

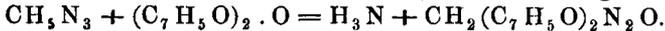
rinitimid analoges Verhalten zeigen. Vor Kurzem hat auch Skraup¹⁾ eine wahrscheinlich hiermit identische Veränderung der Chrysophansäure durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

112. David Mc. Creath: Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin und Derivate desselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIII; eingegangen am 24. März.)

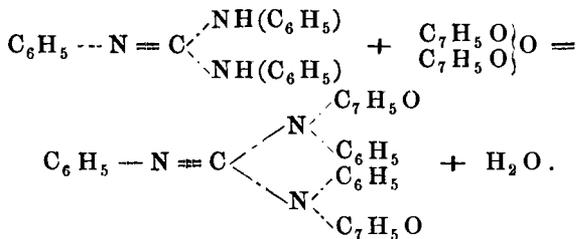
Ich habe vor kurzem der Gesellschaft mitgeteilt, dass ich bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Guanidin einen substituirten Harnstoff erhalten habe nach folgender Gleichung



Bei der weiteren Untersuchung dieser Umsetzung habe ich gefunden, dass, wenn man Säureanhydride auf substituirte Guanidine einwirken lässt, man nicht Harnstoffe, sondern weiter substituirte Guanidine bekommt. An Stelle des Ammoniak bildet sich hier Wasser als Nebenprodukt.

Gleiche Moleküle von Benzoësäureanhydrid und Triphenylguanidin wurden in einem zugeschlossenem Rohr auf 100° mehrere Stunden lang erhitzt. Es bildete sich eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrte. Diese löste sich vollständig in Alkohol und beim Erkalten der Lösung schieden sich Blätter ab, die bei 185° schmelzen. Die Substanz war durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen und erwies sich nach der Analyse als Dibenzoyltriphenylguanidin.

Die Umsetzung würde nach folgender Gleichung auszudrücken sein.

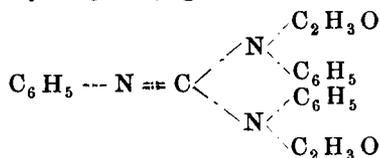


Essigsäureanhydrid wirkt in derselben Weise mit der grössten Leichtigkeit auf Triphenylguanidin ein. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel ausschied, welches aber beim Kochen bald erstarrte.

Um die Substanz rein zu erhalten wurde sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet alsdann prachtvoll ausgebildete, sehr glänzende

¹⁾ Wiener Akad. Berichte Bd. 70, 240.

Krystalle, die bei 131° C. schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure liefert die Substanz Triphenylguanidin und Essigsäure. Die Analyse zeigt, dass Diacetyltriphenylguanidin



entstanden war. Aus der Formel dieser Substanzen sieht man, dass sie Guanidine sind, in welchen sämtliche vertretbaren Wasserstoffatome durch einwerthige Gruppen ersetzt sind.

Ich liess ferner Benzoësäureanhydrid auf Diphenylguanidin einwirken und erhielt eine halbflüssige Masse, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen Krystalle gehören dem monoklinischen System an und schmelzen bei 102°.

Bei der Analyse zeigte sich, dass hier zwei der vertretbaren Wasserstoffe durch Benzoyl ersetzt waren, dass also Dibenzoylguanidin entstanden war.

Essigsäureanhydrid scheint in derselben Weise auf Diphenylguanidin einzuwirken. Ich beabsichtige noch diese Reaction auf andere Amine auszudehnen, zunächst auf das Urethan. Ich habe das Urethan zu meinen Versuchen aus Ammoniak und Chlorkohlensäureäthyläther dargestellt und will hier gleich vorläufig bemerken, dass der Schmelzpunkt desselben, über den ich keine genaue Angabe gefunden habe, bei 47—50° liegt.

113. Rudolf Benedikt: Ueber die Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Metaamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. März.)

Löst man die bei 173° C. schmelzende Metaamidobenzoësäure (1 Mol.) in Alkohol auf und trägt nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky Jod (2 Mol.) und die nöthige Menge Quecksilberoxyd abwechselnd in kleinen Portionen ein, so bildet sich bald viel Jodquecksilber, während die Flüssigkeit gleichzeitig eine schöne, hochrothe Färbung annimmt. Die gebildeten Jodprodukte lassen sich, wie ich nach einigen Versuchen fand, am besten so gewinnen, dass man nach beendigter Reaction den Alkohol verjagt, die rückständige Masse mit einer verdünnten Sodalösung auszieht und die filtrirten, tief rothen Auszüge mit Salzsäure fällt.

Man erhält dadurch einen violetten Niederschlag, in welchem man unter dem Mikroskop lange, farblose Nadeln und rothe, amorphe Flocken erkennt. Zur Trennung dieser beiden Substanzen kann man