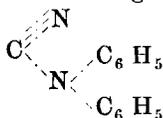


252. W. Weith: Ueber Tetraphenylguanidin und Diphenylcyanamid.

(Eingegangen am 15. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Diphenylsulfoharnstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung des diphenylirten Cyanamids entsteht, die ihren Reactionen nach als Carbodiphenylimid, $C \begin{matrix} \diagup N C_6 H_5 \\ \diagdown N C_6 H_5 \end{matrix}$ zu betrachten ist. Gleichzeitig sprach ich die

Vermuthung aus, dass das damit isomere eigentliche Diphenylcyanamid,



bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin entstehen möge. Versuche in dieser Richtung versprochen Aufklärung über die noch immer zweifelhafte Natur der substituirten Cyanamide und des Cyanamids selbst; sie ergaben, dass unter gewissen Umständen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin ein allerdings polymerisirtes Diphenylcyanamid von der erwähnten Structur entsteht, während unter anderen Bedingungen symmetrisches Tetraphenylguanidin, das erste tetrasubstituirte Guanidin, sich bildet.

Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin.

Auf eine Benzollösung des Diphenylamins ist gasförmiges Chlorcyan ohne wahrnehmbare Einwirkung; eine mit dem Gas gesättigte Lösung hatte selbst nach einem halben Jahre den stechenden Chlorcyangeruch beibehalten, und es hatte sich aus derselben keine Spur von salzsaurem Salze ausgeschieden. Auf geschmolzenes Diphenylamin wirkt dagegen Chlorcyan sehr energisch schon bei der Temperatur des Wasserbades ein, der Geruch des Chlorcyans verschwindet sofort, die Masse färbt sich violett, dann blau, gleichzeitig bildet sich ein federartiges Sublimat. Wird die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, so enthält die Reactionsmasse neben intactem Diphenylamin das Chlorhydrat des Tetraphenylguanidins; bei höherer Temperatur findet sich neben einer kleinen Menge der neuen Basis ein polymeres Diphenylcyanamid in beträchtlicher Quantität.

Tetraphenylguanidin, $CN_3(C_6H_5)_4H$. Zur Darstellung dieser Basis wurde in Diphenylamin, das im Oelbade auf 150—170° erhitzt wurde, während einiger Stunden reines Chlorcyangas eingeleitet; die dunkel gefärbte Reactionsmasse wurde in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und zur Abscheidung des unveränderten Diphe-

nylamins in viel Wasser gegossen. Die filtrirte, stark eingedampfte Lösung schied beim Erkalten eine Oelschicht ab, die allmählig zu grossen Krystallen von salzsaurem Tetrphenylguanidin erstarrte. Aus dem wiederholt umkrystallisirten Salze wurde die Basis durch Natron gefällt und zur völligen Reinigung mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt. Die Analyse stimmte zur Formel des Tetrphenylguanidins.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3$.
Kohlenstoff	82.50 und 82.55	82.64
Wasserstoff	5.87 und 5.81	5.78.

Das Tetrphenylguanidin krystallisirt in ziemlich grossen, wohl ausgebildeten, lebhaft diamantglänzenden, farblosen, oktaëdrischen Formen, die, wie Hr. Professor Keungott gütigst mittheilte, dem orthorhombischen System angehören. Sie stellen Pyramiden dar, mit denen bisweilen noch Quer- und Längsflächen combinirt sind. Ist die Basis noch nicht ganz rein, so scheidet sie sich aus Ligroin als amorphe harzige Masse ab.

Das Guanidin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sein Schmelzpunkt ¹⁾ liegt bei 130—131°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des salzsauren Salzes und der daraus abgeschiedenen Basis wurden Fractionen erhalten, deren Schmelzpunkt genau mit dem angegebenen zusammenfiel.

Aus den Lösungen seiner Salze durch Natron gefällt, erhält man das Tetrphenylguanidin als äusserst voluminösen, amorphen, weissen Niederschlag, der nach kurzer Zeit auf etwa $\frac{1}{10}$ seines Volumens zusammenschumpft und auch nach dem vollständigsten Auspressen beim mässigen Erhitzen auf dem Wasserbade Wasser abgiebt, dabei sich in eine zunächst harzige, später krystallinisch erstarrende Masse verwandelnd. Dieses Verhalten entspricht vollständig dem des α -Triphenylguanidins. Die Salze des Tetrphenylguanidins sind meist schwer löslich in Wasser und durchgängig gut krystallisirend.

Salzsaures Tetrphenylguanidin, $CN_3(C_6H_5)_4H \cdot ClH$, (gef. 9.08 und 9.11 pCt. HCl, ber. 9.13 pCt.) wird erhalten durch Lösen der Basis in Salzsäure und starkes Eindampfen; es scheidet sich beim Erkalten zunächst als Oel ab, das langsam zu grossen salpeterähnlichen, büschlig gruppirten Krystallen erstarrt. Durch Einwerfen eines Krystallsplitters erstarrt das Oel fast momentan. Verweilen die Krystalle längere Zeit in der Mutterlauge, dann gehen sie in grosse, dicke, glasglänzende, wahrscheinlich rhombische Tafeln über. Das Salz enthält 5 Moleküle Wasser (gef. 18.42, ber. 18.58 pCt. H_2O), die theilweise sehr rasch, schon beim Liegen an der Luft, entweichen.

¹⁾ Die Schmelzpunkte der symmetrischen phenylirten Guanidine nehmen mit der Anzahl der Phenylgruppen ab. Diphenylguanidin 147°, Triphenylguanidin 143° Tetrphenylguanidin 130°.

Durch Wasserverlust tritt Verwitterung und Zerfall der glänzenden Krystalle zu amorphem weissem Pulver ein. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats reagirt neutral. Salzsäure bringt in der concentrirten Lösung einen anfangs milchigen, später nadlig-krystallinischen Niederschlag hervor. Eisenchlorid fällt die Lösung des Chlorhydrats rostfarben, nach längerer Zeit verwandelt sich der Niederschlag in grosse gelbe hexagonale Tafeln eines Eisendoppelsalzes.

Platindoppelsalz, $2[\text{CN}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{HCl}]\cdot\text{PtCl}_4$, (gefunden bei Präparaten verschiedener Darstellung: 17.28, 17.47, 17.38, 17.41 pCt. Platin, berechnet 17.38 pCt.) entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrates als hellgelber Niederschlag, der sich in siedendem Alkohol, wenn auch schwierig, löst und beim Erkalten in schönen gelben glänzenden Blättchen auskrystallisirt.

Salpeters. Tetraphenylguanidin, $\text{CN}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{HNO}_3$.

	Gefunden.	Berechnet.
Salpetersäure ¹⁾	14.34 pCt.	14.78 pCt.

Das Nitrat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumnitrat oder von Salpetersäure zu einer Lösung des Chlorhydrates als weisser Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die Verbindung in farblosen, langen, atlasglänzenden, oft büschelig gruppirten Nadeln. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser; in einer nur halbprocentigen Chlorhydratlösung erzeugt Salpetersäure sofortige weisse Fällung. Nach eintägigem Stehen scheidet sich sogar Nitrat aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung aus, die nur 0.8 pro Mille salzsaures Tetraphenylguanidin enthält.

Aus einer fünfprocentigen Lösung des Chlorhydrates fällt Schwefelsäure einen weissen in heissem Wasser löslichen und daraus in feinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag des Sulfats.

Jodkalium scheidet aus der gleichen Lösung das Jodhydrat der Basis ab, das aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln anschiesst.

Tetraphenylguanidinchlorat ist so schwer löslich, dass es aus einer einprocentigen Lösung des salzsauren Salzes durch Kaliumchlorat als weisser aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salz in der Kälte schön ziegelroth, während die Flüssigkeit eine zunächst violette, später blaue Färbung annimmt.

Chromsaures Kalium bringt in den Lösungen der Tetraphenylguanidinsalze einen amorphen hellgelben Niederschlag hervor.

¹⁾ Die Salpetersäure wurde durch Kochen des Nitrats mit Baryt, Ausfällen des Ueberschusses mit Kohlensäure und Bestimmung des gelösten Baryts ermittelt.

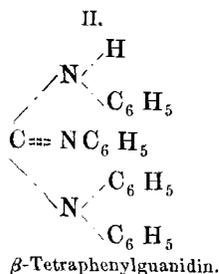
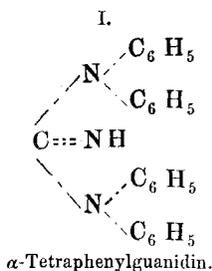
Chlorwasser sowie Chlorkalk bewirken in der Lösung des salzsauren Salzes dicke weisse Niederschläge.

Concentrirte Schwefelsäure löst die reine Basis in der Kälte farblos, beim Erhitzen färbt sich die Lösung roth-violett.

Schwefelkohlenstoff wirkt selbst bei 180° nicht auf Tetraphenylguanidin ein.

Constitution des Tetraphenylguanidins.

Die Theorie lässt nur zwei isomere tetrasubstituirte Guanidine zu; dem Einwirkungsprodukte des Chloreycans auf Diphenylamin muss also eine der nachstehenden Formeln zukommen:



Die Frage nach der Constitution der neuen Basis lässt sich leicht durch das Studium ihres Verhaltens zu Kaliumhydrat und wässriger Salzsäure entscheiden. α -Tetraphenylguanidin muss unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin zerfallen, während die isomere Verbindung unter gleichen Bedingungen Kohlensäure, Anilin und Diphenylamin liefern wird. Der Versuch bewies, dass die Basis zweifellos nach Formel I. constituirt ist.

Verhalten des Tetraphenylguanidins zu Kaliumhydrat.

Reines aus wiederholt umkrystallisirtem Chlorhydrate abgeschiedenes Tetraphenylguanidin wurde mit festem Kaliumhydrat im Paraffinbade erhitzt. Schon bei 200° begann die Zersetzung; es entwickelte sich reichlich Ammoniak, und es destillirte ein farbloses Oel, das bald vollständig zu weissen Krystallen erstarrte. Die sich entwickelnden Dämpfe wurden in salzsaures Wasser geleitet, die darin ungelöst bleibende Krystallmasse erwies sich als völlig reines Diphenylamin (gef. 85.19 C und 6.60 H, ber. 85.20 C und 6.51 H). Schmelzpunkt 54°. Das Präparat hatte alle Eigenschaften und gab ausnahmslos alle bekannten, so charakteristischen Reactionen des Diphenylamins (Verhalten zu Salpetersäure, zu Schwefelsäure in der Hitze und Kälte, zu Schwefelsäure und Kaliumnitrit u. s. w.). Die salzsaure Flüssig-

keit wurde zur Entfernung gelöster Diphenylaminspuren¹⁾ mit Aether ausgeschüttelt und mit grösster Sorgfalt auf Anilin geprüft, aber es konnte darin durch Chlorwasser und durch Kaliumchromat auch nicht die geringste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Auch durch Chloroform und alkoholisches Kali war in ihrem Verdampfungsrückstand durchaus kein Anilin aufzufinden, dagegen enthielt die salzsaure Lösung eine ansehnliche Menge von Salmiak, der durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und die Zusammensetzung des Platinsalzes (gef. 44.18, ber. 44.30 pCt. Pt) erkannt wurde. Ueberdies wurde das Ammoniak durch die bekannten Reactionen, Verhalten zu Nessler's Reagenz, zu Lakmus, Kupfervitriol und Mercuronitrat, mit Sicherheit constatirt.

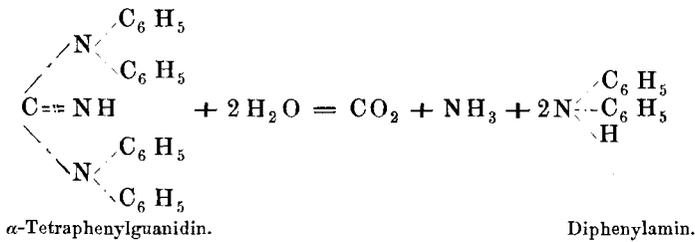
Verhalten des Tetraphenylguanidins zu wässriger Salzsäure.

Zur directen Nachweisung der bei der Spaltung des Tetraphenylguanidins unter Wasseraufnahme auftretenden Kohlensäure wurde die im vorigen Versuche durch Kaliumhydrat bewirkte Zersetzung auch durch Salzsäure vollzogen. Bei 250—260° war die Zersetzung der reinen Basis durch concentrirte Salzsäure nur sehr unvollständig; sie wurde vollendet durch zweistündiges Erhitzen auf 330—340°. Das Versuchsrohr enthielt eine gefärbte Krystallmasse; beim Oeffnen entwickelten beträchtliche Mengen eines geruchlosen nicht brennbaren Gases, das an seinem Verhalten zu Barytwasser als Kohlendioxyd erkannt wurde. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess die ätherische Flüssigkeit ein krystallinisch erstarrendes Oel, das nach einmaliger Destillation als farblose blättrig krystallinische Masse erhalten wurde, die alle Eigenschaften des reinen Diphenylamins besass. Schmelzpunkt 54°. Die Identität wurde überdies durch sämtliche Diphenylaminreactionen festgestellt.

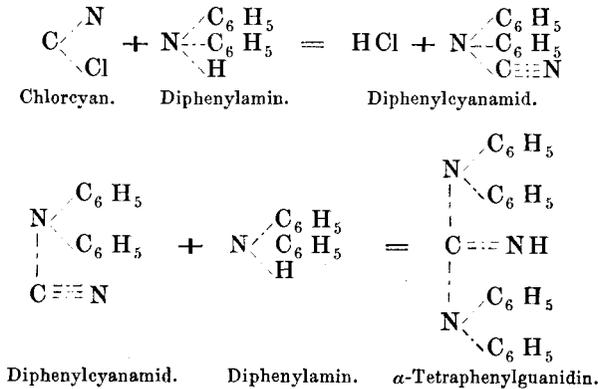
Die vom Diphenylamin befreite salzsaure Lösung wurde mit derselben Sorgfalt wie bei den vorigen Versuchen auf Anilin geprüft, und dessen völlige Abwesenheit constatirt. Dass sich auch bei der Zersetzung durch Salzsäure Ammoniak gebildet hatte, wurde durch die Eigenschaften und Reactionen des aus der salzsauren Verbindung freigemachten Gases wie im vorigen Falle nachgewiesen.

Das Verhalten der Basis zu Kaliumhydrat und zu Salzsäure beweist, dass dasselbe, wie das α -Triphenylguanidin, die Benzolreste symmetrisch im Molekül vertheilt enthält und deshalb als symmetrisches oder α -Tetraphenylguanidin bezeichnet werden kann. Die beiden Reactionen finden ihren Ausdruck in der Gleichung:

¹⁾ In salzsäurehaltigem Wasser sind geringe Mengen von Diphenylamin löslich, können indessen der Flüssigkeit leicht durch Aether entzogen werden.



Die Bildung des Tetraphenylguanidins aus Diphenylamin und Chloreyan beruht auf der Substitution von Wasserstoff durch Cyan im Diphenylamin und der darauf folgenden Addition eines zweiten Diphenylaminmoleküls an das zunächst entstehende Diphenylcyanamid.



Polymeres Diphenylcyanamid.

Bei einer Darstellung von Tetraphenylguanidin war das Diphenylamin, in welches Chloreyan geleitet wurde, durch ein Versehen über 250° erhitzt worden; die Reaktionsmasse enthielt in diesem Falle neben unverändertem Diphenylamin nur sehr wenig Basis, dagegen sehr beträchtliche Mengen eines in kleinen Blättchen krystallisirenden Körpers, der durch Behandeln mit heissem Alkohol leicht farblos und rein erhalten werden konnte. Seine Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	80.20	80.41
Wasserstoff	5.25	5.15
Stickstoff	14.75	14.34.

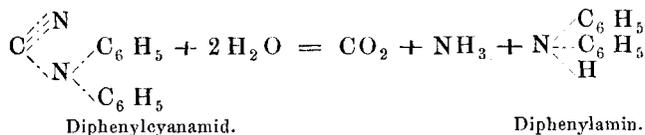
Die Zusammensetzung des neuen Körpers ist also dieselbe, wie die des vor Kurzem von mir beschriebenen Entstehungsproductes des Sulfocarbanilids des Carbodiphenylimids. Von letzterem unterscheidet er sich sehr wesentlich sowohl durch seine Eigenschaften als auch

durch Reactionen. Die später zu beschreibenden Versuche zeigen, dass der Verbindung die Formel $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_6 \text{H}_5)_2$ zukommt, und sie deshalb als Diphenylcyanamid zu bezeichnen ist. Die Verbindung krystallisirt in wohl ausgebildeten, lebhaft glänzenden, stumpfen Rhomboëdern. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei 292° gefunden. Das Diphenylcyanamid ist unlöslich in Wasser, wird auch von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nur spurweise aufgenommen. In heissem Terpentingöl löst es sich etwas und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Bei sehr hoher Temperatur lässt es sich theilweise unzersetzt destilliren, zum Theil zerfällt es dabei unter Bildung von Kohle, Benzotrinitril u. s. w. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphenylcyanamid mit prächtig jodvioletter Färbung (dieselbe Reaction zeigt die Sulfosäure des Diphenylamins).

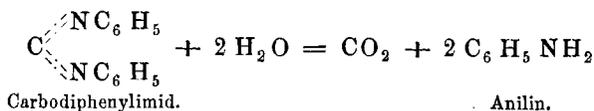
Constitution des Diphenylcyanamids.

Die Entstehung der Verbindung aus Diphenylamin und Chlorcyan, sowie ihre totale Verschiedenheit sowohl vom Carbodiphenylimid als von dessen Polymerem machten es wahrscheinlich, dass, während im Carbodiphenylimid die beiden Phenylgruppen auf 2 Stickstoffatome vertheilt sind, hier beide Benzolreste mit einem und demselben Stickstoffatome in Verbindung stehen. Diese Annahme wurde durch das Verhalten des Körpers gegen wässrige Salzsäure und gegen Kaliumhydrat bestätigt. Diphenylcyanamid wurde während 5 Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 250° erhitzt. Die erkalteten Röhren enthielten viel Kohlendioxyd (Barytwasserreaction) und eine nadlige Krystallmasse. Der Röhreninhalt wurde, genau wie bei der Zersetzung des Tetraphenylguanidins durch Salzsäure angegeben, verarbeitet. Es konnte in demselben nicht die geringste Spur von Anilin nachgewiesen werden, dagegen waren reichlich Ammoniak und Diphenylamin vorhanden. Beide wurden durch die bekannten Reactionen erkannt. Das Diphenylamin krystallisirte in blätterigen Krystallen von 54° Schmelzpunkt. Sein Siedepunkt lag gegen 310° .

Die Zersetzung wird ausgedrückt durch:



Zur Vergleichung habe ich noch nachträglich das isomere Carbodiphenylimid, sowie dessen Polymeres unter genau gleichen Bedingungen durch Salzsäure zersetzt. Wie zu erwarten, entstand in beiden Fällen neben Kohlendioxyd nur Anilin, die in gewohnter Weise nachgewiesen wurden. Diphenylamin hatte sich in beiden Fällen nicht gebildet.

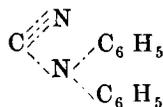


Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Kaliumhydrat.

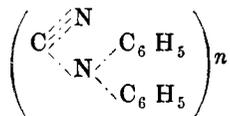
Dieselbe Zersetzung des Diphenylcyanamids, welche Salzsäure bei 250° veranlasst, kann auch durch Erhitzen mit festem Aetzkali hervorgebracht werden. Auch in diesem Falle bildet sich reichlich Ammoniak und Diphenylamin, während keine Spur von Anilin sich in den Spaltungsprodukten nachweisen lässt. Das Diphenylamin wurde direct fast völlig rein erhalten; es zeigte den richtigen Schmelzpunkt, 54°, sowie alle Eigenschaften und Reactionen, die das Diphenylamin so gut charakterisiren.

Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Anilin und Diphenylamin.

Schon der hohe Schmelzpunkt, 292°, macht es wahrscheinlich, dass dem Diphenylcyanamid nicht die einfache Formel



zukommt, sondern dass dasselbe vielmehr ein Polymeres von der Formel:



darstellt, wo aller Analogie nach die Grösse $n=3$, und die Verbindung als Perphenylmelamin aufzufassen ist. Mit dieser Annahme steht das Verhalten der Verbindung gegen Anilin und Diphenylamin im Einklang. Von dem einfachen Diphenylcyanamid ist zu erwarten, dass dasselbe sich mit den beiden Aminen zu Tri- resp. Tetraphenylguanidin vereinigt; die von mir dargestellte Verbindung wirkt dagegen weder auf Anilin, noch auf Diphenylamin, noch auf deren Chlorhydrate ein. Allerdings löst sich das Diphenylcyanamid in siedendem Anilin leicht auf, aber beim Erkalten krystallisirt die ursprüngliche Verbindung wieder unverändert aus und zwar in grossen wohlausgebildeten Rhomboëdern von lebhaftem Glanz, deren Habitus mit dem der Ursubstanz identisch ist. Das aus dem Anilin krystallisirte Präparat schmolz genau bei 292°, löste sich in heisser Schwefelsäure mit jodvioletter Farbe und lieferte bei der Spaltung durch Kaliumhydrat nur Diphenylamin und Ammoniak. Das über den Krystallen stehende Anilin enthielt noch unverändertes Diphenylcyanamid, dagegen kein Triphe-

nylguanidin aufgelöst. Nach dem Wegkochen des Anilins mit Wasserdampf hinterblieb eine krystallinische Masse von intactem Diphenylcyanamid, die an wässrige Salzsäure keine Spur von Basis abgab. Auch als das polymere Diphenylcyanamid mit Anilin mehrere Stunden auf 320—330° erhitzt worden war, hatte keine Einwirkung stattgefunden. Das Amid war im Versuchsrohr in grossen halbzölligen Krystallen von der ursprünglichen Form angeschossen, die ebenfalls bei genau 292° schmolzen und auch alle anderen Eigenschaften und die Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindung besaßen. (Gef. 80.25 pCt. C, 5.27 H, ber. 80.41 C und 5.15 H.) Anilin, da es auf das polymere Diphenylcyanamid durchaus ohne Einwirkung ist, wird zweckmässig zum Umkrystallisiren der Verbindung benutzt.

Ebenso wenig wie mit Anilin, reagirt das polymere Diphenylcyanamid mit Diphenylamin. Nachdem beide Körper 5—6 Stunden lang auf 300° erhitzt worden waren, wurde die erhaltene Masse mit Salzsäure ausgekocht und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Es trat eine höchst unbedeutende Trübung ein, herrührend, wie nachgewiesen wurde, von aufgelöstem Diphenylamin.

Durch Destillation der polymeren Verbindung hatte ich gehofft, zum einfachen Diphenylcyanamid zu gelangen. Wie oben erwähnt, findet bei der Verflüchtigungstemperatur eine theilweis complicirte Zersetzung statt. War im Destillat einfaches Diphenylcyanamid enthalten, so war zu erwarten, dass beim Erhitzen desselben mit Anilin ein triphenylirtes Guanidin entstehe. Es wurden deshalb die bei der Destillation der polymeren Verbindung übergehenden Dämpfe direct in Anilin treten gelassen, und die Flüssigkeit anhaltend zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte die ursprüngliche Substanz. Schmelzpunkt 292°. Das Anilin hinterliess nach dem Wegkochen mit Wasserdampf keine Spur einer Basis. Es findet somit bei der Destillation des polymeren Diphenylcyanamids kein Uebergang in das einfache Cyanamid statt.

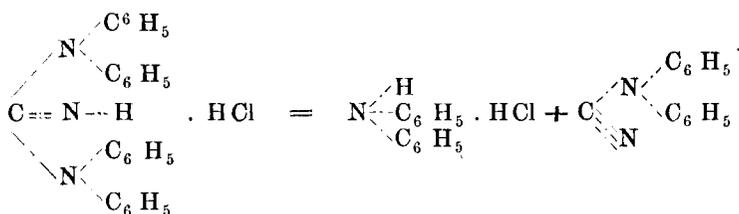
Entstehung des polymeren Diphenylcyanamids.

Die Bildung der Verbindung durch die Einwirkung des Chlorycans auf Diphenylamin kann am einfachsten durch die bei höherer Temperatur stattfindende directe Polymerisirung des zunächst sich bildenden einfachen Diphenylcyanamids erklärt werden, andererseits kann aber auch angenommen werden, dass das Auftreten des polymeren Diphenylcyanamids einer Zersetzung von zunächst entstandenem salzsaurem Tetraphenylguanidin in Diphenylaminchlorhydrat und Diphenylcyanamid zuzuschreiben sei. Die letztere Annahme konnte ich experimentell bestätigen.

Salzsaures Tetraphenylguanidin wurde im entwässerten Zustande 4—5 Stunden auf 280—300° erhitzt. Beim Oeffnen des Versuchs-

rohres entwich etwas Salzsäure. Der Röhreninhalt löste sich nur theilweise in Alkohol, es hinterblieben glänzende Krystallblättchen, die, aus Anilin umkrystallisirt, sich als polymeres Diphenylcyanamid erwiesen. Schmelzpunkt 292^o. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und zu Kaliumhydrat waren vollständig die des beschriebenen Diphenylcyanamids. Durch Versetzen der alkoholischen, schön fuchsinroth gefärbten Lösung mit Wasser und Verjagen des Alkohols wurde ein dunkles, bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, das nach der Destillation alle Eigenschaften des reinen Diphenylamins besass. Schmelzpunkt 54^o.

Die erwartete Zersetzung war also völlig nach der Gleichung:



Salzsaur. Tetrphenylguanidin. Salzs. Diphenylamin. Diphenylcyanamid.

eingetreten, und es hatte sich gleichzeitig das entstandene Diphenylcyanamid polymerisirt.

Die Constitution $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \right)_n$ des polymerisirten Diphe-

nylcyanamids beweist, dass bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Diphenylamin keine Umgruppierung, keine Wanderung einer Phenylgruppe von einem Stickstoffatom an das zweite stattgefunden hat; es liegt deshalb der Schluss nahe, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin, überhaupt auf die primären Amine, ebenfalls ohne Umlagerung erfolgt; es würden dann Cyananilid, Aethylcyanamid u. s. w.

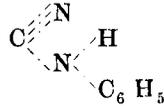
sich vom Typus $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ableiten, während in dem Carbodiphenyl-

imid ein Repräsentant der mit dieser isomeren Reihe von $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{NH} \end{array}$ -De-

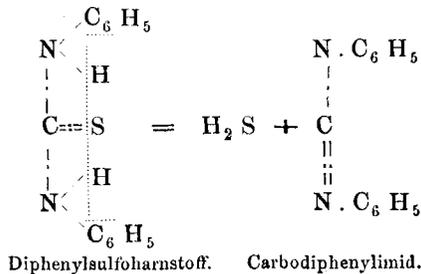
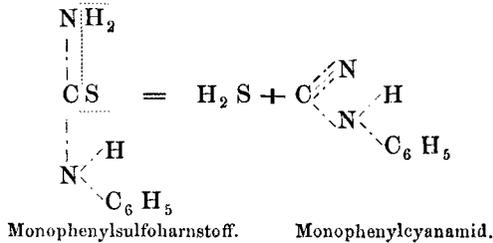
rivaten vorliegt. Dass auch Körper von der Structur $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{NR}_2 \end{array}$ im

Stande sind, durch Addition von Aminen in Guanidine überzugehen, wird durch die Bildung des Tetrphenylguanidins bewiesen.

Hofmann hat bekanntlich gezeigt, dass sich der Monophenylsulfoharnstoff unter Schwefelwasserstoffabspaltung in einen Körper verwandelt, der mit dem aus Chlorcyan und Anilin entstehenden Phenylcyanamid identisch ist; legt man dem letzteren aus obigem Grunde die Formel



bei, dann wäre allerdings die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs insofern der des Diphenylsulfoharnstoffs nicht analog, als im letzteren Falle der zur H_2S -Bildung nöthige Wasserstoff von zwei verschiedenen Stickstoffatomen genommen wird, während im ersteren ein einziges Stickstoffatom die zwei Wasserstoffatome liefern müsste.



Zürich, Juni 1874.