

pelte oder einfache Molekularformel zukommt, ob  $C_{20}H_{12}(OH)_2N_2O_4$  und  $C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_4$  oder  $C_{10}H_6(OH)O_2$  und  $C_{10}H_6ClNO_2$ .

Wird die Oxycinchoninsäure mit 7—8 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 1 Th. amorphen Phosphors während 3—4 Stunden auf 180° erwärmt, so erhält man aus dem Filtrat vom Phosphor, welches sich schon auf Wasserzusatz trübt, einen flockigen, hellgelblichen Niederschlag einer schwachen Base, mit deren Studium ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und ihren sonstigen Reactionen nach scheint sie identisch zu sein mit einem aus Chinolin durch Reduction mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhaltenen Produkte, welches auf Zusatz von Wasser in voluminösen, gelben Flocken ausfällt. Beide Produkte lösen sich in Salzsäure und Schwefelsäure und fallen auf Zusatz von essigsaurem Natron aus. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen Niederschlag. Ihre verdünnte, schwefelsaure Lösung giebt mit einem Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Natron eine röthliche Färbung und nach einiger Zeit scheiden sich röthlich gelbe Flocken ab. Alkoholische Lösungen geben mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag, mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag. Werden die beiden Basen in Wasser suspendirt mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, so nimmt man deutlich den Chinolingeruch wahr. Sind die durch Reduction der Oxycinchoninsäure und des Chinolins entstehenden Produkte identisch, so muss aus ersterer Kohlensäure abgespalten und gleichzeitig die Hydroxylgruppe durch den Jodwasserstoff reducirt werden. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reduction eintritt und mit der andererseits das (OH) bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid durch Cl vertreten wird — eine Reaction, welche nahe quantitative Ausbeute an Chlorcinchoninsäure ergiebt, — lässt die Oxycinchoninsäure mehr den fetten als den aromatischen, der Salicylsäure analog constituirten Oxyssäuren verwandt erscheinen.

## 29. W. Weith: Constitution und Synthese des Carbotriphenyltriamins.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. in Zürich.)

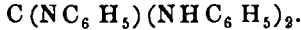
(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Carbotriphenyltriamin ( $C_{19}H_{17}N_3$ ) wurde 1858 von Hofmann<sup>1)</sup> neben Rosanilin erhalten, als er Chlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ) auf Anilin einwirken liess. Später stellte Basset<sup>2)</sup> aus Chlorpikrin und Anilin dieselbe Base dar; sie wurde von jeher den substituirten Guanidinen zugezählt, als triphenylirtes Guanidin betrachtet. Diese Annahme

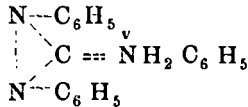
<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1858, S. 863.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. u. Ph., Bd. 138, S. 255.

erhielt eine Bestätigung durch die von Hofmann<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese des Guanidins par excellence mittelst Chlorpikrin und Ammoniak. Das Carbotriphenyltriamin liefert, wie ich gezeigt habe<sup>2)</sup>, beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, unter Wasseraufnahme, neben Kohlensäure nur Anilin, es kann also in ihm, wie im isomeren  $\alpha$ -Triphenylguanidin, welches bekanntlich die gleichen Spaltungsprodukte giebt, mit jedem Stickstoffatom nur ein Benzolrest in Verbindung stehen. Hiernach ergab sich für das  $\alpha$ -Triphenylguanidin sowie für das Carbotriphenyltriamin die gleiche Constitutionsformel



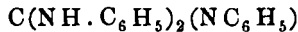
Da physikalische Isomerie nicht vorliegt<sup>3)</sup> blieb dieser Umstand völlig unerklärlich. Wesentlich um der Isomerie beider Basen Ausdruck zu geben, betrachtete ich das Carbotriphenyltriamin als das ächte symmetrische Triphenylguanidin, während ich für die zweite Base als möglich die Formel



aufstellte, eine Formel, welche die nahen Beziehungen des  $\alpha$ -Triphenylguanidins zum Carbodiphenylimid darstellt, namentlich auch sein dem der Ammoniumverbindungen ähnliches Verhalten bei der Destillation einfach erklärt. Ich hoffte diese Formel bestätigen zu können durch Darstellung eines Dimethyltriphenylguanidins, das durch Addition von Dimethylanilin an Carbodiphenylimid entstehen und bei der Destillation etc. in die beiden Componenten sich spalten sollte. Vielfache in dieser Richtung angestellte Versuche sind indess erfolglos geblieben, und so kam ich auf die schon früher<sup>4)</sup> von mir geäußerte Vermuthung zurück, das Carbotriphenyltriamin möge das Derivat einer Amidobenzoësäure und nach Formel:



constituirt sein, während für das  $\alpha$ -Triphenylguanidin die frühere Structurformel



zu reserviren sei. Die nachstehend beschriebenen Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Die angeführte Formel, welche das Carbotriphenyltriamin als das diphenylirte Amidin einer Amidobenzoësäure erscheinen lässt, setzt voraus, dass bei seiner Bildung eine Kohlenstoffvalenz des Perchlormethans in den aromatischen Kern eines Anilinmoleküls eingreift, während die drei übrigen für Wasserstoff in die Amido-

1) Dasselbst Bd. 139, S. 107.

2) Diese Ber. X, 358.

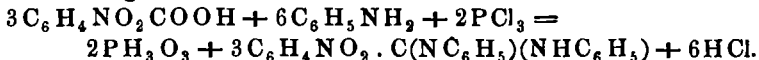
3) Dasselbst S. 360.

4) Diese Ber. X, 402.

gruppen zweier weiterer Anilinmoleküle eintreten. Die Analogie liess es von vornherein als wahrscheinlich erscheinen, dass der an den aromatischen Kern tretende Rest sich zur Amidogruppe para stellen würde, und dass das Carbotriphenyltriamin sich von der Paramidobenzoësäure ableiten würde, durch Austausch von O und OH gegen die Reste  $\text{NC}_6\text{H}_5$  und  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ .

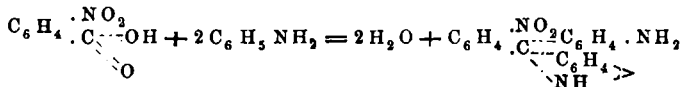
### Synthese des Carbotriphenyltriamins aus Paranitrobenzoësäure und Anilin.

Da die Hofmann'sche Reaction zur Darstellung von Amidinen (Einwirkung von Phosphortrichlorür auf eine Mischung von Säure und Amin) bei Anwendung von Paramidobenzoësäure Nebenreactionen zwischen dem Amido- und Carboxylcomplex der Amidosäure selbst befürchten liess, wurde zu den Versuchen Paranitrobenzoësäure angewandt und das Reactionsprodukt später amidirt. Die zu den Versuchen dienende Nitrosäure war durch Oxydation von Paranitrotoluol dargestellt worden; sie hatte den richtigen Schmelzpunkt von  $238^\circ$ . Die zur Reaction gebrachten Ingredienzmenen entsprachen der Gleichung:



Die Mischung wurde 2 Stunden lang im Oelbade auf  $180\text{--}190^\circ$  erhitzt (bei niedrigerer Temperatur scheint die Einwirkung bei der Bildung von Paranitrobenzanilid stehen zu bleiben). Die rohe Reactionsmasse ist von tiefblauer Farbe und etwas metallglänzend; an Wasser giebt sie merkliche Mengen von salzsaurem Rosanilin<sup>1)</sup> ab, das in Substanz dargestellt und durch seine Eigenschaften und Reactionen charakterisirt werden konnte; ausserdem enthält sie einen blauen Farbstoff, der grosse Aehnlichkeit mit dem Violanilin zeigt. Von einer Untersuchung des entstandenen Nitroderivates wurde abgesehen. Da der Verbindung zweifellos basische Eigenschaften abgehen (schon das Diphenylamidin der Benzoësäure bildet keine wasserbeständigen Salze<sup>2)</sup>) wurde sie durch Kochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure von Unverändertem und von gebildeten Nebenprodukten möglichst befreit und dann

<sup>1)</sup> Diese Bildung von Fuchsin bei Gegenwart des wasserentziehenden Chlorphosphors erklärt sich nach der Gleichung:



und die dann, durch die gebildete phosphorige Säure, erfolgende Amidirung der Nitrogruppe. Nach angestellten Versuchen liefert Nitrobenzol, wenn mit phosphoriger Säure auf  $180\text{--}190^\circ$  erhitzt, deutlich nachweisbare wenn auch kleine Mengen von Anilin.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Chem. Centralbl. 1866, S. 810.

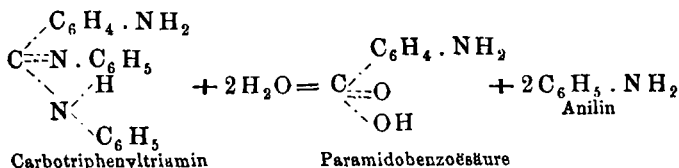
direct mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die entzinnte, farblose Lösung befreite man durch Eindampfen, bis zur völligen Trockene wobei sie sich bräunlichgelb färbt, von überschüssiger Salzsäure, und entfärbte das hinterbliebene salzsaure Salz durch Behandeln mit Thierkohle. Dasselbe wurde dann in langen, farblosen Nadeln erhalten, die sich als vollkommen identisch mit dem Chlorhydrat des Carbotriphenyltriamins erwiesen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3HCl$ .
Chlorwasserstoff	11.20	11.94 pCt.
		11.28 pCt.

Das Salz löste sich schwer in kaltem, leichter in heissem sowie in salzsäurehaltigem Wasser; es sublimirte vor dem Schmelzen, welches bei  $280-282^{\circ}$  eintrat, reagirte neutral, lieferte durch Umsetzung mit Kalium- oder Silbernitrat ein in feinen, farblosen Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz, und verhielt sich, wie sorgfältige Vergleichung zeigte, in jeder Beziehung wie das Chlorhydrat der aus Chlorkohlenstoff und Anilin entstehenden Verbindung. Die aus dem Salz abgeschiedene Base schmolz zunächst bei  $196^{\circ}$ , durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnte ihr Schmelzpunkt bis auf  $198^{\circ}$  gehoben werden. In Alkohol war sie ziemlich schwer löslich und krystallisirte daraus in feinen, farblosen Nadelchen. Genau ebenso verhielt sich das als Vergleichsobject dienende, reine Carbotriphenyltriamin. Der Stickstoffgehalt ergab sich zu 14.70 pCt. (berechnet für  $C_{19}H_{17}N_3$  14.98 pCt.)

#### Spaltung des Carbotriphenyltriamins in Paramidobenzoësäure und Anilin.

Bekanntlich werden die Amidine beim Erhitzen mit Mineralsäuren leicht unter Wasseraufnahme zersetzt, indem die Carbonsäuren und Amine, aus denen sie hervorgehen, entstehen. Es war somit zu erwarten, dass das Carbotriphenyltriamin sich nach der Gleichung



spalten lassen würde. Allerdings habe ich früher nachgewiesen, dass das Carbotriphenyltriamin bei  $190-195^{\circ}$  durch wässrige Salzsäure vollständig unter Bildung von Anilin und Kohlensäure zerlegt wird, aber diese Thatsache steht keineswegs mit einer vorgängigen Entstehung von Paramidobenzoësäure in Widerspruch, da letztere, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, schon unterhalb der erwähnten Temperatur von Salzsäure in Kohlensäure und Anilin gespalten wird. Nach zahlreichen fruchtlosen Versuchen, bei denen entweder gar keine oder eine zu weit gegangene Zersetzung beobachtet wurde, gelang es

mir in der That zu constatiren, dass bei 155—160° das Carbotriphenyltriamin glatt im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird.

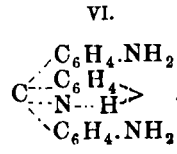
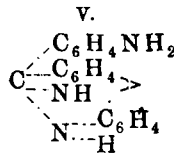
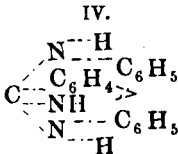
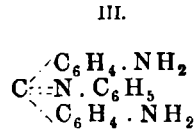
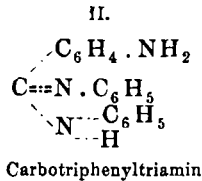
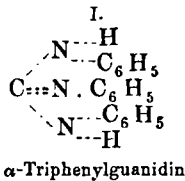
Die zu den Versuchen dienende Base war nach Hofmann's Vorschrift aus Anilin und Chlorkohlenstoff dargestellt worden, sie war, wie die Analyse des Chlorhydrats und eine Schmelzpunktsbestimmung lehrten, vollkommen rein. Wird dieselbe mit mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Volume Wasser und rauchende Salzsäure) ca. 12—15 Stunden auf 155—160° erhitzt, dann ist die Zersetzung vollkommen. Die Versuchsröhren öffnen sich entweder ohne oder unter nur sehr schwachem, von Kohlensäure herrührendem Druck. Der Röhreninhalt hinterlässt beim Verdampfen eine kaum gefärbte, aus den Chlorhydraten des Anilins und der Paramidobenzoëssäure bestehende Krystallmasse. Das Anilin wurde mittelst Ammoniak und Destillation mit Wasserdampf abgeschieden und durch den Siedepunkt und die bekannten Reactionen identificirt. Der mit etwas Thierkohle behandelte, stark concentrirte Destillationsrückstand lieferte nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine reichliche Krystallisation von sehr langen, feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich als Paramidobenzoëssäure erwiesen. Die Identität wurde durch genaue Vergleichung mit einem aus reiner Paranitrobenzoëssäure erhaltenen Produkte festgestellt. Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften war vollkommen. Der Schmelzpunkt der Säure wurde, den Angaben Beilstein's entsprechend, zu genau 186—187° gefunden. In heissem Wasser war die Säure sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich; sie liess sich den wässrigen Lösungen durch Aether entziehen. Mit Ammoniak bildet sie ein mässig leicht lösliches Salz. Neutrales Kupferacetat lieferte einen zunächst flockigen, später dicht und sehr dunkel werdenden Niederschlag, der im Aussehen an Schwefelkupfer erinnerte (Beilstein). In verdünnter Salzsäure löste sich die erhaltene Säure namentlich beim Erwärmen sehr leicht, in concentrirter Säure dagegen weit schwieriger. Beim Erkalten krystallisirten aus der salzsauren Lösung kleine, farblose, lebhaft glänzende Kryställchen; durch Verdunsten wurden dagegen grössere, dickspissige, etwas gefärbte Krystalle von salzsaurer Paramidobenzoëssäure erhalten. Die Analyse der reinen Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NCO_2 \cdot HCl$
Chlor	20.67 pCt.	20.46 pCt.

Durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure auf 160° wurde die Säure langsam und theilweise, bei 180° dagegen rascher und vollständig in Kohlensäure und Anilin zersetzt. Genau ebenso verhielt sich Paramidobenzoëssäure, die aus der Nitrosäure dargestellt worden war.

Nach den geschilderten Versuchen muss das Carbotriphenyltriamin wohl unbedingt als das diphenylirte Amidin der Paramidobenzoëssäure aufgefasst werden. Bemerkenswerth ist das verschiedene Verhalten

einerseits des Schwefelkohlenstoffs, andererseits des Chlorkohlenstoffs gegen Anilin. Während durch ersteren ausschliesslich an Stickstoff gebundener Wasserstoff von Kohlenstoff substituiert wird und seine Reaction mit der Bildung des  $\alpha$ -Triphenylguanidin abschliesst, greift das Kohlenstoffatom des Perchlormethans gleichzeitig in die Amidogruppe und den aromatischen Kern des Anilins ein, und indem es in parallelen Reactionen für ein oder drei Benzolwasserstoffatome eintritt, erzeugt es neben einander Carbotriphenyltriamin und Rosanilin. Nach einer dritten isomeren Base die durch Substitution von zwei Benzolwasserstoffatomen durch Kohlenstoffvalenzen (III) sich bilden würde, habe ich bisher unter den Reactiosprodukten des Chlorkohlenstoffs auf Anilin vergeblich gesucht; möglicherweise gehört die von Sell<sup>1)</sup> und Zierold aus Isocyanphenylchlorid und Anilin erhaltene Base in diese Kategorie.  $\alpha$ -Triphenylguanidin und Rosanilin sind das Anfangs- und Endglied einer Reihe von sechs<sup>2)</sup> isomeren Basen, die durch Eintreten eines Kohlenstoffatoms in drei Anilinkomplexe entstehen, Carbotriphenyltriamin bildet ein Zwischenglied der Reihe, während die übrigen von der Theorie angedeuteten Intermediären noch unbekannt sind:



Rosanilin.

Zürich, December 1878.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1228.

<sup>2)</sup> Abgesehen von Ortsisomeren; selbstverständlich werden aus Ortho- und Metanitrobenzoesäure Isomere des Carbotriphenyltriamins zu erhalten sein. Das Orthoderivat habe ich bereits dargestellt, jedoch nicht näher untersucht.