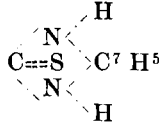


Dass nun der so erhaltene Körper wirklich ein Harnstoff ist, zeigte die charakteristische Bildung von Isoeyanür nach der Hofmann'schen Reaction mittelst Chloroform und alkoholischem Kali.

Ich liess nun unter verschiedenen Verhältnissen Jodäthyl und Chloracetyl auf denselben einwirken, um zu sehen, ob nicht vielleicht noch ein Wasserstoff ersetzbar wäre; aber immer vergeblich, so dass mir die Formel:



als indirect bewiesen erscheint. Bei dieser Constitution ist es auch leicht begreiflich, dass alle Bemühungen, durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid oder Behandeln mit concentrirter Salzsäure zu dem Senföl zu gelangen, absolut kein Resultat lieferten.

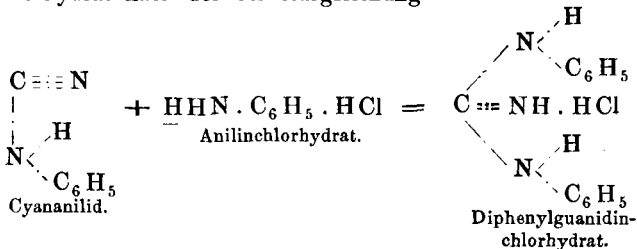
Zürich, Laboratorium des Hrn. E. Kopp.

### 85. W. Weith und B. Schroeder: Ueber ein neues Triphenylguanidin.

(Eingegangen am 10. März.)

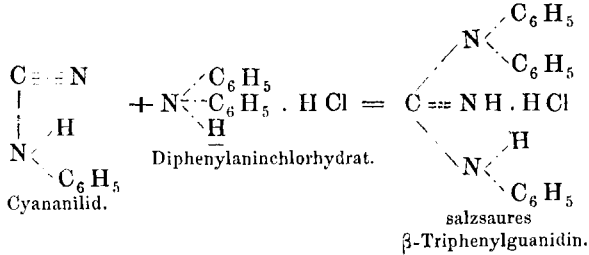
Während die Klasse der Fettkörper in dem Kreatin, Alakreatin Repräsentanten unsymmetrischer Guanidine besitzt, haben sich alle aromatischen Guanidine, welche in Bezug auf Constitution untersucht worden sind, als solche erwiesen, in deren Molekül die substituierenden Reste symmetrisch vertheilt sind. Es schien uns deshalb von Interesse, ein unsymmetrisches aromatisches Guanidin darzustellen und näher zu untersuchen.

Wir wir bei einer früheren Gelegenheit nachzuweisen versucht haben<sup>1)</sup>, verläuft die Bildung des Diphenylguanidins aus Cyananilid und Anilinchlorhydrat nach der Structurgleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 937.

Reagirte salzsaures Diphenylamin in analoger Weise mit Cyananilid, so war die Bildung eines mit dem von Merz und dem Einen von uns dargestellten  $\alpha$ -Triphenylguanidin Isomeren zu erwarten:



Der Versuch entsprach dieser Voraussetzung.

#### Einwirkung von Cyananilid auf salzsaures Diphenylamin.

Cyananilid, dargestellt durch Einwirkung von Chloreycan auf eine ätherische Anilinlösung, wurde mit überschüssigem Diphenylaminchlorhydrat im Oelbade erhitzt. Schon unter  $100^{\circ}$  fand lebhaftere Reaction statt, sie wurde durch zweistündiges Erhitzen auf  $100-110^{\circ}$  bis zuletzt auf  $125^{\circ}$  vollendet. Das Reactionsproduct, eine harzige, gelbe Masse, gab, wiederholt mit Wasser ausgekocht, eine Lösung, aus welcher Natronlauge die gebildete Basis als anfangs klebrige, später krystallinisch erstarrende Masse fällte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist wurde die neue Verbindung, das  $\beta$ -Triphenylguanidin, rein erhalten. Die Verbrennung ergab:

Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$ .
Kohlenstoff 79.06	79.44
Wasserstoff 6.10	5.92.

$\beta$ -Triphenylguanidin krystallisirt in grossen, farblosen, stark lichtbrechenden, isometrischen Tafeln, die manchmal eine eigenthümliche briefcouvertähnliche Gruppierung zeigen. Die Basis löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, schwieriger in Benzol und Ligroin. Sie schmilzt bei genau  $131^{\circ}$ . ( $\alpha$ -Triphenylguanidin schmilzt bei  $143^{\circ}$ .) Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Auch als dies Guanidin in salzsaures Salz verwandelt und letzteres mehrmals umkrystallisirt worden war, hatte die wieder abgeschiedene Basis genau den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ .

$\beta$ -Triphenylguanidinchlorhydrat  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Das Salz wurde durch Auflösen der Basis in warmer, wässriger Salzsäure und Krystallisirenlassen dargestellt. Es bildet farblose oder weisse, dick tafelförmige bis prismatische Krystalle, die bei  $110^{\circ}-120^{\circ}$  ihr Krystallwasser abgeben. Der Wasserverlust wurde zu 5.14 pCt. gefunden, obige Formel verlangt 5.27 pCt. Wasser. Das entwässerte Salz gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlorwasserstoff	11.08	11.28.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist weit grösser als die des Chlorhydrats des  $\alpha$ -Triphenylguanidins; 100 Theile Wasser von 23° lösen 28.4 Theile der wasserfrei gedachten Verbindung, während 100 Theile Wasser von 0° nur 2 Theile  $\alpha$ -Triphenylguanidinchlorhydrat aufnehmen. Das Chlorhydrat ist von schwacher aber deutlich alkalischer Reaction.

Das Platindoppelsalz  $(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$  aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch  $PtCl_4$  gefällt, bildet einen flockigen, hell citronengelben Niederschlag, der sich bald in ein dunkleres, schweres, krystallinisches Pulver verwandelt.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	19.99	20.06.

Das  $\beta$ -Triphenylguanidin lässt sich durch verschiedene Reagentien leicht von der isomeren  $\alpha$ -Verbindung unterscheiden.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Basis beim Erhitzen zunächst farblos, bei höherer Temperatur nahe dem Siedepunkt nimmt die Flüssigkeit eine prächtige, jodviolette Färbung an<sup>1)</sup>.

Kaliumchlorat und Salzsäure, welche beim Erhitzen aus einer Lösung des  $\alpha$ -Triphenylguanidins violette, in Weingeist lösliche Flocken ausscheiden, liefern beim Kochen mit salzsaurem  $\beta$ -Triphenylguanidin eine klare, gelbe, beim Erkalten sich trübende Lösung.

Kaliumnitrit und Salzsäure sowie andere Oxydationsmittel wirken auf eine zehnpcentige Lösung des Chlorhydrats nicht in sichtbarer Weise ein.

Chlorwasser erzeugt selbst bei sehr starker Verdünnung in der salzsauren Lösung der Basis einen weissen, flockigen Niederschlag. Eine Lösung, die nur  $\frac{2}{1000}$  pCt. Basis enthielt, wurde nach wenig Augenblicken noch sehr deutlich gefällt.

Mit der aus der Entstehungsweise des  $\beta$ -Triphenylguanidins abgeleiteten Constitutionsformel stehen auch die Zersetzungen der Basis in völligem Einklang.

Zersetzung des  $\beta$ -Triphenylguanidins durch concentrirte Salzsäure und durch Kaliumhydrat.

Wird die Base mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 260—270° erhitzt, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin;  $\alpha$ -Triphenylguanidin

<sup>1)</sup> Dasselbe Verhalten gegen conc. Schwefelsäure zeigt eine Anzahl von Diphenylaminderivaten, so die Diphenylaminsulfosäuren, Tetraphenylguanidin, Diphenylurethan u. s. f., und es dürfte diese Reaction mit als Anhaltspunkt dienen, wenn es sich um vorläufige Entscheidung der Frage handelt, ob eine Verbindung Diphenylaminreste enthält oder nicht.

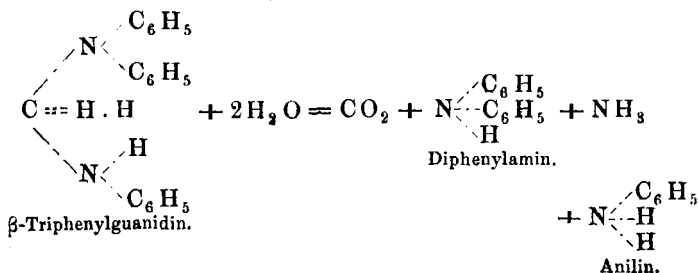
liefert, wie Merz und der Eine von uns gezeigt haben, unter gleichen Bedingungen neben Kohlensäure nur Anilin. — Die entstandenen Zersetzungsprodukte waren leicht zu constatiren; beim Oeffnen der. Versuchsrohren entwich in reichlicher Menge durch Barytwasser constairte Kohlensäure. Der Rohreninhalt gab nach dem Verdünnen mit Wasser beim Schütteln mit Aether Diphenylamin ab, welches durch Destillation gereinigt bei genau  $54^{\circ}$  schmolz, in Blättchen krystallirte und sämmtliche für Diphenylamin charakteristische Reactionen zeigte. Die vom Aether geschiedene, wässrige Lösung hinterliess nach dem Eindampfen eine Mischung von Anilinchlorhydrat und Salmiak, welche durch Alkohol leicht zu trennen waren. Aus dem rückständigen Salmiak wurde Ammoniak in Freiheit gesetzt und in gewohnter Weise nachgewiesen. Das Anilin wurde durch seine Eigenschaften und durch sein Verhalten zu Chlorwasser, Chlorkalklösung, Chloroform und alkoholischem Kali u. s. w. constatirt.

Dieselbe Spaltung des  $\beta$ -Triphenylguanidins kann auch durch Erhitzen mit Kaliumhydrat auf ca.  $260^{\circ}$  bewerkstelligt werden. Es entwickelt sich in diesem Falle reichlich Ammoniak und es destillirt eine Mischung von Anilin und Diphenylamin. Letzteres wurde durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Reactionen, wie bei der Salzsäurespaltung angegeben, ersteres durch Siedepunkt ( $182^{\circ}$ ) identificirt. Zum Ueberfluss stellten wir noch das Platindoppelsalz dar.

Gefunden 33.01 pCt. Platin,

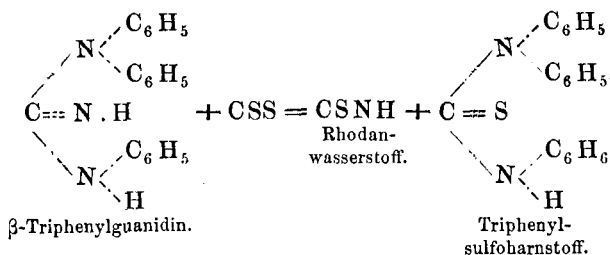
Anilinchloroplatinat verlangt 33.05 pCt.

Die Zersetzungen entsprechen der Gleichung



Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf  $\beta$ -Triphenylguanidin.

Bekanntlich liefert Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen mit Diphenylguanidin Rhodanwasserstoff und Diphenylsulfoharnstoff; es kann diese Reaction als ein Platzwechsel des Restes  $\equiv \text{N} \cdot \text{H}$  des Guanidins mit einem Schwefelatom des Schwefelkohlenstoffs betrachtet werden. Es schien möglich, dass  $\beta$ -Triphenylguanidin, welches wie das Diphenylguanidin einen Imidrest enthält, sich mit Schwefelkohlenstoff umsetzen würde nach der Gleichung:



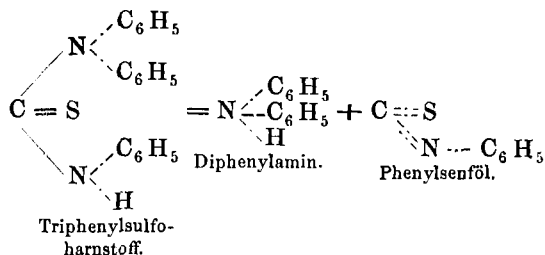
Das Studium dieser Reaction schien um so mehr von Interesse, als trisubstituirte Sulfoharnstoffe bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Schwefelkohlenstoff wurde mit  $\beta$ -Triphenylguanidin einige Stunden auf 150—160° erhitzt. Die Versuchsröhren enthielten etwas Schwefelwasserstoff, sowie zwei Schichten, von denen die obere beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte, die in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich war. Eisenchlorid brachte in der Lösung eine intensiv blutrothe Färbung hervor (Eisenrhodanid), Ammoniak fällte daraus eine Basis, welche den Schmelzpunkt 131° und die übrigen Eigenschaften des  $\beta$ -Triphenylguanidins besass. Es war somit in der That Rhodanwasserstoff entstanden, welcher sich mit noch intacter Basis zu einem Salz vereinigt hatte.

Die untere, flüssig bleibende Schicht hinterliess nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine helle, schmierige Masse, die intensiv nach Phenylsenföl roch. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging eine Mischung von Phenylsenföl mit Diphenylamin über<sup>1)</sup>.

Das Destillat wurde mit Aether extrahirt, dann die ätherische Lösung mit Salzsäuregas behandelte. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Diphenylamin, aus welchem durch Wasser die Basis abgeschieden wurde. Sie wurde durch die bekannten Reactionen, sowie durch den Schmelzpunkt 54° als Diphenylamin erkannt. Die vom ausgefallenen Chlorhydrat getrennte Aetherlösung hinterliess ölige Tropfen, die Geruch und alle Eigenschaften des Phenylsenföls besaßen, und wie dieses beim Zusammenbringen mit Anilin in silberglänzenden Blättchen krystallisirendes, bei 145° schmelzendes Sulfofocarbanilid lieferten. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs war somit nur theilweise im Sinne obiger Gleichung erfolgt. Statt des erwarteten Triphenylsulfoharnstoffs hatten sich Diphenylamin und Phenylsenföl gebildet, vielleicht aus zunächst entstandnem Sulfoharnstoff:

<sup>1)</sup> Es hinterblieb ein nicht bedeutender Rückstand, der aus Alkohol in feinen, bei 260° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Verbindung war schwefelhaltig und zeigte gegen Silbernitrat u. s. w. die Reactionen eines Sulfoharnstoffs. Mit seiner Bildung steht offenbar das Auftreten von Schwefelwasserstoff in Zusammenhang. Die Menge des Sulfoharnstoffs war zu einer Schwefelbestimmung ungenügend.



Zürich, (Universitätslaboratorium), März 1875.

### 86. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die eigenthümlichen und interessanten Resultate, welche mir der Versuch<sup>1)</sup> ergeben hatte, Phosphorpentachlorid auf solche Säureamide, denen direct Wasser nicht entzogen werden kann, einwirken zu lassen, mußten vor allen Dingen den Wunsch in mir wach rufen, jene merkwürdigen Reactionen in ihrem Verlauf verfolgen und verstehen und somit die Constitution der neu entstandenen, früher (l. c.) beschriebenen Verbindungen mit Sicherheit ableiten zu können. Diesbezügliche Versuche habe ich deshalb geglaubt vor allen Dingen anstellen zu sollen, ehe ich mich der leichteren Aufgabe, das einmal gewonnene Feld weiter zu bearbeiten, überliess.

Schon in meiner erster Abhandlung über den angedeuteten Gegenstand habe ich die Ansicht ausgesprochen, es möchte der erste Schritt der Reaction, z. B. zwischen Diaethyloxamid und Phosphorpentachlorid, so verlaufen, dass zunächst der Sauerstoff des Diaethyloxamids durch Chlor ersetzt und dann durch Salzsäureaustritt neue, basische Körper erzeugt würden.

Das Material, welches zur Stütze dieser Ansicht in der chemischen Litteratur sich vorfand, war indess ein sehr dürftiges. Die Wirkungsweise von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Säureamide selbst ist zwar schon öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber keineswegs in erschöpfender Weise; es sind bisher meist nur die Endprodukte der Reaction in Rechnung gezogen, nicht deren Verlauf, und die wenigen hierüber vorhandenen Angaben sind widersprechender Natur. Die allgemeine Auffassung ist die, dass Phosphorpentachlorid auf Säureamide, ganz wie Phosphorsäureanhydrid, wasserentziehend

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 326. 902.