

die nämlichen Körper ziemlich in demselben Verhältniss, doch relativ in weit geringerer Menge als bei Anwendung von Schwefelsäure. Auch hierbei tritt keine Isoantraflavinsäure auf.

Das Metabenzbioxyanthrachinon ist das zweite Bioxyanthrachinon, von welchem wir jetzt wissen, dass seine beiden Hydroxylgruppen sich nicht in dem einen Benzolkern befinden, sondern auf beide vertheilt sind.

Ferner sind die Isoantraflavinsäure und das Metabenzbioxyanthrachinon bis jetzt die beiden einzigen Bioxyanthrachinone, welche bei der Kalischmelze dasselbe Trioxyanthrachinon, das Isopurpurin liefern.

Manchester, 24. April 1878.

244. Oscar Landgrebe: Ueber Cyanguanidine.

II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXI.)

In meiner ersten Mittheilung ¹⁾ habe ich berichtet, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dicyandiphenylguanidin eine Basis entsteht, welche identisch ist mit dem von Hofmann als Nebenproduct bei der Darstellung des Cyananilins erhaltenen Dicyantriphenylguanidin. Dieselbe wurde β -Dicyantriphenylguanidin genannt zum Unterschied von dem beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von α -Triphenylguanidin (Schmpkt. 143⁰) entstehenden Isomeren, welches ich als α -Dicyantriphenylguanidin bezeichnete.

Im Anschluss hieran habe ich gleicherweise das Verhalten des salzsauren Anilins gegen andere Cyanguanidine, das α -Dicyantriphenylguanidin und das Dicyanditolyguanidin, geprüft.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf α -Dicyantriphenylguanidin.

Nach den bei Dicyandiphenylguanidin gemachten Erfahrungen glaubte ich in diesem Falle ebenfalls Substitution eines Phenylrestes, also die Bildung von Dicyantetraphenylguanidin erwarten zu dürfen. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt, sondern das α -Dicyantriphenylguanidin lagert sich unter dem Einflusse des salzsauren Anilins einfach in β -Dicyantriphenylguanidin um.

Der Versuch wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Zu einer kochenden alkoholischen Lösung des α -Dicyantriphenylguanidins wurde eine Lösung von salzsaurem Anilin zugefügt. Auch hier färbte sich die Lösung sofort tief braun und auf genügenden Wasser-

¹⁾ Diese Berichte X, 1587

zusatz schied sich ein salzsaures Salz in gelbbraunen Nadeln aus, das in seinem Aussehen und Verhalten sich nicht im Geringsten von dem beschriebenen salzsauren β -Dicyantriphenylguanidin unterschied. Die Basis, wie früher dargestellt und gereinigt, schmolz bei 172—173° und gab bei der Verbrennung der Formel des Dicyantriphenylguanidins



entsprechende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C ₂₁	252	74.34	74.32	74.28
H ₁₇	17	5.01	4.42	5.18
N ₅	70	20.65	—	—
	339	100.00.		

Ein Dicyantetraphenylguanidin würde folgende Zahlen verlangen:

C ₂₇	324	78.07
H ₂₁	21	5.06
N ₅	70	16.87
	415	100.00.

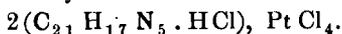
Eine genaue Vergleichung der Basis mit dem früher erhaltenen β -Dicyantriphenylguanidin stellte zudem die Identität beider ausser allen Zweifel.

Einwirkung von salzsaurem Tolidin auf α -Dicyantriphenylguanidin.

Es schien mir von Interesse, auch die Einwirkung des salzsauren Tolidins zu prüfen, da immerhin möglicherweise während der Umlagerung Austausch eines Phenylrestes gegen einen Tolyrest stattfinden konnte.

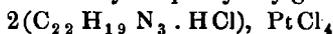
Eine genaue Beschreibung des Versuchs kann ich mir ersparen, weil derselbe ganz analog den früheren ausgeführt wurde. Die durch sehr häufiges Umkrystallisiren von dem anhaftenden Tolidin befreite Basis zeigte endlich den constanten Schmelzpunkt 172.5°. Diese vollständige Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des β -Dicyantriphenylguanidin, sowie der Vergleich beider Basen bewiesen zur Genüge, dass auch hier wieder Dicyantriphenylguanidin und nicht Dicyandiphenyltolylguanidin entstanden war. Doch wurde zur grösseren Sicherheit ein Platinsalz analysirt.

Dieses fällt auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung der Base als gelber, flockiger Niederschlag aus. In heissem Alkohol ist es ziemlich löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Die analytischen Resultate stimmten auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pt	18.10	18.00

Das Platinsalz eines Dicyandiphenyltolylguanidins



verlangt:

Pt 17.65 0.35

Die Analyse spricht daher auch für ein Dicyantriphenylguanidin.

Verhalten des β -Dicyantriphenylguanidins gegen Alkalien.

Während die α -Dicyanguanidine sämtlich durch Alkalien ausserordentlich leicht in Guanidin und Oxalsäure zerlegt werden, kann man das β -Dicyantriphenylguanidin stundenlang mit höchst concentrirter, alkoholischer Kali- oder Natronlauge kochen, ohne dass es sich verändert. Als es aber mit concentrirter alkoholischer Natronlauge eingeschlossen und einige Stunden auf 100° erhitzt wurde, zersetzte es sich in Anilin, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure. Ebenso wird es durch schmelzendes Kali vollständig zersetzt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass nach Hofmann's Beobachtungen das Cyananilin ebenfalls Alkalien gegenüber sehr beständig ist ¹⁾.

 β -Dicyanditolylphenylguanidin.

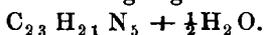
Setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Dicyanditolylguanidin eine Lösung von salzsaurem Anilin, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth. Kocht man dann noch einige Augenblicke, setzt Wasser hinzu und lässt erkalten, so krystallisirt ein salzsaures Salz in rothen Nadeln aus. Zur Reindarstellung der Basis wurde in bekannter Weise verfahren. Man erhält dieselbe sowohl aus wässrigem als auch aus absolutem Alkohol in Form gelber Nadeln, welche unter gleichzeitigem Verluste von Krystallwasser zwischen 110 — 115° schmelzen.

Um letzteres zu bestimmen, musste die Base daher zum Schmelzen erhitzt werden; sie erstarrt dann beim Erkalten zu einem braunen, spröden Glase.

Die Resultate einer Verbrennung der wasserfreien Verbindung stimmten auf die Formel:

	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5$.		
	Berechnet		Gefunden
C_{23}	276	75.20	75.13
H_{21}	21	5.72	5.81
N_5	70	19.08	—
	367	100.00.	

Die Krystallwasserbestimmung ergab die Zusammensetzung



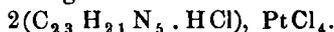
	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	2.39	2.75

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 73, 188.

Bei der Einwirkung des salzsauren Anilins auf Dicyantolylguanidin entsteht also durch Umlagerung β -Dicyanditolylphenylguanidin. Beim längeren Kochen seiner alkoholischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure geht dasselbe in Ditolylparabansäure über. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung entsteht ein Platinsalz in Form eines orangegelben, flockigen, amorphen Niederschlages, der schwer löslich in Alkohol ist.

Die Platinbestimmung führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden		Mittel
Pt	17.22	17.04	17.42	17.23 pCt.

β -Dicyantritolylguanidin.

In meiner ersten Mittheilung habe ich bei Beschreibung der Darstellung der Ditolylparabansäure erwähnt, dass sich beim Kochen des Dicyanditolylguanidins mit Salzsäure leicht braune, harzige Zersetzungsproducte bilden, welche die Reindarstellung der Parabansäure sehr erschweren. Die Eigenschaften der β -Dicyanguanine waren mir bekannt, und es drängte sich mir der Gedanke auf, dass das Harz wohl ein Glied dieser Körperklasse sein könne. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt.

Wird das Harz auf ein Filter gebracht, von der Mutterlauge durch Absaugen möglichst befreit und alsdann mit wenig Alkohol ausgewaschen, so nimmt es allmählig krystallinische Structur an. Löst man es nun in kochendem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten sehr ansehnliche, feine, braun gefärbte Nadeln aus. Dieselben zeigen besonders im trocknen Zustande einen goldigen Glanz. Dieser Körper ist ein salzsaures Salz, aus welchem die Basis in der schon mehrfach erwähnten Weise gewonnen wurde. Aus wässrigem und absolutem Alkohol krystallisirt sie in hellgelben Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und schmilzt bei 184° .

Die analytischen Resultate entsprachen einem Dicyantritolylguanidin

$$C_{24}H_{23}N_5.$$

	Berechnet		Gefunden	
C_{24}	288	75.59	75.56	75.53
H_{23}	23	6.04	6.44	6.32
N_5	70	18.37	—	—
	<u>381</u>	<u>100.00.</u>		

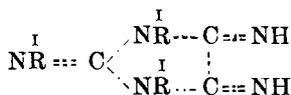
Die Bildung desselben erklärt sich wohl am einfachsten durch die Annahme, dass unter dem Einflusse der Salzsäure zunächst ein Theil des Dicyanditolylguanidins unter Bildung von Toluidin zersetzt wird, und dass das salzsaure Toluidin den Rest der Basis durch Umlagerung unter gleichzeitiger Substitution in β -Dicyantritolylguanidin über-

führt. Dieselbe Reaction findet in der Phenylreihe statt. Hofmann giebt an, dass beim Zusatz von Salzsäure zu der kochenden alkoholischen Lösung des Dicyandiphenylguanidins sich diese vorübergehend gelb färbt. Dies rührt aber von der Bildung des salzsauren β -Dicyantriphenylguanidins her. Man kann dasselbe leicht erhalten, wenn man der fast bis zum Sieden erhitzten Lösung einige Tropfen concentrirter Salzsäure und dann sofort Wasser zusetzt. Das salzsaure Salz scheidet sich hier ebenfalls als Harz aus, kann aber in der beschriebenen Weise krystallisirt erhalten werden.

Das β -Dicyantritylguanidin geht bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure in Ditolylparabansäure über. Die in meiner früheren Mittheilung angegebene Darstellung des letzteren Körpers modificirt sich nach diesen Erfahrungen in folgender Weise. Zu der kochenden alkoholischen Lösung des Dicyanditolylguanidins setzt man nach und nach einen grossen Ueberschuss von Salzsäure. Zunächst nimmt die Lösung in Folge der Bildung des β -Dicyantritylguanidins eine tief dunkelbraune Färbung an: Bei weiterem Zusatze von Salzsäure wird diese aber immer lichter und geht endlich in Bernstein gelb über. Bei diesem Punkte unterbricht man die Operation und versetzt sofort mit viel Wasser; dann fällt die Parabansäure in Form farbloser, perlmutterglänzender Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. der theoretischen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt weiterhin, dass die Parabansäuren nicht direct aus den α -Dicyanguanidinen entstehen, sondern dass dieses zunächst in die β -Dicyanguanidine übergehen; die Parabansäuren sind daher nur Zersetzungsproducte der letzteren Basen.

Unter dem Einflusse des Säuren tauschen also die α -Dicyanguanidine zwei Imidreste gegen zwei Sauerstoffatome aus, indem sie in die Oxalylguanidine übergehen; die β -Dicyanguanidine dagegen tauschen sofort unter Umwandlung in die Parabansäuren drei Imidreste gegen drei Sauerstoffatome aus. Diese Thatsachen scheinen mir für die Erklärung der Constitution dieser Verbindungen wichtig zu sein. Man wird vielleicht die Formel



welche ich früher für die α -Dicyanguanidine aufgestellt habe, und in welcher alle Imidreste als gleichartig gebunden erscheinen, auf Grund der oben betonten Thatsachen besser den β -Dicyanguanidinen zuschreiben.

Bei Beschreibung der α -Dicyanditolylguanidins habe ich erwähnt, dass dieser beim Kochen seiner alkoholischen Lösung und beim Erhitzen für sich braune, harzige Zersetzungsproducte liefert. Man

könnte glauben, dass diese auch β -Dicyantritolyguanidin seien. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zunächst lassen sie sich nicht krystallisirt erhalten, und beim Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure entsteht weder Ditolylparabansäure, noch deren Zersetzungsprodukte, sondern die Salzsäure entzieht dem Harze eine Base, welche sich auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig-rothbraunen, amorphen Flocken abscheidet. Diese giebt mit Alkohol eine rothe, prachtvoll blau fluorescirende Lösung. Ihr salzsaures Salz fällt auf Zusatz von Wasser zur Lösung der Basis in concentrirter Salzsäure in gelben, amorphen Flocken nieder.

Leider ist sowohl Base wie Salz sehr unbeständig. Dies und der vollständige Mangel an Krystallisationsfähigkeit haben mich von weiterer Untersuchung abstehen lassen.

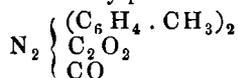
Endlich sei es mir gestattet, eine frühere Angabe zu corrigiren. In meiner ersten Mittheilung wurde angegeben, dass beim Erhitzen von Ditolylloxalylguanidin mit Anilin ein Tritolyloxalylguanidin entsteht. Dies ist ein Irrthum. Später habe ich in dieser Richtung zahlreiche und mannigfach abgeänderte Versuche gemacht, ohne je etwas anderes als Ditolylguanidin und Ditolylloxamid zu erhalten. Jenes einmalige Auftreten eines rothgefärbten salzsauren Salzes wird wohl am einfachsten durch den Umstand erklärt, dass das damals angewandte Oxalylguanidin noch Dicyanditolylguanidin enthielt. Bedenkt man aber, wie wenig die procentische Zusammensetzung des Dicyantritolyguanidins von derjenigen eines Ditolylguanidins abweicht und dass daher die Analyse hier kaum massgebend ist, so wird man dieses Versehen wohl entschuldigen.

245. Oscar Landgrebe: Oxydation der Ditolylparabansäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXII.)

Ogleich diese Versuche zu keinem abschliessenden Resultate geführt haben, will ich doch das bis jetzt Gefundene hier mittheilen, weil ich verhindert bin, diese Untersuchung fortzusetzen.

Bei der Oxydation der Ditolylparabansäure:



konnte man je nach den angewandten Mengenverhältnissen eine ein- oder zweibasische Säure erwarten. Es wurde zunächst versucht, die letztere zu erhalten und daher die aus der Umsetzungsgleichung:

