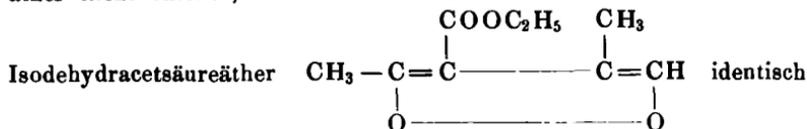


Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden	
	I.	II.
C 48.4	47.8	47.8 pCt.
H 8.1	8.7	8.2 „

Dasselbe Ammonsalz entsteht ebenso gut aus dem ursprünglichen Oele vor der Destillation (Analyse 2).

Es ist hierdurch nachgewiesen, dass der sogen. Carbacetessigäther nicht existirt, dass die betreffende Substanz vielmehr mit dem



ist, überhaupt, dass Chlorwasserstoffgas in genau derselben Weise auf Acetessigäther einwirkt, wie concentrirte Schwefelsäure.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 504. Adolf Huhn: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Carbodiimide.

(Eingegangen am 13. August.)

Weith<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass der Uebergang des Sulfocarbanilids durch Metalloxyde in Diphenylharnstoff an die Gegenwart von Wasser geknüpft ist, andernfalls entsteht ein sauerstofffreier Körper, das Carbodiphenylimid (Diphenylcarbimid), C(NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, welches durch Wasseraufnahme allerdings leicht in jenen Harnstoff übergeht.

Ganz ebenso wie das Carbodiphenylimid sind das Carbodi-*o*- und Carbodi-*p*-tolylimid, das Carbodi-*p*-phenisopropyl- und Carbodi-*p*-phenisobutylimid, das Carboäthylphenylimid und noch andere Diimide aus den ihnen zustehenden Sulfoharnstoffen dargestellt worden.

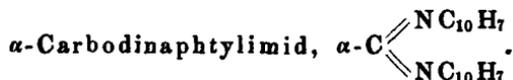
Will<sup>2)</sup> hat überdies mitgetheilt, dass sich die Carbodiimide auch noch auf anderen Wegen, so insbesondere aus den Carbonylschwefel-

harnstoffen  $\begin{array}{c} \text{N-R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-R} \end{array}$  CO, und zwar neben Kohlenoxysulfid, einfach durch Erhitzen erhalten lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 10.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1485.

Das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carbodinaptylimid und zudem gemischte aromatische Diimide sind noch nicht beschrieben worden — und ich habe daher, auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz, versucht, wenigstens einen Theil der hier vorhandenen Lücke auszufüllen.



Scharf getrockneter und fein zerriebener  $\alpha$ -Dinaptylsulfoharnstoff, vom richtigen Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ , wurde mit natriumtrockenem Benzol unter Rückfluss erhitzt, dann Quecksilberoxyd zugesetzt. Sofort trat Schwärzung ein, aber die völlige Entschwefelung des Harnstoffs erreichte doch bedeutend mehr Oxyd als die Theorie verlangt. (Zeitweise Probe auf Schwefelharnstoff mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung.) Das heisse, dunkel gefärbte Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde mit Chlorcalcium digerirt (um von der Reaction herrührende Feuchtigkeit zu beseitigen), dann stark eingeeengt; Krystalle aber, welche auf mitgebildeten Dinaptylharnstoff hätten schliessen lassen, entstanden nicht.

Als Verdampfungsrückstand hinterblieb zuletzt ein grünlicher Syrup, welcher über Schwefelsäure und bei zeitweisem Umrühren nach einigen Tagen in eine spröde, glasähnliche, aber nicht durchsichtige, grüne Masse übergegangen war. Ich habe diese Masse in wasserfreiem Benzol aufgenommen, durch Petroläther von einer grünlichen, harzigen Substanz befreit, hierauf das Filtrat stark eingedampft und über Paraffin und Schwefelsäure gestellt.

Nach 24 Stunden hatten sich durchsichtige, ziemlich grosse Krystalle ausgeschieden, welche durch Waschen mit kaltem Aether und Krystallisation aus Benzol-Aether nahezu farblos erhalten wurden.

Analysenergebniss:

	Ber. für $\text{C}(\text{NC}_{10}\text{H}_7)_2$	Gefunden
Kohlenstoff	85.71	85.75 pCt.
Wasserstoff	4.76	4.86 „

Das  $\alpha$ -Carbodinaptylimid krystallisirt in grossen mit Pyramiden combinirten Prismen. Schmelzpunkt  $93\text{—}94^{\circ}$ . Dasselbe löst sich leicht in heissem, zwar langsam aber schliesslich reichlich auch in kaltem Benzol, schwer in kaltem Aether und Petroläther.

Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug nur etwa 30 pCt. der theoretischen Menge, hauptsächlich wegen grosser und unvermeidlicher Verluste beim Reinigungsverfahren.

Verhalten des  $\alpha$ -Carbodinaptylimids zu verdünntem Weingeist. — Die Lösung des Diimids in warmem, starkem Weingeist wurde bis zur beginnenden, aber beim Erhitzen wieder verschwindenden Trübung mit Wasser vermischt, dann noch einige Zeit erhitzt. Als

sie erkaltete, schieden sich bald feine weisse Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt  $270^{\circ}$  des  $\alpha$ -Dinaphtylharnstoffs und überhaupt seinen ganzen Habitus besaßen.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — In eine kochende Lösung des  $\alpha$ -Carbodinaptylimids in getrocknetem Benzol wurde trockener Schwefelwasserstoff geleitet. Bald erfolgte eine weisse Ausscheidung, welche aus heissem Weingeist in Blättchen krystallisirte und nach allen Eigenschaften  $\alpha$ -Dinaphtylschwefelharnstoff war. Schmp.  $196^{\circ}$ .

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — Das  $\alpha$ -Diimid wurde mit Schwefelkohlenstoff 5—6 Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Aus der ursprünglich farblosen Lösung hatten sich gelbliche, mit schwarzen Pünktchen untermischte Krystallkörner bis kurze Prismen abgesetzt. Ich habe das Reactionsproduct, nach Beseitigung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs, mit Wasserdampf behandelt, wobei bis an geringe Mengen eines dunkeln Körpers Alles destillirte. Die übergegangene, blättrig-krystallinische, noch etwas gefärbte Substanz liess sich durch einmalige Krystallisation aus Alkohol vollkommen weiss erkalten. Sie besaß den von Mainzer für  $\alpha$ -Naphtylsenföls angegebenen Schmelzpunkt  $58^{\circ}$ .

Auch stimmte der Schwefelgehalt auf diesen Körper.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	17.30	17.04 pCt.

#### $\beta$ -Carbodinaptylimid.

Ich verfuhr bei der Entschwefelung des  $\beta$ -Dinaphtylschwefelharnstoffs ganz so wie bei derjenigen der entsprechenden  $\alpha$ -Verbindung.

Das schwärzliche Filtrat vom Schwefelquecksilber setzte, selbst nach starker Concentration, keine Krystalle ab und hiernach war kein Dinaphtylharnstoff entstanden. Auf Zusatz von Petroläther zur benzolischen Lösung fiel harzige Substanz heraus; das Filtrat schied über Schwefelsäure und Paraffin, beim langsamen Abdunsten, röthliche, körnige Bildungen aus, welche, wie das rohe  $\alpha$ -Diimid, durch Waschen mit etwas kaltem Aether und Krystallisation aus Benzol-Aether gereinigt wurden.

Elementaranalyse: Gefunden 85.18 pCt. Kohlenstoff und 5.24 pCt. Wasserstoff, ber. s. beim isomeren  $\alpha$ -Diimid.

Das  $\beta$ -Carbodinaptylimid bildet weisse, körnige Krystalle vom Schmelzpunkt  $145$ — $146^{\circ}$ . Es löst sich leicht in heissem Benzol, ausgiebig aber nur langsam in kaltem, schwer in Aether und Petroläther.

Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug circa 25 pCt. von der theoretischen.

Verhalten zu verdünntem Weingeist. — Die Lösung des  $\beta$ -Carbodiimids in kochendem wässrigem Weingeist secernirt bald

weisse, nadelig krystallinische Flocken; nach 2 Stunden war die Ausscheidung vollendet. Diese Substanz schmolz direct und nicht anders nach dem Umkrystallisiren bei 293°.

Ihre Analyse stimmte auf einen Dinaphtylharnstoff:  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.77	80.55 pCt.
Wasserstoff	5.13	5.16 »

Der  $\beta$ -Dinaphtylharnstoff scheint noch unbekannt zu sein.

Ich habe ihn auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in gewöhnlichem Weingeist suspendirten  $\beta$ -Dinaphtylschwefelharnstoff dargestellt. Das heisse Filtrat vom Schwefelquecksilber hinterliess beim Abdampfen nur wenig braune, syrupartige Substanz. Noch nahezu aller Harnstoff befand sich beim Schwefelquecksilber und er konnte diesem nur durch mehrstündiges Kochen mit grossen Weingeistmengen entzogen werden. Aus der heissen Lösung krystallisirten sehr bald feine, verwobene Nadeln, die den Schmelzpunkt 293° besaßen.

Der  $\beta$ -Dinaphtylharnstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol und sogar in kochendem Nitrobenzol nur wenig löslich.

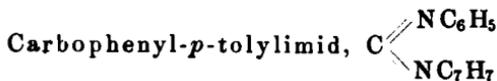
Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Trockener Schwefelwasserstoff wirkt auf das  $\beta$ -Carbodinaphtylimid bei der Siedetemperatur des Benzols, Toluols, oder Xylols nicht ein, wohl aber bei derjenigen des Cumols (oberhalb 150°). Aus der Cumollösung krystallisirte ein blättriger Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist alle Eigenschaften des  $\beta$ -Dinaphtylschwefelharnstoffs besass. Schmelzpunkt wie normal 193°.

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. —  $\beta$ -Carbodinaphtylimid wurde mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 200° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt dann, ausser gelblicher Flüssigkeit, eine körnige, von schwarzen Pünktchen durchsetzte Substanz.

Ich verfuhr im Weiteren ganz so wie bei Verarbeitung der Reactionsmasse aus Schwefelkohlenstoff und  $\alpha$ -Carbodinaphtylimid.

Auch hier destillirte mit überhitztem Wasserdampf bis auf einen geringen dunklen Rückstand die ganze Masse über; sie erstarrte bald krystallinisch und ich erhielt beim Umkrystallisiren aus Petroläther nadelige bis blättrige Bildungen vom Habitus des  $\beta$ -Naphtylsenföls und mit dem Schmelzpunkt 61—62°.

Cosinér und Mainzer geben für obiges Senföl 62° an.



Der Phenyl- $p$ -tolythioharnstoff wird in kochendem Benzol durch Quecksilberoxyd rasch entschweifelt. Aus dem heissen Filtrat krystal-

lisirten reichlich feine, grau gefärbte Nadeln, nach näherer Untersuchung Phenyl-*p*-tolylharnstoff (siehe diesen). Die vom Harnstoff getrennte, mit Chlorcalcium behandelte Lösung hinterliess auf dem Wasserbade einen gelbbraunen Syrup, welcher bis auf geringen Rückstand von 300—330° und bei erneuter Destillation nahezu nahezu vollständig von 325—330° (uncorr.) siedete.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.77	80.41 pCt.
Wasserstoff	5.77	6.03 »

Das frisch destillierte Carbophenyl-*p*-tolylimid bildet eine leicht bewegliche, nur schwach gelbliche Flüssigkeit. Diese wird bei längerem Stehen dickflüssig und endlich zu einer spröden glasartigen Masse. Ohne Zweifel findet hier (wie auch beim Carbodiphenylimid) eine Polymerisirung statt. Beim Erhitzen verschwindet sie wieder und es entsteht neuerdings, obschon nicht bleibend, die flüssige Modification.

Das Carbodiimid löst sich nicht in Wasser, geht aber beim Kochen mit demselben an der Oberfläche in Harnstoff über. Durch warmes Benzol wird es in erheblicher Menge und rasch, durch kaltes (besonders in der festen Modification) nur langsam aufgenommen; Petroläther und gewöhnlicher Aether lösen es ziemlich schwer.

Die Ausbeute an reinem Carbophenyl-*p*-tolylimid betrug ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge.

Verhalten zu verdünntem Weingeist. — Wird die wässrig-alkoholische Lösung des gemischten Diimids nach circa einstündigem Kochen erkalten gelassen, so entstehen kleine verfilzte Nadeln. Sie besaßen alle Eigenschaften des von May aus Phenylisocyanat mit *p*-Toluidin dargestellten Phenyl-*p*-tolylharnstoffs. Schmelzpunkt ebenfalls 211°.

Analyse:

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
Kohlenstoff	74.34	74.53 pCt.
Wasserstoff	6.10	6.36 »

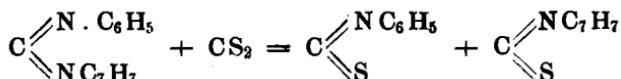
Die bei der Darstellung des Carbodiimids miterhaltenen grauen Krystalle schmolzen nach dem Um- und Weisskrystallisiren aus Alkohol bei 211°, waren also der obige Harnstoff. Auch hier wird dieser aus zuvor gebildetem Diimid durch Wasseraufnahme entstanden sein.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Das Carbodiphenylimid geht, nach Weith, durch Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den entsprechenden Schwefelharnstoff über.

Nicht so leicht reagirt der Schwefelwasserstoff mit dem gemischten Diimid — noch nicht beim Kochpunkt des Benzols, wohl aber bei demjenigen des Toluols, unter Bildung des Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoffs, welcher bald in weissen Blättchen vom normalen Schmelzpunkt 137° auskrystallisirt.

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — Carbophenyl-*p*-tolylimid und Schwefelkohlenstoff lieferten nach mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° und Verjagung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs ein gelbliches Oel, das fast vollständig von 200—240° und nach wiederholter fractionirter Destillation einerseits von 220—225°, andererseits von 235—240° siedete. Diese letzte Fraction roch anisartig; sie erstarrte bei Eiskühlung krystallinisch und schmolz, nach wiederholtem Abpressen, bei 26°, wie das *p*-Tolylsenföl. Durch Vermischen des krystallinischen Körpers mit Anilin oder aber der Fraction von 220—225° mit *p*-Toluidin wurden übereinstimmende, nadelig-blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt des Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoffs erhalten. Ohne Zweifel war dieser Körper entstanden.

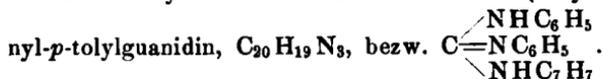
Das Carbophenyl-*p*-tolylimid ist also durch Schwefelkohlenstoff in Phenyl- und in *p*-Tolylsenföl umgewandelt worden, gemäss der Gleichung:



Verhalten zu Anilin. — Auf Zusatz von Anilin zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Carbophenyl-*p*-tolylimids tritt Erwärmung ein und scheidet sich ein weisser, körniger Körper aus, welcher behufs Reinigung in wenig warmem Alkohol gelöst wurde und daraus in plattkörnigen Bildungen vom constanten Schmelzpunkt 126—127° anschoss.

Dieselbe Substanz habe ich mit Anilin und Bleioxyd (stark überschüssiges Oxyd und anhaltendes Erwärmen nothwendig), in Gegenwart von Weingeist, auch direct aus dem Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff dargestellt. Schmelzpunkt wie oben und überhaupt gleiche Eigenschaften.

Die Analyse stimmte auf das erwartete (unsymmetrische) Diphenyl-*p*-tolylguanidin, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>, bezw.



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	79.73	79.34 pCt.
Wasserstoff	6.31	6.54 „

Das unsymmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin ist leicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol.

Wird zu dessen concentrirter und warmer Lösung in Alkohol überschüssige Salzsäure gefügt, so scheidet sich das salzsaure Salz



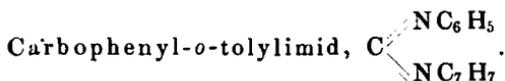
in weissen Krystallblättchen aus. Dasselbe löst sich in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, aber die Lösung trübt sich beim anhaltenden Kochen und scheint Zersetzung einzutreten.

Analysenergebniss: Gefunden Kohlenstoff und Wasserstoff 71.32 und 6.21, berechnet für obige Formel 71.11 und 5.93 pCt.

Platinchlorid fällt aus Lösungen der Salzsäureverbindung ein röthliches, scheinbar amorphes, auch in heissem Wasser nur schwer lösliches Pulver, das Doppelsalz:



Gefunden 19.25, berechnet 19.23 pCt. Platin.



Der in Benzol erwärmte Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff wird durch überschüssiges Quecksilberoxyd leicht entschwefelt. Aus dem warmen Filtrat krystallisirten auch hier feine, schwach gefärbte Nadeln. Die weitere übliche Verarbeitung ergab eine syrupartige Substanz, welche bis an wenig Rückstand von 320—330° und bei erneuter Destillation von 320—325° (uncorr.) siedete.

Das ölige, noch schwach gelbliche Destillat war nicht so beweglich flüssig als unter gleichen Umständen das Carbophenyl-*p*-tolylimid, polymerisirte sich aber wie dieses, bzw. es erstarrte nach kurzer Zeit zu einem spröden Glas, welches bei 68° weich, bei 71° flüssig wurde und sich nach Wochen, in Folge zahlreicher Sprünge, in eine porzellanartige Masse verwandelte.

Analysenergebniss: Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden 80.61, 5.65 pCt., berechnet s. beim isomeren Carbophenyl-*p*-tolylimid.

Das frisch destillirte, flüssige Diimid wird von Benzol leicht, die glasige Modification nur spärlich gelöst; in Aether sind beide Modificationen wenig löslich. Wasser wirkt nicht lösend, veranlasst jedoch langsame Harnstoffbildung.

Die Ausbeute an reinem Carbodiimid betrug 65 pCt. der theoretischen Menge.

Verhalten zu verdünntem Weingeist. — Die Lösung des Carbodiimids in solchem Weingeist schied beim Erkalten, nach längerem Erwärmen, feine weisse Nadeln ab, welche so und umkrystallisirt bei 212° schmolzen.

Analysenergebniss: Gefunden 74.75 pCt. Kohlenstoff und 6.43 pCt. Wasserstoff, berechnet s. beim Phenyl-*p*-tolylharnstoff.

Mithin hatte sich der Phenyl-*o*-tolylharnstoff gebildet.

Die bei der Darstellung des Carbodiimids nebenbei erhaltenen nadeligen Krystalle schmolzen, nach sorgfältiger Reinigung, gleichfalls bei 212° und waren zweifellos derselbe Harnstoff.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Dieser reagirt mit dem Carbophenyl-*o*-tolylimid leichter als mit dem isomeren Phenyl-*p*-tolylkörper.

Leitet man in die kochende Benzollösung des Diimids Schwefelwasserstoff, so bilden sich direct und noch vielmehr beim Erkalten weisse Blättchen, welche, aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 139—140° zeigten, während Staats für den Phenyl-*o*-tolylsulfoharnstoff 139° angiebt.

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — Schwefelkohlenstoff wirkt auf das Carbophenyl-*o*-tolylimid bei 180—200° (mehrstündiges Erhitzen) ganz ebenso ein, wie auf den isomeren Phenyl-*p*-tolylkörper.

Die vom Schwefelkohlenstoff befreite ölige Reaktionsmasse siedete von 220—240°, also ungefähr vom Kochpunkt des Phenyl- bis zu demjenigen des Tolylenföls und zerfiel bei wiederholter abgestufter Destillation in zwei nahezu gleiche Fractionen, vom Kochpunkt 222—225° und 235—237°. Jene gab mit *o*-Toluidin dieselben weissen Blättchen wie diese mit Anilin, auch schmolzen die Krystalle übereinstimmend bei 139—140°. Dies ist der Schmelzpunkt des Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoffs.

Also war das Carbophenyl-*o*-tolylimid in Phenyl- und *o*-Tolylenföls zersetzt worden.

Verhalten zu *o*-Toluidin. — Ich habe zum Carbophenyl-*o*-tolylimid in Benzol gelöstes *o*-Toluidin gesetzt. Die warm gewordene Mischung wurde (behufs sicherer Durchführung der Reaction) noch kurze Zeit auf's Wasserbad gebracht. Beim Erkalten krystallisirten lange verwobene Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 112°.

Diese Substanz ist übrigens noch in anderer Weise, durch die Einwirkung von Bleioxyd und *o*-Toluidin in Gegenwart von Weingeist auf den Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff erhalten worden, und machte die Reindarstellung auch hier keine Schwierigkeit.

Analysenergebniss conform der Formel  $C_{21}H_{21}N_3$  beziehungs-



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	80.16 pCt.
Wasserstoff	6.67	6.98 „

Das unsymmetrische Di-*o*-tölylphenylguanidin wird von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht gelöst. Aus concentrirten Lösungen schießt es in körnigen Bildungen, aus verdünnteren in Nadeln an.

Wird zur Lösung in wenig warmem Alkohol überschüssige Salzsäure gesetzt, so entstehen alsbald zusammengewachsene, prismatische Krystalle der Verbindung:



welche sich in warmem und auch in kaltem Wasser leicht löst.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	10.10	9.77 pCt.

Auf Zusatz von Platinchlorid scheidet eine nicht zu verdünnte salzsaure Lösung des Guanidins langsam orangefarbene Tafeln ab.

Gefunden 18.77, ber. für das Doppelsalz:  $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$  18.71 pCt. Platin.

Anhangsweise gedenke ich einiger Beobachtungen über noch zwei andere Guanidine.

Symmetrisches Diphenyl-*p*-tolylguanidin:  $\text{C} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

Diesen Körper erwähnen gelegentlich A. W. Hofmann sowie Merz und Weith, ohne jedoch nähere Mittheilung zu machen.

Ich habe das Guanidin durch Einwirkung von Bleioxyd und *p*-Toluidin auf Sulfo-carbanilid bereitet und mit leichter Mühe rein erhalten.

Gefunden 80,14, 6,06 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet s. beim unsymmetrischen isomeren Diphenyl-*p*-tolylguanidin.

Das symmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin krystallisirt aus heissem starkem Alkohol in körnig-warzigen Bildungen, aus heissem verdünntem in verfilzten Nadeln von baumwoll-faserigem Aussehen. Schmelzpunkt constant 120—121°. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich leicht.

Das salzsaure Salz des Guanidins,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ , bildet farblose, in reinem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalltafeln.

Gefunden 10.14 pCt. Chlor, berechnet s. a. a. O.

Wird zu einer Lösung dieses Körpers Platinchlorid gesetzt, so entsteht ein röthlichgelber, anscheinend nicht krystallinischer Niederschlag, das Doppelsalz:  $(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Gefunden 19.10 pCt. Platin, ber. s. a. a. O.

Symmetrisches Phenyldi-*o*-tolylguanidin:  $\text{C} \begin{cases} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_7\text{H}_7 \end{cases}$ .

Dieses Guanidin habe ich theils aus dem Carbodi-*o*-tolylimid mit Anilin, theils nach üblichem Verfahren direct aus dem Diorthotolylthioharnstoff dargestellt.

Die schliesslich wiederholt aus Weingeist umkrystallirte und rein weiss erhaltene Substanz schmolz bei 102°.

Analysenergebniss: Gefunden Kohlenstoff und Wasserstoff 80.05, 6.68 pCt., ber. s. beim isomeren unsymmetrischen Guanidin.

Das symmetrische Phenyldi-*o*-tolylguanidin schießt aus warmer concentrirter alkoholischer Lösung in plattkörnigen Bildungen, aus verdünntem Weingeist in feinen verfilzten Nadeln an. In warmem Alkohol, Aether, Benzol und auch in kaltem Benzol löst es sich leicht.

Sein salzsaures Salz krystallisirt aus Salzsäure in grossen, wasserhellen, selbst in kaltem Wasser leicht löslichen Tafeln.

Gefunden 9.80 pCt. Chlor, ber. für  $C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl$  s. a. a. O.

Durch Platinchlorid entstehen in einer concentrirten Lösung der obigen Verbindung allmählich orangegelbe, glasglänzende Tafeln des Doppelsalzes:  $(C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

Gefunden 18.54 pCt. Platin, ber. s. a. a. O.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g .

Durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in wasserfreiem, heissem Benzol vertheilten  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dinaphtylschwefelharnstoff,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CS(NH.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, entsteht das  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Carbodinanaphtylimid: C(NC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.

Die  $\alpha$ -Verbindung krystallisirt in grossen, farblosen, mit Pyramiden combinirten Prismen, die  $\beta$ -Verbindung in weissen, körnigen Bildungen, jene schmilzt bei 93—94°, diese bei 145—146°.

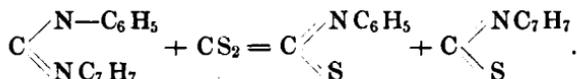
Durch kochenden verdünnten Weingeist gehen beide Diimide unschwer in die entsprechenden Harnstoffe,  $\alpha$ - und  $\beta$ -CO(NH.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, über. Schwefelwasserstoff bewirkt die Umbildung der Diimide in Schwefelharnstoffe — und zwar entsteht der  $\alpha$ -Schwefelharnstoff schon beim Kochpunkt des Benzols, der isomere  $\beta$ -Harnstoff noch nicht beim Kochpunkt des Xylols, wohl aber des Cumols.

Durch Schwefelkohlenstoff, bei 200°, bilden sich aus den Diimiden glatt die correspondirenden Senföle.

Ganz analog wie die Carbodinanaphtylimide lassen sich auch das Carbophenyl-*p*- und Carbophenyl-*o*-tolylimid darstellen — aus dem Phenyl-*p*- und Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff.

Die zwei gemischten Diimide bilden, frisch destillirt, wie auch das Carbodiphenylimid, mehr oder weniger bewegliche Liquida, welche allmählich in glasartige, offenbar polymere Körper übergehen. Höhere Temperatur verursacht Entpolymerirung. Beide Diimide kochen gegen 330° (uncorr.). Kochender wässriger Weingeist, anderseits Schwefelwasserstoff bewirkte deren Uebergang in die entsprechenden Harnstoffe

und Schwefelharnstoffe. Schwefelkohlenstoff lässt bei 180—200° aus jedem der Diimide, wie vorauszusehen, zwei Senföle entstehen, nämlich Phenyl- und *p*-Tolylsenfö, anderseits Phenyl- und *o*-Tolylsenfö:



Mit Aminen bilden diese Diimide krystallisierende Guanidine. Dargestellt wurden das unsymmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin und unsymmetrische Phenyl-di-*o*-tolylguanidin:



Der erste dieser Körper schmilzt bei 126—127°, der zweite bei 112°, wogegen dem symmetrischen Diphenyl-*o*-tolyl- sowie Phenyl-di-*o*-tolylguanidin die Schmelzpunkte 120—121° und 102° zukommen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 505. Julius Tafel: Ueber die $\gamma$ -Amidovaleriansäure.

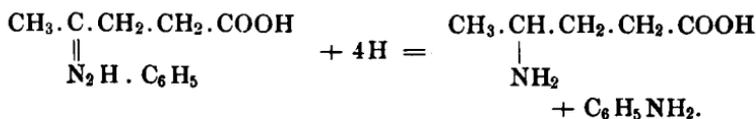
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einigen Wochen habe ich über ein Verfahren<sup>1)</sup> berichtet, nach welchem man mit Hilfe der Phenylhydrazinderivate von den einfachen Ketonen und Aldehyden zu entsprechenden Amidoderivaten gelangen kann.

Ich bin damit beschäftigt, meine Versuche auch auf complicirtere, die Carbonylgruppe enthaltende Derivate auszudehnen, und habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer zunächst die Lävulin-säure in Angriff genommen.

Das Phenylhydrazin-derivat derselben liefert bei der Reduction mit Natriumamalgame und Essigsäure in der Kälte die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1924.