

liche Roth zurück. Auch wird die wässrige Lösung des rothen Farbstoffes durch Alkali nicht entfärbt. Dagegen ist der Farbstoff bläulicher und es fehlt ihm bisher die Fluorescenz, welche die Saffraninlösungen zeigen <sup>1)</sup>.

Wenn sonach Triamidotriphenylamin auch kein Leukosaffranin ist, so scheint der Annahme von Nietzki doch soweit eine Berechtigung zuzukommen, als Letzteres zu Ersterem in naher genetischer Beziehung steht.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

### 161. W. Wense: Ueber einige Verbindungen des Guanidins mit Diketonen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die bekannte Fähigkeit der Diketone, mit Diaminen zu reagiren <sup>2)</sup>, veranlasste mich, das Verhalten einiger derselben gegen Guanidin zu prüfen.

Phenanthrenchinondiguanyl <sup>3)</sup>. Kocht man die Mischung einer heissen alkoholischen Lösung von 1 Molekürgewicht Phenanthrenchinon mit einer wässrigen Lösung von 2 Molekürgewichten Guanidin

<sup>1)</sup> Da Hr. Heydrich leider durch Kränklichkeit genöthigt ist, die Arbeit an dieser Stelle abzubrechen, beabsichtige ich, die vorliegende Frage in meinem Laboratorium weiter verfolgen und womöglich zum Abschluss bringen zu lassen.

Liebermann.

<sup>2)</sup> O. Hinsberg, diese Berichte XVII, 318; XVIII, 1228 und 2870; XIX, 483. A. F. Mason, diese Berichte XIX, 112.

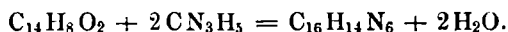
<sup>3)</sup> Bei Gelegenheit einer reines Phenanthren erfordernden Arbeit fand ich folgendes Verfahren recht zweckmässig, um aus einem käuflichen, beiläufig 8 pCt. Anthracen enthaltenden Phenanthren das im Allgemeinen sehr schwer ganz rein gewinnbare Phenanthren herzustellen. Der Erfolg beruht darauf, dass sich aus einer Lösung von Rohphenanthren in Toluol beim Abkühlen ein sehr anthracenreiches Gemenge von Kohlenwasserstoffen ausscheidet. Zu dem Zweck kühlt man die Lösung von 3 Theilen Rohphenanthren in 5 Theilen warmem Toluol auf 10° ab und filtrirt von der stattfindenden anthracenreichen Ausscheidung ab. Das aus dem Filtrat durch Abdestilliren des Toluols erhaltene Product wird noch einmal in gleicher Weise behandelt. Das so gewonnene Phenanthren destillirt man, wobei noch schwerer flüchtige dunkle Bestandtheile zurückbleiben, und krystallisirt es schliesslich einmal aus 70proctigem Alkohol um. So wurde es in grossen, perlmutterglänzenden Blättern (Schmp. 96—98°) erhalten.

(in der Form des Carbonates) kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich bei genügender Concentration aus der dunkelbraunen Lösung beim Erkalten Krystallmassen aus. Bei ganz kurzem Kochen mit Wasser geben diese eine gelbliche Lösung, die abgekühlt kleine gelbliche Prismen einer Base absetzt. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sich die Base hierbei unter Rückbildung von Phenanthrenchinon zersetzt. Durch Waschen mit Aether lässt sich die Base farblos erhalten. Sie reagirt alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an, weswegen sie nicht selbst, sondern in der Form eines ihrer Salze analysirt wurde. Auf etwa 200° erhitzt färbt sie sich dunkelviolett.

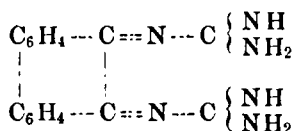
Salzsaures Phenanthrenchinondiguanyl krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in langen Nadeln, die bei 115° getrocknet ergaben:

	Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> , 2 HCl
C	52.75	52.89 pCt.
H	4.55	4.41 »
N	22.58	23.14 »
Cl	19.86	19.56 »

Die Base C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub> ist also entstanden gemäss der Gleichung:



Ihre Constitutionsformel ist allem Anschein nach:

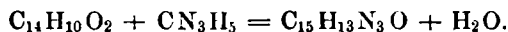


Die Versuche, einen Guanidinrest einzuführen, haben beim Phenanthrenchinon noch kein Resultat gehabt, wohl aber bei dem ihm sehr ähnlichen Benzil.

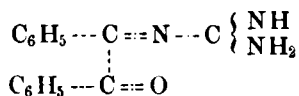
**Benzilmonoguanyl.** Bringt man 1 Molekürgewicht Benzil mit 1 Molekürgewicht Guanidin (als Carbonat) in Lösung wie oben zusammen, so erhält man beim Erkalten der hellbraunen Lösung einen Brei kleiner Prismen, die in Wasser unlöslich sind und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Gestalt rein weisser, oblonger Blättchen erscheinen. Diese Verbindung reagirt nicht alkalisch.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O
C	71.85	71.71 pCt.
H	5.35	5.18 »
N	17.26	16.73 »

Ihrer Bildung entspricht die Entstehungsgleichung:



Die Constitution der Verbindung ist höchst wahrscheinlich folgende:



**Benzildiguanyl.** Lässt man 1 Molekülgewicht Benzil auf 2 Molekülgewichte Guanidin einwirken, so geben die beim Erkalten abgeschiedenen gelblichen Krystalle an kochendes Wasser eine Substanz ab, welche aus der farblosen Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ausfällt. Sie ist eine alkalisch reagierende und Kohlensäure aufnehmende Base, deren salzsaures Salz durch Verdunstenlassen seiner Lösung in langen Nadeln erhalten wird. Letzteres löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Vorläufig habe ich nur das unlösliche Platindoppelsalz dieser Verbindung analysirt, welches in kleinen Würfeln oder in grossen, aus Würfeln zusammengesetzten Blättern erhalten wird.

	Gefunden		für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$
	I.	II.	
C	27.81	—	27.39 pCt.
H	2.72	—	2.57 >
Pt	27.07	—	27.67 >
N	11.89	11.79	11.98 >
Cl	30.59	—	30.38 >

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

## 162. C. Liebermann: Ueber das Verhalten der Opian- und Nitroopiansäure gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 2. April.)

Zu den interessanten Gesichtspunkten, welche die Opiansäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO.H})$  darbietet, gehört auch die benachbarte Stellung ihrer Aldehyd- und Carboxylgruppe, welche sie als den Halb-aldehyd einer substituirten Phtalsäure erscheinen lässt.

Es schien daher angezeigt, mit Hülfe dieser Säure festzustellen, wie sich aromatische *o*-Aldehydsäuren gegen Phenylhydrazin verhalten.

Der Versuch hat ergeben, dass 1 Molekül Opian- und Nitroopiansäure sich mit grosser Leichtigkeit mit 1 Molekül Phenylhydrazin unter Austritt nicht von einem, sondern von zwei Molekülen Wasser zu sehr beständigen Verbindungen vereinigen, in welchen wahrscheinlich neue ringförmige Atomgruppierungen anzunehmen sind.