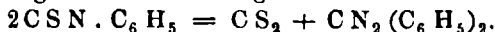


von Wasser zu Carbodiphenylimid, welches nach folgender Gleichung vorübergehend gebildet werden mag:



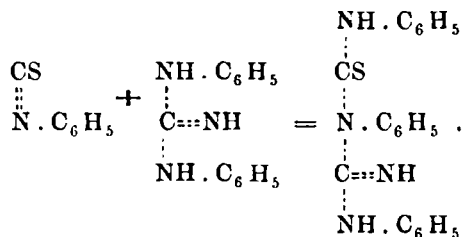
Monophenylsulfoharnstoff wird durch concentrirte Salzsäure auf fallender Weise beim Erhitzen in offenen Gefässen selbst in langer Zeit nicht merklich angegriffen.

Halle, chem. Institut d. Universität.

206. B. Rathke: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf Diphenylguanidin.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einiger Zeit das Thiodicyandiamin beschrieb, welches mit dem sulfocyansauren Guanidin isomer ist, stellte ich Versuche in Aussicht, Substitutionsprodukte dieser Verbindung durch Vereinigung eines Senföls mit substituirten Guanidinen darzustellen. In der That gelingt dieses sehr leicht bei Anwendung von Phenylsenföl und Diphenylguanidin. Werden beide Verbindungen zu gleichen Molekülen zusammengegeben, zur Verdünnung etwas Benzol hinzugefügt und eine Woche lang unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen gelassen, so vereinigen sie sich fast ohne Rest miteinander:



Die neue Basis ist ziemlich wenig in Benzol löslich, sie kann daher ohne erheblichen Verlust auf einen Saugfilter gesammelt und mit etwas Benzol nachgewaschen werden. Zur Reinigung wird sie aus vielem kochenden Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist, schliesslich nochmals aus Chloroform. In diesem ist die Basis sehr leicht löslich; bei der Verdunstung scheidet sie sich in Krystallkrusten aus, welche auf der Lösung schwimmen.

Die reine Verbindung erscheint vollkommen weiss, die Chloroformlösung besitzt aber eine deutlich gelbgrünliche Farbe. Der Schmelzpunkt liegt genau bei 150°. Leichter als die Basis löst sich das Chlorhydrat in Alkohol und kann in deutlichen Krystallen daraus erhalten werden, welche ebenso wie ihre Lösung einen merklichen Stich ins Grünliche zeigen. Die Säure ist nur schwach gebunden, denn giesst man die alkoholische Lösung des Salzes in vieles Wasser, so scheidet sich die Basis ganz frei von Salzsäure aus.

Wie das Thiodicyandiamin selbst, so scheidet auch dieses Substitutionsprodukt beim Erhitzen mit Silbersalz selbst in angesäuerter Lösung seinen Schwefel sogleich als Schwefelsilber aus. Als besonders charakteristisch kann aber hier diese Reaction nicht bezeichnet werden, denn der Diphenylsulfoharnstoff verhält sich ebenso. Der Schwefel wurde als Schwefelsilber, durch Kochen mit Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bestimmt. Es wurde gefunden in der Basis 9.47 (ber. 9.25), in dem Chlorhydrat 8.40 (ber. 8.37) S.

Lässt man Diphenylguanidin und Phenylsenföl in der Wärme aufeinander wirken, so erhält man ganz andere Produkte, deren Sonderung Schwierigkeiten bietet. Wesentlich die gleichen gewinnt man, und zwar in grösserer Reinheit, wenn man zunächst das vorbe-sprochene Additionsprodukt darstellt und dasselbe im Paraffinbade während mehrerer Stunden auf 140° erhitzt. Es verwandelt sich dann in eine gelbliche, geschmolzene Masse, welche (im Gegensatz zu dem ursprünglichen Material) in Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie ist ein Gemenge von Diphenylsulfoharnstoff und den sulfocycansäuren Salzen zweier Basen. Von diesen ist die eine schwefelhaltig und dadurch ausgezeichnet, dass ihr Chlorhydrat fast unlöslich in Wasser und Alkohol ist, und dass die ammoniakalischkalkalische Lösung mit salpetersaurem Silber einen citrongelben Niederschlag giebt, der sich beim Kochen nicht verändert. Die andere ist schwefelfrei, schmilzt unter 100° und ist in Alkohol in jedem Verhältniss löslich; sie löst sich in wässrigen Säuren.

Ich muss mich für jetzt mit diesen dürftigen Notizen begnügen, da es mir für die nächste Zeit durch Krankheit unmöglich gemacht wird, die Untersuchung zu Ende zu führen.

Erhitzt man statt der freien Basis ihr Chlorhydrat einige Stunden auf 140°, so bleibt nichts anderes als chlorwasserstoffsäures Diphenylguanidin zurück, während Phenylsenföl (dem Anschein nach wesentlich in Gestalt von Zersetzungsprodukten) entweicht.

Triphenylguanidin und Phenylsenföl vereinigen sich weder in der Kälte noch in der Wärme miteinander. Dennoch glaubte ich, dass sie in eine wenn auch sehr unbeständige Verbindung einzugehen vermöchten. Wie A. W. Hofmann gezeigt hat, werden nämlich bei Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Sulfocarbonilid und nachfolgender Destillation mit Wasserdämpfen Phenylsenföl und jodwasserstoffsäures Triphenylguanidin erhalten. Es lag die Vermuthung nahe, dass dieses nur die Spaltungsprodukte des Salzes einer schwefelhaltigen Basis seien, welche letztere im freien Zustande vielleicht haltbarer sein möchte, als ihre Salze. Ich verfuhr daher so, dass ich zu der heissen, weingeistigen Lösung des Sulfocarbonilids die berechnete Menge Jod in Lösung hinzufügte und noch ehe die Färbung

des Jods vollends verschwunden war, d. h. nach einigen Minuten¹⁾, die zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure der Rechnung nach erforderliche Menge von Kalilauge eintrug. Es wurde sodann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Alkohol im Wasserbade verflüchtigt. Auch so aber trat ein starker Geruch nach Phenylsenföl auf, und es gelang mir nicht, ausser diesem etwas Anderes aufzufinden als Triphenylguanidin und ein wenig unverändertes Sulfo-carbanilid. Es scheint demnach ein Additionsprodukt von Triphenylguanidin und Phenylsenföl wirklich nicht existenzfähig zu sein.

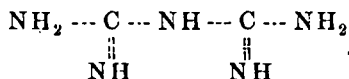
Halle, chem. Institut d. Universität.

207. B. Rathke: Ueber Biguanid.

(Eingegangen am 26. April 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XI, 967) habe ich über eine neue Base berichtet, welche ich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfoharnstoff in sehr geringer Menge als Nebenprodukt erhalten hatte. Es wurde damals aus Mangel an Material weder die Base selbst noch eines ihrer Salze, sondern nur eine Kupferverbindung derselben untersucht, und es war mir damals noch nicht gelungen, die Natur der Verbindung über allen Zweifel sicher zu stellen. Immerhin aber durfte ich sie bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit als eine Base ansprechen, welche in gleicher Beziehung zu dem Guanidin steht, wie das Biuret zu dem Harnstoff, was mich veranlasste, ihr den Namen Biguanid zu geben.

Ich habe mir seitdem eine zu eingehenderer Untersuchung ausreichende Quantität der Verbindung beschafft und meine ursprüngliche Annahme vollkommen bestätigt gefunden. Die neue Base hat die Zusammensetzung $C_2N_5H_7$, sie sättigt 2 Moleküle Salzsäure oder 1 Molekül Schwefelsäure und es kommt ihr unzweifelhaft folgende Formel zu:



Sie kann betrachtet werden als aus der Vereinigung gleicher Moleküle Guanidin und Cyanamid hervorgegangen, und in der That kommen die von mir aufgefundenen Darstellungsweisen sämmtlich auf diesen Vorgang hinaus. Immer ist die Ausbeute eine ausserordentlich geringe.

¹⁾ Die Anwendung von Wärme lässt sich nicht vermeiden, sie ist zur Einleitung der Reaction erforderlich. Bemerkenswerth ist, dass auch die Anwesenheit von etwas Wasser nothwendig ist. In absolutalkoholischer oder Benzollösung ist das Jod ganz ohne Wirkung.