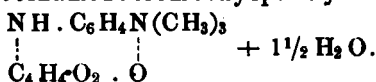
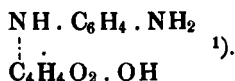


Meta-Succinamidotrimethylphenylammonium,



Man gewinnt es durch Einwirkung von Jodmethyl auf *m*-Phenylensuccinaminsäure

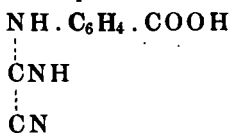


Es krystallisirt in weissen, sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. In allen übrigen Eigenschaften zeigt es die grösste Uebereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Basen.

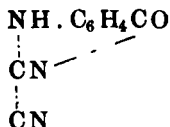
481. Peter Griess: Ueber einige Abkömmlinge der Cyancarbimidamidobenzoësäure und des Bicyanamidobenzoyls.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor ungefähr sieben Jahren habe ich ganz kurz auf zwei Körper einer neuen Verbindungsklasse aufmerksam gemacht ²⁾, welche ich erhielt, indem ich Cyangas auf kalte, wässrige Lösungen von *m*-Amidobenzoësäure und Anthranilsäure einwirken liess. Für den so aus ersterer Säure gewonnenen Körper habe ich die rationelle Formel



in Vorschlag gebracht und ihn demgemäss als Cyancarbimidamidobenzoësäure bezeichnet, wogegen ich den aus Anthranilsäure dargestellten nach dem Schema



constituirt betrachtete und ihn in Uebereinstimmung hiermit Bicyanamidobenzoyl benannte. Schon damals habe ich hervorgehoben, dass beide zahlreiche Abkömmlinge zu liefern im Stande wären. Ganz

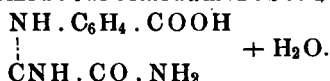
¹⁾ Aus Bernsteinsäure und salzsaurem Meta-Phenylendiamin erhalten.

²⁾ Diese Berichte XI, 1985.

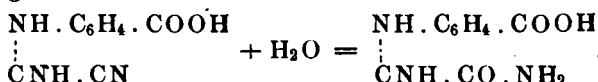
kürzlich hat nun Hr. Bladin¹⁾ durch einige interessante Versuche dargethan, dass höchst wahrscheinlich auch das von E. Fischer beschriebene Dicyanphenylhydrazin dieser Verbindungsklasse zugezählt werden muss, und da er beabsichtigt, seine Untersuchungen noch weiter auszudehnen, so veranlasst mich dieses, hier eine kurze Uebersicht von denjenigen Derivaten der in Rede stehenden Körper zu geben, welche ich bis jetzt einem genauen Studium unterworfen habe.

I. Abkömmlinge der Cyancarbimidamidobenzoësäure.

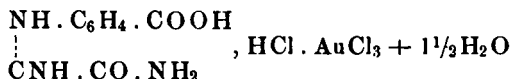
Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure,



Diese Säure wird erhalten, wenn eine Lösung von Cyancarbimidamidobenzoësäure in verdünnter Salzsäure (gleiche Theile Salzsäure und Wasser) ungefähr einen Monat lang sich selbst überlassen wird, während welcher Zeit sie sich nach und nach in Form ihres salzsauren Salzes krystallinisch abscheidet. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

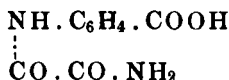


Die Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in scharf ausgebildeten kleinen Säulen oder Prismen. Wie ihre Muttersubstanz zeigt sie noch den Charakter einer Amidosäure, indem sie sich nicht allein mit Säuren und Basen verbindet, sondern auch fähig ist, mit Platin- und Goldchlorid Doppelsalze zu liefern. Ihr Golddoppelsalz bildet gelbe, glänzende Nadeln und ist nach der Formel

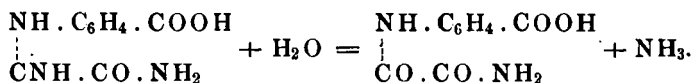


zusammengesetzt.

Oxalamidamidobenzoësäure,

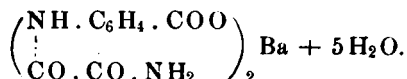


Sie wird aus der zuvor beschriebenen Verbindung durch längeres Kochen mit Wasser erhalten:



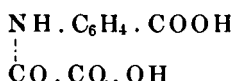
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1544.

Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen, in der Regel sternförmig gruppirten Blättchen, die in allen neutralen Lösungsmitteln, auch bei deren Siedehitze, nur sehr wenig oder gar nicht löslich sind. Ihr Baryumsalz besitzt die Formel:

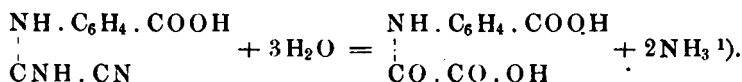


Gegen Säuren verhält sie sich vollkommen indifferent.

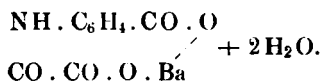
Oxalamidobenzoësäure,



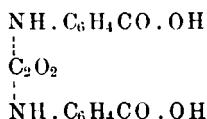
Dieselbe entsteht aus der Cyancarbimidamidobenzoësäure, wenn man die wässrige Lösung ihres Baryumsalzes bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung im Sieden erhält, nach folgender Gleichung:



Gleichzeitig mit der Oxalamidobenzoësäure tritt auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge der zuvor beschriebenen Säure auf, von welcher sie aber ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser getrennt werden kann. Sie bildet weisse, schmale, einseitige Blättchen, welche ziemlich leicht löslich sind in heissem Wasser, weniger leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Ihr Baryumsalz besitzt die Formel:

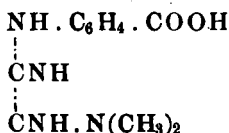


¹⁾ Grössere Quantitäten der Oxalamidobenzoësäure lassen sich nach diesem Verfahren nicht leicht bereiten. Man kann dieselbe aber in beliebig grosser Menge durch einstündiges Erlitzen gleicher Moleküle wasserfreier Oxalsäure und *m*-Amidobenzoësäure auf 180° erhalten. Bei stärkerem Erhitzen bis auf 210° verwandelt sich die Oxalamidobenzoësäure in die Säure



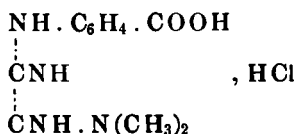
welch' letztere ein in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches, weisses, krystallinisches Pulver darstellt.

Dimethylamidodicarbimidamidobenzoësäure,

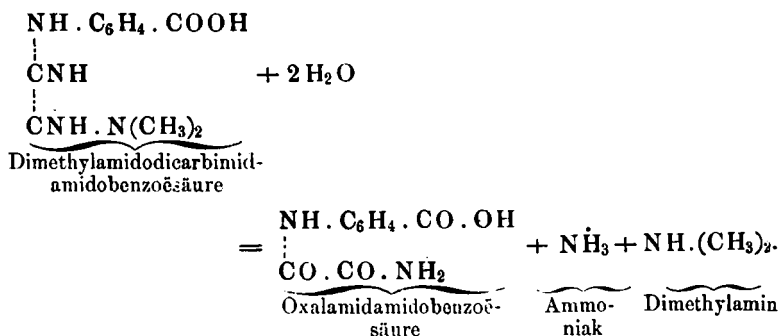


Zur Darstellung derselben hat man nur nöthig, die Cyancarbimidamidobenzoësäure in etwa der achtfachen Menge von 10procentigem Dimethylamin aufzulösen und die Lösung dann in der Kälte sich selbst zu überlassen, worauf sich daraus schon nach mehrstündigem Stehen diese neue Verbindung in weissen Krystallen abzuschneiden beginnt, obwohl zur Vollendung der Reaction 4—6 Tage erforderlich sind.

Die Dimethylamidodicarbimidamidobenzoësäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in heissem, aus welchem sie in gut ausgebildeten, glänzend weissen, sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Sie ist nur eine sehr schwache Säure, was sich daraus ergibt, dass sie in der Kälte weder auf kohlen saures Natron noch auch auf kaustisches Ammoniak einwirkt, obwohl sie von Kalilauge sehr leicht aufgenommen wird. Stärker sind ihre basischen Eigenschaften ausgeprägt. Ihr salzsaures Salz ist im wasserfreien Zustande der Formel

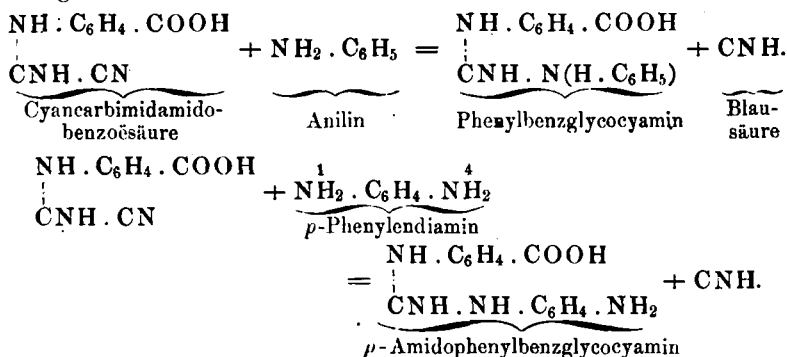


gemäss zusammengesetzt. Mit Platinchlorid und Goldchlorid verbindet sie sich zu Doppelsalzen. Erhitzt man ihre wässerige Lösung mit kohlen saurem Natron zum Kochen, so tritt Zersetzung nach folgender Gleichung ein:



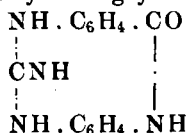
II. Benzglycocoyamine.

Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht ¹⁾, dass derartige Verbindungen erhalten werden, wenn man die Cyancarbimidamidobenzoësäure mit einem Ueberschuss von aromatischen Amidobasen so lange erhitzt, bis keine Blausäureentwicklung mehr stattfindet. Deren Bildung vollendet sich beispielsweise nach den folgenden Gleichungen:

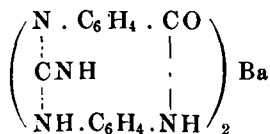


Hier möchte ich nur noch erwähnen, dass, wenn man in der letzteren Reaction das *p*-Phenylendiamin durch *o*-Phenylendiamin ersetzt, eine etwas andere Umsetzung sich vollzieht, indem dann zu gleicher Zeit auch noch Wasser abgespalten wird und

Imidophenylbenzglycocoyamidin,

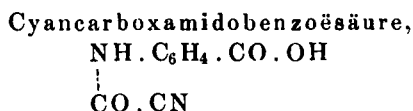


entsteht. Dasselbe ist so gut wie ganz unlöslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether, von alkalischen Flüssigkeiten dagegen wird es sehr leicht aufgenommen. Aus seiner kochend heissen, ammoniakalischen Lösung wird es durch Essigsäure in sechsseitigen Täfelchen abgeschieden. Obwohl es fähig ist, sowohl die Rolle einer Base als auch einer Säure zu spielen, so sind doch seine basischen Eigenschaften gegenüber den sauren sehr zurücktretend. Seine Verbindung mit Baryum betrachte ich nach der Formel

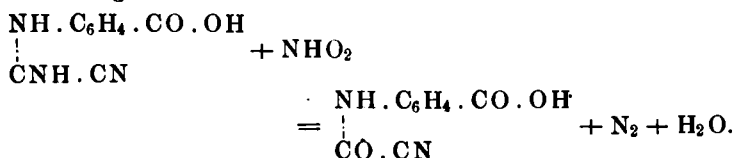


¹⁾ Diese Berichte XVI, 336.

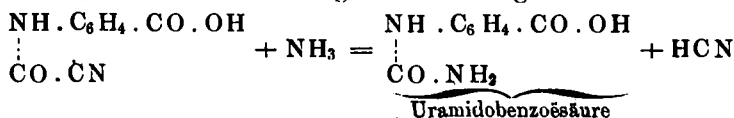
zusammengesetzt. Sein salzsaures Salz bildet glänzend weisse, sechsseitige Blättchen und wird schon durch Behandlung mit kaltem Wasser wieder in seine näheren Bestandtheile gespalten.



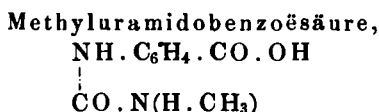
Diese interessante Verbindung wird erhalten, wenn man eine kalte Lösung von Cyancarboxamidobenzoëssäure in verdünnter Salzsäure mit einem Strome von salpetriger Säure behandelt, wobei sie sich nach einiger Zeit in weissen Krystallen ausscheidet. Ihre Bildung vollzieht sich wie folgt:



Aus ihrer kalten, alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt, bildet die Cyancarboxamidobenzoëssäure weisse, glänzende Blättchen, die einen süsslichen Geschmack haben. Sie ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, durch kochendes Wasser aber wird sie unter Bildung von Blausäure, Kohlensäure und Carboxamidobenzoëssäure zerlegt. Besonders empfindlich zeigt sie sich gegen alkalische Flüssigkeiten. Löst man sie z. B. in verdünntem, kaltem, wässerigen Ammoniak auf, so tritt sofort die folgende Umsetzung ein:



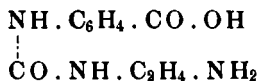
In ähnlicher Weise wirkt die Cyancarboxamidobenzoëssäure auf Methylamin, Aethylendiamin u. s. w. ein, und es bietet sich somit ein Mittel dar, eine grosse Anzahl neuer substituierter Uramidobenzoëssäuren darzustellen. Nur zwei solcher Abkömmlinge will ich hier etwas eingehender erwähnen.



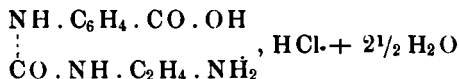
Sie krystallisirt in wasserfreien, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen, weissen Nadeln. In Alkohol ist sie leichter löslich als in Wasser. Versetzt man ihre heisse, ammoniakalische Lösung

mit salpetersaurem Silber, so werden beim Erkalten weisse Blättchen ihres Silbersalzes abgeschieden.

Aethylamidouramidobenzoëssäure,

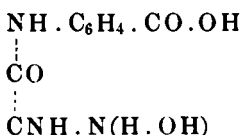


Sie wird durch Einwirkung der Cyancarboxamidobenzoëssäure auf Aethylendiamin: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ erhalten und krystallisirt in glänzend weissen Säulen oder Prismen, welche leicht von heissem Wasser aufgenommen werden, aber schwer von kaltem. Auch von Ammoniak und Kalilauge wird sie leicht gelöst, nicht aber von kohlen-sauren Alkalien. Mit Säuren liefert sie gut krystallisirende Salze und mit Platin- und Goldchlorid entsprechende Doppelverbindungen. Ihr salzsaures Salz ist nach der Formel

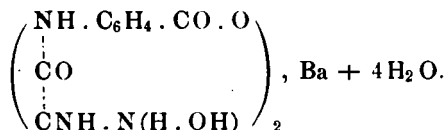


zusammengesetzt. Man sieht, dass sie ihrem chemischen Verhalten gemäss eher den Namen einer Base als den einer Säure verdient.

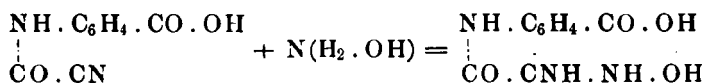
Hydroxylamidocarbimidcarboxamidobenzoëssäure,



Diese Säure entsteht beim Auflösen von Cyancarboxamidobenzoëssäure in einer äquivalenten Menge von wässrigem Hydroxylamin. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in schönen, weissen Nadeln. Ihr Baryumsalz besitzt die Formel



Versetzt man ihre ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich namentlich beim Erwärmen sehr rasch unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Ihre Bildung erklärt sich wie folgt:

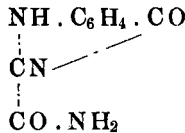


Es hat also hier eine directe Vereinigung von Cyancarboxamido-benzoësäure und Hydroxylamin stattgefunden¹⁾.

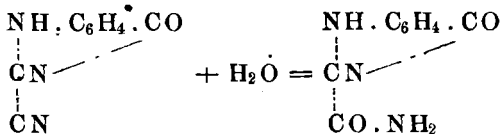
III. Abkömmlinge des Bicyanamidobenzoyls.

Das Bicyanamidobenzoyl liefert noch eine grössere Anzahl von Abkömmlingen als die Cyancarbimidamidobenzoësäure. In der That scheint es mit Gliedern von fast allen Verbindungsklassen in Reaction treten zu können. Nur die folgenden Derivate habe ich bis jetzt einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Carboxamidocyanamidobenzoyl,

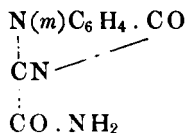


Diese Verbindung entsteht aus dem Bicyanamidobenzoyl, wenn man es mehrere Stunden lang in einer geschlossenen Röhre mit gewöhnlicher, starker Ammoniakflüssigkeit erhitzt, wie folgt:



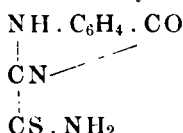
Aus kochendem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt das Carboxamidocyanamidobenzoyl in feinen, weissen Nadeln. Aus Alkohol dagegen schießt es in der Regel in Blättchen an. Obwohl es keine Carboxylgruppe enthält, so lässt es doch in seinem chemischen Verhalten einen scharf ausgeprägten Säurecharakter erkennen. Es zeigt nämlich eine stark saure Reaction auf Pflanzenfarben und vereinigt sich mit den verschiedenartigsten Basen zu salzartigen Verbindungen, welch' letztere ich nach der allgemeinen Formel

¹⁾ Auch freies Cyan vereinigt sich sehr leicht mit Hydroxylamin. Lässt man in eine wässrige Lösung des letzteren Cyangas eintreten, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein schwach gelblich gefärbter, amorpher Körper aus. Derselbe ist sowohl in Kalilauge als auch in Salzsäure löslich, jedoch nur unter Zersetzung. Die grosse Verwandtschaft des Cyans zum Hydroxylamin ergiebt sich aus den schönen Versuchen von Tiemann und Krüger über die Verbindbarkeit des Hydroxylamins mit den Nitrilen (diese Berichte XVII, 1685), welch' letztere ja auch als Cyanverbindungen betrachtet werden können. Ich sollte noch bemerken, dass meine diesbezüglichen Beobachtungen ganz unabhängig von denen der HHrn. Tiemann und Krüger gemacht worden sind.



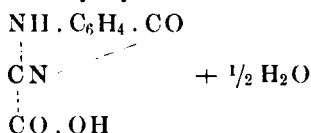
constituirt betrachte.

Carbosulfamidocyanbenzoyl,

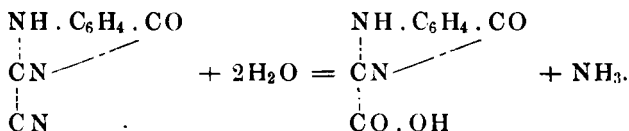


In diese Verbindung verwandelt sich das Bicyanamidobenzoyl, wenn es in wässrigem Schwefelammonium gelöst und die Lösung über Nacht der Ruhe überlassen wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in canariengelben Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist sie fast ganz unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie sehr dem zuvor beschriebenen Körper, in welchen sie auch schon beim längeren Kochen mit verdünntem Ammoniak unter Bildung von Schwefelammonium übergeführt wird.

Carboxylcyanamidobenzoyl,



Diese Verbindung, welche eine verhältnissmässig starke Säure ist, entsteht beim Erhitzen des Bicyanamidobenzoyls mit Barytwasser bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung nach folgender Gleichung:

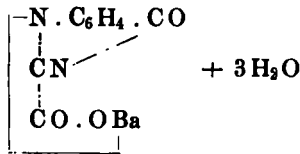


Man erhält sie zunächst in Form ihres Baryumsalzes, aus welchem sie durch mässig verdünnte, kalte Salzsäure in Freiheit gesetzt wird.

Das Carboxylcyanamidobenzoyl bildet kleine, weisse Blättchen, welche sowohl in kaltem Wasser als auch in kaltem Alkohol nur sehr schwer löslich sind. Erhitzt man es mit diesen Flüssigkeiten, so erleidet es die gleich nachher zu beschreibende Umsetzung. Aehnlich verhält es sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren, wogegen es andererseits in Gegenwart von Alkalien, wie schon aus seiner Darstellung

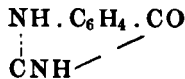
hervorgeht, eine sehr grosse Beständigkeit zeigt. Sein Krystallwasser verliert es erst bei 115°.

Obwohl das Carboxylecyanamidobenzoyl nur einmal die Gruppe COOH enthält, so ist es doch als eine zweibasische Säure zu betrachten. Sein oben erwähntes Baryumsalz, welches aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, betrachte ich nach der Formel

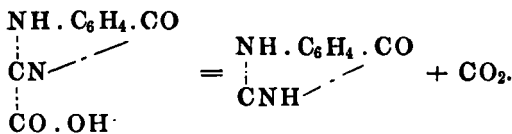


zusammengesetzt. Es verliert sein Krystallwasser erst bei ungefähr 205° vollständig.

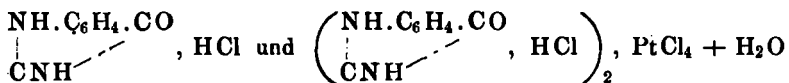
Carbimidamidobenzoyl,



Es entsteht aus der zuvor beschriebenen Verbindung entweder beim Kochen derselben mit Wasser oder Säuren oder auch, wenn man sie der trockenen Destillation unterwirft, nach folgender Gleichung:

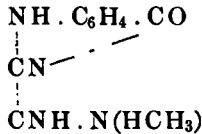


Das Carbimidamidobenzoyl ist durch gut ausgeprägte basische Eigenschaften ausgezeichnet. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die bei 214° schmelzen und, ohne eine Zersetzung zu erleiden, destillirbar sind. Auf Lakmuspapier zeigt es keine Reaction. Seinem salzsauren Salz und seiner Platindoppelverbindung kommen die bezüglichen Formeln

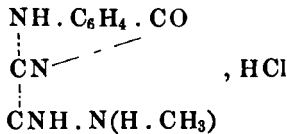


zu. Es ist isomer mit Azoxindol und Imesatin.

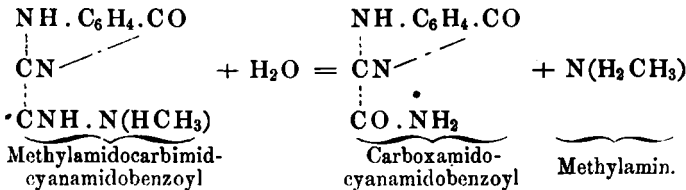
Methylamidocarbimidcyanamidobenzoyl,



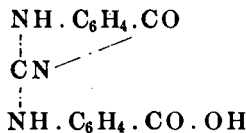
Dasselbe bildet sich beim Auflösen von Bicyanamidobenzoyl in der dreifachen Menge von 33 proc. Methylamin, woraus es sich nach 12stündigem Stehen krystallinisch ausscheidet. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, weissen Nadelchen, wogegen es aus Alkohol fast immer in schiefen, dicken Prismen anschiesst. Sein salzsaures Salz, welches in gut ausgebildeten, selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslichen, sechsseitigen Blättchen krystallisirt, ist nach der Formel



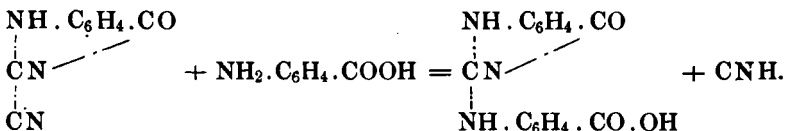
zusammengesetzt. Beim Kochen mit einer Lösung von Soda zersetzt es sich nach folgender Gleichung:



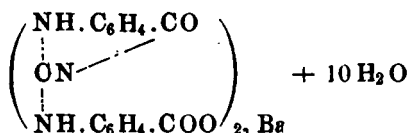
Carboxylphenylbenzglycoeyamidin,



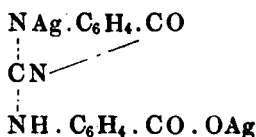
Diese Verbindung, welche eine ziemlich starke Säure ist, bildet sich, wenn 1 Theil Bicyanamidobenzoyl und beiläufig 2 Theile *m*-Amidobenzoëssäure mit viel Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt wird, wie folgt:



Die Säure wird aus ihrer verdünnten, heissen, ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure in schneeweissen, sehr kleinen Nadelchen oder Blättchen abgeschieden, welche in allen neutralen Flüssigkeiten fast vollständig unlöslich sind. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, welche man als saure und neutrale unterscheiden könnte. Ihr saures Baryumsalz entsteht durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum und Wasser und ist nach der Formel

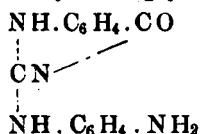


zusammengesetzt. Ihr neutrales Silbersalz hat die Formel



und wird als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Versetzen ihrer ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silber.

p-Amidophenylbenzglycocyamidin,



Diese Verbindung entsteht in derselben Weise wie die zuvor beschriebene, wenn Bicyanamidobenzoyl längere Zeit mit einer wässrigen Lösung von *p*-Phenylendiamin gekocht wird. Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen Nadelchen, die sich auch in kochendem Wasser nur sehr schwer lösen, etwas leichter aber in kochendem Alkohol. Sie ist isomer mit dem auf S. 2414 beschriebenen Imidophenylbenzglycocyamidin, ist aber durch viel stärker basische Eigenschaften ausgezeichnet.

Ueber mehrere andere Abkömmlinge des Bicyanamidobenzoyls, die ich dargestellt, aber noch nicht genauer untersucht habe, beabsichtige ich bei einer andern Gelegenheit Genaueres mitzutheilen.