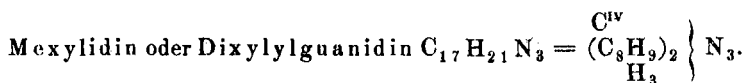
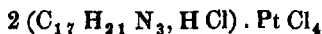


Farbe behält, so scheidet sich ein röthlicher Niederschlag, vorzugsweise aus unreinem Acetomonobromxylylidid bestehend, ab, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Die Verbindung krystallisirt alsdann in weissen Nadeln. Aus diesem Körper habe ich das bromirte Xylidin dargestellt, über welches ich der Gesellschaft in einer späteren Mittheilung berichten werde.



Die neue Base entsteht analog der Bildung des Melanilin bei Einwirkung von trockenem, gasförmigen Chlorcyan auf trocknes Xylidin. Diese Base im Zustande der Reinheit bildet blendend weisse, grosse Platten, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich sind. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Mit Platinchlorid bildet die Base ein krystallisirendes Doppelchlorid.

Zur Feststellung der Formel wurde das Platinsalz analysirt. Es ist nach der Formel



zusammengesetzt.

232. A. W. Hofmann: Nachträgliches über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids.

In einer am Schlusse des Sommersemesters der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung habe ich gezeigt, dass der diphenylirte Sulfoharnstoff bei der Entschwefelung mittelst Bleioxyds in alkoholischer Ammoniaklösung eine schön krystallisirte Base von der Zusammensetzung



liefert.*) Ich liess es damals unentschieden, ob diese Base mit dem früher von mir erhaltenen Melanilin**) identisch oder nur isomer sei. In letzter Zeit habe ich Gelegenheit gehabt, das durch Entschwefelung gebildete Product mit einem durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin erhaltenen schönen Präparate, welches Hr. Dr. Salkowski mit grosser Sorgfalt dargestellt hatte, zu vergleichen, und hege auf Grund dieser Vergleichung hin keinen Zweifel mehr, dass hier Isomerie nicht Identität stattfindet.

Um Irrthümer möglichst auszuschliessen, wurden die beiden Basen in die schwerlöslichen, aber leichtkrystallisirbaren Nitrate verwandelt und aus diesen Salzen erst wieder abgeschieden, nachdem dieselben

*) Hofmann, Berichte 1869, 460.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII. 129.

vier bis fünf Mal umkrystallisirt worden waren. Die freien Basen wurden alsdann nochmals wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine bemerkenswerthe Verschiedenheit zeigte sich alsbald in der Krystallisationsfähigkeit beider Substanzen. Die neue Base krystallisirt ungleich leichter, als die alte; auch sind die Krystalle derselben, lange abgeplattete Nadeln, viel besser ausgebildet, als die verworrenen Krystallisationen des früher erhaltenen Körpers. Auch in der ungleichen Löslichkeit tritt diese Verschiedenheit in bestimmter Weise hervor: 100 Gew.-Th. Weingeist von 90 pCt. lösen 18 Gew.-Th. des alten Melanilins und nur 9,6 Gew.-Th. des neuen. Endlich lässt die Bestimmung des Schmelzpunktes der beiden Basen keinen Zweifel. Das alte Melanilin, dessen Schmelzpunkt ich früher nur annähernd als zwischen 125° und 130° liegend angegeben hatte, schmilzt bei 131°, die neue Base erst bei 147°. Die Versuche wurden zum Oeffteren mit denselben Ergebnissen wiederholt.

Ich schlage vor, den Namen Melanilin ganz fallen zu lassen und die beiden Basen als Diphenylguanidine, und zwar die durch Entschwefelung entstehende als α -, die mittelst Chlorcyan dargestellte als β -Diphenylguanidin zu bezeichnen. Dieser Namentausch empfiehlt sich um so mehr, als die Bezeichnung Melanilin, welche an eine nahe Beziehung der so genannten Base mit dem von Liebig entdeckten Melamin erinnern sollte, ihre Bedeutung verloren hat, seit ich das wahre Melanilin, d. h. das triphenylirte Melamin, über welches ich der Gesellschaft in einer der nächsten Sitzungen berichten werde, in diesen Tagen entdeckt habe.*)

In welcher Weise immer man die Isomerie der beiden diphenylirten Guanidine erklären will, so viel ist gewiss, dass sich die Atome in den Abkömmlingen beider Körper wieder gleichmässig lagern. Durch die Einwirkung des Cyangases auf das β -Diphenylguanidin entsteht der Körper, den ich mit dem Namen Dicyanomelanilin**) bezeichnet habe, und letzterer verwandelt sich unter dem Einflusse der Säuren zunächst in Melanoximid und schliesslich in Diphenylparabansäure***).

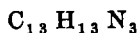
Alle diese Körper bilden sich mit der grössten Leichtigkeit auch aus dem α -Diphenylguanidin; ich habe aber bei der sorgfältigen Vergleichung der aus der α - und β -Varietät entstehenden Verbindungen keine Verschiedenheit mehr wahrnehmen können; ich halte dieselben für identisch. Die auf beiden Wegen erhaltenen Dicyanverbindungen schmelzen bei 154°; der Schmelzpunkt der Diphenylparabansäure, ob aus der α - oder β -Abart dargestellt, liegt bei 204°.

*) Vergl. auch Berichte 1869, 600.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 159 und LXXIV, 1.

***) Royal Soc. Proc. XI, 275.

Die beschriebenen Versuche haben mich an einen dritten Körper von der Zusammensetzung

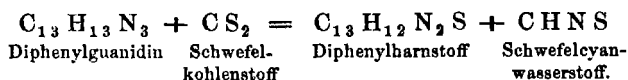


erinnert, welchen ich*) vor einiger Zeit durch Behandlung des normalen Guanidins mit Anilin erhalten habe. Ich werde in der Kürze Gelegenheit haben, der Gesellschaft über diesen Körper, der sowohl von dem α -, als auch von dem β -Diphenylguanidin wesentlich verschieden, in der That keine Base mehr ist, eines Näheren zu berichten.

233. F. Hobrecker: Verhalten des Triphenylguanidins zum Schwefelkohlenstoff.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Am Schlusse seiner Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfo-carbamids**) erinnert Hr. Prof. Hofmann daran, dass es ihm schon früher gelungen sei, das diphenylirte Guanidin (Melanilin) durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff in den diphenylirten Sulfoharnstoff zurückzuführen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Es war von Interesse, zu erforschen, ob das mit dem Melanilin in so naher Beziehung stehende triphenylirte Guanidin eine analoge Umsetzung erleiden werde. Schwefelkohlenstoff und Triphenylguanidin wirken bei der Temperatur des siedenden Wassers nicht auf einander; wird jedoch eine alkoholische Lösung des letzteren, mit Schwefelkohlenstoff eingeschmolzen, einige Stunden hindurch der Temperatur von 140° ausgesetzt, so hat sich in der Flüssigkeit eine Krystallmasse gebildet, während beim Oeffnen des Rohres Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Strömen entweichen. Die nach Phenylsenföl riechende Flüssigkeit enthält freies Anilin. Die ausgeschiedenen Krystalle, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen bei 140° und besitzen alle Eigenschaften des Diphenylsulfoharnstoffs.

Offenbar verläuft also die Reaction in diesem Versuch genau analog der Umbildung des Melanilins. Man kann nicht daran zweifeln, dass die ersten Producte der Einwirkung Diphenylsulfo-carbamid und Phenylsenföl sind.

*) Hofmann, Berichte 1868, 147.

**) Hofmann, Berichte 1869, 460.