

10. V. Merz und W. Weith: Ueber Regressivbildungen bei den trisubstituirten Guanidinen.

(Eingegangen am 12. Januar)

Sulfocarbanilid liefert beim Erhitzen als Endproducte α Triphenylguanidin, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.*) Operirt man im geschlossenen Rohr, so zerfällt — auch unter besonders günstigen Verhältnissen, wenn Anilin zugegen ist — nur ein Theil der Schwefelverbindung; bei unsern frühern Versuchen blieben fast 90 pCt. intact.

Die so begrenzte Veränderlichkeit beruht nach Vorstellungen aus der mechanischen Wärmetheorie auf Rückbildungen, für unsern Fall der Art, dass gleich viel Sulfocarbanilid zersetzt und regenerirt wird. Sulfocarbanilid wird demnach auch entstehen, wenn man die Triphenylverbindung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff — also mit einem Ueberschuss der beiden andern Spaltungsproducte des Schwefelharnstoffs erhitzt. Nimmt man nur Schwefelwasserstoff oder nur Schwefelkohleustoff, so ist Sulfocarbanilid natürlich nicht die einzige Regressivbildung; daneben entsteht Anilin oder Phenylsenfö, welche für sich bestehen, vereinigt Sulfocarbanilid bilden.

Carbanilid zerfällt beim Erhitzen wie sein Thioanalogon (in α Triphenylguanidin, Kohlensäure und Wasser), wird also aus α Triphenylguanidin auch analog zu erhalten sein.

Hrn. F. Hobrecker's Aufsatz in d. Ber. II., 689 „Verhalten des Triphenylguanidins zum Schwefelkohlenstoff“ veranlasst auch uns, unsere Beobachtungen über die Regeneration zunächst von Sulfocarbanilid mitzuthellen.

Wir haben α Triphenylguanidin mit stark überschüssigem Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr erhitzt. Bei 100° erfolgt keine Reaction, wie schon Hobrecker angiebt, wohl aber bei 160—170°. Sie wurde durch mehrstündiges Erhitzen vollständig gemacht. Nach dem Erkalten bildete der Röhreninhalt eine grossentheils aus Krystallblättern gewobene Masse, welche durch den Schwefelkohlenstoff hindurch nach Senfö roch. Der Schwefelkohlenstoff wurde abgedunstet, was zurückblieb, mit Wasser destillirt, wobei viel Oel überging, welches sich am Siedepunkt (222°), der Sulfocarbanilidwandlung durch Anilin u. s. w. als Phenylsenfö auswies. Der Rückstand vom Oel enthielt nur sehr wenig intactes Guanidin, aus Weingeist umkrystallisirt war er reines Sulfocarbanilid. Schmelzpunkt 144°. — Ausbeute an Anilid im Mittel zweier Versuche gegen 86 pCt. der theoretischen Menge.

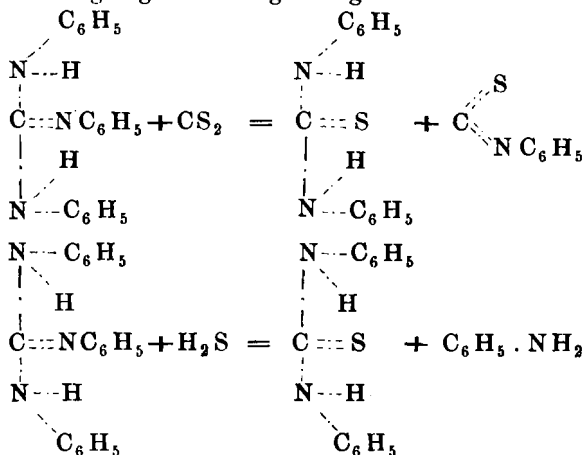
Hiernach geht das α Guanidin durch Schwefelkohlenstoff glatt in Sulfocarbanilid und in Phenylsenfö über. Schwefelwasserstoff — als Spaltungsproduct von regenerirtem Schwefelharnstoff — war nur spurweise entstanden, weit spärlicher als beim Erhitzen von Schwefel-

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. V., 584.

kohlenstoff und reinem Sulfocarbanilid, was der Einfluss des Senföls von der Guanidinwandlung her, resp. die überwiegende Anilin-Senfölsreaction leicht erklärt.

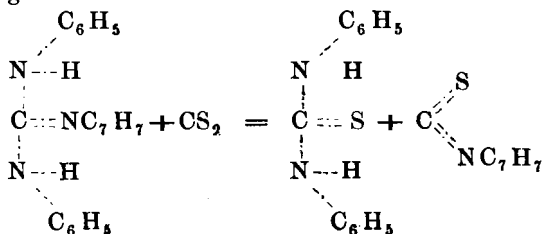
Wie von Schwefelkohlenstoff wird α Triphenylguanidin auch von Schwefelwasserstoff afficirt. Strömt dies Gas bei circa 170° durch die geschmolzene Verbindung, so geht bald reichlich Anilin über; Destillat wie Rückstand enthalten Sulfocarbanilid. Dieses wird durch Säuren abgeschieden — am besten aus dem Destillat, — und zeigt nach mehrfachem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der reinen Verbindung. Schmelzpunkt 143°. Uebrigens entsteht der Schwefelkörper nur spärlich, was vorauszusehen war, da Rückbildungen, so wie verfahren wurde, nicht ausbleiben konnten.

Sulfocarbanilid kann also durch zwei Reactionen aus Triphenylguanidin erhalten und in dieses übergeführt werden, wie beistehende, auch rückwärts gültige Gleichungen zeigen:



Analoge Metamorphosen, wie die Phenylbase, zeigt auch das α Tritolylguanidin. Hier, wie dort, liefert die Schwefelkohlenstoffreaction reiche Ausbeute an Senföls (Anisgeruch; Siedepunkt 238°) und Schwefelharnstoff (Siedepunkt 176°). Schwefelwasserstoff war nur wenig entstanden.

α Diphenyltolylguanidin und Schwefelkohlenstoff gaben nach der Gleichung:



als Hauptproducte Sulfocarbanilid und Tolylsenfö; ausserdem hatte sich, offenbar secundär, etwas Phenylsenfö und Schwefelwasserstoff gebildet.

Die Umsetzungen durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff dürften für alle trisubstituirten Guanidine gültig sein.

Wie die Schwefelharnstoffe, sind aus trisubstituirten Guanidinen auch gewöhnliche Harnstoffe zu erhalten.

Wird α Triphenylguanidin unter Einleiten von Kohlensäure bei circa 250° aus dem Oelbad langsam destillirt, so machen sich kratzende Dämpfe (Carbanil?) bemerkbar; das Destillat enthält ausser intactem Guanidin auch Anilin und einen in Säuren nicht löslichen Körper, der allen Eigenschaften zufolge — Schmelzpunkt 225° — Carbanilid war. Zum Ueberfluss wurde daraus durch Erhitzen α Guanidin regenerirt und als solches u. a. durch die prägnanten Farbenreactionen unzweifelhaft constatirt. — Ausbeute an Carbanilid verhältnissmässig reichlich; sie betrug 20—25 pCt. von der theoretischen Menge.

Auch beim Erhitzen von α Triphenylguanidin mit Wasser auf 170—180° bildet sich nachweisbar Carbanilid (Krystallform, Schmelzpunkt, Guanidinwandlung). Daneben waren, offenbar als weitere Zeretzungsproducte, Anilin und Kohlensäure in reichlichen Mengen entstanden.

Hiernach lassen sich gewöhnliche und geschwefelte Harnstoffe, wie in trisubstituirte Guanidine analog verwandeln, so auch analog zurückerhalten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, 10. Januar 1870.

11. A. de Aguiar: Ueber die von den Dinitronaphtalinen α und β derivirenden Diamine.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten mein Freund Lautemann und ich die Resultate unserer Untersuchungen über einige mehratomige Basen, welche aus den Nitrosubstitutionsproducten des Naphtalins gewonnen wurden.*) Wir beschrieben da nur ein Tri- und ein Tetramin, durch Reduction der betreffenden Nitronaphtaline erhalten, wobei Jodphosphor in Gegenwart von Wasser als Sauerstoff entziehender Körper angewendet wurde. Der bei diesen Arbeiten leitende Gedanke ist das Interesse, die drei verschiedenen Modificationen von Trinitronaphtalin, welche Laurent und Marignac beschrieben, zu erhalten, nicht allein um die Bedingungen ihrer Bildung näher festzustellen, sondern hauptsächlich die Eigenschaften der correspondirenden Basen

*) Aguiar et Lautemann, Bull. de la Societé chimique de Paris. Bd. 3. p. 256.