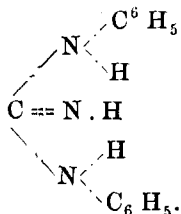


Aus unsern Versuchen glauben wir folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

Die bisher als  $\alpha$ - und  $\beta$  Diphenylguanidin unterschiedenen Basen sind identisch.

Es existirt bis jetzt nur ein Diphenylguanidin.

Dasselbe ist mit grösster Wahrscheinlichkeit als symmetrisches<sup>1)</sup> oder  $\alpha$ -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

<sup>1)</sup> 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.

sich doch nach so vielen Jahren kein Specimen der ursprünglich beobachteten Verbindung in meiner Sammlung mehr vor, und es musste daher die Base mit Hülfe von Chlorcyan von Neuem dargestellt werden. Leider habe ich besondere Notizen über diese Operation nicht aufgezeichnet. Bei sorgfältiger Vergleichung der nach beiden Methoden gewonnenen Körper zeigte sich, wie dies auch damals des Näheren erörtert wurde, eine sehr grosse Aehnlichkeit, die sich namentlich in dem Umstande kundgab, dass beide genau dieselben Abkömmlinge, dieselbe Dicyanverbindung, dasselbe Melanoximid, dieselbe Diphenylparabansäure lieferten. Für die Identität beider Körper schien ferner der Umstand zu sprechen, dass mir schon früher die Umbildung des Melanilins in Diphenylsulfoharnstoff gelungen war. Die beiden Basen zeigten gleichwohl in ihrem Gehabe eine bemerkenswerthe Verschiedenheit, zumal auch in ihrer Löslichkeit, besonders aber in ihren Schmelzpunkten. Während die aus Diphenylsulfoharnstoff gewonnene Base bei  $147^{\circ}$  schmolz, zeigte die mit Chlorcyan dargestellte constant den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ , und diese Differenz konnte trotz häufigen Umkrystallisirens der Basen und ihrer Nitate nicht eliminiert werden. Angesichts dieser Versuchsergebnisse kam ich zu dem Schluss, dass hier eine fein zugespitzte Isomerie, keine Identität vorliege.

Bei Versuchen über diesen Gegenstand sind nun die HH. Weith und Schröder (siehe die vorhergehende Abhandl.) insofern zu einem andern Resultate gelangt, als sie auch mit Hülfe des Chlorcyans ein bei  $147^{\circ}$  schmelzendes Diphenylguanidin erhalten haben, welches sie natürlich mit dem durch Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak identificiren.

Ich habe, sobald ich in der letzten Sitzung der Gesellschaft von diesen Versuchen Kenntniss erhielt, die Darstellung des Diphenylguanidins mit Hülfe des Chlorcyans von Neuem ausgeführt und beeile mich zu constatiren, dass ich ebenfalls, und zwar alsbald ohne alle Schwierigkeit, die Base mit dem Schmelzpunkt von  $147^{\circ}$  erhalten habe. Das Ergebniss dieses Versuches bestätigt also in vollem Maasse die Angaben der HH. Weith und Schröder, dass sich dasselbe Diphenylguanidin nach den beiden von mir angegebenen Methoden: Behandlung des Anilins mit Chlorcyan und Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak erhalten lässt.

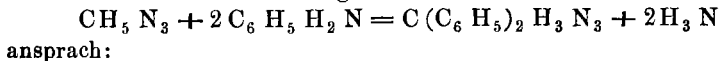
Allein es ist hiermit die Möglichkeit doch nicht ausgeschlossen, dass sich unter Umständen, welche noch näher zu präcisiren sind, in dem ersten Prozesse auch ein isomeres Diphenylguanidin von niederem Schmelzpunkt erzeugen könne. In meiner Sammlung fand ich noch eine kleine Probe des früher untersuchten Körpers mit der Aufschrift: Melanilin, Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  vor. Die schöne silbergänzende Krystallmasse, welche sowohl als Base wie auch als Nitrat mehrfach umkrystallisirt worden war, hatte sich in den fünf Jahren nicht ver-

ändert. Sie zeigte genau den angegebenen Schmelzpunkt 131°. Die Base wurde nochmals als Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt blieb unverändert.

Man verwandelte sie in ein Platinsalz, welches nunmehr bei der Analyse 23.35 pCt. Platin gab (Diphenylguanidin verlangt 23.65 pCt.). Durch Schwefelwasserstoff aus dem Platinsalz wieder in Chlorhydrat verwandelt und aus diesem mit Alkali in Freiheit gesetzt und von Neuem aus Alkohol umkrystallisirt, hatte die Base auch jetzt ihren Schmelzpunkt unverändert erhalten.

Darf man aus diesen Beobachtungen auf die Existenz eines zweiten Diphenylguanidins schliessen, oder muss man annehmen, dass dem von mir untersuchten Präparate hartnäckig eine den Schmelzpunkt erniedrigende fremde Beimischung anhafte? Ich räume gerne ein, dass Zweifel an dem Auftreten eines zweiten Diphenylguanidins berechtigt sind, so lange es nicht gelungen ist, die Bedingungen wieder zu finden, unter denen sich dieser Körper mit Sicherheit erzeugen lässt. Einige in dieser Richtung unternommene Versuche, welche auch die Darstellung des den beiden Toluidinen entsprechenden Guanidins umfassen werden, da sie für diese Frage von Interesse sind, hoffe ich der Gesellschaft in einer der nächsten Sitzungen mitzutheilen.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen, die Berichtigung eines Irrthums anzureihen, die hier zweckmässig eine Stelle findet. Gelegentlich einiger Versuche über das Guanidin<sup>1)</sup> versuchte ich auch ein Diphenylguanidin durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin selbst darzustellen, ähnlich wie man zunächst aus dem Rosanilin und später aus dem Harnstoff Phenylderivate erhalten hat. In der That entwickelten sich beim Erwärmen von Guanidinchlorhydrat mit Anilin Ströme von Ammoniak und aus dem Rückstand liess sich durch Behandlung mit Wasser und Alkohol ein schön krystallisirter indifferenten Körper erhalten, den ich auf Grund einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung als ein isomeres diphenylirtes Guanidin, entstanden nach der Gleichung:



Ich bin auf diesen Körper bisher nicht zurückgekommen, weil eine Wiederholung der Versuche zu mehrfach abweichenden Ergebnissen geführt hat, welche erst gelegentlich der neuen Versuche über die Metaniline zum Abschluss gelangt sind. Zunächst fand ich, dass, was ich für ein indifferentes Diphenylguanidin gehalten hatte, nichts anders als Diphenylharnstoff war. Da die Moleculargewichte beider Sub-

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte I, S. 147.

stanzen nahezu dieselben sind (Diphenylguanidin 211, Diphenylharnstoff 212), so unterscheiden sich beide im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nur wenig.

	Diphenylguanidin.	Diphenylharnstoff.	Versuch.
Kohlenstoff	73.93	73.58	73.95
Wasserstoff	6.16	5.66	6.21.

Jedenfalls war also in diesem Falle ein Theil des Guanidinsalzes unter Wasseraufnahme und Ammoniakabspaltung in Harnstoff übergegangen, welcher sich alsdann durch das Anilin phenylirt hatte. Es ist bekannt, wie leicht sich die Guanidinverbindungen in Harnstoff verwandeln.

Uebrigens will ich noch bemerken, dass meine Versuche mit einem aus Chlorpicrin und Ammoniak gewonnenen Guanidinsalze angestellt wurden, welchem hartnäckig eine kleine Menge gelber klebriger Materie anhaftete. Als ich neuerdings den Versuch mit einem nach der neuen bequemen Methode des Hrn. Volhard dargestellten vollkommen trocknen Präparate wiederholte, wurde der Diphenylharnstoff nicht wieder erhalten.

---

Ad. Baeyer und Caro: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin und über Nitrosophenol.

Dieselben: Synthese von Anthrachinon-Abkömmlingen aus Benzol-Derivaten und Phtalsäure

werden im nächsten Hefte erscheinen.

---

## Correspondenzen.

273. A. Henninger, aus Paris, 24. Juni 1874.

Die Sitzung der Academie vom 8. Juni bot nichts Chemisches dar.

Academie, Sitzung vom 15. Juni.

Die HH. P. A. Favre und F. Roche haben die neutralen und sauren kohlensauren Alkalien electrolysirt und gleichzeitig die bei der Electrolyse stattfindende Wärmetönung ermittelt.

$\text{CNa}^2\text{O}^3$  zerlegt sich in  $\underbrace{\text{CNaO}^3}$  +  $\underbrace{\text{Na}}$ , welches letztere das

Wasser zersetzt und NaOH erzeugt.