Krystallisation von Triphenylguanidinchlorhydrat erhalten. Dasselbe hatte alle Eigenschaften, den richtigen Wassergehalt (gef. 5.22, ber. 5.27 pCt. H₂O) und Schmelzpunkt (241°). Die abgeschiedene Basis schmolz bei 145°. Das Platin-doppelsalz derselben enthielt 19.92 pCt. Platin. Die Formel

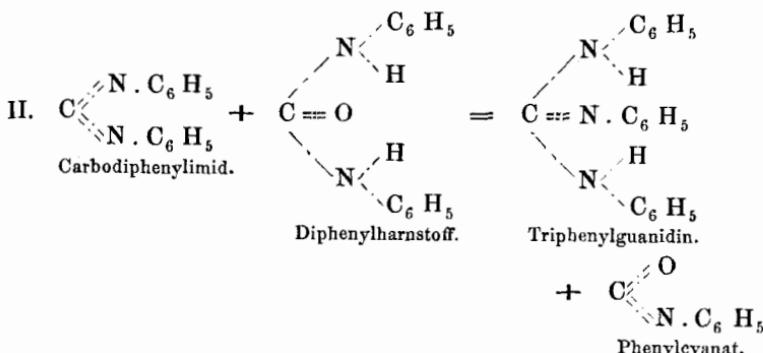
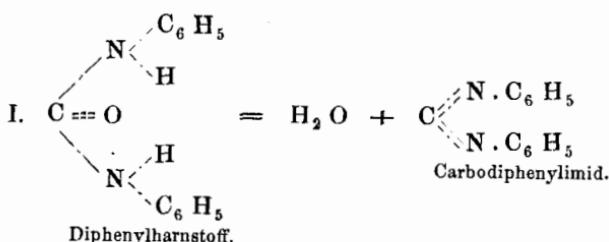


verlangt 20.06 pCt.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf den Diphenylharnstoff ist offenbar in jeder Beziehung analog der Einwirkung des Jods auf den Diphenylsulfoharnstoff. Das Jod spaltet H₂S das Phosphortrichlorür H₂O aus dem betreffenden Harnstoff ab und in beiden Fällen entsteht Carbodiphenylimid, das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilin sich mit demselben zu α-Triphenylguanidin verbindet²⁾. Ist kein Anilin vorhanden, so wirkt das entstandene Carbodiphenylimid auf noch intakten Diphenylsulfoharnstoff oder Diphenylharnstoff ein, entzieht ein Molekül Anilin, sich damit zu α-Triphenylguanidin verbindend, und lässt als Rest des resp. Harnstoffs im ersten Falle Phenylsenföl, im letzteren Phenyleyanat auftreten. Die Salzsäure, die durch Umsetzung des Phosphortrichlorürs mit dem aus Diphenylharnstoff abgespaltenen Wasser entsteht, muss, wie oben gezeigt, die Spaltung noch intakten Diphenylharnstoffs erleichtern. Die Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf Diphenylharnstoff findet somit ihren Ausdruck in den Gleichungen:

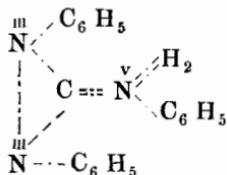
¹⁾ Der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Phenyleyanates hinterblieb, besass einen ausgesprochenen Geruch nach Benzonitril. Möglicherweise reducirt Phosphortrichlorür Phenyleyanat zu Isocyanophenyl, welches dann in Benzonitril übergeht.

²⁾ Einwirkung von Jod auf eine Mischung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin (Hofmann l. c.), von Phosphortrichlorür auf eine solche von Diphenylharnstoff und Anilin.



Nach diesen Resultaten glaube ich berechtigt zu sein die Bildung von Triphenylguanidin aus Diphenylharnstoff und Anilin, bei Gegenwart von Phosphortrichlorür, ebenfalls auf die Addition von Anilin an zunächst gebildetes Carbodiphenylimid zurückzuführen.

Der Gedanke liegt nahe den vielfachen Beziehungen des Carbodiphenylimids zum α -Triphenylguanidin in einer Constitutionsformel Ausdruck zu geben. So würde z. B. die Struktur

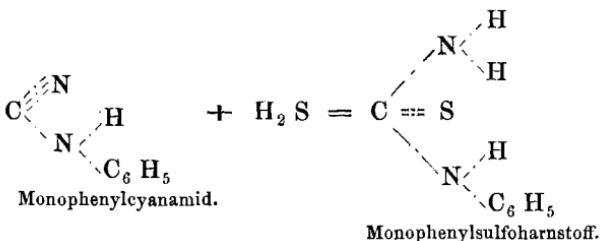


für das α -Triphenylguanidin sich mit allen seinen Bildungs- und Umsetzungsverhältnissen in Einklang bringen lassen, namentlich auch den früher von mir constatirten, durch Verdampfen bewirkten Zerfall in Carbodiphenylimid und Anilin analog erscheinen lassen der Zersetzung derjenigen Verbindungen, welche fünfwerthigen Stickstoff enthalten. Da indessen die Berechtigung obiger Formel experimenteller Prüfung fähig ist, behalte ich mir vor nach Vollendung der in Aussicht genommenen Versuche auf dieselbe zurückzukommen.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Cyananilid.

Das Carbodiphenylimid zeigt in seinen Reactionsverhältnissen grosse Uebereinstimmung mit dem Cyananilid (Monophenyleyanamid)..

Um die Analogie vollständiger zu machen habe ich Hrn. Adolf Weber veranlasst das Verhalten des Cyananilids zu Schwefelwasserstoff zu prüfen, welcher sich bekanntlich mit dem Carbodiphenylimid schon in der Kälte zu Diphenylsulfoharnstoff verbindet. Wird in eine Benzollösung von Cyananilid (dargestellt durch Einwirkung von Chlorcyan auf eine Lösung von Anilin in Aether) bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff geleitet, so krystallisiert schon während des Einleitens Monophenylsulfoharnstoff aus. Eine grössere Quantität wird noch durch Eindampfen der Lösung gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Wasser besitzt die entstandene Verbindung alle Eigenschaften die dem reinen Monophenylsulfoharnstoff zukommen, wie durch genaue Vergleichung mit einem aus Phenylsenföl und Ammoniak gewonnenen Präparate festgestellt wurde. Der Schwefelgehalt entsprach der Formel $C_7H_8N_2S$ (gef. 20.73 pCt., ber. 21.05 pCt.) Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung



Die Anlagerung des Schwefelwasserstoffs erfolgt in derselben Weise wie an Benzonitril (Thiobenzamid) an Cyangas (Rubean und Flaveanwasserstoff) und wahrscheinlich wie an Cyanamid (Sulfoharnstoff).

221. W. Weith: Notiz über einfache Darstellung disubstituirter Harnstoffe.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Darstellung disubstituirter Harnstoffe ist nichts anderes als eine Modification der von Baeyer¹⁾ zur Darstellung des Diphenylharnstoffes angegebenen Methode. Während Baeyer gewöhnlichen Harnstoff auf Anilin einwirken lässt, wende ich den weit leichter darstellbaren Monophenylharnstoff als Ausgangsmaterial an. Derselbe liefert beim Erhitzen mit Anilin quantitativ Ammoniak und Diphenylharnstoff²⁾. Um Monophenylharn-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 131, 251.

²⁾ Die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Nachweisung des Monophenylharnstoffs hat kürzlich Hr. Michler mit meiner Einwilligung mitgetheilt. (Diese Berichte IX, 716.)