

Aether ausgezogen und die aus der alkalisch-wässrigen Lösung gefällte Säure, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 183° zeigte, mit Anissäure identificirt. Der Schmelzpunkt der Letzteren ist von Oppenheim und Pfaff¹⁾ zu 184.2° (corr.) angegeben.

Das von dem in der Kältemischung auskrystallisirten Anisnitril durch porösen Thon getrennte Oel wurde gleichfalls mit alkoholischem Kali verseift und daraus eine Rohsäure vom Schmp. 180°, also nahezu reine Anissäure, enthalten. Die Beimengung von Methyläthersalicylsäure (Schmp. 98.5°) — und damit von Salicylsäurenitrilmethyläther (Sdp. 265—266°) in dem unverseiften Oele — erscheint nach diesem Befunde so gut wie ausgeschlossen.

Als bei einem zweiten, nur mit 10 g Anisol durchgeführten Versuche das Aluminiumchlorid rascher in die Lösung eingetragen wurde, als bei dem eben beschriebenen Hauptversuche geschehen war, überwog die Menge des erhaltenen Anisnitrils die des *p*-Bromanisols bedeutend. Ein Kyanidderivat war aber auch in diesem Falle nicht entstanden.

Das Anisol stellt sich also bezüglich der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid in einen gewissen Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen, die als Hauptproducte Derivate des Kyanidins geliefert haben, während hier nur *p*-Bromanisol und Anisnitril erhalten wurden. An diesem Ergebnisse hat auch das Arbeiten in Schwefelkohlenstoffverdünnung wie bei den Benzolhomologen nichts geändert. Dieses abweichende Verhalten des Anisols ist vielleicht dadurch zu erklären, dass es leichter als die Benzolhomologen reagirt, und so das Bromcyan verbraucht ist, bevor sich daraus nennenswerthe Mengen von Cyanurbromid haben bilden können.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

173. M. Busch und P. Bauer: Ueber die Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

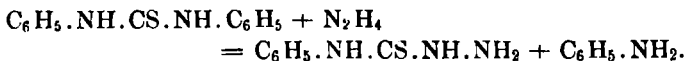
(Eingegangen am 7. April.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns²⁾ bereits mitgetheilt, dass die Reaction zwischen Hydrazin und Thiocarbanilid je nach den Versuchsbedingungen einen verschiedenartigen Verlauf nimmt. Wir haben mittlerweile diese Prozesse näher verfolgt und sind nun in der Lage, über Natur und Bildung der verschiedenen Reactionsproducte im Wesentlichen Aufschluss geben zu können.

¹⁾ Diese Berichte 8, 893.

²⁾ Diese Berichte 32, 2815.

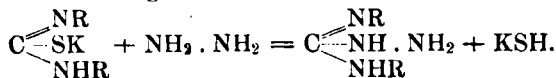
Wird Thiocarbanilid mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhitzt, so entstehen der Hauptsache nach 4-Phenylthiosemicarbazid und Anilin:



Der Process verläuft hier also in derselben Richtung wie bei der Einwirkung von Hydrazin auf Harnstoff¹⁾ und phenylirte Abkömmlinge²⁾ desselben.

Nun lässt sich bekanntlich in den Thioharnstoffen durch Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd das Schwefelatom gegen die Amidgruppe austauschen. Wir wurden bei unseren Versuchen nun von der Absicht geleitet, in analoger Weise den Hydrazinrest in das Harnstoffmolekül einzuführen. Für die Entziehung der Elemente des Schwefelwasserstoffs konnten dabei in Rücksicht auf die eminent reducirende Wirkung des Hydrazins natürlich die eben genannten Schwermetalloxyde nicht in Betracht kommen; wir haben deshalb für den gedachten Zweck Aetzkali zu Hilfe genommen und zwar mit bestem Erfolg: Die Thioharnstoffe reagiren bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Hydrazin unter Bildung von Aminoguanidinen.

Wir denken uns den speciellen Verlauf des Processes dabei in der Art, dass der Thioharnstoff unter dem Einfluss des Alkalis in der Enolform, d. h. als Kaliummercaptid in die Reaction eintritt und das Hydrazin alsdann unter Abspaltung von KSH aufgenommen wird im Sinne der Gleichung:



Bei den bisher untersuchten Diarylthioharnstoffen nimmt dieser Vorgang unter den im experimentellen Theil angegebenen Bedingungen einen ziemlich glatten Verlauf.

Wie in der eingangs citirten Mittheilung ausgeführt wurde, erhielten wir bei unseren ersten Versuchen aus Thiocarbanilid jedoch nicht das Aminodiphenylguanidin, sondern vorwiegend eine Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5$. Das nähere Studium dieser Verbindung hat nun ergeben, dass in derselben ein Anlagerungsproduct von Anilin an Aminodiphenylguanidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, vorliegt. Die Bildung desselben ist darauf zurückzuführen, dass je nach den Versuchsbedingungen ein grösserer oder geringerer Theil des Thiocarbanilids zerfällt unter Abspaltung von Anilin, das sich dann an das Guanidin addirt. In Wirklichkeit liess sich der Körper auch

1) Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. 52, 454.

2) Curtius und Burkhardt, ebenda 58, 212.

direct aus Anilin und Aminodiphenylguanidin gewinnen, fernerhin lehrte der Versuch, dass auch z. B. Toluidin in derselben Weise addirt wird.

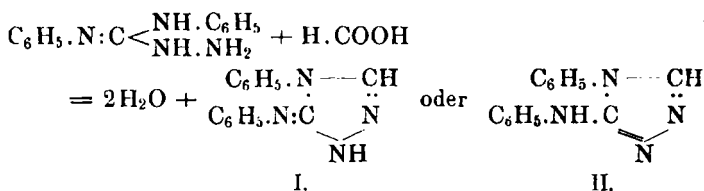
Das in Frage stehende Additionsproduct ist relativ beständiger Natur, es kann aus verschiedenen Lösungsmitteln unverändert wieder erhalten werden, vermag auch selbst ein Salz mit Oxalsäure zu bilden, jedoch hat die zuerst ausgesprochene Vermuthung, dass ein Trianilidomethylhydrazin, $(C_6H_5 \cdot NH)_3 C \cdot NH \cdot NH_2$, vorliege, bei näherer Untersuchung sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. Obwohl die Bildung einer Verbindung von der oben angeführten Constitution auf den ersten Blick möglich erscheint, so lässt sich doch der bei Einwirkung von Säuren und Aldehyden sofort eintretende Zerfall in Anilin und Guanidin nicht mit einer derartigen Auffassung vereinbaren; andererseits bilden sich analoge Verbindungen aus Hydrazin und Ditolylharnstoff nicht, noch waren solche direct aus den betreffenden Guanidinderivaten darstellbar. Es handelt sich hier also augenscheinlich um eine zufällige, additionelle Eigenschaft des Aminodiphenylguanidins.

Bezüglich der Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid in alkoholischem Kali sei noch erwähnt, dass als Nebenproducte Diphenylharnstoff sowie eine bei 232° schmelzende, schwefelfreie Base entstehen; die Letztere bildet sich aber in so geringer Menge, dass wir deren Natur nicht aufzuklären vermochten.

Die Aminodiarylguanidine sind kräftige Basen. Sie zeigen in ihrem ganzen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem durch die bekannten Arbeiten J. Thiele's eingehend erforschten Aminoguanidin, jedoch machten wir im Allgemeinen die Beobachtung, dass die Tendenz zur Bildung ringförmiger Derivate stärker ausgebildet ist als bei der Stammsubstanz. Während das Aminoguanidin Acylderivate

der Form $C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \nearrow NH \\ \searrow NH \cdot NH \cdot CO \cdot R \end{matrix}$ bildet, die erst unter dem Einfluss von

Alkali in ringförmige Anhydride¹⁾ übergehen, konnten wir aus unseren Basen z. B. analoge Formyl- und Acetyl-Verbindungen nicht erhalten, Ameisensäure bezw. Essigsäure liefern vielmehr direct Anhydro-Derivate, Abkömmlinge des Triazols z. B.

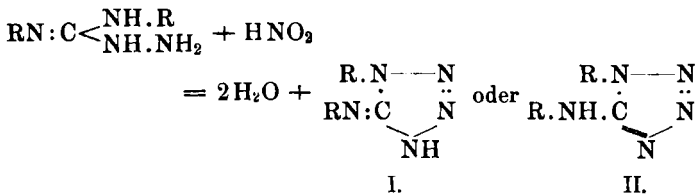


¹⁾ Thiele und Heidenreich, diese Berichte 26, 2598.

Nur das Benzoylamindiphenylguanidin liess sich als solches isoliren; durch Erhitzen auf die Schmelztemperatur kann es ebenfalls in das entsprechende Triazolderivat umgewandelt werden.

Was die Constitution der vorliegenden Triazole anbetrifft, so haben wir im Nachstehenden, ohne damit eine bestimmte Entscheidung treffen zu wollen, der Formel II den Vorzug gegeben. Bei Annahme dieser Letzteren erscheint nämlich die auffallende Thatsache, dass sich aus dem Molekül kein Anilin abspalten liess, immer noch eher verständlich als bei der ersten Formel; auch steht die ziemlich erhebliche Basicität der fraglichen Verbindungen mit der Formel II gut im Einklang.

Salpetrige Säure führt die Aminodiarylguanidine direct in Tetrazolderivate über:



Die — allerdings geringe — Acidität der resultirenden Producte dürfte für die Formel I sprechen.

Diazoniumverbindungen, $\text{RN:C} \begin{array}{l} \text{NH.R} \\ \text{NH.N:N.Ac} \end{array}$, wie solche Thiele¹⁾ beim Aminoguanidin selbst erhielt, konnten aus unseren Verbindungen nicht isolirt werden. Versetzt man die Lösungen der Guanidinsalze mit Nitrit, so fallen die Tetrazole sofort aus.

Experimentelles.

Thiocarbanilid und Hydrazinhydrat.

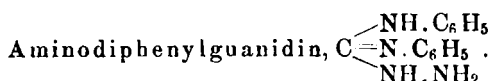
10 g Thiocarbanilid wurden mit 5 g der käuflichen 50-procentigen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat unter Zusatz von ca. 50 ccm Alkohol am Rückflusskühler erhitzt; die Flüssigkeit färbte sich dabei zunächst gelb, dann dunkelbraun, grün und zum Schluss der Operation wieder gelb, während sich gleichzeitig das Entweichen vom Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Nach etwa vierstündigem Kochen war alles Carbanilid umgewandelt. Aus der nach Ammoniak riechenden Reactionsflüssigkeit fiel beim Erkalten zunächst etwas Schwefel aus, während nach längerem Stehen gelbliche Nadeln zur Abscheidung kamen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140° schmolzen

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 46.

und sich identisch erwiesen mit 4-Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH.CS.NH.NH_2$.

$C_7H_9N_3S$. Ber. N 25.14. Gef. N 25.13.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge wurde beim Einengen noch etwas Semicarbazid gewonnen, andererseits konnte, neben carbylaminartig riechenden, öligen Producten, Anilin darin nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Phenylthiosemicarbazid betrug ca. 50 pCt. der theoretisch erforderlichen Menge. — Lässt man die Einwirkung des Hydrazinhydrats bei Gegenwart von Aetzkali sich vollziehen, so entsteht das



Die beste Ausbeute an dieser Base erhält man bei einem grossen Ueberschuss ¹⁾ an Hydrazinhydrat, und zwar hat sich das folgende Verfahren als das zweckmässigste erwiesen. 10 g Thiocarbanilid wurden mit 14 g der 50-procentigen Hydrazinhydratlösung und 5 g Aetzkali, gelöst in 30 ccm Alkohol, 4 Stunden im Rohr auf 110—115° erhitzt. Lässt man den Rohrinhalt nun an einem kühlen Ort über Nacht stehen, so krystallisirt das Aminodiphenylguanidin gleich in schönen, wasserhellen Prismen aus. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt; im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich daraus dann eine weisse Krystallmasse ab, die 4 verschiedene Verbindungen enthält und zwar 1. vorwiegend das eingangs erwähnte, durch Anlagerung von Anilin an das Guanidin entstandene Product, 2. Aminodiphenylguanidin, 3. in ganz geringer Menge eine bei 232° schmelzende, schwefelfreie Base und schliesslich 4. einen nicht basischen Körper, der aus Alkohol in glänzenden Nadeln oder Prismen krystallisirt, bei 236° schmilzt und sich als Diphenylharnstoff zu erkennen gab ($C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.37).

Wir haben die Trennung zunächst mit Aether vorgenommen, in welchem die beiden letztgenannten Producte fast unlöslich sind. Der ätherische Auszug wird mit etwas Gasolin versetzt und vorsichtig auf mässig erwärmtem Wasserbade eingengt. Bei einer gewissen Concentration beginnen derbe Prismen auszukrystallisiren; sobald deren Menge nicht merklich mehr zunimmt, giesst man die Lösung ab. Aus Letzterer schiessen dann in kürzester Zeit glänzende, weisse oder schwach bräunliche Nadeln an. Die derben Krystalle, deren

¹⁾ Wendet man die äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat an, so bildet sich nur wenig Aminodiphenylguanidin; dagegen erhält man beim Eindampfen der Reactionsflüssigkeit das Kaliumsalz einer schwefelhaltigen Säure (farblose, vierseitige Säulen, Schmp. 205°), deren Untersuchung noch aussteht.

Menge gewöhnlich gering ist, stellen das Aminodiphenylguanidin dar, während in den Nadeln die durch Anlagerung von Anilin resultirende Base vom Schmp. 105° vorliegt.

Die Gesamtausbeute an Aminodiphenylguanidin beträgt ca. 75 pCt. vom Gewicht des angewandten Thiocarbanilids, und zwar wird etwa die Hälfte davon in Form des Anilin-Additionsproductes erhalten. — Der bei der Darstellung des Guanidins erforderliche Ueberschuss aus Hydrazin kann aus der Reactionsflüssigkeit natürlich in Form des Sulfats leicht wiedergewonnen werden.

Will man nun das Aminoguanidin gewinnen, so behandelt man das Krystallgemenge mit ganz verdünnter Salzsäure und filtrirt den ungelöst bleibenden Diphenylharnstoff ab. Aus der sauren Lösung werden dann die Basen mit Ammoniak gefällt, mit Aether aufgenommen und die getrocknete ätherische Lösung nach Zusatz von Gasolin wieder wie oben vorsichtig concentrirt. Jetzt erhält man fast ausschliesslich die derben Krystalle des Guanidins, die sich als eine dicke, glänzende Krystallkruste an den Wandungen des Gefässes absetzen; aus den letzten Mutterlaugen wird schliesslich noch eine geringe Quantität des in Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen. Der Versuch zeigt also, dass unter dem Einfluss der Salzsäure sich eine Spaltung des Anilinderivates vollzieht. Wenn sich trotzdem noch etwas von diesem Product in der ätherischen Lösung vorfindet, so ist dies natürlich darauf zurückzuführen, dass beim Extrahiren des Guanidins auch etwas Anilin von dem Aether mit aufgenommen wird und so wieder Gelegenheit findet, sich anzulagern.

Das Aminodiphenylguanidin wird von den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht aufgenommen, bedeutend schwerer von Gasolin; es ist so gut wie unlöslich in Wasser. Ein zweimal aus Aether-Gasolin umkrystallisirtes Präparat schmolz bei $98-99^{\circ}$, nachdem sich schon bei 96° ein Erweichen bemerkbar machte, bei 180° trat Zersetzung unter Blasenwerfen ein. Die mit diesem Product ausgeführten Analysen ergaben die erwarteten Zahlen:

$C_{13}H_{14}N_4$. Ber. C 69.02, H 6.19, N 24.77.

Gef. » 69.18, » 6.39, » 24.67.

Das Aminodiphenylguanidin stellt eine kräftige Base dar, die mit Mineralsäuren wie mit Essigsäure beständige Salze bildet; in reiner Form lässt sie sich beliebig lange aufbewahren, in weniger reinem Zustande, besonders in alkoholischer Lösung erleidet sie nach einiger Zeit Zersetzung; in Folge dessen ist auch Alkohol zum Umkrystallisiren nicht zu empfehlen. Aus Benzol fällt die Base in weissen Nadeln aus, die bereits bei 72° erweichen; dieselben enthalten Krystallbenzol, und zwar entspricht die beim Trocknen im Toluolbad constatirte Gewichtsabnahme annähernd der Formel $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_6$.

C_6H_6 . Ber. 25.7. Gef. 27.3.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, besitzt die Verbindung die Neigung, sich mit Anilin zu einem Additionsproduct zu vereinigen, das sich durch eine relativ grosse Beständigkeit auszeichnet. Die physikalischen Eigenschaften des durch Anlagerung von Anilin entstehenden Körpers (Schmp. 105¹⁾) wurden bereits mitgetheilt¹⁾, jedoch sind die früheren Angaben insofern zu berichtigen, als das Pikrat sowie die *m*-Nitrobenzyliden-Verbindung sich nicht von der in Frage stehenden Verbindung, sondern von dem Aminodiphenylguanidin ableiten. Der Irrthum erklärt sich dadurch, dass das Pikrat des Guanidins zufällig denselben Stickstoffgehalt besitzt, wie er sich für das Salz des Anlagerungsproductes berechnet (vergl. unten die Analysen des Pikrats), während die — übrigens nicht grosse — Differenz im Stickstoffgehalt des genannten Benzylidenderivats auf eine mangelhafte Analyse oder Unreinheit des früheren Präparates zurückzuführen ist. Dagegen liefert Oxalsäure, wie ein Controllversuch ergab, thatsächlich ein Product, das nicht identisch ist mit dem Oxalat des Aminoguanidins; dasselbe gab bei einer 2. Stickstoffbestimmung wieder die früher angegebenen Zahlen, die denen für das Oxalat des Anilinderivats berechneten nahekommen.

Gleich der oben beschriebenen Verbindung kann man ein analoges Additionsproduct mit Paratoluidin in der Weise erhalten, dass man der ätherischen Lösung des Aminodiphenylguanidins die äquimolekulare Menge Toluidin hinzufügt und dann die Flüssigkeit unter Zusatz von Gasolin bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt; es schiessen dann beim Erkalten weisse, glänzende Nadelchen an, die bei 104^o erweichen, bei 108^o schmelzen und die der Formel $C_{13}H_{14}N_4 \cdot C_7H_7 \cdot NH_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzen.

$C_{20}H_{23}N_5$. Ber. N 21.02. Gef. N 20.96.

Die Basen der Naphtalinreihe, α - und β -Naphtylamin, werden nicht addirt.

Von den Salzen des Aminodiphenylguanidins ist das Nitrat, $C_{13}H_{14}N_4 \cdot HNO_3$, durch Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, es gleicht also in dieser Beziehung seiner Stammsubstanz, dem Aminoguanidinnitrat. Das Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln, die bei 184—186^o unter Blasenwerfen schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

$C_{13}H_{14}N_4 \cdot HNO_3$. Ber. N 24.22. Gef. N 24.49.

Das Sulfat scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Aether in glasglänzenden, weissen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt unscharf bei 95^o. Das Salz enthält

¹⁾ Diese Berichte 32, 2816.

Krystallalkohol, es wurde deshalb für die Analyse bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet.

$C_{13}H_{14}N_4 \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 30.25. Gef. H_2SO_4 30.10.

Das Chlorhydrat fällt leicht ölig aus; bei einiger Vorsicht kann man es aus Alkohol-Aether in feinen, weissen Nadelchen bekommen, die an der Luft bald zerfliessen und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das Pikrat gewinnt man am besten durch Vereinigen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure, wobei es sofort in prächtig glänzenden, gelben Blättchen ausfällt; dieselben werden von Alkohol leicht, von Wasser schwer aufgenommen. Das in dieser Weise dargestellte Salz schäumt gegen 100° lebhaft auf, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 135°; dieses eigenthümliche Verhalten erklärt sich durch einen Gehalt an Krystalläther, der bei schnellem Erhitzen auf 100° stürmisch abgegeben wird, während er bei allmählicher Steigerung der Temperatur entweicht, ohne dass ein Schmelzen der Krystalle erfolgt. Der Analyse zu Folge enthält das Salz $\frac{1}{2}$ Mol. Krystalläther, besitzt also die Formel

$(C_{13}H_{14}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7)_2 + C_4H_{10}O$. Ber. C 51.22, H 4.47, N 19.92.
Gef. » 51.45, » 4.99, » 20.22.

Gewichtsverlust im Toluolbad 7.76. Ber. 7.52.

Das getrocknete Pikrat krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in gelben Nadelchen, die bei 135° schmelzen und die normale Zusammensetzung besitzen.

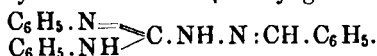
$C_{13}H_{14}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.52.

Aus Alkohol-Aether erhält man wieder das ätherhaltige Salz und zwar in schön ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadeln, die beim Erhitzen das oben beschriebene Verhalten zeigen.

Fügt man zur concentrirten alkoholischen Lösung des Guanidins in der Wärme Oxalsäure, ebenfalls in absol. Alkohol gelöst, so beginnt sofort die Abscheidung des Oxalats in silberglänzenden Blättchen; Zusatz von Aether vervollständigt die Abscheidung. Das Oxalat schmilzt bei 209—210° unter stürmischer Zersetzung; es wird von Wasser auch bei Siedetemperatur wenig, besser von Alkohol aufgenommen. Das beim Schmelzen des Oxalats entstehende Product harrt noch der Untersuchung. Einer Stickstoffbestimmung gemäss enthält das Salz auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Base.

$(C_{13}H_{14}N_4)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Ber. N 20.66. Gef. N 20.24.

Benzylidenaminodiphenylguanidin,



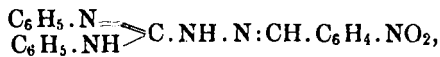
Amindiphenylguanidin vereinigt sich mit Benzaldehyd sofort unter Wärmeentbindung und Abscheidung von Wasser; das Condensationsproduct lässt sich jedoch nur schwer zum Krystallisiren

bringen, jedoch eignet sich zur Isolirung der Benzylidenverbindung auch hier die von Thiele beim Aminoguanidin¹⁾ angewandte Methode sehr gut. Man versetzt die wässrige Lösung des Guanidinnitrats mit 1 Tropfen Salpetersäure und schüttelt mit der berechneten Menge Benzaldehyd kräftig durch; dabei wird das Reactionsproduct als ölige, nach einiger Zeit erstarrende Masse abgeschieden; umkrystallisirt aus Alkohol, stellt es glasglänzende, wasserklare, derbe Nadeln dar, die bei 157° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Der Körper erweist sich als das Nitrat des Benzylidenaminodiphenylguanidins und ist dem entsprechend fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol und Chloroform.

$C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$. Ber. N 18.57. Gef. N 18.85.

Die Base krystallisirt, wie bereits bemerkt, schwer; sie wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrats durch verdünntes Ammoniak als zähflüssiges Oel gefällt; löst man dasselbe in Alkohol und verdünnt mit Wasser bis zur Trübung, die man durch Zugabe von Aether wieder zum Verschwinden bringt, so krystallisiren nach längerer Zeit kleine, zu Drusen verwachsene, gelbliche Nadelchen aus; leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin. Schmp. 121—122°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, es liegt also zweifellos die Benzylidenverbindung vor. Das

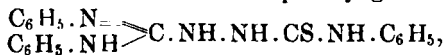
m-Nitrobenzylidenaminodiphenylguanidin,



besitzt ein erheblich besseres Krystallisationsvermögen; vereinigt man concentrirte alkoholische Lösungen von dem Guanidin und *m*-Nitrobenzaldehyd, so kommt das Condensationsproduct aus der sich gleich gelb färbenden Flüssigkeit nach kurzer Frist in intensiv gelben, atlasglänzenden Nadelchen zur Abscheidung. Ein aus verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Präparat schmolz nicht ganz scharf gegen 130°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

$C_{20}H_{17}N_5O_2$. Ber. N 19.50. Gef. N 19.50.

Thiocarbanilidoaminodiphenylguanidin,

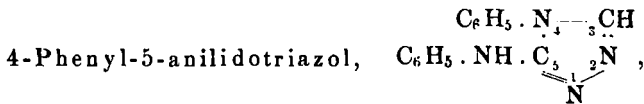


aus Aminodiphenylguanidin und Phenylsenfö. Versetzt man die Guanidinbase, gelöst in wenig Alkohol, mit der entsprechenden Menge Phenylsenfö, so schießt der vorstehende Thioharnstoff nach einiger

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 36.

Zeit in seidenglänzenden Nadelchen an; er schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137°. Aus Benzol erhält man schneeweisse, weiche Nadelchen, die bereits gegen 90° schmelzen und Krystallbenzol enthalten.

$C_{20}H_{19}N_5S$. Ber. N 19.39. Gef. N 19.38.



bildet sich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Aminodiphenylguanidin. Die Base wird mit Ameisensäure (kryst.) etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich aladann das Triazol in farblosen, glänzenden Nadeln ab, der Rest fällt beim Neutralisiren des Filtrats mit Soda aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Verbindung lange, haarfeine, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 213° schmolzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Aether und Wasser.

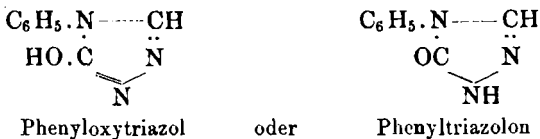
$C_{14}H_{12}N_4$. Ber. C 71.18, H 5.08, N 23.72.
Gef. » 70.99, » 5.65, » 23.60.

Das Phenylanilidotriazol besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften; es wird von verdünnten Mineralsäuren leicht aufgenommen, und die Salze erleiden beim Verdünnen der Lösung mit Wasser keine Dissoziation. Essigsäure liefert kein beständiges Salz mehr. Unter dem Einfluss von salpetriger Säure wird das Triazol nicht verändert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine

Acetylverbindung, die aus Benzol-Gasolin in derben, bei 170—171° schmelzenden Nadeln krystallisirt; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Wasser.

$C_{14}H_{11}N_4 \cdot COCH_3$. Ber. N 20.14. Gef. N 20.17.

Der Versuch, das Anilidotriazol durch Abspaltung von Anilin in das



überzuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die Verbindung sich ausserordentlich widerstandsfähig erwies. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr bis auf 220° war noch kein Anilin im Rohrinhalt nachzuweisen, die Substanz vielmehr unverändert; überschreitet man die angegebene Temperatur, so scheint ein explosions-

artiger Zerfall des Moleküls einzutreten, wenigstens deutet das bei wiederholten Versuchen jedes Mal gegen 230° erfolgende Platzen der Röhren darauf hin.



aus Aminodiphenylguanidin und Essigsäureanhydrid. Die beiden Verbindungen wirken sehr lebhaft auf einander ein; um sicher zu sein, dass die Reaction vollendet ist, erwärmt man noch einige Minuten im Wasserbade, zerstört dann das überschüssige Säureanhydrid durch Aufkochen mit Wasser und fügt Soda bis zur alkalischen Reaction hinzu. Das ausgefallene, weisse, krystallinische Product löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Aether und Wasser. Zum Umkrystallisiren eignete sich am besten Benzol, aus dem silberglänzende, flache Nadelchen oder Blättchen gewonnen wurden. Schmp. 227—228°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Ber. C 72.00, H 5.60, N 22.40.
Gef. » 71.89, » 5.73, » 22.20.

Das Chlorhydrat fällt aus salzsaurer, alkoholischer Lösung mit Aether in weissen Nadelchen nieder.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 12.39. Gef. Cl 11.76.

Im Gegensatz zu der Formyl- und der Acetyl-Verbindung, die so ausserordentlich leicht in die ringförmigen Anhydride übergehen, lässt sich das

Benzoylaminodiphenylguanidin,

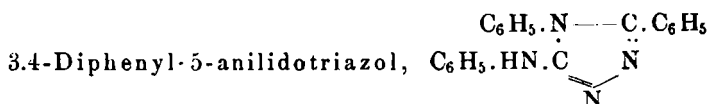


sehr wohl fassen. Versetzt man die ätherische Lösung des Guanidins mit Benzoylchlorid, so fällt sofort ein weisser Niederschlag aus, der wesentlich aus dem Chlorhydrat der Benzoylverbindung besteht; durch Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne, glasglänzende, wasserhelle Nadeln, die bei 173° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$. Ber. C 72.72, H 5.45, N 16.96.
Gef. » 72.58, » 5.54, » 17.00.

Die Benzoylverbindung besitzt noch basische Eigenschaften; von verdünnter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen. Mit Schwefelsäure bildet sie ein schwer lösliches Salz, das aus wässriger Lösung in kleinen Nadelchen ausfällt; dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich nur in Eisessig. Schmp. 221—222°.

Unter dem Einfluss von Alkali scheint bei dem vorliegenden Säurederivat, im Gegensatz zu dem von Thiele l. c. bei den Acylguanidinen gemachten Beobachtungen, keine innere Anhydridbildung zu erfolgen, wenigstens erwies sich eine in alkalisch-alkoholischer Lösung erwärmte Probe als unverändert. Erhitzt man die Benzoylverbindung dagegen im Oelbad etwas über die Schmelztemperatur, so giebt sich der Austritt von Wasser sofort durch Aufschäumen der Schmelze zu erkennen, es resultirt das



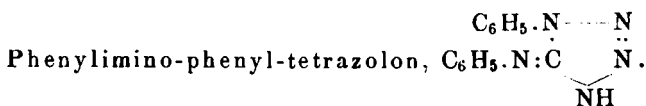
Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserklaren Säulen, deren Schmelzpunkt bei 210--211° liegt. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, weniger in Alkohol, schwer in Aether und Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroin und Wasser.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Ber. C 76.92, H 5.12.

Gef. » 76.94, » 5.13.

Die Basicität des Diphenylanilidotriazols erscheint den oben beschriebenen Triazolderivaten gegenüber abgeschwächt. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$, scheidet sich aus der Lösung der Base in warmer, verdünnter Salzsäure beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadelchen ab, die in Wasser dissociiren; aus Alkohol-Aether wird es in derben Nadelchen gewonnen. Das Salz erweicht gegen 220° und schmilzt bei 223°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$. Ber. HCl 10.47. Gef. HCl 10.26.

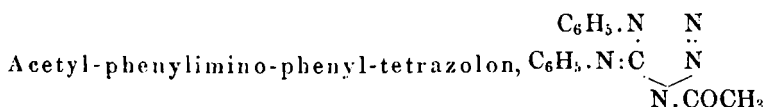
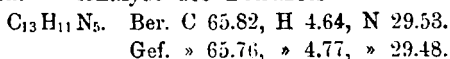


Wird die salzsaure, wässrige Lösung des Aminodiphenylguanidins mit Nitritlösung versetzt, so beginnt das Tetrazol sich sofort als weisser oder schwach gelblicher Niederschlag abzuscheiden. Das Rohproduct, das sich beim Trocknen gelb bis bräunlich färbte, fällt aus Alkohol oder Benzol, worin es sich in der Wärme leicht löst, als gallertartige, aus feinen Nadelchen bestehende Masse aus, die ihrem Verhalten nach noch nicht den Eindruck einer reinen, einheitlichen Substanz macht. Behufs Reinigung empfiehlt es sich, das Rohproduct in wenig kaltem Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge zu lösen — es wird dabei spielend leicht, zweifellos unter Salzbildung, mit gelber oder rothgelber Farbe aufgenommen — und dann mit Wasser wieder zu fällen; das dabei resultirende, fast farblose, krystallinische Product kommt nun aus Alkohol in glänzenden, feinen Nadeln zur Abscheidung. Leicht löslich in warmem Alkohol und

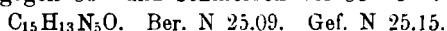
Benzol, sehr leicht in Chloroform und ziemlich schwer in Aether. Schmp. 162—163°. Beim Erhitzen im Reagensglas erfolgt über 220° Zersetzung unter mässigem Aufschäumen, wobei sich zugleich ein intensiver Geruch nach Carbylamin verbreitet.

Das Tetrazolon ist Säuren gegenüber indifferent; es besitzt dagegen schwach saure Natur, vermöge deren es in alkoholischer Lösung mit Aetzalkali Salze bildet, die allerdings, wie aus Vorstehendem ersichtlich, durch Wasser sofort zerlegt wurden.

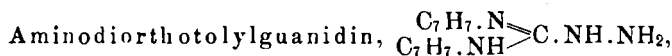
Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr war bereits bei 150° eine Reaction erfolgt; in dem Rohrinhalt konnte kein Anilin nachgewiesen werden, dagegen enthielt derselbe ein basisches, gelbes Oel, auf dessen Untersuchung wir verzichteten, da sich keine festen Producte daraus gewinnen liessen. — Analyse des Tetrazols:



Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid bleibt das Tetrazolon unverändert, erhitzt man dagegen längere Zeit unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat zum Sieden, so wird eine Acetylgruppe aufgenommen. Die Acetylverbindung bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wasserhelle, derbe, spiessige Krystalle, die sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, auch leicht in siedendem Alkohol, Aether und Ligoïn, schwer in Gasolin lösen; sie erweichen gegen 85° und schmelzen bei 88—89°.



Da die Darstellung der Aminoditolylguanidine und ihrer Derivate nicht wesentlich von der der betreffenden Phenylverbindungen abweicht, so können wir uns im Folgenden auf die Wiedergabe der Eigenschaften beschränken.



aus Diorthotolythioharntsoff und Hydrazin. Die analog wie beim Thiocarbanilid beschickten Druckröhren hatten sich beim Erkalten bereits mit glänzenden Nadeln erfüllt, der Rest der Base wurde durch allmählichen Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Für die weitere Verarbeitung ist das Rohproduct hinlänglich rein; zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in glänzenden, farblosen Nadeln anschießt, die bei 120° schmelzen. Die Substanz wird von den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin, in reichlichen Mengen aufgenommen, jedoch schwerer als das Aminodiphenylguanidin.

Eine nach der Gefriermethode in Benzol als Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die erwarteten Zahlen:

$C_{15}H_{18}N_4$. Ber. M 234. Gef. M 238, 251.

Ber. C 70.86, H 7.08, N 22.05.

Gef. » 70.96, » 7.19, » 21.89.

Das Nitrat, $C_{15}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung blieb es als farblos, dicker Syrup zurück; aus Alkohol-Aether wurde es in zu Büscheln verwachsenen, quadratischen Blättern erhalten. Schmp. 118—119°.

$C_{15}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$. Ber. N 22.07. Gef. N 21.95.

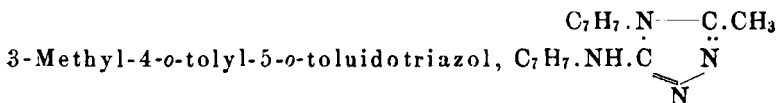
Das Sulfat bildet feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol-Aether), die ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Benzylidenaminodiorthotolylguanidin,



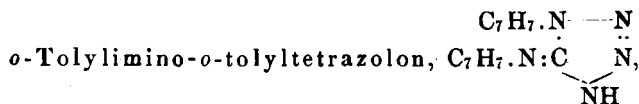
Die Condensation der Guanidinbase mit Benzaldehyd vollzieht sich unter schwacher Erwärmung. Das Reactionsproduct besitzt erheblich besseres Krystallisationsvermögen als die Benzylidenverbindung der Diphenylbase, und zwar setzt es sich aus Alkohol in zu runden Aggregaten vereinigten, gelblichen Nadeln ab. Schmp. 125—126°. Leicht löslich in warmem Benzol, weniger leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in Gasolin.

$C_{22}H_{22}N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.44.



entsteht in lebhafter Reaction, wenn Aminoditolylguanidin mit Essigsäureanhydrid übergossen wird; auf Zusatz von Wasser, vollends beim Neutralisiren der essigsäuren Lösung mit Soda wird das Triazol gleich krystallinisch gefällt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten siedendes Benzol, in welchem der Körper, im Gegensatz zu Alkohol, sich ziemlich schwer löst, und zwar fällt daraus beim Erkalten eine glänzende Krystallmasse nieder, die aus Aggregaten von farblosen, kleinen Prismen besteht. Schmp. unscharf bei 172—175°.

$C_{17}H_{18}N_4$. Ber. N 20.15. Gef. N 19.94.



fällt sofort in verfilzten Nadelchen aus, wenn die salzsaure, wässrige Lösung des Aminodiorthotolylguanidins mit Nitritlösung versetzt wird. Das — in der gleichen Weise wie beim Phenylderivat — gereinigte

Product stellt weisse, glänzende Nadeln dar, die bei 152° schmelzen und sich im Uebrigen ganz wie das entsprechende Phenyltetrazolon verhalten.

$C_{15}H_{15}N_5$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.47.

Aminodiparatolylguanidin, $C_7H_7 \cdot N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot NH \cdot NH_2$,

aus Diparatolylthioharnstoff und Hydrazin. Die Base kommt ans der Reactionsflüssigkeit gleich in farblosen, derben Krystallen oder Blättern zur Abscheidung. Bei langsam erfolgender Krystallisation aus Alkohol bilden sich schöne, glasglänzende, wasserhelle Prismen oder Säulen. Schmp. 152° . Von kaltem Alkohol und Aether wird der Körper ziemlich schwer aufgenommen, leicht dagegen von Alkohol wie von Benzol in der Wärme.

Die Salze — Chlorhydrat, Sulfat, wie auch das Nitrat — sind leicht löslich; keines ist durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

$C_{15}H_{18}N_4$. Ber. C 70.86, H 7.08, N 22.04.
Gef. » 70.76, » 7.48, » 21.94.

Benzylidenverbindung, $C_7H_7 \cdot N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

Aus Alkohol in gelblichen, zu Krusten vereinigten Nadelchen. Schmp. $123-124^{\circ}$. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, schwerer in Aether, sehr schwer in Gasolin. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

$C_{22}H_{22}N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.44.

o-Oxybenzyliden-Verbindung,

$C_7H_7 \cdot N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$,

aus Aminodiparatolylguanidin und Salicylaldehyd. Schwach gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol), leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Verbindung wird von wässrigem Aetzalkali nicht aufgenommen, dagegen erfolgt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Natronlauge Salzbildung, wie der sofort eintretenden, intensiven Gelbfärbung der Lösung zu entnehmen ist, auch wird bei einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge das Natriumsalz in glänzenden Blättchen von gelber Farbe abgeschieden. Durch Wasser wird das Salz sofort wieder zerlegt.

$C_{22}H_{22}N_4O$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.66.

