und in saurer Lösung fast dasselbe Drehungsvermögen besitzt wie in neutraler, was anscheinend auch bei dem Hydrochlorapocinchonidin der Fall ist, und daher diese Basen in letzter Beziehung mit dem Chinamin und Conchinamin übereinstimmen, besitzen andererseits die chlorfreien Hydrobasen, vornehmlich das Hydrocinchonidin, das von mir in dieser Richtung genauer geprüft wurde, noch dieselbe Eigenthümlichkeit wie das Cinchonidin und Cinchonin, die Ebene des polarisirten Lichtes in saurer Lösung bedeutend stärker abzulenken wie in neutraler Lösung. Es erweist sich somit von Neuem die Hypothese Th. Thomsen's *) als unrichtig, der zufolge das verschiedene Drehungsvermögen, welches einige Chinabasen in neutraler und saurer Lösung zeigen, durch „zwei freie Valenzen“ bedingt wäre, welche diese Basen besitzen sollen.

Harnstoff- und Thioharnstoffderivate der Phtalsäure;

von Dr. A. Piutti,

Assistent am Laboratorium in Florenz.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Anhydride der zweibasischen Säuren auf die zusammengesetzten Amine einwirken, hat W. H. Pike dazu geführt, deren Wirkung auf Harnstoff und auf Thioharnstoff zu studiren.

Entweder scheidet sich bei der Reaction Wasser aus und dann würde man Homologe der Paraban- und Barbitursäure erhalten, oder es trennt sich kein Wasser ab und die Elemente

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14, 31.

der Anhydride verbinden sich direct mit dem Harnstoff, dann müßten sich Homologe der Oxalursäure bilden. Die Reaction erfolgt in dieser letzteren Weise und man kann sie mit folgender allgemeiner Gleichung ausdrücken :

Pike erhielt so Succinursäure, Succinthiocarbaminsäure, Citraconthiocarbaminsäure *).

Mit dieser Art der Einwirkung schien aber die Angabe des Herrn E. Grimaux **) nicht zusammenzustimmen, welcher Phtalsäureanhydrid auf Harnstoff bei 125° wirken liefs und dabei nicht Phtalursäure, sondern nur Phtalsäure erhielt. In dem Artikel *Urée* des *Dictionnaire de Chimie* von Wurtz, E. G. unterschrieben, liest man, dafs die vorgenannte Reaction der Anhydride der zweibasischen Säuren auf Harnstoff nicht als allgemein gültig betrachtet werden kann, und dafs während man mit Succinsäureanhydrid Succinursäure erhält, mit Phtalsäureanhydrid bei 130° sich Phtalimid bildet neben Kohlensäure und Wasserdampf nach folgender Gleichung :

Auch R. Biedermann ***) in einer Arbeit über die Wirkung des Phtalsäureanhydrids auf aromatische Diamine erhielt Kohlensäure, Ammoniak und Phtalimid, indem er das Anhydrid auf Harnstoff wirken liefs.

Angesichts dieser verschiedenen Angaben wurde ich von Herrn Prof. J. Guareschi ersucht diese Reaction auf's Neue zu studiren.

Ich wendete sublimirtes Phtalsäureanhydrid, das keine Phtalsäure enthielt, an; sobald die Temperatur der Reaction

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 1104.

) Bull. de la soc. chim. **35, 241.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1166.

130° überstieg, bemerkte ich Entwicklung von CO₂ und NH₃ und Bildung von Phtalimid, das bei 229° schmilzt und welches man leicht rein erhält, indem man die Producte der Reaction aus Alkohol krystallisiren läßt; ich habe dabei niemals bemerkt, daß Wasser frei wurde.

Wenn man aber die Temperatur unter 130° erhält, dann erfolgt die Reaction in anderer Weise und in diesem Falle bildet sich ein Harnstoffderivat der Phtalsäure.

Phtalursäure. — 10,5 g Harnstoff und 26 g Phtalanhydrid (Verh. der Mol.-Gew.), beide völlig trocken, wurden innigst gemischt und in einem kleinen Kochfläschchen im Paraffinbade erhitzt. Bei 118° fängt die Mischung an zu schmelzen: ich ließ die Temperatur langsam bis zu 124° steigen und hörte auf zu erwärmen, als Entwicklung von CO₂ anfang. Man bemerkt keine Bildung von Wasser, noch Entwicklung von NH₃.

Der feste Inhalt des Fläschchens wurde mit viel kaltem Wasser behandelt, der unlösliche Rückstand wurde getrocknet und öfters mit Aether gewaschen. Man hat so im Rückstand vollkommen weißse Phtalursäure, die aus kochendem Wasser in kleinen sternförmig gruppirten glänzenden Nadeln krystallisirt und die etwa 35 pC. der Mischung von Harnstoff und Phtalanhydrid beträgt.

Dieses Product wurde analysirt und gab dabei folgende Resultate :

0,2455 g Substanz gaben 0,4678 CO₂ und 0,0865 H₂O.
 0,314 " " " 0,597 " " 0,115
 0,458 " " " 51,7 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₄ (CO.NH.CO.NH) ₂ COOH	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51,92	51,93	51,91	—
H	3,85	3,91	4,04	—
N	13,46	—	—	13,68.

Die Phtalursäure bildet kleine silberglänzende, in kaltem Wasser und in Aether fast unlösliche, in Alkohol lösliche Schuppen. Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser mit

V. Meyer's Apparat (siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 998) gab folgendes Resultat :

Temperatur 96°; Druck 747 mm; Lösung 14,946 g; Rückstand 0,500 g, d. h. 3,35 pC. der Lösung.

100 Th. Wasser lösen bei 99°, 3,46 Th. der Substanz und 1 Th. derselben löst sich in 28,9 Th. Wasser von 99°.

Die Phtalursäure bildet sich auch bei einer niedrigeren Temperatur als die im Vorhergehenden angegebene. Wenn die Mischung von Harnstoff und Phtalanhydrid ihrer ganzen Masse nach gleichförmig durch Einstellen in eine siedende Lösung von 2090 g Natriumacetat in 1000 g Wasser (Temp. von 112°, nicht 124,4°, wie die Agenda du Chimiste 1877 angiebt) erhitzt wird, so tritt die Reaction bei 110° ein, und in diesem Fall erhält man Phtalursäure und zwar etwa 40 pC. von den angewandten Substanzen.

Beim Erhitzen wird die Phtalursäure zersetzt; die Zersetzung beginnt bei über 150° und geht mit der Temperatur bis 210° weiter; bei 229° schmilzt das gebildete Phtalimid.

Es gelingt nicht in der Wärme 1 Mol. Wasser von der Phtalursäure abzuscheiden und so das Ureid :

zu erzeugen. Ich bemerkte bei etwa 160° die Bildung einer kleinen Quantität Wassers, aber gleichzeitig entstehen größere Quantitäten CO₂ und NH₃, und es bleibt ein Rest größtentheils aus Phtalimid bestehend.

Salpetersäure löst beim Erwärmen die Phtalursäure unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen. Beim Erkalten setzt sich Phtalimid ab und beim Concentriren erhält man Phtalsäure. In der Mutterlauge hiervon findet sich Ammoniumnitrat.

Baryumphthalurat erhält man, wenn man Phtalursäure mit Baryumcarbonat sättigt. Es ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt aus diesem in Nadelaggregaten. Es enthält kein Krystallwasser.

0,804 g gaben 0,340 BaSO₄.

	Berechnet für (C ₈ H ₄ O ₄ N ₂) ₂ Ba	Gefunden
Ba	24,86	24,87.

Natriumphtalurat bildet sich, wenn man die Säure mit der berechneten Quantität Natriumcarbonat sättigt. Es ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser :

0,788 g verloren bei 125° 0,057 Wasser, d. h. 7,28 pC., während für (C₈H₄(CONH.CONH₂)CO₂Na, 2 H₂O sich 7,26 pC. berechnen.

0,396 g entwässertes Salz gaben 0,091 Na₂CO₃ = 0,0395 Natrium, d. h. 9,97 pC. Für das entwässerte Salz berechnen sich 10 pC. Natrium.

Silberphtalurat erhält man aus Phtalsäure und Silbercarbonat. Wenig in kaltem Wasser löslich; aus heissem Wasser erhält man es in kleinen federförmigen Nadeln.

0,4745 g gaben 0,1625 Silber.

	Berechnet für (C ₈ H ₄ O ₄ N ₂) ₂ Ag	Gefunden
Ag	34,28	34,25.

Auf die anfängliche Reaction zurückkommend erinnere ich daran, dafs, um die Phtalsäure zu erhalten, ich das Rohproduct erst mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt hatte.

In der wässrigen Lösung findet man wenig Phtalimid, das bei der Concentration der Lösung sich in langen Nadeln absetzt; ferner eine Substanz, die bei langsamem Verdunsten des Wassers in schönen rhombischen Octaëdern krystallisirt, und endlich in der Mutterlauge den Harnstoff, der nicht an der Reaction Theil genommen hat. Die Substanz in Octaëdern krystallisirt weniger gut aus ihrer Lösung in heissem Wasser; aber man erhält sie in schönen rhombischen Tafeln durch Abkühlung einer alkoholischen Lösung. Diese Substanz hat saure Reaction. In der Wärme zersetzt sie sich, indem sich Wasser abscheidet und NH₃ entwickelt.

Diese Zersetzung fängt oberhalb 130° an, die Substanz

wird oberhalb 160° fest und schmilzt bei 228 bis 229° wieder; dieß ist der Schmelzpunkt des Phtalimids. Bei Zusatz von Kaliumhydrat entwickelt sich NH_3 auch in der Kälte; mit Baryumchlorür giebt sie ein in Wasser wenig lösliches Salz, welches in seideglänzenden, wasserfreien Nadeln krystallisirt.

0,424 g der Substanz gaben 0,825 Baryumsulfat, d. h. 45,06 pC. Ba. Baryumphtalat enthält 45,5 pC. Baryum.

Die Elementaranalyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz ergab folgendes Resultat.

0,2085 g Substanz gaben 0,401 CO_2 und 0,095 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.ONH}_2 \\ \text{CO.OH} \end{smallmatrix}$	
C	52,45	52,42
H	4,95	5,05.

Die so erhaltene Substanz ist also *Monoammoniumphthalat*, dessen Bildung auch erklärt, weshalb sich kein NH_3 in der Reaction von Phtalsäureanhydrid auf Harnstoff entwickelt, sobald die Temperatur 130° nicht übersteigt.

Der für die Reinigung der Phtalursäure benutzte Aether hinterläßt eine Mischung von Phtalimid, Phtalsäure und Phtalanhydrid, welche beiden letzten sich vom ersten trennen lassen, indem man die Masse einige Zeit lang mit Wasser sieden läßt, bis das Anhydrid in Säure verwandelt ist, und dann Ammoniak hinzufügt, in welchem sich die Phtalsäure löst, während das Phtalimid darin fast unlöslich ist.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß das Verhalten Phtalanhydrids gegen Harnstoff in keiner Weise von dem Bernsteinsäureanhydrids verschieden ist und daß es sich durch folgende Gleichung ausdrücken läßt :

Bei höherer Temperatur zersetzt sich auch die Phtalursäure in Phtalimid, NH_3 und CO_2 .

In der Reaction erfolgt diese Zersetzung bei niedrigerer Temperatur, weil die Phtalursäure in dem geschmolzenen Phtalanhydrid gelöst bleibt und sich daher ihrer ganzen Masse nach sehr gleichförmig erhitzt. Zugleich erklären sich die von Grimaux und Biedermann erhaltenen Resultate.

Phtalureid. — Phtalureid konnte ich weder durch die Einwirkung der Wärme auf Phtalursäure, noch durch die des Phtalylchlorids auf Harnstoff erhalten. Wenn man aber Phosphoroxychlorid auf Phtalursäure einwirken läßt, so erhält man leicht diese Substanz. Man beginnt die Reaction bei gelinder Wärme und hilft ihr durch weiteres Erhitzen nach, wenn sich die Entwicklung von HCl vermindert. Nach einiger Zeit scheiden sich nadelförmige Krystalle ab. Man muß nicht zu stark erwärmen, weil das Product sich dann leicht färbt. Sobald die Reaction beendet ist, gießt man das Product in Aether und wäscht das so erhaltene Präcipitat so lange aus, bis es keine saure Reaction mehr zeigt. Dieses Product ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; aus heißem krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln. Aus heißem Alkohol erhält man es in langen seideglänzenden Nadeln. Die Analyse gab folgende Resultate :

0,2596 g Substanz gaben 0,540 CO₂ und 0,0774 H₂O.

Obige Werthe führen zur Formel :

	Berechnet	Gefunden
C	56,79	56,73
H	3,16	3,31.

Dieses Ureid zersetzt sich gegen 185 bis 190°. Es bilden sich keine dampfförmigen Producte, aber es bleibt ein Rückstand, der theilweise bei 230° schmilzt, während das Uebrige selbst oberhalb 300° nicht schmelzbar ist. Diesem Rückstand wurde Aether hinzugefügt, der ihn theilweise löst. Der lösliche Theil besteht ganz aus Phtalimid, der unlösliche zeigt die Reactionen der Cyanursäure.

Die Strukturformel dieses Ureids erklärt sehr leicht die Bildung dieser zwei Producte. Bei der Zersetzungstemperatur ist Phtalimid der beständigste und deshalb der sich am leichtesten bildende Körper, neben diesem bleibt also die Cyansäuregruppe CONH, woraus durch Condensation dreier Molecule Cyanursäure entsteht. Läßt man das Ureid längere Zeit mit Wasser kochen, so bildet sich zunächst Phtalimid, welches bei weiterem Erhitzen wieder verschwindet. Die von einer geringen Menge einer braunen flockigen Substanz abfiltrirte Lösung läßt beim Eindampfen Monoammoniumphthalat zurück.

Silberureid. — Eine kochende wässrige Ureidlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt gesetzt beim Erkalten zu einer Masse feiner langer Nadeln; diese wurden mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Ihr Silbergehalt entspricht der Formel :

0,105 g bei 80° getrocknet hinterließen 0,044 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	42,02	41,9.

Mit dieser Formel würde die Beobachtung zusammenstimmen, daß bei der Zersetzung eine große Menge Phtalimid gebildet wird.

Thiophtalursäure. — Moleculare Gewichtsmengen, Thioharnstoff 5 g und Phtalanhydrid 10 g, beide völlig trocken, wurden innigst gemischt und in einem kleinen Kochfläschchen im Schwefelsäurebad bei 130° erhitzt. Bei dieser Temperatur bemerkt man keine Entwicklung von Wasser oder Gas. Die Masse wird weich, schmilzt und wird wieder fest durch Bildung einer nadelförmig krystallisirten Substanz. Wenn man die Temperatur über 130° steigen läßt, entwickeln sich Gasblasen von Kohlenoxysulfid.

Die erhaltene feste Masse wurde pulverisirt und mit kaltem Wasser behandelt, bis das Waschwasser keine Thioharn-

stoffreaction mehr gab. Der trockene Rest wird mit Aether erschöpft und der ungelöst bleibende Rückstand aus kochendem Wasser krystallisirt.

Der Körper enthält Stickstoff und Schwefel; mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt er Ammoniak und das Schmelzproduct giebt mit Säuren Schwefelwasserstoff. Von Salpetersäure wird er in der Wärme unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst und Baryumnitrat giebt in der Lösung die Reaction der Schwefelsäure. Dieser Körper ist die *Thiophtalursäure* von der Zusammensetzung :

0,3076 g Substanz gaben 0,5462 CO₂ und 0,1006 H₂O.
0,406 g " " 0,425 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	48,67	48,38
H	3,57	3,61
S	14,28	14,8.

Die Thiophtalursäure ist in Aether und in Benzol fast unlöslich, löslich in Alkohol, aus dem sie in glänzenden Nadeln krystallisirt. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 171 bis 172° unter Zersetzung schmelzen. Es entweichen Ammoniak und Kohlenoxysulfid, während ein Rückstand bleibt, der wieder bei 228 bis 229° schmilzt (Phtalimid).

Wenn man mit 10 oder 15 g Substanz arbeitet, erhält man in obiger Weise mehr als 50 pC. Thiophtalursäure, mit größeren Quantitäten ist die Ausbeute niedriger, so dass mit 35 g nur 35 pC. erhalten wird. Man kann auch die Anwendung von Aether vermeiden, indem man das Product der Reaction aus heissem Wasser krystallisiren lässt. Wendet man eine mässige Menge von Wasser an, so bleibt die Phtalsäure gelöst und Thiophtalursäure scheidet sich nebst einer kleinen Menge von Phtalimid aus, trennbar durch verdünntes Ammoniak, worin das letztere unlöslich ist. Aus dem Ammoniumthiophtalurat erhält man mit Salzsäure die Säure vollkommen weifs.

Aus den Mutterlaugen der verschiedenen angewandten Lösungsmittel erhält man, wenn die Temperatur der Reaction nicht über 130 bis 135° stieg, Thioharnstoff und Phtalanhydrid (letzteres als Phtalsäure) unverändert wieder. Neben diesen Substanzen findet man veränderliche aber immer kleine Mengen von Phtalimid.

Baryumthiophthalurat. — Man erhält es, indem man Thiothiophthalursäure durch kohlensaures Baryum sättigt. Es ist im Wasser löslich, aus welchem es in feinen verfilzten Nadelchen krystallisirt; in größeren Nadeln kann es durch langsames Abdampfen über Schwefelsäure erhalten werden. Es verliert hierbei einen Theil seines Krystallwassers, dessen Rest jedoch erst bei der Zersetzungstemperatur des Salzes abgegeben wird.

2,313 g an der Luft getrockneten Salzes, 12 Stunden lang bei 105° erhitzt, verloren 0,301 g Wasser d. h. 13 pC., für 5 Mol. Krystallwasser berechnet 13,3 pC.

0,655 g des so getrockneten Salzes gaben durch Zersetzung mit Salpetersäure ($d = 1,4$) 0,246 Baryumsulfat, entspr. 22,09 pC. Ba; ein Salz, welches noch 2 Mol. Krystallwasser enthielte, würde 22,18 pC. erfordern.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Baryumsulfat abgeschieden war und in welcher noch die Hälfte des Schwefels des angewendeten Salzes sich als Schwefelsäure befindet, lieferte weiter 0,124 g BaSO_4 , entspr. 5,2 pC. Schwefel. Die Hälfte des Schwefelgehalts eines Baryumthiophthalurats von obiger Zusammensetzung sollte aber 5,15 pC. betragen.

Um diese Resultate zu controliren, wurde das lange an der Luft getrocknete Salz der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0,455 g Substanz gaben 0,509 CO_2 , 0,1608 H_2O und 0,139 Rückstand.

II. 0,4072 g " " 0,443 " 0,140 " " 0,115 *) "

*) In dieser von G. Pelizzari ausgeführten Analyse erhielt er 0,448 g CO_2 und 0,140 H_2O , aber der im Schiffchen gebliebene Rückstand, der 0,115 g wog, bestand aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryum. Durch Hinzufügen von H_2SO_4 erhielt man eine Vermehrung von 0,0168 g, woraus man die CO_2 nach folgender Proportion berechnet:

$$(\text{SO}_4 - \text{CO}_3) : \text{CO}_2 = 0,0168 : x$$

$$x = 0,012,$$

diese Zahl wurde zu der direct gefundenen Menge von CO_2 addirt.

	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{SN}_2)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	80,46	30,5	30,47
H	3,95	3,92	3,98
Ba	19,32	19,28	19,00.

Auch eine Bestimmung des Baryums von G. Puliti, mittelst Glühen der Substanz und Hinzufügung von H_2SO_4 ausgeführt, gab Resultate, welche einem Salze mit 7 Mol. Krystallwasser entsprechen.

0,423 g Substanz gaben 0,1396 BaSO_4 , entspr. 19,4 pC. Baryum.

Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Thiophthalursäure.

Es wurden 30 g in 90 procentigem Alkohol gelöster Thiophthalursäure mit frisch bereitetem gelbem Quecksilberoxyd längere Zeit gekocht. Es entstehen keine gasförmigen Producte. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung fällt Wasser ein schweres Oel, welches saure Reaction zeigt und nicht mit Wasser gewaschen werden kann, weil es in demselben ziemlich löslich ist. Es wurde deshalb mittelst Baryumcarbonat in Baryumsalz verwandelt. In dem überschüssig zugesetzten Carbonat findet sich eine gewisse Menge von löslichem Baryumphthalat. Das nämliche Salz scheidet sich aus, wenn man die Baryumsalze im Wasserbad concentrirt. In der That ergaben die verschiedenen Theile des unlöslichen Salzes durch Salzsäure zersetzt eine Säure, welche unter Wasserverlust zwischen 180 und 190° schmolz und einen bei 127° schmelzenden Rückstand hinterließ, welcher alle Eigenschaften des Phthalsäureanhydrids zeigte.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung des löslichen Baryumsalzes fällt Salzsäure das nunmehr ganz ungefärbte Oel, das mit wenig Wasser mehrmals gewaschen, von diesem mittelst einer Quetschhahnbürette getrennt und längere Zeit im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate :

I.	0,423 g Substanz gaben	0,939 CO_2	und	0,199 H_2O .
II.	0,362 g	"	0,810 "	" 0,169 "

	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot OC_2H_5 \\ COOH \end{cases}$	Gefunden	
		I.	II.
C	61,85	60,54	61,0
H	5,15	5,22	5,18.

Dafs zu wenig an Kohlenstoff gefunden wurde, ist wohl durch die Schwierigkeit der Reinigung dieses Phtalesters bedingt. Andere Analysen mit weiter gereinigter Substanz vorzunehmen schienen mir, zumal ich wenig Material zur Verfügung hatte, unnöthig, weil die reichliche Bildung von Benzoëäther bei der Zersetzung durch Wärme und die von Phtalsäure bei der Verseifung die Natur der Substanz aufser Zweifel setzen. Statt dessen bereitete ich das Silbersalz, indem ich die in warmem Wasser gelöste Säure mit kohlensaurem Silber sättigte. Dieses Salz bildet feine in Wasser ziemlich lösliche, sternförmig gruppirte Nadeln. Die Bestimmung des Silbers, in zwei nach einander krystallisirten Portionen ausgeführt, gab folgende Resultate :

- I. 0,357 g Substanz gaben 0,128 Silber.
 II. 0,523 g " " 0,188 "

	Berechnet für $C_6H_4O_4(C_2H_5)Ag$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	35,87	35,88	35,92.

Auch während des Glühens dieses Salzes wurde die Bildung von Benzoëäther bemerkt.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Aethylphtalsäure durch Chlorwasserstoff gefällt worden, wurde im Wasserbade eingedunstet und mit Aether erschöpft. Dieser nahm die in der salzsauren Lösung zurückgebliebene Aethylphtalsäure auf. Die in Aether unlösliche Portion wurde mit Alkohol ausgezogen. Dabei blieb Chlorbaryum ungelöst. Die alkoholische Lösung läfst beim Abdampfen einen in Wasser sehr löslichen Rückstand. Beim Verdunsten über Schwefelsäure läfst sie Salmiakkrystalle zurück. Die Lösung wurde nun in einem Kölbchen über Schwefelsäure im Vacuo ausgetrocknet und mit

absolutem Alkohol erschöpft. Es blieb noch Salmiak ungelöst und die abgegossene und auf $\frac{2}{3}$ concentrirte Lösung schied noch weitere Mengen von Salmiak ab. Nachdem noch ein ferneres Drittel des Lösungsmittels abdestillirt worden war, blieb eine dicke Flüssigkeit zurück, welche allmählig über Schwefelsäure undeutlich krystallisirte. Diese Krystalle geben alle Reactionen des Harnstoffs, nämlich die Bildung der wenig löslichen Verbindung mit Salpeter- oder Oxalsäure; die zuerst violette Färbung mit Furfurol und Salzsäure, welche dann roth und endlich braun wird, während eine schwarze Substanz zurückbleibt. Erhitzt man endlich einen Theil dieser Substanz in einer Probirröhre im Oelbad zwischen 150 und 160°, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so giebt der Rückstand die charakteristischen Reactionen des Biurets. Neben dem Harnstoff befindet sich noch eine gewisse Menge einer Substanz, welche ich nicht krystallinisch erhalten konnte. Es ist weder Cyanamid noch Harnstoffchlorhydrat, noch Methylaminchlorhydrat, aber wegen der kleinen Menge, die ich zu meiner Verfügung hatte, war es mir unmöglich sie weiter zu untersuchen.

Nach den erhaltenen Producten zu schliessen entsteht durch Entschwefelung der Thiophtalursäure mittelst gelben Quecksilberoxyds in alkoholischer Lösung nicht die entsprechende Sauerstoffsäure, d. h. nicht die Phtalursäure, sondern es wird aus dem Schwefelharnstoffantheil der Verbindung Schwefelwasserstoff abgeschieden und Cyanamid gebildet. Der Schwefelwasserstoff giebt mit dem Quecksilberoxyd HgS und H_2O , welches letztere mit dem Cyanamid Harnstoff erzeugt, während der Phtalsäurerest durch das Aethoxyl in Aethylphtalsäure verwandelt wird. Der Salmiak stammt aus der Zersetzung des Harnstoffchlorhydrats, welches sich bildete, als phtal- und äthylphtalsaures Baryum durch Salzsäure zersetzt wurden.

Die Reaction erfolgt also nach den Gleichungen :

In ähnlicher Weise erhielt G. Prätorius-Seidler Salicylester und Harnstoff, als er Cyanamid mit Salicylsäure und absolutem Alkohol erhitzte *).

Es handelte sich jetzt darum zu untersuchen, ob man auch Harnstoff erhalten würde, wenn man die Entschwefelung in einem wasserfreien Lösungsmittel mittelst eines Metalles statt eines Oxydes vornimmt, d. h. also bei Ausschluss von Wasser, welches das Cyanamid in Harnstoff verwandeln kann. Das Resultat war negativ. Wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre 4 Stunden lang eine Lösung von Thiophtalsäure in absolutem Alkohol mit metallischem Kupfer bei 120 bis 130° erhält, so entsteht Thioharnstoff und Aethylphtalsäure, welche sich von dem ersteren leicht trennen läßt. Erhebt sich aber die Temperatur über die angegebenen, so bildet sich zwar ebenfalls Aethylphtalsäure, aber Kupfer und Alkohol setzen sich mit dem Thioharnstoff um und bilden complicirtere Producte. Wenn man die Röhre öffnet, dann beobachtet man einen gewissen Druck, so wie den eigenthümlichen Geruch des Mercaptans oder Aethylsulfürs, welche zweifellos aus Schwefelharnstoff entstanden sind.

Diese Arbeit wurde in Turin in Prof. Guareschi's Laboratorium begonnen und dann in Florenz im Laboratorium von Prof. Hugo Schiff weitergeführt und beendet.

Florenz, Istituto superiore.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 1472.