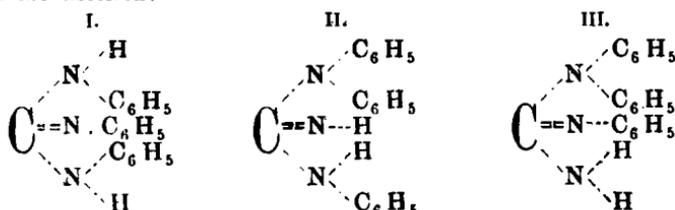


Die Furfurpropionsäure wird durch Salzsäure gelb gefärbt und giebt beim Erwärmen damit eine rothgelbe Lösung, welche eine neue, nicht flüchtige Säure enthält, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

München, 23. Februar 1877.

**94. W. Weith: Zur Kenntniss des Carbotriphenyltriamins.**  
(Eingegangen am 26. Februar.)

Von dem Guanidin lassen sich bekanntlich<sup>1)</sup> drei triphenylirte Derivate ableiten:



Während das von Schröder und mir<sup>2)</sup> aus Cyananilid und Diphenylamin dargestellte  $\beta$ -Triphenylguanidin nach II constituirte ist, wurde bisher dem durch manigfache Reactionen aus Diphenylsulfharnstoff und Diphenylharnstoff entstehenden  $\alpha$ -Triphenylguanidin Formel I beigelegt. Dieselbe Constitution sollte aber der Bildungsweise nach dem von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> durch Einwirkung von  $C_2Cl_4$  auf Anilin erhaltenen Carbotriphenyltriamin zukommen. Immerhin war es recht wohl denkbar, dass unter den Versuchsbedingungen (30stündiges Erhitzen auf 170—180° eine Wanderung von Phenylresten statt habe und so eine Verbindung von Formel II oder III sich bilde. Eine solche Umlagerung würde ihr Analogon in der Bildung von Diphenylamin aus salzsaurem Anilin finden. Es schien mir deshalb von Interesse einige Versuche zur Feststellung der Constitution der Base auszuführen.

Das Carbotriphenyltriamin wurde genau nach den Angaben des Entdeckers dargestellt und es stimmen die von mir gemachten Beobachtungen vollständig mit denen Hofmanns überein. Den Schmelzpunkt der wiederholt aus Benzol schliesslich aus Alkohol umkrystallisirten Base fand ich zu 195° ( $\alpha$ -Triphenylguanidin schmilzt bei 143°).

Im Chlorhydrat wurden 11.25 pCt. HCl gefunden.



verlangt 11.28 pCt. Das Salz krystallisirt in lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen.

1) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift f. Chemie 1869, S. 591.

2) Diese Berichte VIII, S. 294.

3) Chem. Centralblatt 1858, S. 868.

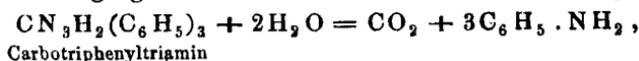
förmigen bis langprismatischen, farblosen Krystallen. Es löste sich leichter in Salzsäure als in Wasser (das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Triphenylguanidins verhält sich umgekehrt.) Die wässrige Lösung reagirt neutral (salzsaures  $\alpha$ -Triphenylguanidin reagirt alkalisch) das Chlorhydrat schmilzt unter Bräunung bei ca. 280—282° und beginnt schon weit unter dieser Temperatur zu sublimiren.

Einwirkung der Salzsäure, des Kaliumhydrats und der conc. Schwefelsäure auf Carbotriphenyltriamin.

Ueber die Stellung der Phenylreste im Molekül des Carbotriphenyltriamins musste die Spaltung durch Säuren und Alkalien theilweisen Aufschluss geben. Unter Wasseraufnahme wird die Verbindung, welche die 3 Phenylreste auf 3 Stickstoffatome vertheilt enthält, nur Kohlensäure und Anilin liefern können, während die beiden übrigen Guanidine Kohlensäure, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin entstehen lassen. Carbotriphenyltriamin wird durch etwa fünfständiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 190—195° vollständig zerlegt. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entweicht reine Kohlensäure. Der grösstentheils strahlig krystallinisch erstarrte Röhreninhalt löst sich leicht rückstandlos in Wasser. Wird die wässrige Lösung, zur Isolirung etwa vorhandenen Dipbenylamins, mit Aether ausgeschüttelt, und letzterer verdunstet, so hinterbleibt ein kaum sichtbarer Rückstand der mit Salpetersäure übergossen, keinerlei Färbung erzeugt. Diphenylamin entsteht somit bei dieser Reaction nicht. Ebenso wenig lässt sich in der salzsauren Lösung eine Spur von Ammoniak nachweisen, dagegen enthält dieselbe reichliche Mengen von Anilin. Letzteres wurde durch den Siedepunkt (182°) sowie durch seine übrigen Eigenschaften und die bekannten Reactionen charakterisirt. Mit Phenylsenföl zusammengebracht, lieferte es aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern krystallisirendes Sulfo-carbanilid vom richtigen Schmelzpunkt (145°).

Wie durch Salzsäure wird das Carbotriphenyltriamin auch durch Kaliumhydrat gespalten. Erhitzt man beide Verbindungen auf etwa 250°, so lässt sich als einzig wesentliches Reactionsprodukt auch hier (abgesehen von Kohlensäure) nur Anilin nachweisen. Das Anilin wurde in üblicher Weise nachgewiesen; im Platindoppelsalz wurden 33.34 pCt. Pt gefunden, berechnet 33.05 pCt. Die Reaction verläuft insofern etwas weniger glatt als die vorerwähnte, als bei derselben unverkennbar der Geruch nach Isocyanphenyl auftritt.

Beide Vorgänge finden ihren Ausdruck in der Gleichung:



und es ist aus denselben zu schliessen, dass im Carbotriphenyltriamin

wie im  $\alpha$ -Triphenylguanidin, die drei Phenylreste mit drei Stickstoffatomen in Verbindung stehen.

Diese Folgerung findet eine weitere Stütze in dem Verhalten des Carbotriphenyltriamins zu conc. Schwefelsäure. Während alle bisher von mir untersuchten Verbindungen, die den Rest des Diphenylamins

$$\text{N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$$
 enthalten, sich in warmer Schwefelsäure mit prächtig blauer

Farbe lösen,<sup>1)</sup> zeigt das Carbotriphenyltriamin diese Erscheinung nicht. Erhitzt man die Base mit conc. Schwefelsäure, so entsteht eine zunächst helle, später missfarbige Lösung, bei Steigerung der Temperatur entwickeln sich reichliche Mengen reiner, durch Kaliumhydrat vollständig absorbirbarer Kohlensäure. Die schwefelsaure Lösung enthält keine Spur der durch ihr Verhalten zu Kaliumchlorat so leicht zu erkennenden Diphenylaminsulfosäure, hingegen liefert sie beim Eingiessen in Wasser reichliche Mengen von Sulfanilinsäure, die unschwer in völlig reinem Zustande erhalten werden konnte.

Die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften des Carbotriphenyltriamins und  $\alpha$ -Triphenylguanidins einerseits, die Identität der durch Salzsäure, Kaliumhydrat und Schwefelsäure entstehenden Zersetzungsprodukte andererseits liessen die Annahme zu, dass hier blos eine physikalische Isomerie vorliege. In diesem Falle war zu erwarten, dass eine der Basen sich in die andere umwandeln lasse. Zahlreiche in dieser Richtung angestellte und vielfach variirte Versuche blieben ohne Erfolg.

So wurde z. B.  $\alpha$ -Triphenylguanidin genau den bei der Bildung des Carbotriphenyltriamins herrschenden Bedingungen — 30ständiges Erhitzen auf 170 — 180° — unterworfen, ohne dass eine wahrnehmbare Veränderung eintrat; ebenso wenig veränderte sich das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Triphenylguanidins, als man es 30 Stunden lang auf 170—180° erhitze. Auch das Carbotriphenyltriamin liess sich unter keinen Umständen in sein Isomeres umwandeln.

#### Verhalten des Carbotriphenyltriamins bei der Destillation.

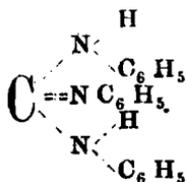
Von der Vermuthung ausgehend, das Carbotriphenyltriamin möchte mit dem  $\alpha$ -Triphenylguanidin polymer sein, unterwarf ich es der Destillation in der auf Analogien gestützten Erwartung,  $\alpha$ -Triphenylguanidin oder dessen Spaltungsprodukte zu erhalten. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt. Während  $\alpha$ -Triphenylguanidin in der Hitze glatt in Carbodiphenylimid und Anilin zerfällt, die beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, S. 296.

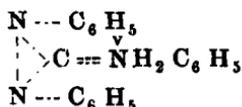
kalten wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammentreten, erleidet das Carbotriphenyltriamin unter dem Einfluss höherer Temperatur grösstentheils eine tiefgreifende Veränderung. Neben der unveränderten Verbindung konnten als Produkte der Destillation, die schon gegen 200° beginnt, unzweifelhaft nachgewiesen werden: Anilin, Ammoniak, Blausäure, Diphenylamin und Benzonitril. Letzteres wurde durch alkoholisches Kali in Ammoniak und Benzoesäure (Schmelzpunkt 121°) übergeführt. Carbodiphenylimid und  $\alpha$ -Triphenylguanidin liessen sich, obgleich auf das Sorgfältigste nach ihnen gesucht wurde, im Destillat nicht nachweisen.

Das Carbotriphenyltriamin schliesst sich in Bezug auf das Verhalten in der Hitze an das Diphenylguanidin an, welches allerdings zunächst in Tetraphenylmelamin<sup>1)</sup> übergehend, später die gleichen Zersetzungsprodukte liefert.<sup>2)</sup>

Nach den mitgetheilten Versuchen ist eine Polymerie des  $\alpha$ -Triphenylguanidins und Carbotriphenyltriamins, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch wenig wahrscheinlich. Seiner Bildungsweise und seinen Zersetzungen nach kann das Carbotriphenyltriamin wohl kaum anders denn als triphenylirtes, symmetrisches Guanidin



aufgesetzt werden, während die entsprechenden Verhältnisse beim  $\alpha$ -Triphenylguanidin eine andere als die bisherige Deutung zulassen. Bei einer früheren Gelegenheit habe ich<sup>3)</sup> u. A., gestützt auf die Dissociation des  $\alpha$ -Triphenylguanidins in Anilin und Carbodiphenylimid für dasselbe eine den Ammoniumverbindungen entsprechende Formel aufgestellt — eine Formel, die mit keiner der auf das  $\alpha$ -Triphenylguanidin bezüglichen Reactionen im Widerspruch steht. In der Isomerie des Carbotriphenyltriamins mit dem  $\alpha$ -Triphenylguanidin glaube ich einen wesentlichen Grund für die Wahrscheinlichkeit der Constitution:



für das  $\alpha$ -Triphenylguanidin zu erblicken. Bei Ausführung vorstehender

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Ber. VII, S. 1786.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VIII, S. 915.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IX, S. 819.

