

mit einem Mol. $\text{Ba O}^2 \text{H}^2 \text{Aq}$ 14020°
 - zweien - - 15620.

Es zeigt dieses erstens, dass das von mir nachgewiesene Gesetz, dass alle lösliche Basen mit derselben Säure ungefähr dieselbe Neutralisationswärme zeigen, auch auf die arsenige Säure Anwendung findet, denn 2 Mol. Natronhydrat geben 13780°, während ein Mol. Baryhydrat 14020 giebt; ferner, dass die Neutralisation durch 1 Mol. Baryhydrat beendet ist; denn das zweite Molekül Baryhydrat giebt nur eine Wärmemenge von 1600°.

Es resultirt demnach, dass die arsenige Säure, $\text{As}_2 \text{O}_3$, in wässriger Lösung als zweibasische schwache Säure auftritt, und dass ihre Salze mit grösserem Gehalt an Basis als basische Salze zu betrachten sind.

Ich habe auch das Verhalten der arsenigen Säure gegen Chlorwasserstoffsäure untersucht; es zeigt sich, dass diese beiden Säuren in wässriger Lösung nicht auf einander thermisch reagiren, denn die Wärmetönung von $\text{As}_2 \text{O}_3$ auf 4HCl in wässriger Lösung beträgt nur 160°.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

271. W. Weith und B. Schroeder: Ueber diphenylirtes Guanidin.

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich existiren drei Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{N}_3$, welche ihrer Entstehung nach als Diphenylguanidine betrachtet werden können. Sie wurden sämmtlich von Hofmann entdeckt. Vor 26 Jahren¹⁾ erhielt derselbe bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin eine Base, die er als Melanilin, später als β -Diphenylguanidin bezeichnetete; durch Behandeln einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Diphenylsulfoharnstoffs mit Bleioxyd stellte derselbe Forscher das α -Diphenylguanidin dar²⁾. Das dritte Isomere endlich entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin³⁾. Da es nach Hofmann durchaus keine basischen Eigenschaften besitzt, dürfte es kaum der Reihe der disubstituirten Guanidine zuzuzählen sein⁴⁾.

Gelegentlich der Entdeckung des α -Diphenylguanidins liess es Hofmann unentschieden, ob die neue Verbindung identisch oder isomer

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 143.

²⁾ Derselbe, diese Ber. II, S. 460.

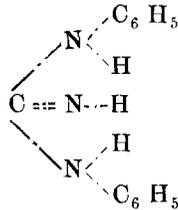
³⁾ Derselbe, diese Ber. I, S. 147.

⁴⁾ Selbst das α -Tetraphenylguanidin ist nach den Versuchen des Einen von uns (diese Ber. VII, S. 13) eine ausgesprochene Base.

mit dem älteren β -Diphenylguanidin sei. Später¹⁾ sprach er auf Grund von Schmelzpunkts- und Löslichkeitsbestimmungen sich bestimmt für Isomerie der beiden Basen aus.

Es existirt indessen eine Reihe von Thatsachen, die nur schwierig mit dieser Isomerie in Einklang zu bringen ist. Hofmann hat selbst hervorgehoben, dass bei der Einwirkung des Cyangases aus den beiden Basen Produkte entstehen (Dicyanomelanilin), die sowohl an und für sich als auch in ihren Derivaten (Melanoximid) keine Verschiedenheiten zeigen. Welches auch die Structur sein möge, die man dem Dicyanomelanilin beilege, ohne Annahme von Atomverschiebungen lässt sich aus zwei isomeren Diphenylguanidinen dasselbe Dicyanderivat nicht ableiten.

A. W. Hofmann hat ferner gezeigt, dass das Melanilin (β -Diphenylguanidin) beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Diphenylsulfocarbonstoff und Schwefelcyanwasserstoff liefert. Beruht diese Reaction wirklich, wie man mit Hofmann anzunehmen berechtigt ist, auf einem Austausch des secundären Ammoniakrests und Schwefel, so kann dem β -Diphenylguanidin nur die Structur



zukommen, und zu dergleichen Constitutionsformel gelangt man für das α -Diphenylguanidin, wenn man, wie allgemein angenommen, dessen Entstehung aus Sulfoarbonilid und Ammoniak unter Schwefelwasserstoffabspaltung auf eine Ersetzung von S durch NH zurückführt.

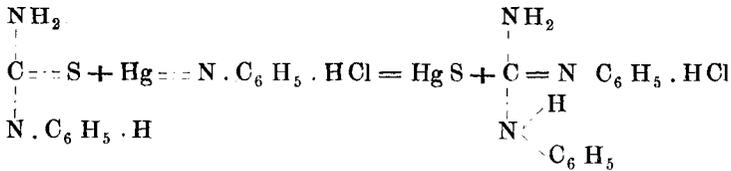
Allerdings ist bei den mannigfachen Umsetzungs-Verhältnissen der Sulfoarbonstoffe und Guanidine die Frage noch experimentell zu entscheiden, inwieweit die beiden Reactionen zur Feststellung der Constitution der substituirtten Guanidine geeignet sind²⁾.

Vor Kurzem hat endlich C. Forster gefunden³⁾, dass bei der Einwirkung von $\text{Hg} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ auf Monophenylsulfocarbonstoff statt des erwarteten Melanilins, α -Diphenylguanidin sich bildet. Wie man auch diese Reaction interpretirt, ob man mit Forster die Reaction nach der Gleichung:

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Ber. II, S. 688.

²⁾ Bezügliche Versuche wurden gegenwärtig im hiesigen Universitäts-Laboratorium angestellt.

³⁾ C. Forster, diese Ber. VII, S. 295.

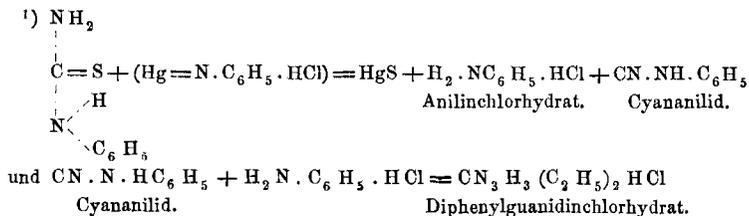


erwartet, oder annimmt, dass zunächst unter Bildung von Schwefelquecksilber und Anilinchlorhydrat sich Cyananilid bildet, das dann mit dem salzsauren Anilin sich zu Diphenylguanidinchlorhydrat vereinigt¹⁾, — in jedem Falle sollte ein mit dem α -Diphenylguanidin isomeres, im letzteren Falle sicher Melanilin entstehen, da Hofmann gezeigt hat, dass das durch Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs entstehende Cyananilid identisch ist mit dem, das durch Einwirkung von Chloreyan auf Anilin sich bildet.

Diese Widersprüche veranlassten uns, Versuche zur Begründung der Constitution der Diphenylguanidine anzustellen, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob α - und β -Diphenylguanidin wirklich isomer seien oder nicht. Hofmann²⁾ fand Unterschiede in der Krystallisationsfähigkeit der beiden Basen, insofern α -Diphenylguanidin leichter und besser krystallisiren soll, als das früher bekannte β -Diphenylguanidin. Der Schmelzpunkt des β -Diphenylguanidins wurde von ihm zu 131^o, der des α -Diphenylguanidins zu 147^o bestimmt. Ausserdem hebt Hofmann Unterschiede in der Löslichkeit der bei den Basen hervor, 100 Theile 90procentiger Weingeist sollen fast doppelt soviel β -Diphenylguanidin als von der α -Verbindung lösen. Es hat uns nicht gelingen wollen, diese Angaben Hofmann's zu bestätigen, vielmehr hat uns eine sehr sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften der beiden Basen eine so vollkommene Uebereinstimmung ergeben, dass wir α - und β -Diphenylguanidin für identisch erklären müssen.

Darstellung des Melanilins (β -Diphenylguanidin).

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde in wasserfreies Anilin völlig reines Chlorexyangas eingeleitet. Das Gas wurde aus Blausäure und Chlor entwickelt, durch mehrere Chlorcalciumröhren von Wasser,



²⁾ Diese Ber. II, S. 688.

durch eine lange Schicht metallischen Antimons von etwa beigemengtem Chlor befreit. Nachdem die Reaktionsmasse dickflüssig geworden war, wurde sie im Oelbade auf $120 - 125^{\circ}$ erwärmt und weiter Chlorcyan bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde in salzsäurehaltigem Wasser unter Erwärmen gelöst, von einer ganz unbedeutenden Menge ungelösten Rückstandes abfiltrirt und die Basis durch Kaliumhydrat gefällt. Zur Entfernung beigemengten Anilins wurde der Niederschlag anhaltend mit Wasser gekocht und die Basis schliesslich mehrmals aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Eine Metallbestimmung im Platindoppelsalz bestätigte das Vorliegen von diphenylirtem Guanidin (Gef. 23.37 pCt. Pt. Berechnet für $2(C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$: 23.71 pCt.)

Darstellung des α -Diphenylguanidins.

Eine heisse alkoholische Lösung von reinem umkrystallisirten Sulfocarbanilid wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann bei Siedhitze so lange Bleioxyd eingetragen, als eine filtrirte Probe mit Silbernitrat-Lösung noch einen Niederschlag von Schwefelsilber gab. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde hierauf eingedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltrirt und dann die Basis durch Kali gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde das Diphenylguanidin gereinigt. Eine zur Controlle vorgenommene Platin-Bestimmung im Doppelsalze $2(C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl) PtCl_4$ ergab 23.54 pCt. Pt., ber. 23.71 pCt.

Vergleichung des α - und β -Diphenylguanidins.

In Bezug auf die Krystallisationsfähigkeit der beiden Basen konnte durchaus kein Unterschied wahrgenommen werden; β -Diphenylguanidin (a. Cy Cl u. Anilin), wenn es vorher vollkommen vom Anilin befreit worden war, krystallisirte mit derselben Leichtigkeit wie das α -Diphenylguanidin. Heiss gesättigte alkoholische Lösungen schieden beide Basen in kleinen, büschlig oder sternförmig gruppirten Nadeln aus, die sich beim Erkalten in einen Krystallbrei verwandelten. Aus verdünnten Lösungen wurden beide Basen völlig übereinstimmend in prachtvollen, wohlausgebildeten, farblosen, langen Nadeln erhalten, die sich durch ungewöhnliches Lichtbrechungsvermögen auszeichneten — (analog dem α -Triphenylguanidin).

Während Hofmann den Schmelzpunkt des Melanilins zu 131° , den des α -Diphenylguanidins zu 147° angiebt, schmolzen die verschiedenen Fractionen der beiden von uns dargestellten Basen übereinstimmend bei genau 147° . (Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunktes des Wassers, Amylalkohols und Anilins controlirt worden.)

Auch die Löslichkeit des β -Diphenylguanidins in Weingeist fanden wir abweichend von den Bestimmungen Hofmann's. Wir verwandten wie Hofmann Weingeist von 90 pCt. (spec. Gewicht 0.8228 bei 15.5°).

Aus einer grösseren Anzahl von Bestimmungen, die für beide Basen nur um Zehntel-Procente differiren, greifen wir heraus:

100 Theile dieses Weingeistes lösten:

	α -Diphenylguanidin.	β -Diphenylguanidin.
bei 23°	9.9 Theile	10.2 Theile
bei 21°	9.1 -	9.4 -

Nach Hofmann sind in 100 Theilen Weingeist von 90 pCt. 9.6 Theile α -Diphenylguanidin und 18 Theile β -Diphenylguanidin löslich.

Zu diesen Versuchen dienten Präparate, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten waren.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurden, nach Hofmann, die Basen in die schwerlöslichen Nitrate verwandelt, diese viermal aus siedendem Wasser umkrystallisirt und die daraus abgeschiedenen Basen mehrmals aus Weingeist anschiessen lassen. Diese Operationen hatten die vorher erwähnten Eigenschaften der Basen nicht verändert. Der Schmelzpunkt sowohl des α - als des β -Diphenylguanidins wurde wieder genau bei 147° gefunden.

100 Theile 90 procentigen Weingeistes lösten bei 22°:

α -Diphenylguanidin.	β -Diphenylguanidin.
9.8 Theile	10.0 Theile.

Zu weiterer Vergleichung bestimmten wir die Löslichkeit der Nitrate beider Basen, die übrigens beide in nicht zu unterscheidenden Formen krystallisirten. 100 Theile Wasser von 20° lösten 0.6 Theile sowohl vom α - als auch vom β -Diphenylguanidinnitrat.

Eine weitere Uebereinstimmung zeigte sich in dem charakteristischen Verhalten der Chlorhydrate beider Basen zu Goldchlorid. Hofmann hat die Eigenschaften des Melanilin-Goldchlorids genau beschrieben¹⁾. Genau ebenso verhielt sich, bei parallel angestellten Versuchen, das Golddoppelsalz des α -Diphenylguanidins. Auf Zusatz von Goldtrichlorür zur Lösung des Chlorhydrates entstand in beiden Fällen zunächst eine gelbe Trübung, die sich allmählich zu prächtig goldgelben Blättchen umwandelte. In siedendem Wasser löste sich das Goldsalz auf und krystallisirte beim Erkalten in breiten goldgelben Nadeln. In Aether war das Salz ausserordentlich leicht löslich, es konnte aus der wässrigen Suspension durch Aether ausgeschüttelt werden und schied sich daraus zunächst in Oeltropfen ab, die sich bald in dicke dunkelgelbe Prismen verwandelten.

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Ch. u. Ph. Bd. 64, S. 143.

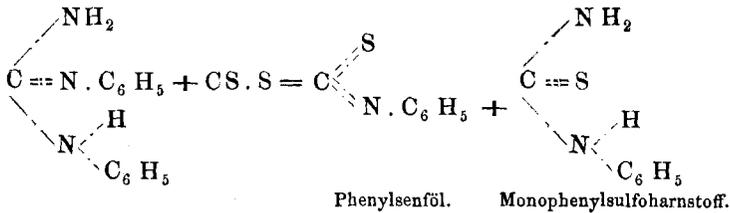
Produkte. Wir beobachteten weiter, dass, wie zu erwarten war, nur die Hälfte des Guanidins durch Schwefelkohlenstoff zersetzt wird; die entstehende Schwefelcyanwasserstoffsäure vereinigt sich nämlich mit noch intacter Basis sofort zu schwefelblausaurem Diphenylguanidin. α -Diphenylguanidin einerseits, β -Diphenylguanidin andererseits wurden in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss erhitzt; es fand deutliche Schwefelwasserstoff-Entwicklung statt. Die alkoholische Lösung reagirte neutral, Eisenchlorid färbte sie intensiv blutroth, sie besass einen nicht starken, doch deutlichen Geruch nach Phenylsenfö. l.

Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde mit viel Wasser destillirt; die in sehr kleinen Mengen übergehenden Oeltröpfchen erwiesen sich nach Geruch und Verhalten zu Anilin als Phenylsenfö. l. Beim Auskochen mit Wasser hinterblieb in beiden Fällen ein krystallinischer Rückstand, der sich als grösstentheils aus Sulfocarbanilid bestehend erwies; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Diphenylsulfoharnstoff in den charakteristischen weissen Blättchen erhalten. Präparate sowohl aus α - als aus β -Diphenylguanidin hatten alle Eigenschaften des reinen Sulfocarbanilids und schmolzen übereinstimmend bei 145° . Schwefelgehalt des aus α -Diphenylguanidin erhaltenen Sulfocarbanilids: 14.20 pCt., des aus β -Diphenylguanidin gewonnenen: 14.15 pCt. Die Formel $C_{13}H_{12}N_2S$ verlangt 14.03 pCt.

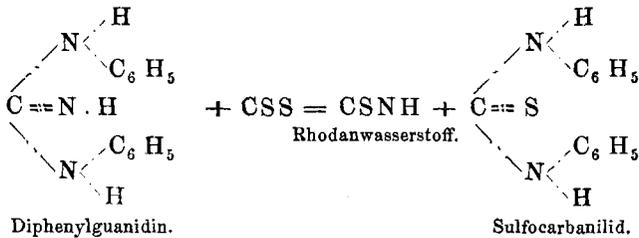
Dem nicht umkrystallisirten Sulfocarbanilid war in kleiner Menge ein schwefelhaltiger, noch nicht näher untersuchter Körper beigemischt, der selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich war. Derselbe krystallisirt in farblosen glatten Nadeln und liefert mit Silbernitrat Schwefelsilber. Der Schmelzpunkt, gleichgültig ob die Verbindung aus dem α - oder β -Diphenylguanidin erhalten worden war, wurde bei 152 — 153° gefunden.

Die vom Sulfocarbanilid filtrirte wässrige Lösung wurde in beiden Fällen mit negativem Erfolge auf Monophenylsulfoharnstoff geprüft, Sie gab mit Silbernitrat und Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen nicht schwärzte (Silbernitrat fällt aus einer heissen Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs Schwefelsilber). Dagegen fand sich in dem wässrigen Auszug des Reactionsproduktes in beiden Fällen eine reichliche Menge von schwefelcyanwasserstoffsäurem Diphenylguanidin. Durch Eindampfen wurde das Salz in prachtvollen glatten langen Nadeln erhalten, die zu grossen Büscheln gruppirt waren. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction, mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich in siedendem Ammoniak löst und in den für Schwefelcylansilber-Ammoniak so charakteristischen Blättchen daraus wieder anschiesst. Die aus α - wie aus β -Diphenylguanidin durch Schwefelkohlenstoff erhaltenen Rhodanate waren in Bezug auf

zu. Würde eines der Guanidine nach Formel II.¹⁾ zusammengesetzt sein, so hätte die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff liefern sollen:



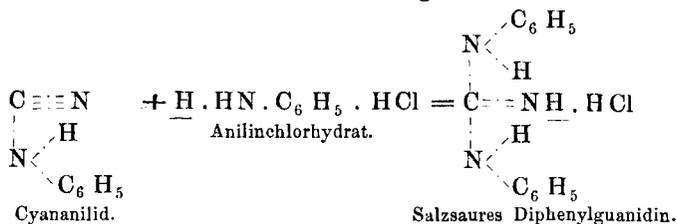
Allerdings ist *a priori* die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass eben entstehendes Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff sich bei den Versuchsbedingungen unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoff und Diphenylsulfoharnstoff umsetzen. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir es für nöthig gefunden, unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Diphenylguanidine statt hatte, Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff zusammen zu bringen. Beide Verbindungen wurden in Alkohol gelöst und zur Bindung des entstehenden Rhodanwasserstoffs der Flüssigkeit eine concentrirte Pottasche-Lösung zugesetzt. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss hatte keine Reaction stattgefunden, Eisenchlorid gab keine Rhodanreaction, Sulfo-carbanilid war nicht nachzuweisen, Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff liessen sich leicht unverändert wieder gewinnen. Es sind also die von uns beobachteten Produkte der Schwefelkohlenstoff-Diphenylguanidin-Reaction nicht etwa als secundäre Umsetzungsprodukte von zunächst gebildetem Monophenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl zu betrachten. Beruht, wie schon Hofmann es hervorhob, die Schwefelkohlenstoff-Reaction auf einem Austausch von NH gegen S, so wäre das Verhalten beider Diphenylguanidine zu Schwefelkohlenstoff durch folgende Gleichung zu interpretiren:



¹⁾ Siehe oben.

Diphenylguanidin aus Cyananilid und Anilinchlorhydrat.

Die Basis wurde genau nach dem Verfahren von Cahours und Cloëz¹⁾ dargestellt. Das durch Einleiten von Chlorcyan gas in eine durch Eis abgekühlte ätherische Anilinlösung und Verdunsten des Aethers erhaltene Cyananilid wurde einige Stunden in alkoholischer Lösung mit Anilinchlorhydrat gekocht, der beim Verdampfen bleibende Rückstand in salzsaurem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch Kali gefällt. Nach dem Wegkochen des Anilins durch Wasser wurde die abgeschiedene Basis aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt. Das so gewonnene Diphenylguanidin krystallisirte in denselben Formen, besass dieselben Löslichkeitsverhältnisse und genau denselben Schmelzpunkt (147°), wie das direct mit Chlorcyan und Anilin, sowie durch Entschwefelung des Sulfocarbanilids bei Gegenwart von Ammoniak erhaltene. Auch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes waren genau die für die Goldverbindung des Diphenylguanidins charakteristischen. Die Reaction war somit nach der Gleichung:



verlaufen. Die von Forster²⁾ beobachtete Diphenylguanidinbildung dürfte auf diese Reaction zurückzuführen sein.

Diphenylguanidin aus Monophenylsulfoharnstoff und Anilin.

Hofmann hat bereits gezeigt, dass beim Entschwefeln des Monophenylsulfoharnstoffs durch Bleioxyd sich Cyananilid bildet, welches mit dem aus Chlorcyan und Anilin entstehenden identisch ist. Einen neuen Beweis für diese Identität fanden wir im Verhalten des Entschwefelungsproductes des Monophenylsulfoharnstoffs zu Anilinchlorhydrat. Der Versuch wurde wie im vorigen Falle ausgeführt. Die erhaltene Basis erwies sich identisch mit dem aus Chlorcyan und Anilin, Cyananilid und Anilin, Sulfocarbanilid und Ammoniak erhaltenen Diphenylguanidin. Der Schmelzpunkt lag bei genau 147°. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation, Verhalten zu Goldchlorid u. s. w. waren genau wie beim gewöhnlichen Diphenylguanidin.

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 90, S. 91.

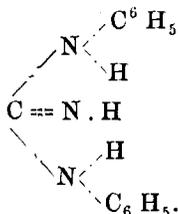
²⁾ Siehe oben.

Aus unsern Versuchen glauben wir folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

Die bisher als α - und β Diphenylguanidin unterschiedenen Basen sind identisch.

Es existirt bis jetzt nur ein Diphenylguanidin.

Dasselbe ist mit grösster Wahrscheinlichkeit als symmetrisches¹⁾ oder α -Diphenylguanidin zu betrachten, constituirt nach der Formel:



Zürich, Juni 1874.

272. A. W. Hofmann: Ueber Diphenylguanidin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCX; eingegangen am 8. Juli.)

Körper, welche diesen Namen verdienen, sind mir zu verschiedenen Zeiten durch die Hand gegangen. Im Jahre 1848 lieferte mir die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin eine Base, welche damals unter dem Namen Melanilin beschrieben wurde. Zwanzig Jahre später bin ich auf diese Arbeit gelegentlich einiger Versuche zurückgekommen, welche zum Zweck hatten, die Formel der von den HH. Merz und Weith unter dem Namen Tricarbohexanilid beschriebenen Verbindung festzustellen. Die Erkenntniss, dass dieser Körper Triphenylguanidin sei, führte zu einer sehr allgemeinen, seit jener Zeit häufiger benutzten Methode der Darstellung der Guanidine, welche in der Entschwefelung von Sulfoharnstoffen in der Gegenwart von Aminen besteht, wobei der Schwefel durch das zweiwerthige Fragment des Ammoniaks HN ersetzt wird. Im Sinne dieser Auffassung musste sich durch Entschwefelung von Diphenylsulfoharnstoff in Gegenwart von Ammoniak ein Melanilin d. h. ein Diphenylguanidin erzeugen, und in der That wurde denn auch bei Ausführung des Versuchs eine Base von der erwarteten Zusammensetzung erhalten. Bei der Möglichkeit isomerer Diphenylguanidine war es indessen nöthig, den nach dem neuen Verfahren gewonnenen Körper mit dem durch die Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin gebildeten zu vergleichen. Obgleich ich mich seiner Zeit sehr eingehend mit dem Melanilin beschäftigt hatte, so fand

¹⁾ Da bis jetzt noch kein phenylirtes Guanidin als unsymmetrisch nachgewiesen worden ist, habe ich im hiesigen Laboratorium Versuche veranlasst, um die Constitution von Hofmann's Carbotriphenyltriamin aufzuklären. W. W.