

Alle von mir darauf geprüften Guanidinsalze (salpetersaures, schwefelsaures, salzsaures und kohlsaures Guanidin) gaben diese Reaction. Die durch das Reagens hervorgebrachte Fällung ist weiss oder schwach gelblich; anfangs ist sie flockig und voluminös; nach einiger Zeit aber wird sie dicht. Von der Fällung, welche das gleiche Reagens in Ammoniaklösungen hervorbringt, ist sie durch ihre Farbe leicht zu unterscheiden.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist sehr gross. Eine 0.05procentige wässrige Lösung von salpetersaurem Guanidin gab mit dem Reagens noch einen ziemlich starken Niederschlag, eine 0.01procentige Lösung des gleichen Salzes noch eine Trübung.

Ueber die chemische Zusammensetzung des bei dieser Reaction in den Guanidin-Lösungen entstehenden Niederschlags und über das weitere chemische Verhalten desselben ist eine Untersuchung im Gange.

Erwähnt sei noch, dass auch das Arginin, eine im Uebrigen vom Guanidin sehr leicht zu unterscheidende Base, mit dem Nessler'schen Reagens einen weissen Niederschlag giebt.

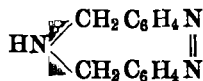
Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums

100. Eug. Lellmann und B. Arnold: Ueber eine Substanz, die einen achtzehngliedrigen Ring enthält und dem Gesetz von der Gefrierpunktserniedrigung nicht folgt.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

Kürzlich haben wir in einer vorläufigen Mittheilung <sup>1)</sup>, die durch eine Arbeit des Herrn Täuber veranlasst war, berichtet, dass wir durch Reduction des *o*-Dinitrodibenzylamins in alkalischer Lösung einen Körper von der empirischen Formel  $C_{14}H_{13}N_3$  und dem Schmelzpunkte  $231^{\circ}$  gewonnen hatten. Wir schrieben dieser Substanz die der Formel  $C_{14}H_{13}N_3$  entsprechende Moleculargrösse und die Constitution:

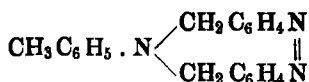


zu, doch wurde gleich bemerkt, dass der Versuch, das Moleculargewicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3557.

der Verbindung in Eisessig nach dem kryoskopischen Verfahren zu bestimmen, zu schwankenden Resultaten geführt hatte.

Zu der Annahme dieses Moleculargewichts lag damals insofern eine Berechtigung vor, als das *o*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin, wie Herr N. B. Mayer im hiesigen Institute nachgewiesen hatte, bei der Reduction in alkalischer Lösung einen Azokörper von folgender Constitution und Moleculargrösse:



ergeben hatte.

Die nähere Beschäftigung mit der obigen Substanz hat indessen ergeben, dass diese Annahme nicht zutrifft.

Zunächst ist bemerkenswerth, dass alle Versuche, die Moleculargrösse der Verbindung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen zu bestimmen, bei der Verwendung von Phenol und Naphtalin ebenso scheiterten wie beim Eisessig.

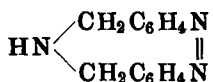
Im Eisessig wurde die Depression bei den Wiederholungen des Versuches immer grösser, sodass die erhaltenen Moleculargrössen von 355 bis 217 abnehmen. Allerdings ist bei diesem Lösungsmittel eine chemische Einwirkung auf die gelöste Substanz möglich, ein Umstand, der beim Phenol und Naphtalin ausgeschlossen erscheint. Im Phenol erhielten wir bei einer Serie von Beobachtungen die Moleculargrössen 302, 263, 207, 186; während sich im Naphtalin eine steigende Reihe ergab: 438, 480, 489, 672.

Für die obenangegebene Formel berechnet sich 223. Alle diese Anomalien fanden sich bei dem von Herrn Mayer dargestellten Körper nicht.

Unter diesen Umständen griffen wir zur Siedemethode und erhielten unter Benutzung des Beckmann'schen Apparates und des Phenols als Lösungsmittel das constant bleibende Moleculargewicht 437. Hieraus ergibt sich, dass die Formel des bei 231° schmelzenden Körpers verdoppelt werden muss, sodass sein Moleculargewicht 446 beträgt.

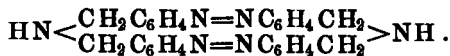
Für diese Verdoppelung spricht noch ein weiterer Umstand.

Die von Herrn Mayer dargestellte Substanz schmilzt bei 211°; würde man nun unserem Körper die Formel:

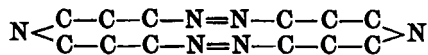


zuschreiben, so würde folgen, dass durch Eintritt des Tolyrestes für Wasserstoff der Schmelzpunkt gefallen wäre, und das ist eine unwahrscheinliche Annahme.

Somit muss die Constitution des bei 231° schmelzenden Körpers sein:



Die Verbindung enthält also den 18gliedrigen, aus 12 Kohlenstoff- und 6 Stickstoffatomen bestehenden Ring:



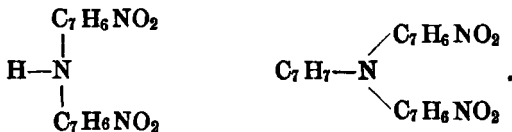
und wahrscheinlich ist in diesem aussergewöhnlichen Gebilde der Grund zu suchen, dass der Körper dem Gesetz von der Moleculardepression nicht gehorcht. Ist der Ring nur halb so gross, so findet keine Abweichung von diesem Gesetz statt.

Die Verbindung wollen wir

Di-[*o*-Azodibenzylamin]

nennen.

Der Umstand, dass in einem Falle die Azogruppe intramolecular entsteht, während im anderen zwei Moleküle des Nitrokörpers in Reaction treten, lässt sich wohl am einfachsten durch die Annahme erklären, dass in den beiden Dinitrokörpern die Nitrogruppen einander näher oder entfernter sind. Dieses könnte so zu Stande kommen, dass im *o*-Dinitrodibenzylamin die beiden Nitrobenzylreste in Folge des durch das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom nur wenig beschränkten Raumes möglichst weit von einander entfernt stehen, während der einen grösseren Raum einnehmende Tolyrest die beiden Nitrobenzylgruppen zwingt, sich einander mehr zu nähern, also vielleicht folgendermaassen:



Bemerkt sei noch, dass auch bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung das *o*-Dinitrodibenzylamin denselben Körper liefert.

Es sollen noch mehrere Alkylderivate des *o*-Dinitrodibenzylamins in derselben Weise untersucht werden.