

260. Adolf Kämpf: Ueber Darstellung aromatisch substituierter Guanidine aus Cyanamid.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 21. April 1904.)

Das Cyanamid ist schon vor längerer Zeit eingehend untersucht worden; insbesondere existiren hierüber eine Reihe von Veröffentlichungen von Drechsel¹⁾ und von Prätorius²⁾.

Erlenmeyer³⁾, sowie Tatarinow⁴⁾ haben aus Cyanamid aliphyl-substituirte Guanidine dargestellt. Die bis jetzt, zum Theil in Form ihrer Salze bekannt gewordenen aryl-substituirten Guanidine sind jedoch auf anderem Weg erhalten worden⁵⁾.

Zur Darstellung des Cyanamids geht man heute vom Stickstoffkalk⁶⁾ aus. Diese Methode ist im Vergleich zu der früheren Darstellungsweise aus Sulfoharnstoff wesentlich billiger und einfacher⁶⁾.

Ich habe nun die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Cyanamid studirt, wobei es mir besonders auf Gewinnung von im Kern nitrirten Arylguanidinen ankam. Während es nun leicht gelingt, das Anilin und seine Homologen in Form ihrer Nitrate mit Cyanamid zu Guanidinen zu verbinden, scheiterten alle Versuche, Nitraniline mit Cyanamid in Reaction zu bringen. Diese Beobachtung wird durch folgende Thatsachen hinfänglich erklärt:

Freies Anilin verbindet sich garnicht oder nur sehr träge mit Cyanamid. Dagegen reagiren glatt die Anilinsalze. Da nun die Salze der Nitraniline in Lösungsmitteln vollkommen dissociiren, so wirkt die Säure nur in ungünstigem Sinn auf die Reaction ein, indem sie das Cyanamid polymerisirt oder in andere Producte umwandelt.

Andererseits ist der negative Charakter der Nitrogruppe nicht so stark, dass das Cyanamid sich mit den freien Nitranilinen verbinden würde.

Bei allen diesbezüglichen Versuchen wurde das Nitranilin stets unverändert zurückgewonnen. Bei Benutzung der oxalsauren Nitraniline wurde als einziges fassbares Reactionsproduct Harnstoffoxalat erhalten.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 11, 301; 13, 331; 16, 205; 21, 79.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 129.

³⁾ Diese Berichte 3, 896 [1870]; 14, 1868 [1881].

⁴⁾ Jahresberichte 1879, 333 ff.

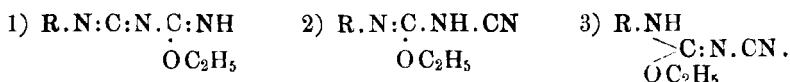
⁵⁾ Vergl. Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 79.

⁶⁾ Nach einer von Hrn. Prof. Harries ausgearbeiteten Vorschrift.

Des weiteren studirte ich die Einwirkung von Silbercyanamid, $\text{Ag}_2\text{N.CN}$, auf Senföle, insbesondere auf Phenylsenföle. Die hierbei erwartete Reaction:



liess sich jedoch nicht verwirklichen. Lässt man aber die beiden Körper statt in einem indifferenten Lösungsmittel (Aceton oder Benzol) in absolut-alkoholischer Suspension aufeinander einwirken, so resultirt in ziemlich glatter Ausbeute ein Körper, der die Elemente des Alkohols mehr enthält. Nach seiner Entstehung kommen für denselben folgende drei Formeln in Betracht:



Vielleicht dürfte der dritten Formel der Vorzug zu geben sein, und zwar wegen des Umstandes, dass der Alkohol eine wesentliche Rolle bei der Reaction mitspielt; man darf hieraus vielleicht auf eine intermediäre Bildung von Phenylsulfurethan schliessen. Ebenso widerspricht die Unfähigkeit des Körpers, mit Salzsäure ein Salz zu liefern, der Annahme, dass ein wahrer Imidoäther von der Formel 1 vorliege.

Weiteren Aufschluss über die Constitution dieses Körpers könnte die Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Hydroxylamin geben. Infolge Zeitmangels war es mir jedoch nicht möglich, die diesbezüglichen Versuche zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen.

Experimentelles.

Phenyl-guanidin.

Gleiche Mol.-Gew. Cyanamid und salzsaures Anilin werden in absolut-alkoholischer Lösung 4—5 Stdn. gekocht. Beim Eindampfen hinterbleibt das Phenylguanidinchlorhydrat als gelber Syrup. Nach 10-stündigem Schütteln seiner wässrigen Lösung mit 4.5 g frisch gefälltem Silberoxyd scheidet das Filtrat beim Eindampfen im Vacuum ca. 0.7 g des freien Phenylguanidins in eisblumenförmigen Krystallen ab. Die Base hält die letzte Spur Wasser auch beim langen Stehen im Vacuum über Schwefelsäure hartnäckig fest. Schmp. unscharf zwischen 50° und 60° .

0.1603 g Sbst.: 43.0 ccm N (17° , 752 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3$. Ber. N 31.11. Gef. N 30.74.

Das Phenylguanidin löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform; es schmeckt scharf laugenhaft und zerfliesst an der Luft.

Das durch Versetzen mit wässrig-alkoholischer Pikrinsäure erhaltene Pikrat schmilzt scharf bei 221—222^o).

0.2422 g Subst.: 48.2 ccm N (17^o, 752 mm).

$C_{13}H_{12}N_6O_7$. Ber. N 23.08. Gef. 22.79.

Der grössere Theil des Phenylguanidins hatte beim Schütteln mit Silberoxyd mit dem gebildeten Chlorsilber eine unlösliche complexe Verbindung eingegangen. Dieselbe wurde mit wenig 30procentiger Salpetersäure gespalten. Beim Einengen des Filtrats schied sich das Phenylguanidinnitrat in weissen Nadeln vom Schmp. 128^o aus.

Directe Gewinnung des Phenyl-guanidin-Nitrats.

Die Darstellung verläuft unter Anwendung von Anilinnitrat statt salzsaurem Anilin wie die des Chlorhydrats. Derbe Prismen vom Schmp. 128^o. Ausbeute ca. 70 pCt. d. Th.

0.1550 g Subst.: 37.2 ccm N (17^o, 754 mm). — 0.1511 g Subst.: 37.0 ccm N (19^o, 745 mm).

$C_7H_{10}N_4O_3$. Ber. N 28.28. Gef. N 27.56, 27.50.

Zu niedrige Werthe für den Stickstoff sind bei der Analyse von Nitraten nach Dumas mehrfach beobachtet worden²⁾.

Dibenzoyl-phenyl-guanidin.

Dieser Körper wird direct aus dem Nitrat durch Benzoylirung nach Schotten-Baumann erhalten. Die ausgeschiedene weisse Masse ist nach einmaligem Krystallisiren aus viel Alkohol reines Dibenzoylphenylguanidin. Schmp. 187^o. Ausbeute quantitativ.

0.1229 g Subst.: 0.3311 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1022 g Subst.: 11.4 ccm N (17^o, 745 mm).

$C_{21}H_{17}N_2O_2$. Ber. C 73.46, H 4.97, N 12.25.

Gef. » 73.47, » 4.73, » 12.49.

Das Dibenzoylphenylguanidin ist sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Beim Versuch, dasselbe zu nitriren, konnte ausser *p*-Nitrobenzoësäure kein einheitliches Product erhalten werden.

p-Methyl-phenyl-guanidin-Nitrat.

Darstellung aus *p*-Toluidinnitrat und Cyanamid wie oben. Ausbeute 75 pCt. d. Th. Schmp. 146—147^o.

0.1616 g Subst.: 0.2692 g CO₂ und 0.0810 g H₂O. — 0.1836 g Subst.: 43.2 ccm N (22^o, 756 mm).

$C_8H_{12}N_4O_3$. Ber. C 45.23, H 5.66, N 26.66.

Gef. » 45.43, » 5.62, » 26.52.

Das Nitrat löst sich leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Aether,

¹⁾ Prelinger, Monatshefte für Chemie 13, 97, giebt 208—214^o an.

²⁾ Vergl. Schulze und Strecker, Zeitschr. für physiolog. Chem. 11, 49.

Chloroform und Ligroïn. Es zeichnet sich durch intensiv bitteren Geschmack aus. Beim Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung des Nitrats mit 33-procentiger Kalilauge scheidet sich die freie Base als weisse Masse ab; dieselbe kann durch Ausäthern leicht gewonnen werden.

Versuche zur Gewinnung von *o*- und *p*-Nitrophenyl-guanidin.

Dieselben wurden angestellt mit den freien Basen sowohl als auch mit deren schwefelsauren, salpetersauren und oxalsauren Salzen. Bei nicht vollkommenem Ausschluss von Wasser trat als einziges Reactionsproduct Harnstoff in Form seiner Salze auf. Harnstoffoxalat schmilzt bei 170—171°.

Imidoäther des Phenyl-cyan-carbodiimids.

Während Phenylsenföf und Cyanamidsilber in Aceton auch unter Druck bei 100° nur sehr wenig aufeinander einwirken, sind die beiden Körper leicht in Reaction zu bringen, wenn man folgendermaassen verfährt:

15 g frisch gefälltes, wiederholt mit Alkohol decantirtes Cyanamidsilber werden ohne vorhergehendes Trocknen in 150 ccm absolutem Alkohol suspendirt und die Suspension nach Zugabe von 7 g Phenylsenföf 30 Stdn. rückfliessend gekocht. Das Filtrat von dem schwarzen Schlamm wird nach dem Einengen mit Wasser gefällt und der voluminöse Niederschlag aus absolutem Alkohol krystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 126—127°.

0.1327 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 20.3 ccm N (19°, 764 mm).

C₁₀H₁₁N₃O. Ber. C 63.50, H 5.82, N 22.22.

Gef. » 63.13, » 5.98, » 22.01.

Der Imidoäther ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten in Aether und Ligroïn. Beim Behandeln des Imidoäthers mit absolut-alkoholischem Ammoniak unter Druck bei 100° wurde durch Eindunsten und Fällern mit Aether ein Product erhalten, das bei ca. 170° unter stürmischer Zersetzung schmilzt. Dasselbe hatte folgende empirische Zusammensetzung:

0.1000 g Sbst.: 0.1471 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1003 g Sbst.: 43.9 ccm N (19°, 761 mm).

Ber. C 40.12, H 5.01, N 50.33.

Beim Erhitzen des Imidoäthers mit Anilin im Oelbade wurde in geringer Ausbeute ein gut krystallisirender Körper vom Schmp. 236—237° gewonnen. Derselbe erwies sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als *symm.* Diphenylharnstoff.