

## 68. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

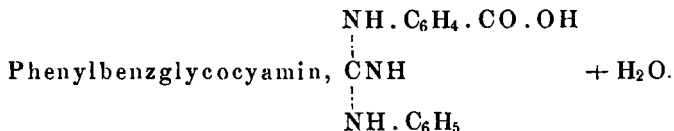
[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den verschiedenen neuen Methoden zur Darstellung kreatin- bzw. glycoeyaminartiger Verbindungen, welche ich in mehreren früheren Mittheilungen kennen gelehrt habe, möchte ich jetzt noch eine weitere hinzufügen. Dieselbe beruht auf der Einwirkung der schon vor längerer Zeit von mir erwähnten Cyancarbimidamidobenzoësäure,

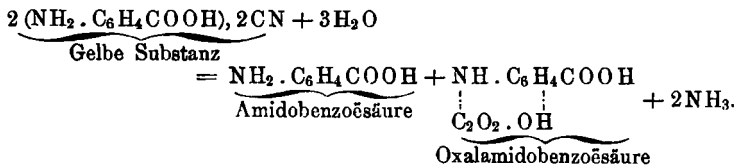


auf aromatische Amido- und Diamidoverbindungen, und ich erlaube mir einige nach ihr erhaltene Verbindungen hier kurz zu charakterisiren.



Dasselbe bildet sich, wenn die Cyancarbimidamidobenzoësäure in die 3—4fache Menge kochenden Anilins eingetragen und das Erhitzen

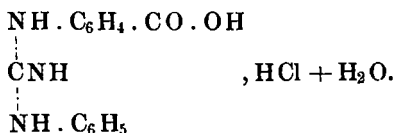
1) Gelegentlich meiner kurzen Beschreibung der Cyancarbimidamidobenzoësäure (diese Berichte XI, 1986) habe ich angegeben, dass dieselbe isomer sei mit der gleichzeitig mit ihr entstehenden, gelben, amorphen, von mir Amidobenzoësäurepercyanid genannten Verbindung, welche Hr. Leibius und ich schon vor 22 Jahren erwähnt haben (Ann. Chem. Pharm. 113, 332). Diese Angabe beruht jedoch auf einem Irrthum, den ich hier berichtigen möchte. Neuere von mir ausgeführte Analysen dieser Substanz haben nämlich ergeben, dass ihr nicht die früher für sie aufgestellte Formel  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}), 2\text{CN}$  zukommt, sondern dass ihre Zusammensetzung durch  $2(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}), 2\text{CN}$  auszudrücken ist. Mit letzterer Formel steht auch die Zersetzung im Einklang, welche diese Substanz erleidet, wenn man sie in einer geschlossenen Röhre mit Alkohol eine Zeit lang auf  $130^\circ$  erhitzt, und die nach folgender Gleichung stattfindet:



Auf die so entstehende Oxalamidobenzoësäure, welche sich auch bildet, wenn wasserfreie Oxalsäure mit Meta-Amidobenzoësäure auf etwa  $130^\circ$  erhitzt wird, werde ich bei einer anderen Gelegenheit etwas genauer zurückkommen.

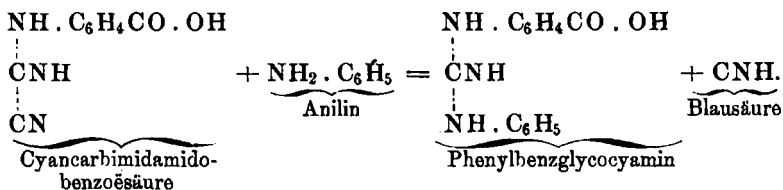
dann noch so lange fortgesetzt wird, bis die alsbald auftretende Blausäureentwicklung beendet ist. Vermischt man nun die entstandene Lösung mit viel Alkohol, so wird das Phenylbenzglycocoyamin sofort zum grössten Theile ausgefällt, während der Rest nach dem Eindampfen der Mutterlauge im Rückstande verbleibt. Um es vollkommen rein zu erhalten, wird es zunächst tüchtig mit Alkohol gewaschen und dann aus kochendem Wasser, von welchem es, obwohl nur schwierig, aufgelöst wird, umkrystallisirt, wobei man es in undeutlichen weissen Nadeln oder Blättchen erhält. Ebenso wie in Alkohol ist es auch in Aether so gut wie fast ganz unlöslich, wogegen es von verdünnten Mineralsäuren, und auch von Kalilauge, leicht aufgenommen wird. Durch Zusatz von Essigsäure wird es aus der alkalischen Lösung unverändert wieder abgeschieden. Sein Geschmack ist anfangs äusserst schwach bitter, hintennach aber süsslich.

Salzsaures Phenylbenzglycocoyamin,



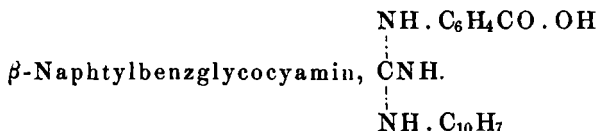
Dasselbe ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung wird es zunächst als ein dicker Syrup erhalten, der erst nach und nach zu weissen, warzigen Krystallen erstarrt.

Die Bildung des Phenylbenzglycocoyamins kann durch die nachstehende Gleichung versinnlicht werden.

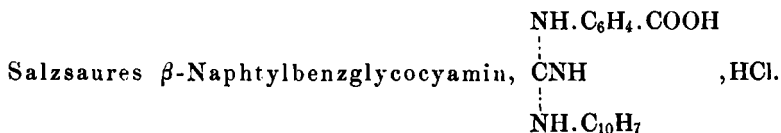


Ich bemerke noch, dass ich der Ansicht bin, dass dasselbe höchst wahrscheinlich identisch ist mit der von Traube ganz kürzlich als Phenylbenz kreatin beschriebenen<sup>1)</sup> Verbindung, welche er durch Einwirkung von Anilin auf seine Cyanamidobenzoëssäure erhielt, jedoch nicht in einem ganz reinen Zustande gewinnen konnte.

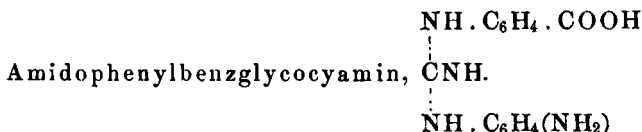
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2120.



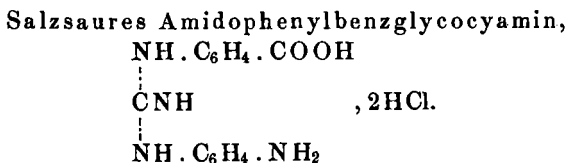
Die Base wird, ähnlich wie die zuvor beschriebene, beim Erhitzen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit viel überschüssigem  $\beta$ -Naphtylamin erhalten. In gehöriger Weise gereinigt, bildet das  $\beta$ -Naphtylbenzglyocyamin kleine, weisse, krystallinische Kügelchen, die sowohl in heissem Wasser, als auch in heissem Alkohol nur sehr wenig löslich sind und von Aether und Chloroform gar nicht aufgenommen werden. Im trockenen Zustande ist es fast ganz geschmacklos, wogegen seine wässrige Lösung anfangs ebenfalls äusserst schwach bitter und hintenach schwach süsslich schmeckt. Beim Erhitzen für sich tritt Zersetzung ein unter Aufschäumen und Entwicklung stark riechender Dämpfe.



Es ist selbst in heissem Wasser nur sehr wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten nahezu vollständig wieder ab in stumpfwinkligen, regelmässig sechsseitigen, dünnen Blättchen.

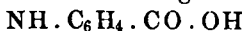


Mit diesem Namen möchte ich die zweisäurige Base belegen, welche entsteht, wenn man die Cyancarbimidamidobenzoësäure in der oben angegebenen Weise auf Para-Phenylendiamin einwirken lässt. Nach vollkommener Reinigung bildet sie etwas grau gefärbte, kleine Prismen, die an beiden Enden stark zugespitzt sind. Gegen neutrale Lösungsmittel sowohl als auch gegen Säuren und Basen verhält sich dieselbe ganz ähnlich wie das Phenylbenzglyocyamin.

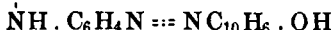


Bildet schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliche, kleine, krystallinische Wäzchen.

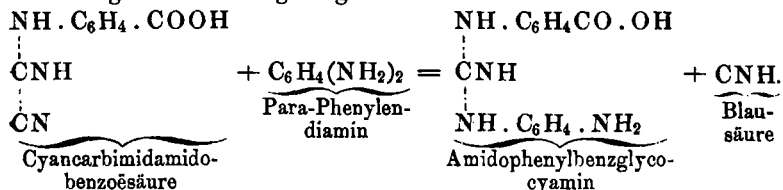
Durch salpetrige Säure verwandelt sich das Amidophenylbenzglycocycamin in eine Diazoverbindung, die sich mit Amiden und Phenolen in bekannter Weise zu Azoverbindungen vereinigt, wie z. B. mit



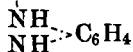
$\beta$ -Naphtol zu dem Körper CNH.



Die Entstehungsweise des Amidophenylbenzglycocycamins kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Ich hoffte ursprünglich, dass bei dieser Reaktion auch ein Phenylendibenzglycocycamin von der Formel



entstehen würde, was aber nie der Fall war, obwohl ich ein entsprechendes Aethylendibenzglycocycamin durch Einwirkung von Aethylendiamin auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure mit Leichtigkeit darstellen konnte, worüber ich später etwas Genaueres mittheilen werde. Wahrscheinlich werden sich ähnliche Diglycocycamine auch durch Zusammenbringen von Cyanamid mit Aethylendiamin erzeugen lassen, was ich durch den Versuch zu entscheiden gedenke.

### 69. W. H. Perkin: Ueber die Darstellung von Diphenylketonoxyd.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich Versuche machte in der Hoffnung, das Anhydrid der Salicylsäure zu erhalten, wurde etwas Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Beim Kochen des Gemisches löste sich die Säure auf, während Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid über-