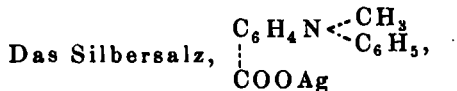


wurde erhalten durch Digeriren der freien Säure mit Barythydrat und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Es bildet schneeweisse, perlmutterglänzende Blättchen. Eine Barytbestimmung ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ba | 21.92 | 21.93 pCt. |



wurde erhalten durch Fällen des Barytsalzes mit salpetersaurem Silber. Es bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. Eine Silberbestimmung ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ag | 32.28 | 32.33 pCt. |

Wir haben auch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Diazoamidverbindungen zum Gegenstand der Untersuchung gemacht und hoffen hierüber in Bälde zu berichten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

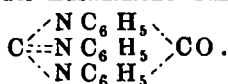
418. W. Michler und E. Keller: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Triphenylguanidin.

Löst man Triphenylguanidin in Benzol und leitet in die Lösung gasförmiges Chlorkohlenoxyd ein, so scheidet sich bald ein Niederschlag von salzsaurem Triphenylguanidin ab. Nachdem die Lösung mit Chlorkohlenoxyd stark übersättigt war, wurde nach einigem Stehen das Chlorhydrat abfiltrirt und die Benzollösung verdunstet. Hierbei blieb als Rückstand ein gefärbter Syrup, der nach einigem Stehen vollkommen fest und krystallinisch erstarrte. Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht reinigen und wurde in hübschen, farblosen Täfelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 134° C.

Die Analysen dieses Körpers stimmen am besten für die Formel eines Harnstoffs von der Zusammensetzung:

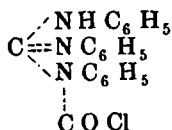


| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I | II |
| C | 76.67 | 76.60 | 75.26 pCt. |
| H | 4.78 | 5.53 | 5.30 - |

Durch Kochen mit Wasser oder wässriger Salzsäure wird die Verbindung nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur zersetzt sie sich in Kohlensäure und Anilin. Erhitzt man denselben Körper mit Anilin, so tritt ebenfalls eine Zersetzung ein. Zieht man dann nach dem Erhitzen die Masse mit Salzsäure aus, so hinterbleibt ein weisses Pulver. Dasselbe giebt beim Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche Krystalle eines bei 235° C. schmelzenden Körpers, welcher sich durch seine Reaktionen als Carbanilid erwies. Der salzsaure Auszug des Einwirkungsproduktes von Anilin auf Triphenylguanidinbarnstoff enthielt salzsaures Triphenylguanidin gelöst. Die Base wurde mit Ammoniak niedergeschlagen, aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich durch Schmelzpunkt und sonstige Reaktionen als Triphenylguanidin.

Bei der trocknen Destillation wird die Verbindung vollkommen zersetzt, es entsteht Anilin und Carbodiphenylimid. Die Zersetzungsprodukte wurden durch ihre Reaktionen als solche sicher charakterisirt.

Wir haben auch noch versucht, das der Bildung des Harnstoffes von oben genannter Zusammensetzung vorangehende Chlorid von der Formel



zu isoliren, allein nach vielfachen Versuchen war es unmöglich, ein solches rein zu erhalten.

Ein von dem Guanidinbarnstoff verschiedener Körper wurde dagegen in nachstehender Weise erhalten: Triphenylguanidin wurde in Benzol gelöst und mit Chlorkohlenoxyd übersättigt. Alsdann wurde zu der Benzollösung wässrige Salzsäure hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Es schied sich allmählich ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141° C. Die vorgenommenen Analysen stimmen annähernd auf einen Guanidinbarnstoff + 1 Molekül Wasser. (Berechnet C = 72.51 pCt., H = 5.43 pCt. Gef. C = 73.13 pCt., H = 5.49 pCt.)

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylen- diphenyldiamin.

Unter denselben Bedingungen, bei welchen Chlorkohlenoxyd auf Triphenylguanidin einwirkt, reagirt es auch auf Aethyldiphenyl-

diamin. Letzteres wurde in Benzol gelöst und die Lösung mit Chlorkohlenoxyd übersättigt. Es scheidet sich bei der Reaktion bald salzsaures Aethylendiphenyldiamin ab, während der neue Körper in Lösung bleibt. Nach dem Verdunsten der Benzollösung und Umkrystallisiren des Rückstandes wurde ein hübsch krystallisirter Körper erhalten. Für die Analyse wurde er destillirt und dann noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 209° C. sich abscheidet. Die Analysen der Verbindung stimmen auf die Formel eines Aethylendiphenylharnstoffes:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CO}.$$

| | | |
|---|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| C | 75.63 | 75.29 pCt. |
| H | 5.88 | 5.92 - |

Es wurde auch der Versuch gemacht, das der Bildung dieses Harnstoffs vorangehende Chlorid zu isoliren. Zu diesem Zweck wurde nach der Sättigung der Base mit Chlorkohlenoxyd das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen und dann das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt.

Die erhaltene, gut krystallisirende Verbindung schmolz bei 167° C. Beim Schmelzen erleidet sie Zersetzung und wenn man mit derselben Probe zum zweiten Mal die Schmelzpunktbestimmung ausführt, so schmilzt sie nicht mehr bei 167° C., sondern bei 209° C. Das Chlorid ist in den Harnstoff übergegangen.

Die Analysen der Verbindung gaben annähernd für ein Chlorid nachstehender Zusammensetzung stimmende Zahlen:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} \text{---} \text{COCl} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{COCl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

| | | |
|----|-----------|---------------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| C | 64.69 | 64.09 in 64.08 pCt. |
| H | 4.84 | 5.36 in 5.34 - |
| Cl | 12.35 | 13.11 - |

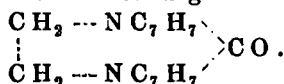
Die weniger genau stimmenden Zahlen dürften wohl der sehr leichten Veränderlichkeit des Chlorids zuzuschreiben sein.

Verhalten des Chlorids bei der trocknen Destillation.

Bei der trocknen Destillation entwickelt das Chlorid Ströme von Chlorkohlenoxyd und im Rückstand bleibt alsdann Aethylendiphenylharnstoff. Auch beim Erhitzen mit Ammoniak und Natronlauge bildet das Chlorid Aethylendiphenylharnstoff.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylen- diparatolyldiamin.

Lässt man Chlorkohlenoxyd auf Aethylendiparatolyldiamin einwirken, so resultirt unter denselben Umständen, welche bei der Einwirkung von COCl_2 auf Aethylendiphenyldiamin angegeben sind, ein Harnstoff von der Zusammensetzung



Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei 228°C. schmelzen. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|---------------------|
| C | 76.69 | 76.24 in 76.45 pCt. |
| H | 6.76 | 6.91 in 6.86 - |
| N | 10.53 | 10.88 - |

Chlorkohlenoxyd bildet ferner mit Aethylenparaditolyldiamin ein bei 155° schmelzendes Harnstoffchlorid, das jedoch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte, da es sehr leicht veränderlich ist. Beim Erhitzen liefert es ebenfalls Ströme von Chlorkohlenoxyd und den bei 228° schmelzenden Aethylenparaditolylharnstoff. Hier liegt eine neue Klasse von Harnstoffchloriden vor, welche durch die merkwürdige Eigenschaft charakterisirt sind, beim Erhitzen ganz glatt Phosgen abzuspalten und in Harnstoffe überzugehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

419. E. Wild: Zur Kenntniss des Diamidosulfobenzid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Diamidosulfobenzid ist bis jetzt nach zwei verschiedenen Methoden erhalten worden, einerseits durch Nitrirung des Sulfobenzids und Reduktion der Nitroverbindung, andererseits durch Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure und Reduktion des Dinitrosulfobenzids. Beide Körper scheinen ihrem Schmelzpunkt nach identisch zu sein. Ich habe, veranlasst durch Hrn. Prof. Michler, eine eingehende Untersuchung der Derivate dieses Körpers, wie er nach ver-