

des hiesigen Laboratoriums, so weit geeignete Kräfte vorhanden sind, ausführen. Augenblicklich ist Hr. C. Mathias damit beschäftigt, die Phosphenylsäure und deren Derivate zu studiren.

Karlsruhe, den 20. December 1873.

3. W. Weith: Ueber Carbodiphenylimid.

(Eingegangen am 26. December.)

Vergleicht man das Verhalten der einfach und zweifach substituirtten Schwefelharnstoffe zu Metalloxyden, so zeigt sich eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während die Entschwefelung der ersteren auf der Abspaltung von Schwefelwasserstoff und dem Uebergang in substituirtte Cyanamide beruht¹⁾, findet bei der Einwirkung der Metalloxyde auf die disubstituirtten Sulfoharnstoffe Ersetzung von Schwefel durch Sauerstoff und Bildung von Harnstoffen statt. So liefert der Diphenylsulfoharnstoff beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Kaliumhydrat oder Quecksilberoxyd Diphenylharnstoff (Carbanilid)²⁾. Ich vermuthete, dass die Reaction in beiden Fällen zunächst in gleichem Sinne verlaufe, stets in erster Linie ein substituirtes Cyanamid entstehe und dieses dann unter Wasseraufnahme in den zugehörigen Harnstoff übergehe. War diese Annahme richtig, so war zu erwarten, dass bei Anwendung eines wasserfreien Lösungsmittels, das auch für Wasser nur geringes Lösungsvermögen besitzt, ein disubstituirtter Sulfoharnstoff durch Entschwefeln mit Metalloxyd sich in ein substituirtes Cyanamid verwandelt. Der Versuch brachte die Bestätigung. In eine heisse Benzollösung von Sulfocarbanilid wurde allmählig überschüssiges Quecksilberoxyd eingetragen. Es fand sofort eine energische Reaction statt, die sich durch lebhaftes Aufsieden und Schwärzung des Oxyds zu erkennen gab. Nachdem eine filtrirte Probe beim Erhitzen Quecksilberoxyd nicht mehr schwärzte, wurde vom Schwefelquecksilber getrennt. Beim Erkalten schieden sich in spärlicher Menge (kaum ein per Mille) feine farblose Nadeln aus, die sich nach Schmelzpunkt und Reactionen als Carbanilid erwiesen. Das Benzol enthielt einen äusserst leicht löslichen Körper³⁾, der beim vollständigen Verdunsten als farbloser oder schwach gelblicher Syrup zurückblieb und allmählig zunächst glasig erstarrte; er wurde durch Destillation gereinigt. Die Analyse, die wegen der schweren Verbrennlichkeit der Substanz anfangs keine brauchbaren

¹⁾ Hofmann, diese Ber. III, S. 264.

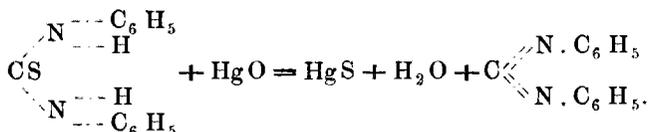
²⁾ Hofmann, Jahresber. f. 1849, S. 357.

³⁾ Diphenylharnstoff ist in Benzol nur sehr wenig löslich.

Resultate lieferte, führte zur Formel eines Diphenylcyanamids $C_{13}H_{10}N_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	80.10	80.41
Wasserstoff	5.22	5.15.

Es hatte sich somit aus einem Molekül Sulfo-carbanilid einfach ein Molekül Schwefelwasserstoff abgespalten. Die Reaction wird ausgedrückt durch:



Seiner Bildung, sowie den zu beschreibenden Reactionen nach, erscheint der neue Körper isomer mit dem eigentlichen Diphenylcyanamid CN

$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$; er muss vielmehr als diphenylirtes Carbodiimid betrachtet werden und dürfte zweckmässig als Carbodiphenylimid oder Diphenylcarbimid zu bezeichnen sein. Das Carbodiphenylimid verwandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure, wahrscheinlich durch Polymerisirung, nach und nach in eine zunächst porzellanartige, später krystallinische Masse, die sich nur noch sehr wenig in Benzol löst, überhaupt von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt der wiederholt mit Benzol ausgekochten Krystallmasse lag bei 168—170°. Beim Erhitzen verbreitet das Carbodiphenylimid einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch; mit viel Luft verdünnt erinnert der Geruch des Dampfes an Zimmt. Genau dasselbe beobachtet man bei der Destillation des α -Triphenylguanidins¹⁾.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Carbodiphenylimids entsteht sofort unter Erwärmung ein reichlicher, blendend weisser, krystallinischer Niederschlag, der mit Benzol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2 \cdot \text{HCl}$ besass.

	Gefunden.	Berechnet.
Chlor	15.25 pCt.	15.40 pCt.

Es verhält sich also das Carbodiphenylimid den substituirten Cyanamiden der Fettreihe analog, die ebenfalls ein Molekül Chlor-

¹⁾ Wahrscheinlich zerfällt das α -Triphenylguanidin beim Erhitzen in Carbodiphenylimid und Anilin, welche sich beim Erkalten wieder zu Guanidin vereinigen (siehe unten). Es würde sich dasselbe dann u. A. den Schwefelharntstoffen analog verhalten, die sich bei der Destillation unter Bildung von Senfölen und Basen dissociiren und dabei den charakteristischen Senfölgernuch entwickeln.

wasserstoff zu binden vermögen. Die Zusammensetzung der salzsauren Verbindung constatirt die Molekulargrösse des Entschwefelungsproduktes des Sulfocarbanilids; sie beweist, dass nicht etwa das Derivat eines Dicyandiamids vorliegt.

Zur Sicherstellung der Constitution der neuen Verbindung wurde die Einwirkung des Wassers, des Anilins und des Schwefelwasserstoffs auf dieselbe studirt; die Umsetzungsverhältnisse standen in vollständigem Einklang mit der oben gegebenen Structurformel.

Einwirkung des Wassers auf Carbodiphenylimid.

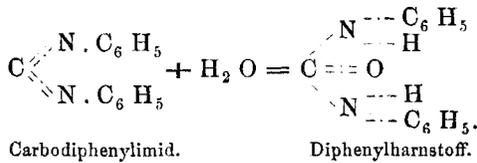
Die Verbindung nimmt mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Wasser auf, um in Diphenylharnstoff überzugehen. Als Chlorwasserstoff-Carbodiphenylimid mit Alkohol übergossen wurde, nahm die Flüssigkeit stark saure Reaction an; beim Eindampfen entwichen Ströme von Salzsäure ¹⁾ und schieden sich lange weisse Nadeln aus. Der Verdampfungsrückstand war nun nur noch wenig in Benzol löslich, durch Chlorwasserstoff wurde die Benzollösung nicht mehr getrübt; die Umwandlung war somit eine vollständige. Die nadeligen Krystalle hatten nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Diphenylharnstoffs (Carbanilids).

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	73.30	73.59 pCt.
Wasserstoff	5.81	5.66

Mit Phosphorsäureanhydrid lieferten die Krystalle das durch seinen Geruch und sonstige Eigenschaften so leicht zu erkennende Phenylecyanat. Mit Anilin und Phosphortrichlorür entstand α -Triphenylguanidin. Der Schmelzpunkt wurde zu 235^o gefunden. Genau bei derselben Temperatur schmolz ein nach der Methode von Baeyer aus Harnstoff und Anilin dargestelltes Präparat. Auch H. L. Buff giebt den Schmelzpunkt des Carbanilids zu 235^o an.

Die Anwesenheit von Säuren ist übrigens zum Uebergange des Carbodiphenylimids in Carbanilid nicht nothwendig. Durch Uebergiessen des Chlorhydrates mit kalter verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Weingeist, ebenso durch anhaltendes Kochen des reinen Carbodiphenylimids mit wässrigem Weingeist wurde Diphenylharnstoff mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Schmelzpunkt 235^o. Die Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

¹⁾ Diphenylharnstoff ist nicht im Stande, sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden; wenigstens bleibt eine mit Salzsäuregas gesättigte Benzollösung desselben auch nach monatelangem Stehen völlig klar.



Einwirkung des Anilins auf Carbodiphenylimid.

Die beiden Körper vereinigen sich direct zu α -Triphenylguanidin. Wird frisch destillirtes Carbodiphenylimid in der Kälte mit Anilin übergossen, so erfolgt Auflösung unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in Wasser gegossen, das überschüssige Anilin weggekocht und mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Es fand fast vollständige Auflösung statt. Die geringe Menge, die ungelöst blieb, war unverändertes öliges Imid, das nach und nach durch Uebergang in Carbanilid fest wurde. Die farblose salzsaure Lösung schied nach dem Eindampfen und dem Zusatz von überschüssiger Salzsäure keilförmige, ziemlich grosse, farblose Krystalle ab, welche reines Chlorhydrat des α -Triphenylguanidins darstellten. Die Zusammensetzung entsprach genau der Formel $\text{C}_{19} \text{H}_{17} \text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2 \text{O}$.

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	5.29	5.27 pCt.
Chlorwasserstoff im entwäss. Salze	11.18	11.28 -

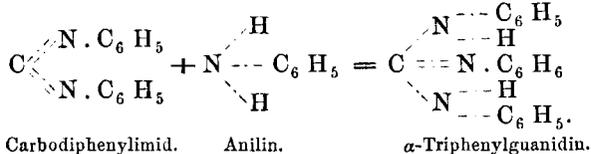
Das Salz besass dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dieselben Reactionen, die Merz und ich für das α -Triphenylguanidinchlorhydrat angegeben haben. Mit wenig Kaliumchlorat lieferte seine Lösung violette, in Alkohol violett lösliche Flocken, mit viel Chlorat entstand der ziegelrothe Niederschlag. Chlorwasser bewirkte eine zunächst milchige, später fleischrothe Fällung u. s. w. Die aus dem Salze durch Ammoniak abgeschiedene Base krystallisirte aus Ligroin in feinen, weissen, stahlschillernden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt lag bei 143° .

Auch die Chlorwasserstoffverbindung des Carbodiphenylimids liefert mit Anilin α -Triphenylguanidin. Beide Körper wirken unter beträchtlicher Erwärmung auf einander ein. Durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade wurde die Reaction vollendet, hierauf der Anilinüberschuss weggekocht und in warmer Salzsäure gelöst; beim Erkalten krystallisirte das Chlorhydrat des α -Triphenylguanidins in seinen charakteristischen Formen. (Gef. Wasser 5.24, ber. 5.27 pCt.) Die Identität wurde übrigens durch sämtliche Reactionen und Isolirung der Base ausser allen Zweifel gestellt. Schmelzpunkt des α -Triphenylguanidins gefunden zu 143° .

Erwähnung verdient noch, dass auch Carbodiphenylimid, welches längere Zeit über Schwefelsäure gestanden und also theilweise die vorerwähnte Umwandlung erlitten hat, sich mit Anilin zu α -Triphenylguanidin verbindet. Nach Erwärmen im Wasserbade wurde die gebildete Base in üblicher Weise in Chlorhydrat übergeführt und durch die Zusammensetzung desselben (gef. 5.20 pCt. H_2O und 11.10 pCt. HCl , ber. 5.27 pCt. H_2O und 11.28 pCt. HCl), sowie durch die Reactionen als α -Triphenylguanidin erkannt.

Das gleiche Verhalten des glasigen und krystallinischen Carbodiphenylimids gegen Anilin spricht zu Gunsten der Annahme, dass der Uebergang in die krystallinische Modification auf einfacher Polymerisirung beruht.

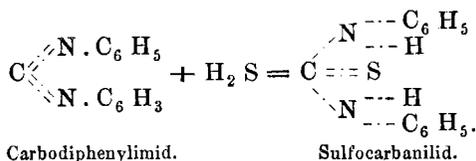
Die Einwirkung des Anilins auf das Carbodiphenylimid wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Wie das Anilin verbindet sich auch das Ammoniak mit dem Carbodiphenylimid, wahrscheinlich zu Diphenylguanidin. Die leichte Verbindungsfähigkeit des phenylirten Imids mit Anilin legt es nahe, auch das Verhalten von secundären und tertiären Aminen zu demselben zu untersuchen; vielleicht gelingt es so, vierfach und fünffach substituirte Guanidine zu erhalten.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Carbodiphenylimid.

Da das Carbodiphenylimid so leicht unter Wasseraufnahme in Diphenylharnstoff übergeht, war zu erwarten, dass die Zuführung von Schwefelwasserstoff es in Sulfocarbanilid verwandeln würde:



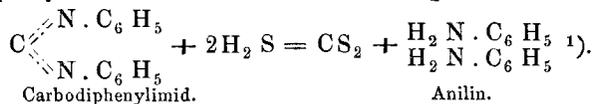
Ein Theil des Carbodiphenylimids wird allerdings im Sinne dieser Gleichung verwandelt, ein anderer Theil dagegen fällt einer tiefergreifenden Zersetzung anheim, als deren Produkte Anilin, Schwefelkohlenstoff und α -Triphenylguanidin auftreten. Geschmolzenes Carbodiphenylimid wurde im Schwefelwasserstoffstrom auf circa 170° erhitzt und die Dämpfe, behufs Constatirung des Schwefelkohlenstoffs,

in alkoholisches Ammoniak geleitet. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit hinterblieb eine Salzmasse, welche die Reactionen des Rhodanammoniums in intensivster Weise zeigte. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Operation unterbrochen und das feste Reactionsprodukt in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten farblose Nadeln, die sich vollständig wie α -Triphenylguanidin verhielten und nach dem Umkrystallisiren bei 143° schmolzen. Sie lösten sich in warmer Salzsäure und lieferten damit reines α -Triphenylguanidinchlorhydrat (gef. 5.19 pCt. H_2O , ber. 5.29 pCt.; HCl im entwässerten Salze 11.15 pCt., ber. 11.28 pCt.). Die Reactionen waren genau die des Triphenylguanidins.

Die alkoholische Mutterlauge von der Basis wurde mit Salzsäure versetzt und in Wasser gegossen; es schieden sich dabei weisse Flocken von Sulfocarbanilid aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 145° lag. Der Schwefelgehalt ergab sich zu 13.98 pCt.; $C_{13}H_{12}NS$ verlangt 14.04 pCt. Schwefel. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure konnte das so erhaltene Sulfocarbanilid in Phenylsenfölen und Anilin gespalten werden.

Etwa entstandenes Anilin war in der vom Sulfocarbanilid abfiltrirten Flüssigkeit zu suchen. Dieselbe wurde zur Verjagung des Alkohols erhitzt, mit Natronlauge gefällt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, das den Geruch und die Eigenschaften des Anilins besass. Gegen Chlorkalk, Chlorwasser, Kaliumbichromat und Schwefelsäure verhielt es sich genau wie reines Anilin.

Den einfachsten Ausdruck der weitergehenden Zersetzung des Carbodiphenylimids durch Schwefelwasserstoff giebt die Gleichung:



Das gleichzeitige Auftreten von α -Triphenylguanidin hat nichts Befremdendes; es versteht sich von selbst, wenn man erwägt, dass das Carbodiphenylimid sich so leicht mit Anilin zu trisubstituirtem Guanidin vereinigt.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Chlorhydrat des Carbodiphenylimids ist der eben geschilderten Reaction durchaus

¹⁾ Bei der bei der Reaction stattfindenden Temperatur (170°) dürfte der gebildete Schwefelkohlenstoff wohl kaum wesentlich auf das mitentstandene Anilin einwirken und die Bildung des beim Prozesse in nicht unbedeutender Menge auftretenden Sulfocarbanilids richtiger durch die erstere Gleichung, als durch eine Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Anilin zu interpretiren sein. Uebrigens kann Sulfocarbanilid, wie Merz und ich nachgewiesen haben, auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus α -Triphenylguanidin entstehen.

analog, sie liefert dieselben Produkte, nur erhält man ausserdem Ströme von Salzsäure und etwas Phenylsenföf, das seine Entstehung der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Sulfo-carbanilid verdankt.

Ein Vergleich der Reactionen des Carbodiphenylimids mit denen des einfachen Cyanamids zeigt eine auffallende Uebereinstimmung. Mit Wasser liefert letzteres Harnstoff, mit Ammoniak Guanidin, mit Schwefelwasserstoff, wie Baumann ¹⁾ kürzlich gezeigt hat, Sulfo-harnstoff. Die Structur des Carbodiphenylimids glaube ich durch seine Bildung und Umsetzungsverhältnisse festgestellt zu haben; wenigstens lässt sich eine andere Formel, ohne Annahme bei Bildung und Umsetzung sich wiederholender intramolekularer Umgruppierungen nicht aufstellen. Auf Grund der Analogie gewinnt daher die Structur-

formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ für das Cyanamid einen hohen Grad von Wahr-

scheinlichkeit. Immerhin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein Körper von der Formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ sich bei gewissen Re-

actionen ebenso verhält, wie einer von der Structur $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$

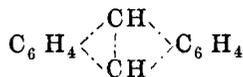
Die Frage wird durch die Darstellung und das Studium der Reactionen eines mit dem Carbodiphenylimid Isomeren der Entscheidung näher gebracht werden. Ein solches kann durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin entstehen; ich habe bereits Versuche in dieser Richtung angestellt und hoffe bald darüber berichten zu können.

Zürich, December 1873.

4. Arno Behr und W. A. van Dorp. Zur Constitution des Anthracens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn van Dorp.)

Die Frage nach der Constitution der Anthracens ist in letzterer Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Während die Formel



noch immer den Synthesen und Reactionen des Anthracens am besten Rechnung trägt, schien die früher gemachte Annahme, dass die beiden

¹⁾ Mittheilung auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden.