

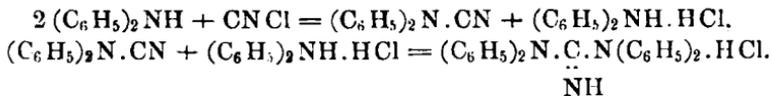
442. J. v. Braun: Darstellung einiger phenylirter Guanidine aus Diphenylcyanamid.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Cyanamide lassen sich bekanntlich durch Combination mit Aminen zur Darstellung von Guanidinen verwenden. Es erschien mir nicht ohne Interesse, das durch Einwirkung von Bromcyan auf Diphenylamin leicht zugängliche Diphenylcyanamid¹⁾ nach dieser Richtung zu untersuchen, und ich fand dabei, dass es sich recht gut zur Darstellung der verschiedensten Guanidinderivate eignet. Im Folgenden sei kurz sein Verhalten gegen salzsaures Diphenylamin, Anilin und Ammoniak angegeben.

Schon vor längerer Zeit hat Weith²⁾ gefunden, dass durch Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Diphenylamin bei 170° Tetraphenylguanidin gebildet wird. Die Reaction wurde von ihm so gedeutet, dass sich das Chlorcyan zunächst mit Diphenylamin zu salzsaurem Diphenylamin und Diphenylecyanamid umsetzt, und die beiden Körper dann zu salzsaurem Tetraphenylguanidin zusammentreten:



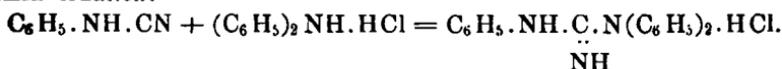
Dass diese Interpretation richtig ist, folgt nun in der That aus dem Verhalten des salzsauren Diphenylamins gegen Diphenylcyanamid. Erwärmt man ein Gemisch der beiden Körper im Oelbad auf 170—180°, giesst die in wenig Alkohol aufgelöste, blau gefärbte Masse in kaltes Wasser, filtrirt und setzt zum Filtrat Natronlauge, so erhält man einen weissen, voluminösen Körper, der nach einiger Zeit zusammenschrumpft und nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther den Schmp. 128° zeigt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz mit 17.37 pCt. Platin (ber. für das Platinchloriddoppelsalz des Tetraphenylguanidins 17.17 pCt.). Es bildet sich somit bei einer unterhalb 200° liegenden Temperatur aus Diphenylcyanamid und salzsaurem Diphenylamin salzsaures Tetraphenylguanidin. Wie Weith (l. c.) gezeigt hat, spaltet sich das salzsaure Tetraphenylguanidin bei einer über 250° liegenden Temperatur wieder in salzsaures Diphenylamin und (polymeres) Diphenylcyanamid. Daraus folgt, dass es eine etwa zwischen 200° und 250° liegende Temperatur geben muss, bei der man ein Gemisch von salzsaurem Tetraphenylguanidin, salzsaurem Diphenylamin und Diphenylcyanamid im Schmelzfluss erhalten kann, ohne dass eine Umsetzung stattfindet, und dass

¹⁾ Diese Berichte 33, 1450.

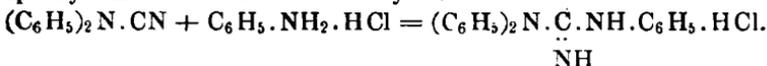
²⁾ Diese Berichte 7, 843.

man bei der Darstellung des Guanidins jedenfalls die Temperatur 200° nicht überschreiten soll.

Das β -Triphenylguanidin wurde auch schon vor längerer Zeit von Weith und Schröder¹⁾ aus Cyananilin und salzsaurem Diphenylamin erhalten:



Man erhält es ebenfalls glatt, wenn man statt des Cyananilins das um einen Phenylrest reichere Diphenylcyanamid, und statt des Diphenylamins das um einen Phenylrest ärmere Anilin nimmt:

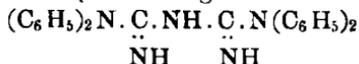


Die Componenten werden eine Stunde auf 160–170° erhitzt, die Reactionsmasse mit viel heissem Wasser ausgezogen und mit Natronlauge gefällt. Man erhält einen nach einiger Zeit krystallinisch erstarrenden Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 131° schmilzt und in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der zu erwartenden Zusammensetzung liefert.



β -Triphenylguanidin entsteht ferner, wenn auch in sehr geringer Menge, wenn man Diphenylcyanamid in freiem Anilin auflöst und die Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt.

Lässt man Diphenylcyanamid bei höherer Temperatur auf Salmiak einwirken, so wird nicht das zu erwartende, noch unbekanntes α -Diphenylguanidin gebildet; vielmehr erhält man beim Ausziehen der Reactionsmasse mit Salzsäure und Fällen mit Natronlauge einen in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen, gelben Körper von dem sehr niedrigen Schmp. 52°, die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren und giebt ein Platinchloriddoppelsalz mit 16.02 pCt. Platin, während Diphenylguanidin 23.99 pCt. verlangen würde. Es ist möglich, dass der Körper ein Biguanid von der Constitution



darstellt, entstanden durch Einwirkung von Diphenylcyanamid auf primär gebildetes Diphenylguanidin; einerseits nämlich ist bei einem solchen Tetraphenylbiguanid ein sehr niedriger Schmelzpunkt zu erwarten (Phenylbiguanid schmilzt bei 237°, Diphenylbiguanid bei 167°), andererseits sollte sein Platinchloriddoppelsalz 15.98 pCt. Platin enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 8, 294.