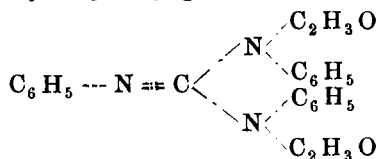


Krystalle, die bei 131° C. schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure liefert die Substanz Triphenylguanidin und Essigsäure. Die Analyse zeigt, dass Diacetyltriphenylguanidin



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.

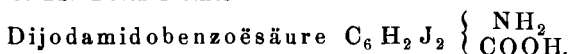
Man erhält dadurch einen violetten Niederschlag, in welchem man unter dem Mikroskop lange, farblose Nadeln und rothe, amorphe Flocken erkennt. Zur Trennung dieser beiden Substanzen kann man

entweder ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol oder ihre verschiedene Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung benutzen.

1) Kocht man das Rohprodukt in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, mit Benzol aus und filtrirt siedend heiss, so scheiden sich aus dem Filtrate sehr schnell Nadeln aus, die noch rüthlich gefärbt sind. Es ist indess bei der nur geringen Löslichkeit der Verbindung in Benzol schwer, selbst nach oft wiederholten Auskochungen, deren ganze Menge zu erhalten. Die Färbung lässt sich ihnen durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle grösstentheils benehmen. Die so entfärbte, weingeistige Lösung wird, um die Krystalle wieder zu erhalten, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die herausfallenden, glänzenden Nadelchen bilden dann ein voluminöses, verfilztes Haufwerk.

2) Aus der rothen, alkoholischen Lösung des Rohproduktes fällt auf Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung zuerst die gefärbte Verbindung und hierauf erst die nadelförmig krystallisirte. Eine, wenn auch ziemlich mühselige, fractionirte Fällung dieser Art, wobei die dunkel gefärbten Niederschläge immer wieder unter Alkohol mit der nur gerade zureichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, und die Filtrate vom Bleisulfat wieder mit einer unzureichenden Menge Bleizucker gefällt wurden, lieferte zuletzt einen dunkel gefärbten Bleiniederschlag und eine nur noch schwach gefärbte, alkoholische Lösung der krystallisirten Substanz. Aus der letzteren wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und das mit Wasser angemessen verdünnte Filtrat gab dann die schon erwähnten Nadeln.

Die Analyse derselben führt nach dem Trocknen der Substanz bei  $110^{\circ}$  C. zur Formel einer



Gefunden.		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2\text{NO}_2$ .	
C	20.97	C	21.59
H	1.56	H	1.28
N	3.61	N	3.59
J	64.95	J	65.32
		O	8.22
		100.00.	

Die oft mehrere Linien langen Nadeln dieser Verbindung sind in Wasser ganz unlöslich, in Benzol schwer, in Alkohol, Aether, kohlen-sauren und ätzenden Alkalien sehr leicht löslich. Beim Schmelzen werden sie zersetzt.

Durch Vermischen der alkoholischen Lösung dieser Säure mit einer alkoholischen Kalilösung oder auch durch Behandlung der Säure mit kohlen-saurem Kali erhält man ein in langen, seideglänzenden,

schwach gefärbten Nadeln krystallisirtes Salz, dessen Metallgehalt die obige Formel bestätigt.

Gefunden.	Berechnet für $C_7 H_4 J_2 KNO_2$ .
K 9.21	K 9.15

### Dijodazobenzoëssäure.

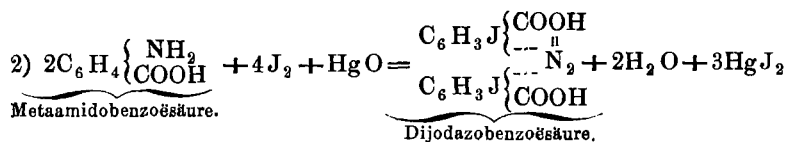
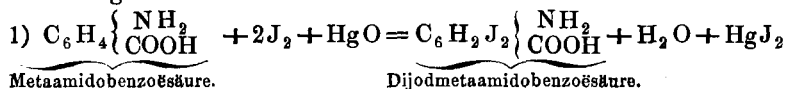
Für den rothen, amorphen Körper, der sich, wie beschrieben, in eine Bleiverbindung verwandeln lässt, aus welcher er durch Zerreiben derselben unter Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, Filtriren und Fällen mit Wasser wieder in rothen Flocken gewinnbar ist, unter denen dann das Mikroskop keine fremden Substanzen mehr erkennen lässt, fand ich Zahlen, welche am nächsten einer Dijodazobenzoëssäure entsprechen.

Gefunden.	Berechnet für $C_6 H_3 J \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \overset{  }{N_2} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} C_6 H_3 J$ .
C 33.06	C 32.18
H 1.70	H 1.54
N 6.23	N 5.37
J 47.65	J 48.65
	O 12.26
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100.00.

Es charakterisirt das Verhalten fast aller Azosäuren, dass sie amorph, in Alkalien und concentrirten Säuren leicht löslich sind, und bei Behandlung mit Natriumamalgam Hydrazosäuren liefern, die sich in alkalischer Lösung an der Luft in Azosäuren zurückverwandeln.

Auch diese rothe Substanz verhält sich ganz analog. Sie löst sich in Alkalien mit intensiv rothbrauner, in Salzsäure mit schön blauer Farbe auf. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam wird die alkalische Lösung schnell weingelb, nimmt aber an der Luft sofort wieder eine braunrothe Farbe an. Beim Neutralisiren mit Salzsäure entsteht dann ein dunkler, jodfreier Niederschlag.

Diese Azosäure macht ferner nur einen geringen Theil der Produkte aus, welche beim Jodiren der Metaamidobenzoëssäure erhalten werden, und es darf angenommen werden, dass die Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf diese Säure nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.