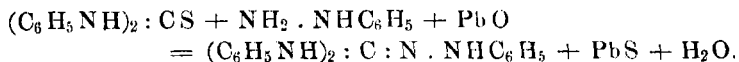


462. W. Marckwald und P. Wolff: Ueber das Diphenylanilguanidin.

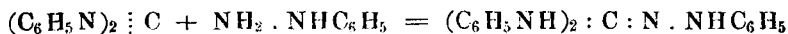
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Diphenylanilguanidin $C_6H_5NH \cdot C \begin{matrix} \nearrow NNHC_6H_5 \\ \searrow NHC_6H_5 \end{matrix}$ ist bisher von zwei Autoren auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. L. Marckwald ¹⁾ erhielt dasselbe durch Einwirkung von Bleioxyd auf eine alkoholische Lösung von Diphenylthioharnstoff und Phenylhydrazin nach der Gleichung:



Den Schmelzpunkt des Guanidins fand er bei 138—139°.

R. Wessel ²⁾ liess Phenylhydrazin in der Hitze auf Carbodiphenylimid einwirken und erhielt so nach der Gleichung:



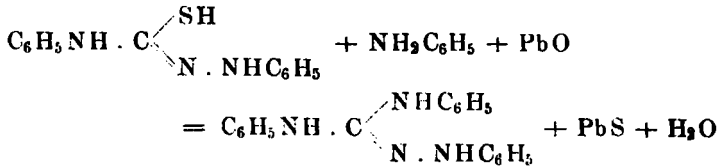
einen Körper, dessen Beschreibung sich im Uebrigen mit der von L. Marckwald gegebenen völlig deckt, dessen Schmelzpunkt aber zu 204° angegeben ist.

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Isomerieerscheinungen, die sich bei den Thiosemicarbaziden zeigen, legten die Vermuthung nahe, dass es sich im vorliegenden Falle um eine analoge Erscheinung handle. Es wurde daher die Darstellung des Diphenylanilguanidins aus den beiden Diphenylthiosemicarbaziden in ganz ähnlicher Weise in Angriff genommen, wie es L. Marckwald aus dem Diphenylthioharnstoff erhalten hatte, indem äquimoleculare Mengen je eines der beiden Thiosemicarbazide mit Anilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Bleioxyd gekocht wurden. Nach längerem Kochen, sobald eine abfiltrirte Probe der Lösung beim Erhitzen mit Bleioxyd dieses nicht mehr schwärzte, wurde die durch Oxydation des gebildeten Guanidins rothgefärbte Lösung filtrirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nahezu entfärbt und zur Krystallisation stehen gelassen. Das Guanidin schied sich, gleichgültig, welches der beiden Diphenylthiosemicarbazide als Ausgangsmaterial gedient hatte, als weisses, krystallinisches, bei 160° schmelzendes Pulver ab, das sich beim Stehen an der Luft röthlich färbte und sich in Benzol und

¹⁾ L. Marckwald, das Phenylhydrazin und seine Derivate, Inaug.-Diss., Berlin 1888.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2272.

Toluol ziemlich leicht, in Alkohol und Aether dagegen schwer löste. Die Analyse bewies, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:



verlaufen war.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4$	Gefunden	
C	75.50	75.32	— pCt.
H	5.96	6.30	— „
N	18.54	—	18.34 „

Dass aus den beiden Dipbenylthiosemicarbaziden ein und dasselbe Diphenylanilguanidin erhalten wird, kann nach den Auseinandersetzungen der vorstehenden Abhandlung nicht überraschen. Um so auffälliger musste es erscheinen, dass das so erhaltene Guanidin, während es im Uebrigen den von L. Marckwald und Wessel erhaltenen Körpern durchaus glich, einen von beiden völlig verschiedenen Schmelzpunkt zeigte. Es wurden daher die Versuche der genannten beiden Autoren wiederholt und dabei zeigte es sich, dass nach beiden Verfahren nicht nur unter sich identische Körper erhalten wurden, sondern dass auch die Schmelzpunkte der so dargestellten Guanidine bei 160° lagen. Dass L. Marckwald den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu niedrig fand, erklärt sich wohl daraus, dass er den Körper nicht völlig farblos, also auch nicht ganz rein erhalten hat. Auffallender muss es erscheinen, dass Wessel einen um 44° zu hohen Schmelzpunkt fand; doch ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen dieses Autors nach seinem Tode veröffentlicht sind und also ein Versehen leicht untergelaufen sein kann.

Zur näheren Charakterisirung des Diphenylanilguanidins wurden einige Derivate dargestellt. Das Platindoppelsalz erhält man, wenn man die mit Alkohol übergossene Base mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung versetzt, Platinchlorid zufügt und mit Wasser verdünnt. Das Salz scheidet sich alsdann als gelber, schnell grünlich werdender Niederschlag ab, der in absolutem Alkohol leicht löslich ist.

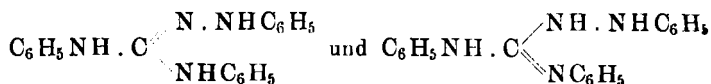
	Ber. für $2(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt	19.15	19.18 pCt.

Zur Darstellung des Pikrats wurde eine Lösung des Guanidins in Toluol mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure in berechneter Menge versetzt. Das Salz schied sich in gelben Nadelchen aus, die in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in Benzol und Toluol

schwer, in Wasser gar nicht löslich sind und bei 183° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
C	56.49	56.79 pCt.
H	3.95	4.07 »
N	18.45	18.06 »

Die Rothfärbung, welche das Guanidin an der Luft erleidet, liess darauf schliessen, dass es durch Oxydation in eine Azoverbindung von der Formel $C_6H_5N:C \begin{matrix} \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ übergeführt wird. Die Bildung dieser Verbindung, deren Reindarstellung L. Marckwald nicht gelungen war, lässt sich leicht erklären, wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylanilguanidin nach den bei anderen Guanidinen gemachten Erfahrungen im Sinne zweier tautomerer Formeln:



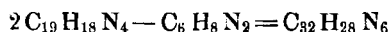
constituirt angenommen werden kann.

Die zweite dieser Formeln lässt die Bildung der oben formulirten Azoverbindung möglich erscheinen. Zu ihrer Gewinnung wurde das Guanidin in alkoholischer Lösung mit gefälltem Quecksilberoxyd so lange gekocht, bis eine abfiltrirte Probe, mit einer neuen Portion des Oxydes gekocht, keine durch Schwärzung desselben leicht erkenntliche Reduction mehr hervorrief. Nach dem Eindampfen der abfiltrirten, dunkelrothen Lösung schieden sich schmutzig braunrothe, zu Warzen vereinigte Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Es wurden so metallglänzende, hellrothe Nadeln erhalten, die sich in Wasser nicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln aber leicht lösen und bei 111° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Säuren zu farblosen Lösungen, die sich beim Eindampfen zersetzen. Durch Reductionsmittel wird sie in das Diphenylanilguanidin zurückverwandelt, so z. B. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_4$		Gefunden
C	76.00	76.25 pCt.
H	5.33	5.11 »
N	18.67	— »

Es erübrigt nun noch, einen Versuch zu erwähnen, der angestellt wurde, um durch Erhitzen des Diphenylanilguanidins über seinen Schmelzpunkt eine Umlagerung in eine isomere Verbindung zu erzielen. Schmilzt man diese Verbindung über freier Flamme, so erhält man zuerst eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder das unveränderte Guanidin liefert. Erhitzt man aber etwas höher, so ver-

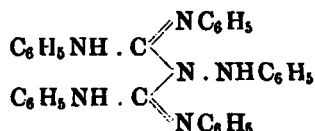
wandelt sich die Schmelze unter Aufschäumen in eine grüne Flüssigkeit, indem gleichzeitig Ammoniak, Benzol- und Phenylhydrazindämpfe entweichen. Wenn man nach dem Erkalten die Schmelze in siedendem Alkohol löst, so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung ein weißes Krystallpulver aus, das bei 201° schmilzt und sich in allen Lösungsmitteln sehr schwer, relativ am leichtesten in Toluol löst. Wir glaubten anfänglich in dieser Verbindung das Guanidin von Wessel vor uns zu haben, die Analyse zeigte aber, dass sie mit einer anderen, von diesem Autor durch Erhitzen von Diphenylanilguanidin mit Carbodiphenylimid erhaltenen Verbindung identisch war. Diese Verbindung, die nach der Formel $C_{32}H_{28}N_6$ zusammengesetzt ist, war aus dem Diphenylanilguanidin durch Abspaltung von Phenylhydrazin nach der Gleichung:



entstanden.

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_6$	Gefunden
C	77.42	77.63 pCt.
H	5.65	5.77 »
N	16.93	17.48 »

Die Constitution dieser Verbindung dürfte der Formel



entsprechen. Damit steht in Einklang, dass sie nicht mehr zu einer Azoverbindung oxydirt werden kann.

Die Verbindung löst sich in Säuren und bildet ein krystallinisches Pikrat. Dasselbe scheidet sich beim Vermengen der Lösungen der Base und Pikrinsäure in Toluol als gelbes, bei 240° unter Zersetzung schmelzendes Pulver ab.

Ber. für $C_{32}H_{28}N_6 \cdot O_6H_2(NO_3)_3OH$	Gefunden
N · 17.38	17.68 pCt.