

4 g Aetzkali in ca. 25 ccm Alkohol 4 Stdn. im Rohr auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt roch stark nach Schwefelwasserstoff; es hatte sich ein dickflüssiges, basisches Oel abgeschieden, das in Eismischung erstarrte, keinen Schwefel enthielt und sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften des Chlorhydrats als Benzylanilin erwies.

281. M. Busch und Th. Ulmer: Zur Kenntniss der Aminoguanidine.

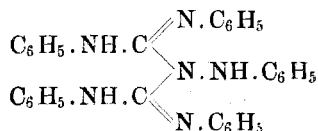
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 28. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der weiteren Erforschung der Aminodiarylguanidine haben wir unser Augenmerk zunächst auf jene hoch schmelzende Base gerichtet, die beim Erhitzen des Aminodiphenylguanidins erhalten worden war, um so mehr als sich zeigte, dass analoge Basen allgemein bei der durch hohe Temperatur eingeleiteten Zersetzung der genannten Guanidine entstehen.

Zunächst konnten wir feststellen, dass die Base aus Aminodiphenylguanidin identisch ist mit derjenigen, die zuweilen in sehr geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Guanidins gefunden worden war (vergl. die vorhergehende Abhandlung). Die Base siedet unzersetzt und konnte durch concentrirte Salzsäure erst bei einer Temperatur von 180° zerlegt werden, Eigenschaften, die jedenfalls auf ein festes Gefüge innerhalb der Molekel schliessen liessen. Bei der Spaltung durch Salzsäure fanden wir als Bruchstücke in der Reactionsflüssigkeit Hydrazin und Anilin vor. Die Verbindung enthält zwei labile Wasserstoffatome, und zwar deutete das Verhalten bei der Oxydation auf die Anwesenheit einer Hydrazogruppe hin.

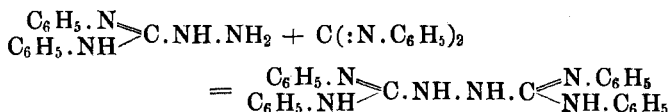
Nun hatten schon W. Marekwald und P. Wolff¹⁾ beim Erhitzen des unserem Guanidin analog gebauten Diphenylanilguanidins ein Product erhalten, das sich identisch erwies mit der von Wessel²⁾ aus Diphenylanilguanidin und Carbodiphenylimid dargestellten Base (Schmp. 204°); sie nahmen für diesen Körper die Formel:



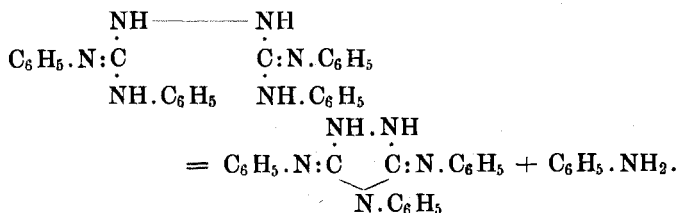
an.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3119 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 21, 2275 [1888].

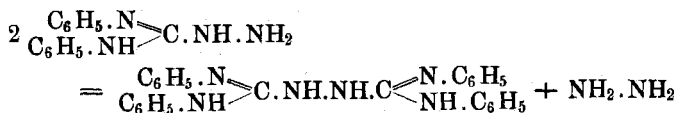
Obwohl nun procentische Zusammensetzung und Molekulargrösse unserer Base, die der Formel $C_{20}H_{17}N_5$ entsprachen, uns zeigten, dass diese Verbindung nicht in ähnlicher Weise einfach durch Anlagerung von Carbodiphenylimid an Aminodiphenylguanidin entsprechend der Gleichung:



entstanden sein konnte, so wollten wir diesen phenylirten Abkömmling des Thiele'schen Hydrazodicarbonamidins¹⁾ doch kennen lernen, zumal ein Blick auf dessen Summenformel $C_{26}H_{24}N_6$ zeigt, dass er die Elemente einer Molekel Anilin mehr enthält als unsere Base. Das Tetraphenylhydrazodicarbonamidin lässt sich in der oben angedeuteten Weise ohne Schwierigkeit gewinnen; es giebt auch sowohl beim Schmelzen wie beim Kochen mit Salzsäure Anilin ab, und thatsächlich erwies sich das neben Anilin resultirende Product identisch mit der in Frage stehenden Verbindung. Im Hinblick auf die oben mitgetheilten Eigenschaften unserer Base kann die Synthese aus dem Tetraphenylhydrazodicarbonamidin nur folgendermaassen gedacht werden:



Der Process vollzieht sich analog der Bildung des Urazols aus Hydrazodicarbonamid²⁾; die Guanazole Pellizzari's³⁾ aus Hydrazinen und Dicyandiamid dürften sich in der zweiten Phase der Reaction ebenfalls im Sinne der vorstehenden Gleichung bilden. Unsere Base entpuppt sich demnach als Triphenylguanazol, und ihre Synthese aus Aminodiphenylguanidin ist auf die intermediäre Bildung von Tetraphenylhydrazodicarbonamidin:



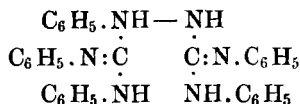
zurückzuführen.

1) Ann. d. Chem. 270, 7.

2) Thiele und Stange, Ann. d. Chem. 283, 1.

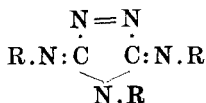
3) Diese Berichte 24, Ref. 649 [1891]; 27, Ref. 533 [1894].

Auch die Wessel'sche Base vom Schmp. 204⁰ erscheint nach einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit von C. Schall¹⁾, entgegen der Auffassung von Marckwald und Wolff (l. c.), als ein Triazol-derivat, »Phenylimido-1.4-phenyl-3-phenylamidotriazol« (Tetraphenylguanazol). Nach Schall entsteht aus Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid zunächst eine Dicarboverbindung, aus der sich die Base vom Schmp. 204⁰ erst unter Abspaltung von Anilin bildet; nimmt man für das Zwischenproduct die Formel:

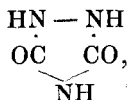


an, so haben wir es hier mit demselben Vorgang wie bei der Bildung unserer Guanazolbasen zu thun.

Die Guanazole werden unter dem Einfluss oxydirender Agentien in Azoverbindungen der Form



übergeführt, die wir Dehydroguanazole nennen wollen; die bisher gewonnenen geben violette bis blaue Lösungen. Die Thatsache, dass hier die Azogruppe ohne directe Verbindung mit einem aromatischen Rest als Ringbestandtheil eine so tiefe Färbung der Molekel hervorruft, ist für unsere Kenntniss der farbgebenden Natur der Azogruppe beachtenswerth. Auch bei der Oxydation des Urazols



haben Thiele und Stange²⁾ Rothfärbung der Lösungen beobachtet, das vermuthliche Azoderivat seiner Unbeständigkeit wegen aber nicht isoliren können; ebenso lieferte das 4-Phenylurazol ein dunkelrothes Oxydationsproduct.

Experimentelles.

Aminodiphenylguanidin.

Einwirkung von Oxalsäure: Vereintigt man die ätherischen Lösungen von Aminodiphenylguanidin und Oxalsäure, so fällt ein weisses Krystallpulver nieder, das bei 147⁰ unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt und sich bei der Analyse als das saure Oxalat, C₁₃H₁₄N₄ · C₂H₂O₄, erwies.

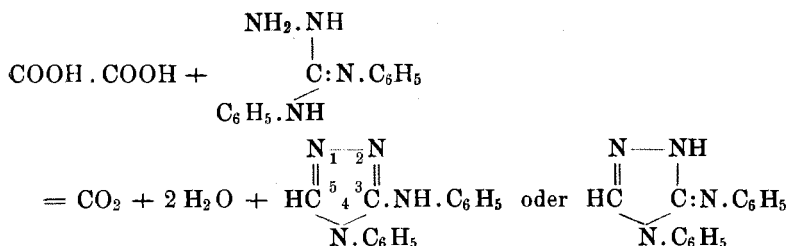
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 64, 161 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 283, 42 [1894].

0.1668 g Sbst.: 26.4 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.60.

Wird dieses Salz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man flache Nadeln oder Blättchen, die das schon früher¹⁾ beschriebene normale Oxalat $(C_{13}H_{14}N_4)_2 \cdot C_2H_2O_4$, darstellen. Erhitzt man das saure Salz einige Zeit auf 160°, bis die Gasentwicklung beendet ist, so bleibt eine gelbliche Schmelze zurück, die mit Essigester aufgenommen werden kann und aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether in glänzenden, feinen Nadelchen anschießt. Der Körper schmolz bei 214° und erwies sich identisch mit 4-Phenyl-5-anilidotriazol, er muss demzufolge nach der Gleichung



entstanden sein. Die erste Formel verdient den Vorzug, da es seiner Zeit nicht möglich war, den Anilinrest abzuspalten.

Aminodiphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff.

Aus der ätherischen Lösung des Guanidins wird auf Zugabe von Schwefelkohlenstoff das Salz der entsprechenden Dithiocarbazinsäure, $C_{13}H_{13}N_4 \cdot CS \cdot SH$, $C_{13}H_{14}N_4$, in Form eines gelblich-weißen Krystallpulvers gefällt. Das Salz zerfällt in Lösung schon bei gelindem Erwärmen sehr leicht, sodass es nicht umkrystallisirt werden konnte.

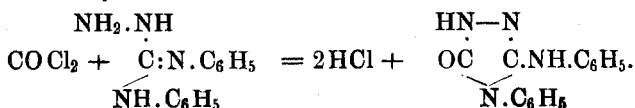
0.163 g Sbst.: 30.5 ccm N 17°, 740 mm).

$C_{27}H_{28}N_8S_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.14.

Einwirkung von Phosgen: Versetzt man die ätherische Lösung des Aminodiphenylguanidins mit Phosgen in Toluollösung, so fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, zur Entfernung von salzsaurem Guanidin mit Wasser behandelt und das zurückbleibende zähflüssige Product in wenig Alkohol aufgenommen. Aus der Lösung krystallisirten beim Verdünnen mit Wasser lange, farblose Nadeln aus, die bei 212—213° schmolzen und sich in Alkohol und Aceton leicht, in Aether, Benzol und Lignoïn kaum lösten. Der Körper zeigt schwach saure Natur; man kann ihn seiner

¹⁾ Diese Berichte 33, 1065 [1900]

Bildungsweise nach mit einiger Sicherheit als 3-Anilido-4-phenyl-5-triazolon ansprechen:



0.1117 g Sbst.: 22.4 ccm N (16°, 731 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 21.47.

Condensation mit Benzil: Molekulare Mengen Guanidin und Keton werden im Oelbad auf wenig über 100° erhitzt; die Masse schmilzt unter geringem Blasenwerfen zusammen, während die oberen Wandungen des Gefäßes sich mit Wassertropfchen beschlagen. Sobald die Reaction beendet war, wurde die hellbraune Schmelze in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirten kleine gelbe Prismen aus, die bei 163—164° schmolzen. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. Wie die Analyse zeigt, haben sich die Componenten in äquimolekularen Mengen unter Wasseraustritt mit einander vereinigt; das entstandene Hydrazon besitzt also folgende Zusammensetzung:

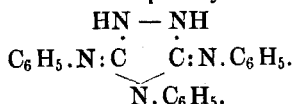


0.1425 g Sbst.: 0.4056 g CO_2 , 0.067 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 744 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$. Ber. C 77.51, H 5.26, N 13.4.

Gef. » 77.62, » 5.22, » 13.52.

Triphenylguanazol.
(3.5-Dianil-4-phenylurazol.)



Wird Aminodiphenylguanidin im Oelbade auf 180° erhitzt, so beobachtet man eine anfangs sehr lebhaft Gasentwicklung, während eine Flüssigkeit überdestillirt, die wir als ein Gemenge von Anilin und Hydrazinhydrat erkannten. Die zurückbleibende, röthlich-braune Schmelze wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich grosse, blättrige Krystalle ab, die schwach rosa gefärbt waren und unscharf bei 228—230° schmolzen. Der Körper erwies sich als nicht einheitlich; unter dem Mikroskop konnte man auf den grossen farblosen Blättern bräunliche bis violette Krystalldrusen beobachten. Um das Guanazol gleich rein zu erhalten, verfährt man nun am besten derart, dass man die concentrirte alkoholische Lösung der Schmelze mit Salzsäure ansäuert, stark mit Wasser verdünnt, wobei die nicht basischen Bestandtheile gefällt werden, und aus dem Filtrat

die Base durch Ammoniak ausscheidet. Nöthigenfalls wiederholt man die Operation, bis die Base durch Ammoniak farblos abgeschieden wird. Die so gereinigte Substanz krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserhellen, sägeförmig gezahnten Blättern, die an der Luft verwittern, indem sie Krystallalkohol abgeben; die lufttrocknen Krystalle erlitten im Toluolbade einen 2 Mol. Alkohol entsprechenden Gewichtsverlust.

$C_{20}H_{17}N_5 + 2C_3H_6O$. Ber. C_2H_6O 21.95. Gef. C_2H_6O 21.47.

Die im Toluolbade getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0.2016 g Sbst.: 0.5388 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.1447 g Sbst.: 27.6 ccm N (15.5°, 736 mm).

$C_{20}H_{17}N_5$. Ber. C 73.39, H 5.2, N 21.4.

Gef. » 72.89, » 5.43, » 21.57.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode, Phenol als Lösungsmittel: 0.1893 g Sbst., 16 g Phenol, 0.31° Erniedrigung.
.Ber. M 327. Gef. M 337.

Das Dianilphenylurazol schmilzt vollkommen rein bei 234°, ist fast unlöslich in Benzol und Aether, schwer löslich in Alkohol und relativ leicht in Aceton; es besitzt deutlich basische Natur. Die Ausbeute beträgt ca. 40 pCt. vom angewandten Aminodiphenylguanidin.

Salzsaures Salz: Aus der Lösung des Urazols in concentrirter Salzsäure wird beim Verdünnen mit Wasser das Chlorhydrat in glänzenden, farblosen Nadeln abgeschieden, die sich leicht in Alkohol lösen und unscharf gegen 127° schmelzen; das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich; es giebt schon bei 100° einen Theil seiner Säure ab.

0.1661 g Sbst.: 0.1661 g Sbst.: 0.0612 g AgCl.

$C_{20}H_{17}N_5.HCl$. Ber. Cl 9.76. Gef. 9.74.

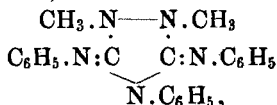
Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit der berechneten Menge Natriumnitrit-Lösung (1 Mol.), so entsteht ein zunächst farbloser Niederschlag — vermuthlich das Nitrosamin —, der sich bald beim Behandeln mit Alkohol sofort, dunkel rothbraun färbt.

Aether nimmt den entstandenen Azokörper mit dunkel violetter Farbe auf; beim Verdunsten der Lösung scheiden sich schwarzbraune, feine Nadeln ab, die bei 192° schmelzen. Die Azoverbindung entsteht ferner beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit Quecksilberoxyd, sowie bei der Oxydation mit Bromwasser, mit Permanganat oder Bichromat. Da die analoge Tolyilverbindung (siehe unten) sich leichter rein gewinnen liess, wurde hier auf eine Analyse verzichtet.

Beim Behandeln mit Bichromat in concentrirter Schwefelsäure wird das Urazol zerstört unter Bildung von Chinon. Wie eingangs erwähnt, tritt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr erst

bei 180° Reaction ein, und zwar konnten in der Reactionsflüssigkeit nur Hydrazin und Anilin nachgewiesen werden.

Methylierung. Wird die Base in Methylalkohol mit Jodmethyl (2 Mol.) 4 Stunden am Rückflusskühler unter Quecksilberverschluss gekocht, so bleibt die Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser klar. Beim Verdunsten des Alkohols resultirte ein Oel, das sich mit Wasser aufnehmen liess, also vermuthlich das Jodhydrat der methylierten Base enthält. Aus der wässrigen Lösung fällt Soda eine Base, die aus Alkohol in zu Büscheln verwachsenen, farblosen Prismen krystallisirt, bei 182° schmilzt und einer Stickstoffbestimmung gemäss das Dimethyltriphenylguanazol,



darstellt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Benzol.

0.1966 g Sbst.: 34.8 ccm N (14°, 735 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_5$. Ber. N 19.72. Gef. N 20.13.

Jodäthyl lieferte in derselben Weise eine in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen krystallisirende Aethylverbindung, deren Schmelzpunkt bei 159—160° gefunden wurde.

Wird das Triphenylguanazol reichlich eine Stunde mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, so entsteht die

Diacetylverbindung, die durch Zerstören des überschüssigen Anhydrids mit Wasser und Neutralisiren mit Soda gefällt wird. Dieselbe wird nur von Eisessig in grösserer Menge aufgenommen und kommt daraus in derben, zu grösseren Aggregaten vereinigten Krystallen zur Abscheidung. Schmp. 218°.

0.1556 g Sbst.: 24.6 ccm N (23°, 737 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 17.03. Gef. N 17.27.

Tetraphenylhydrazodicarbonamidin,



Giebt man zu einer frisch bereiteten Benzollösung von Carbidiphenylimid (ca. 10-procentig) die äquimolekulare Menge Aminodiphenylguanidin, ebenfalls in wenig Benzol gelöst, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Brei schneeweisser, glänzender, verfilzter Nadelchen. Aus Alkohol erhält man seidenglänzende feine Nadeln, die im Exsiccator bald verwittern. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, da in der Nähe der Schmelztemperatur bereits Anilin abgespalten wird; sie backt bei 120° zusammen, schmilzt bei 164—165°, erstarrt dann aber bald wieder zum Guanazol. Löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol und sehr schwer

in Aether und Ligroin. Das Amidin zeigt basische Eigenschaften. Die alkoholische Lösung wird beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd braunroth, wobei wahrscheinlich Oxydation zum Azodicarbonamidin erfolgt. Bei einiger Vorsicht erhält man hierbei das Oxydationsproduct in schwarzgrauen, weichen, verfilzten Nadelchen von schwachem Bronceglanz, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

0.2287 g Sbst.: 40.3 ccm N (18°, 740 mm). — 0.1856 g Sbst.: 33.5 ccm N (19°, 737 mm).

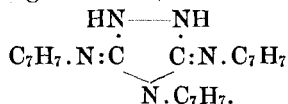
$C_{26}H_{24}N_4$. Ber. N 20.00. Gef. N 19.81, 20.11.

Tetraphenylhydrazodicarbonamidin entsteht ferner auch direct aus Hydrazin und Carbodiphenylimid, und zwar erhält man es in guter Ausbeute, wenn man die frisch bereitete Benzollösung des Carbodiphenylimids mit der halben molekularen Menge Hydrazinhydratlösung, die mit etwa der fünffachen Menge Alkohol versetzt ist, vereinigt. Das Amidin scheidet sich sofort ab, während aus der Lösung beim Einengen eine geringe Menge Aminodiphenylguanidin isolirt werden konnte. Hydrazin lagert also sowohl ein wie zwei Moleküle Carbodiphenylimid an.

Erhitzt man das Amidin im Paraffinbad auf ca. 200°, so schmilzt die Masse unter schwachem Blasenwerfen zusammen, und Anilin destillirt ab; der zähflüssige Rückstand konnte in Salzsäure gelöst werden und fiel aus dieser Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak als weisser Niederschlag aus, der aus heisser alkoholischer Lösung in den charakteristischen, sägeförmigen Blättern des Triphenylguanazols vom Schmp. 234—235° auskrystallisirte.

Das Guanazol lässt sich ferner ebenso gut in der Weise gewinnen, dass man das Tetraphenylhydrazodicarbonamidin ungefähr eine Stunde mit concentrirter Salzsäure kocht; die Reactionsflüssigkeit enthält dann, neben salzsaurem Anilin, das Chlorhydrat der Urazolbase, die durch Ammoniak gefällt wird.

Tri-*p*-tolyl-guanazol (3.5-Ditolil-4-tolylurazol),



Aminodiparatolylguanidin wird im Oelbade auf 200° erhitzt, bis die anfangs lebhaft Gasentwicklung beendet ist; das abdestillirende Oel bestand aus Hydrazin und Toluidin. Die braune Schmelze krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 223—224° schmelzen. Für die Analyse wurde eine Probe durch Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter gereinigt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, in Benzol und Aether fast unlöslich.

0.1496 g Sbst.: 0.4087 g CO₂, 0.092 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 743 mm).

C₂₃H₂₃N₅. Ber. C 74.80, H 6.23, N 18.97.
Gef. » 74.51, » 6.83, » 18.88.

Das Chlorhydrat des Tritolylguanazols kommt beim Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung der Base in farblosen Nadeln zur Abscheidung. Aus concentrirter Salzsäure fällt es auf Zusatz von Wasser leicht ölig aus. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und schmilzt unscharf gegen 105°.

0.1749 g Sbst.: 0.0618 g AgCl. — 0.1914 g Sbst.: 0.0671 g AgCl.

C₂₃H₂₃N₅.HCl. Ber. Cl 8.75. Gef. Cl 8.7, 8.81.

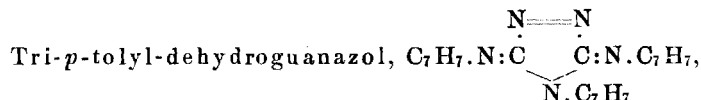
Diacetylverbindung. Tritolylguanazol wird mit Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang zu gelindem Sieden erwärmt, das Anhydrid durch Aufkochen mit Wasser zerstört und die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt. Das erhaltene Product scheidet sich aus Benzol-Gasolin in groben Krystallkörnern ab, die bei 175° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Gasolin.

0.2229 g Sbst.: 31.1 ccm N (18°, 752 mm).

C₂₇H₂₉O₂N₅. Ber. N 15.46. Gef. N 15.94.

Einwirkung von salpetriger Säure: Wird die gut gekühlte Lösung des salzsauren Tritolylguanazols mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, so scheidet sich sofort ein grauweißer Körper ab, der die Liebermann'sche Reaction giebt; er färbt sich an der Luft bald dunkel und wird von warmem Alkohol mit schön blauer Farbe aufgenommen. Aus dieser Lösung fielen beim Erkalten dunkelbraune, metallglänzende, verfilzte Nadelchen aus; dieselben werden von Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht mit blauer bis violett-blauer Farbe aufgenommen und schmelzen bei 178°.

Den Azokörper erhält man bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Guanazol direct, wenn man in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Beim Eintropfen der wässrigen Nitritlösung in die alkoholische Lösung des Chlorhydrats fällt neben geringen Mengen des oben erwähnten Nitrosoamins ein dunkles Oel aus, das sich in Aether mit violettblauer Farbe löst und beim Verdunsten die dunkelbraunen Nadelchen vom Schmp. 178° liefert. Es liegt das um 2 Wasserstoffatome ärmere Oxydationsproduct des Guanazols, das



vor.

0.1607 g Sbst.: 0.4424 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 33.4 ccm N (19°, 750 mm).

C₂₃H₂₁N₅. Ber. C 75.20, H 5.72, N 19.07.
Gef. » 75.08, » 5.91, » 18.87.

Diese Dehydroguanazol zeigt keine basischen Eigenschaften mehr; die Lösungen werden auf Säurezusatz zunächst nicht verändert; grössere Mengen concentrirter Salzsäure entfärben die Flüssigkeit vollkommen, wobei der Farbstoff zerstört wird, da weder beim Verdünnen mit Wasser, noch beim Neutralisiren die Färbung wiederkehrt. Concentrirte Schwefelsäure löst ebenfalls fast farblos. Das Färbevermögen ist gering.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die ätherische Lösung der Azoverbindung, so tritt bald Entfärbung ein; aus der Lösung erhält man das Tritolylguanazol zurück.

Das Dehydroguanazol entsteht auch bei der Oxydation des Guanazols mit Permanganat, Bichromat oder Bromwasser.

Amino-di-orthoanisyl-guanidin,



2 g Dianisylthioharnstoff wurden mit 5 g 50-procentiger Hydrazinhydratlösung und 3 g Aetzkali in alkoholischer Lösung 4 Stunden im Rohr auf wenig über 100° erhitzt. Der Rohrinhalt lieferte beim Versetzen mit Wasser ein halbfestes Product, das noch erhebliche Mengen unveränderten Thioharnstoffs enthielt. Zur Entfernung des Letzteren wurde die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei das entstandene Guanidin in Lösung ging; beim Neutralisiren mit Ammoniak fiel eine zähe, nicht fest werdende Masse aus, aus der ein krystallinischer Körper nicht zu gewinnen war. Sie wurde deshalb mit Aether aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäure-Lösung das Pikrat des Guanidins, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, dargestellt, das aus der Lösung in kleinen, zu Warzen vereinigten, orangegelben Nadelchen sich absetzt. Schmp. 154°.

0.1977 g Sbst.: 32.9 ccm N (16°, 741 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_7$. Ber. N 19.02. Gef. N 18.96.

Amino-di- β -naphthyl-guanidin, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$,

10 g Di- β -naphthylthioharnstoff werden mit 10.5 g der käuflichen Hydrazinhydratlösung und 2 g Aetzkali, gelöst in 30 ccm Alkohol, 4 Stunden im Rohr auf 115—120° erhitzt. Beim Erkalten hat sich schon ein grosser Theil des Guanidins in Krystallen abgesetzt, die Abscheidung wird durch Wasserzusatz vervollständigt. Die neue Guanidinbase ist im Gegensatz zu den bisher bekannten Guanidinen in den gebräuchlichen Solventien schwer löslich. Aus Alkohol schiessen flache Nadeln an, die sich an der Luft bräunen, aus Benzol weiche Nadelchen, die bei 163—164° schmelzen.

0.1265 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.063 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 20.8 cem N (19°, 744 mm).

C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.3, H 5.53, N 17.17.

Gef. » 77.5, » 5.63, » 17.25.

Salzsaures Salz, C₂₁H₁₈N₄.HCl + H₂O: Wird die Base in wenig verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Schmp. 145°.

Krystallwasserbestimmung: 0.1563 g Salz verloren im Toluolbad 0.007 g.

C₂₁H₁₈N₄.HCl + H₂O. Ber. H₂O 4.59. Gef. H₂O 4.72.

0.2124 g Sbst.: 0.0808 g AgCl.

C₂₁H₁₈N₄.HCl + H₂O. Ber. Cl 9.33. Gef. Cl 9.41.

Nitrat: Wird analog dem Chlorhydrat erhalten, und zwar krystallisirt es aus der wässrigen Lösung in farblosen Nadeln, die bei 95—96° schmelzen.

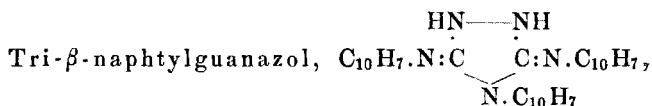
0.1722 g Sbst.: 28 cem N (18°, 738 mm).

C₂₁H₁₈N₄.HNO₃. Ber. N 17.99. Gef. N 18.22.

Pikrat: Das Salz fällt in gelben Blättchen nieder, wenn die absolut-alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure zusammengossen werden; es schmilzt bei 196—197° unter Zersetzung.

0.1926 g Sbst.: 31.1 cem N (22°, 742 mm).

C₂₁H₁₈N₄.C₆H₃(NO₂)₃.OH. Ber. N 17.65. Gef. N 17.84.



entsteht beim Erhitzen des Aminodinaphtylguanidins auf 230°. Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze fallen beim Erkalten weiche, farblose Nadelchen aus, die von den gebräuchlichen Solventien schwer aufgenommen werden. Schmp. 216°.

0.1623 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.0783 g H₂O.

C₃₂H₂₃N₅. Ber. C 80.50, H 4.82.

Gef. » 80.38, » 5.05.

Das vorstehende Guanazol liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure einen Azokörper, der sich in Alkohol und Benzol mit tiefblauer Farbe löst.