

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_6$
C	61.52	61.75 pCt.
H	3.22	2.94 »

Tetraacetyloxyanthragallol, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildet aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, citronengelbe, schiefe Tafeln und Prismen. Dieselben sind sehr leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform löslich, sie schmelzen bei 189° .

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.56	60.00 pCt.
H	3.67	3.60 »

Bei den Tetraoxyanthrachinonen liegt jetzt der interessante Fall vor, dass drei Isomere desselben gut bekannt sind, die sich in Folge der Stellung ihrer Hydroxyle in der Färberei gänzlich verschieden verhalten. Das Rufopin mit der doppelten Alizarin-Stellung seiner Hydroxyle färbt wie Alizarin. Die Oxyanthragalole färben, weil zwei ihrer Hydroxyle Alizarin-Stellung besitzen, gleichfalls die Beizen an, aber in Folge der Anwesenheit eines dritten Hydroxyls in demselben Kern mit vom Alizarin ganz verschiedenen Farben, und alle unter sich, wie mit dem Anthragallol, dem Pentaoxyanthrachinon und der Rufgallussäure, welche letzteren gleichfalls Oxyanthragalole sind, gleich. Das Anthrachryson endlich, in dem die Hydroxyle keine Alizarin-Stellung einnehmen, färbt nicht.

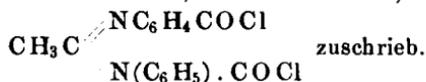
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

488. Morris Loeb: Ueber Amidinderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über einen Körper berichtet, welcher durch Einwirkung überschüssigen Phosgens auf das Aethenyldiphenyldiamin entsteht, und welchem ich, auf Analysen gestützt, die Formel

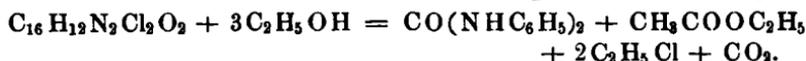


Ich habe seitdem diese Annahme durch Darstellung eines entsprechenden Esters bestätigen können; zur Bildung anderer Derivate

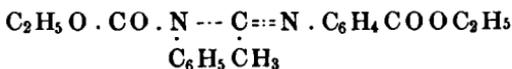
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2427.

war bei der Beständigkeit jenes Körpers leider nicht zu gelangen. Schon bei der Darstellung und Reinigung des Chlorides ist es geboten, eine Temperatur von 60° nicht zu übersteigen, wenn man eine Ausbeute, die bei niedriger Temperatur 60 pCt. betragen kann, nicht erheblich verringern will.

Von kochendem Wasser wird das Chlorid nicht angegriffen, von Säuren und Alkalien dagegen in das Amidin zurückverwandelt; mit siedendem Alkohol liefert es Carbanilid, Essigester und Chloräthyl.



Bei der Darstellung eines Esters muss jede Erwärmung vermieden werden. Natrium [2 Atome] wurde in Aethylalkohol gelöst, und nach dem Erkalten die alkoholische Lösung des Chlorides [1 Molekül] allmählich unter Abkühlung hinzugesetzt. Von dem sich sofort abscheidenden Kochsalz abfiltrirt und über Schwefelsäure in luftleerem Raume verdunstet, hinterliess die Flüssigkeit eine chlorfreie Substanz, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether harte, glänzende, rhombische Krystalle bildet, die bei 90.5° schmelzen. In alkoholischer Lösung ist sie auch in der Kälte wenig beständig. Sie besitzt die Formel



$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ verlangt		Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	67.79	67.74	—	—	
H	6.21	6.84	—	—	›
N	7.91	—	8.51	8.60	›

Derselbe, oder ein ähnlicher Körper stand bei der Behandlung des Amidins mit Chlorkohlensäureäthylester zu erwarten. Eine Einwirkung findet jedoch erst bei 60° statt; nach Verdunsten der vom salzsauren Amidin befreiten Flüssigkeit verbleibt eine halb feste Masse, welche an Aether kleine Mengen eines nicht krystallisirenden Oeles abgibt, und im Uebrigen aus Carbanilid besteht.

Sowohl das Chlorid als der Ester werden durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in das Amidin zurückgeführt. Alkoholisches Ammoniak wirkt wie reiner Alkohol. Wird das Chlorid in Benzol gelöst, und trockenes Ammoniakgas hindurch geleitet, so scheidet sich die theoretische Menge reinen Salmiaks aus. Die Lösung enthält Aethenyldiphenyldiamin. Die Umsetzung muss also folgendermaassen verlaufen sein:



Analog entstehen mit heissem Anilin das Amidin, salzsaures Anilin und Carbanilid. Da sich nun eine Amidoverbindung aus dem

Chlorcarbonylderivat des Amidins nicht darstellen liess, bemühte ich mich eine directe Anlagerung von Cyansäure resp. Rhodanwasserstoff an das Amidin, welche zu ähnlichen Körpern geführt hätte, zu bewerkstelligen. Auch diese Versuche schlugen fehl, da das Cyanat des Amidins schon in kalter, wässriger Lösung Kohlensäure und Ammoniak abspaltet; das Rhodanat, welches ein Harz darstellt, ist zwar beständiger, lagert sich jedoch nicht in den Thioharnstoff um, sondern verwandelt sich oberhalb 100° in ein übelriechendes Oel.

Aethenylimidobenzanilid. Wird das oft erwähnte Chlorid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt bei 150° eine reichliche Entwicklung von Phosgen ein. Es schien nicht unwahrscheinlich,

dass sich unter den Umständen der Körper $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CO}$ bilden würde.

Allein das stete Abspalten von Phenylcyanat verhinderte mich denselben hierbei zu isoliren. Es ist mir aber gelungen, ihn auf andere Weise darzustellen. Er entsteht nämlich, wenn Phosgen in Benzol gelöst, auf einen Ueberschuss von Aethenyldiphenyldiamin bei 80° einwirkt, oder wenn es als Gas durch eine siedende Chloroformlösung des letzteren geleitet wird. Er ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löslich, und krystallisirt besonders aus letztgenanntem Lösungsmittel in grossen, glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 118°.

Die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ wird durch die Analyse bestätigt.

	Verlangt	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	76.27	77.33	76.61	—	— pCt.
H	5.08	5.62	5.60	—	— »
N	11.85	—	—	11.73	12.07 »

Diese Substanz ist identisch mit derjenigen, welche ich früher ¹⁾ erwähnt und damals als bei 115° schmelzend angeführt habe. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt bräunt sich das Aethenylimidobenzanilid bald, und entwickelt etwas Isonitril. Mit verdünnter Salzsäure gekocht spaltet es sich vollkommen, wobei Anilin und Phenylcyanat auftreten:



Versuche über die Einwirkung von Phosgen auf Benzenyldiphenyldiamin führten zu keinem Ziele, da die Reactionsproducte allzu geringe Krystallisationsfähigkeit zeigten; die schwierige Darstellung und geringe Haltbarkeit der meisten in der Literatur verzeichneten

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2428.

Amidine hielten mich davon ab, die nicht besonders ergiebige Untersuchung auf solche auszudehnen. Dagegen habe ich aus dem Cyan-

anilin Hofmann's ¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}:\text{NH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}:\text{NH}$, welches sich als Diphenyloxal-

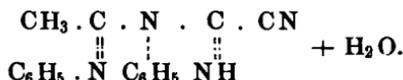
amidin auffassen lässt, durch Einwirkung von Carbonylchlorid einen krystallinischen Körper erhalten, auf welchen ich später zurückzukommen hoffe.

Ich möchte hier noch über einen Versuch berichten, Cyan an Aethenyldiphenyldiamin anzulagern. Eine gesättigte ätherische Lösung von Aethenyldiphenyldiamin, mit 2—3 Tropfen Wasser versetzt, färbt sich beim Durchleiten von Cyangas allmählich dunkel. Unterbricht man das Einleiten, sobald die Flüssigkeit weinroth geworden, und lässt sie ungefähr 16 Stunden stehen, so ist sie noch bedeutend nachgedunkelt und der Geruch des Cyans demjenigen der Blausäure gewichen. Zuweilen haben sich auch schwarze Krusten an den Wänden des Gefässes abgesetzt. Von diesen wird abfiltrirt, der Aether bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet und der klebrige, braune Rückstand mit kaltem, verdünnten Alkohol vom färbenden Harze befreit. Das verbleibende, weisse, krystallinische Pulver, welches zwischen Filtrirpapier möglichst abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird, löst sich sehr schwer in kaltem Aether und Benzol. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, da es beim Erhitzen in Lösungsmitteln rasch verharzt; mit Alkohol benetzt, zersetzt es sich sogar schon an der Luft. In reinem Zustande schmilzt es unter Zersetzung bei 165°, wird jedoch schon gegen 120° violett und dann braun.

Die Analyse ergibt Zahlen, welche sich auf einen Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ beziehen lassen.

	Verlangt	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	68.57	68.24	—	—	68.52	68.6 pCt.
H	5.71	5.24	—	—	5.84	6.21 »
N	20.00	—	19.55	20.32	—	— »

Diese Formel lässt sich am einfachsten nach dem Vorbild von Griess, Cyancarbimidoamidobenzoësäure ²⁾ und von Bladin's Cyanphenylhydrazinderivaten ³⁾ in folgender Weise deuten:



Ich gedenke den Körper weiter zu untersuchen.

¹⁾ Hofmann, Ann. LXVI, 129; LXXIII, 182.

²⁾ Diese Berichte XI, 1985.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1544.

Zum Schlusse mag hier noch ein Versuch Erwähnung finden, welchen ich im Laufe der Arbeit über Phosgen mit Urethan angestellt. Urethan [7 Theile] und Phosgen [1 Theil] in Benzol gelöst, wurden im Rohr auf 75° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Salzsäure und das Benzol enthielt eine chlorfreie Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform langsam den Schmelzpunkt 194° erreichte. Analysen und Umwandlung in Biuret bewiesen, dass Allophansäureäthylester vorlag; selbiger kann entweder nach der Gleichung



entstanden sein, oder es hat sich intermediär Carbonyldiurethan $\text{CO}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ gebildet, welches beim Umkrystallisiren zerfallen ist. Aehnliche Versuche über die Einwirkung des Phosgens auf Alanin führten zu keinem Resultate.

489. A. Wohl: Derivate des Thioformaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung erhielt A. W. Hofmann¹⁾ durch Kochen mit Salzsäure den Thioparaldehyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ (Schmp. 216°), der schon früher von Girard²⁾ aus Schwefelkohlenstoff mittelst Zink und Salzsäure dargestellt worden war, und der auch aus Methylenjodid³⁾ und Natriumsulfid und ferner aus Thiocyanssäure⁴⁾ und nascirendem Wasserstoff entsteht. Dann hat Renard⁵⁾ durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine rohe Formaldehydlösung, die durch Elektrolyse von angesäuertem Glycerin gewonnen war, einen amorphen, wachsartigen Körper (Schmp. 82°) erhalten, für den er die Formel $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ giebt.

Im Anschlusse an das Studium der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Hexamethylenamin, über das ich im Folgenden berichte,

¹⁾ Diese Berichte II, 152.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 306.

³⁾ Husemann, Ann. Chem. Pharm. 126, 294.

⁴⁾ Hofmann, Zeitschr. für Chem. (2) 4, 689.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. [5] 17, 307.