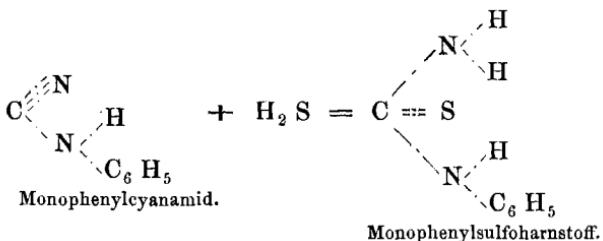


Um die Analogie vollständiger zu machen habe ich Hrn. Adolf Weber veranlasst das Verhalten des Cyananilids zu Schwefelwasserstoff zu prüfen, welcher sich bekanntlich mit dem Carbodiphenylimid schon in der Kälte zu Diphenylsulfoharnstoff verbindet. Wird in eine Benzollösung von Cyananilid (dargestellt 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.

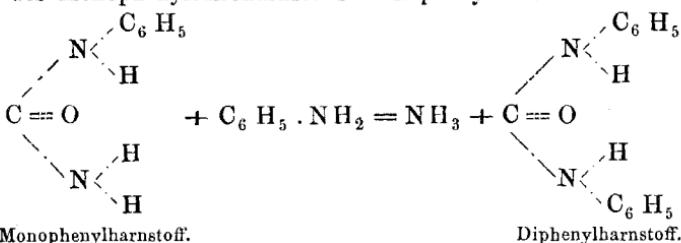
(Eingegangen am 27. Mai.)

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.)

stoff zu erhalten, wird Anilin (1 Mol.) in der berechneten Menge Salzsäure (1 Mol.) aufgenommen und die Lösung dann mit der äquivalenten Quantität von Kaliumcyanatlösung versetzt. Der ausgeschiedene und scharf getrocknete Monophenylharnstoff wird mit (1 Mol.) Anilin so lange auf 180—190° erhitzt, als noch Ammoniak sich entwickelt. Die erkaltete strahlig-krystallinische Reactionsmasse wird zur Entfernung von etwa unverändertem Monophenylharnstoff oder Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann mit heissem Wasser und schliesslich mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der so erhaltene Diphenylharnstoff ist für viele Verwendungen genügend rein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn in Form der charakteristischen Prismen vom Schmelzpunkt 235°. Es zeigte die Verbindung alle Eigenschaften und Reactionen, die dem reinen Diphenylharnstoff zukommen. Bei der Spaltung mit Salzsäure lieferte er Kohlensäure und Anilin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelte er Kohlensäure und gab α -Triphenylguanidin. Durch Destillation mit Phosphorsäureanhidrit konnte leicht Phenylcyanat gewonnen werden, dasselbe wurde als solches constatirt durch den Geruch, Siedepunkt 163° (corr.), durch die Bildung von Monophenylharnstoff (Schmelzp. 144.5°) beim Zusammentreffen mit Ammoniak; von Diphenylharnstoff (Schmelzp. 235°) bei der Vereinigung mit Anilin u. s. w. Die Ausbeute ist sehr günstig, so wurde z. B. aus 35 Gr. Monophenylharnstoff 52.5 Gr. Carbanilid gewonnen, entsprechend 96.3 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Die Reaction entspricht vollständig dem von Merz und mir¹⁾ beobachteten Uebergang des Monophenylsulfoharnstoffs in Diphenylsulfoharnstoff:



Auch andere aromatische disubstituirte Harnstoffe sind leicht nach derselben Methode darstellbar. So geht der Monotolylharnstoff (Parareihe) beim Erhitzen mit Paratoluidin schon bei 150—170° in Ditolylharnstoff über. Unter Einhaltung des erwähnten Verfahrens wurden z. B. aus 8 Gr. Monotolylharnstoff 12.4 Gr. Ditolylharnstoff erhalten, entsprechend 97.3 pCt. der Theorie. Der so dargestellte Ditolylharnstoff krystallisierte aus Alkohol in farblosen, flimmernden, breiten, benzoësäureähnlichen Nadeln. Der Schmelzpunkt verschiedener Krystallisierungsfraktionen wurde übereinstimmend zu 255° gefunden.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 583 u. ff.

Die Analyse ergab:

		Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2O$
Kohlenstoff:	74.85	75.00 pCt.
Wasserstoff:	6.90	6.76 -

Durch Einwirkung von Paratoluidin und Phosphortrichlorür konnten aus dem Ditolylharnstoff leicht reichliche Mengen des früher von Merz mir beschriebenen Tritolylguanidins gewonnen werden.

Zürich, März 1876, Universitätslaboratorium.

222. Alex. Naumann: Ueber Zersetzung des Chloralhydrats durch Wärme.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Auf der Suche nach gasförmigen dissociationsfähigen Körpern, welche sich mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit vertragen, prüfte ich auch das Chloralhydrat. Hierbei ergab sich die Nichtflüchtigkeit des Chloralhydrats in unzersetzenem Zustand. Gasdichtebestimmungen mit dem Hofmann'schen Apparat für die Temperaturen des Wasserdampfs und des Alkoholdampfs, bei welchen nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen keine weitere Senkung der Quecksilbersäule eintrat, lieferten die nachstehenden Ergebnisse:

Dichte der dem Chloralhydrat entstammenden Gase.

Substanz- menge g	Tempe- ratur	Druck mm	Volum CC.	Dichte		
				gefunden	berechnet für (C_2HCl_3O) + (H_2O)	$(C_2H_3Cl_3O_2)$
0.2205	100°	450.5	136.7	2.81	2.86	5.72
0.0520	78.5°	162	85.8	2.83		

Beim Abkühlen entstanden an der Vacuumwand Flüssigkeitsstreifen, welche erst unter 40° zu krystallisiren anfingen.

Ueberschüssiges Chloralhydrat zeigte im Vacuum zwischen 6° und 14° nur von 1.5^{mm} bis 3^{mm} gehende Spannungen. Bei 20° liegt die Spannung jedenfalls noch unter 6^{mm}, wie ein Abkühlungsversuch nach vorgängigem längeren Erhitzen auf 35° lehrte.

Da nach obigen Dampfdichtebestimmungen die Spaltung des Chloralhydrats in zwei gasförmige Moleküle schon bei 78° vollständig ist, so darf man, in bei dem carbaminsauren Ammonium von mir ¹⁾

¹⁾ Diese Berichte IV, 780.