

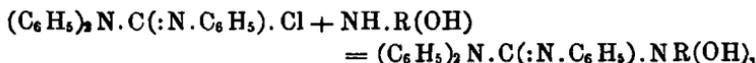
419. H. Ley und H. Winkler: Über Salzbildung bei Oxyguanidinen. (Über innere Komplexsalze. XII.)

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster.]

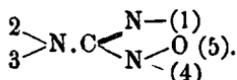
(Eingegangen am 14. Oktober 1914.)

Substituierte Oxy-guanidine sind durch Arbeiten von Stollé¹⁾, Busch²⁾ u. a. bekannt; bis jetzt fehlt jedoch der Nachweis, daß diese Verbindungen gleich den andren früher genannten Acyl-hydroxylaminen typische innere Komplexsalze liefern können. Wir haben diesen Nachweis für Tetraphenyl-oxy-guanidin: $(C_6H_5)_2N.C(:N.C_6H_5)_2.N(C_6H_5)(OH)$, Triphenyl-benzyl-oxy-guanidin: $(C_6H_5)_2N.C(:N.C_6H_5).N(C_7H_7)(OH)$, sowie einige andre Verbindungen dieser Reihe erbracht. Die Schwermetallsalze (Cu, Ni, Co) dieser Acyl-hydroxylamine sind durch abnorme Farbe und alle andren Eigenschaften ausgezeichnet, die inneren Komplexsalzen zukommen.

Die Oxy-guanidine wurden aus β -substituierten Hydroxylaminen und Triphenyl-chlor-amidin³⁾ erhalten:



auch aus Phenyl-cyanamid und β -Benzyl-hydroxylamin konnte eine Verbindung gewonnen werden, die ein abnorm farbiges Nickel-salz gibt und die wahrscheinlich Phenyl-benzyl-oxy-guanidin darstellt, der Versuch bedarf aber weiterer Nachprüfung. Die Oxy-guanidine geben sämtlich Eisenchlorid-Reaktion; Tetraphenyl-oxy-guanidin läßt sich durch schweflige Säure zu Tetraphenyl-guanidin reduzieren. Als Orientierungsschema möge Folgendes gelten:



Experimentelles.

1.2.3.4-Tetraphenyl-oxy-guanidin.

6 g Triphenyl-chlor-amidin und 2 g Phenyl-hydroxylamin wurden in toluolischer Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; es schied sich ein öliges Produkt aus, dessen Menge sich beim Abkühlen und Versetzen mit Ligroin vermehrte. Nach dem Festwerden des rohen Chlorhydrats, das durch

¹⁾ B. 32, 2238 [1899].

²⁾ Busch, Blume und Pungs, J. pr. [2] 79, 535 [1909].

³⁾ Steindorff, B. 37, 963 [1904].

Spuren von Farbstoffen gleich der überstehenden Flüssigkeit schmutzig rot gefärbt ist, wird es in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther in farblosen quadratischen Tafeln vom Schmp. 194° gewonnen. Zur Darstellung der Base wird die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt, das Rohprodukt mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 4 g.

0.1833 g Sbst.: 18.0 ccm N (15°, 739 mm).

$C_{25}H_{21}ON_3$. Ber. N 11.08. Gef. N 11.32.

Tetraphenyl-oxy-guanidin krystallisiert in farblosen Rhomboedern vom Schmp. 166°; es löst sich leicht in Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Äther, in Ligroin ist es unlöslich. Mit Ferrichlorid gibt die ätherische Lösung eine bordeauxrote, die alkoholische Lösung eine dunkelblaue Färbung. Das mit Cupriacetat erhaltene Kupfersalz bildet eine krystallinische, schokoladenbraune Masse, die in Chloroform, Benzol und Äther löslich ist; es zersetzt sich bei ca. 240°.

0.1734 g Sbst.: 0.4640 g CO_2 , 0.0826 g H_2O .

$(C_{25}H_{20}ON_3)_2Cu$. Ber. C 73.15, H 4.91.

Gef. > 72.98, > 5.33.

Das Nickelsalz bildet olivgrüne sechsseitige Tafeln. Das Kobaltsalz wurde in Form schwarzer Kryställchen gewonnen, die braunen Strich und rotbraune Lösungen geben. Die

Reduktion des Tetraphenyl-oxy-guanidins

wurde, wie früher angegeben¹⁾, mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung durchgeführt. Das erhaltene Tetraphenyl-guanidin zeigte den in der Literatur²⁾ angegebenen Schmp. 128°.

1.2.3-Triphenyl-4-*p*-tolyl-oxy-guanidin

entsteht in analoger Weise aus Triphenyl-chlor-amidin und *p*-Tolyl-hydroxylamin; es bildet fast weiße, schwach grünliche Nadeln, die bei 164° schmelzen.

0.1843 g Sbst.: 0.5353 g CO_2 , 0.0956 g H_2O . — 0.1625 g Sbst.: 15.1 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{26}H_{23}ON_3$. Ber. C 79.39, H 5.85, N 10.69.

Gef. > 79.21, > 5.81, > 10.83.

Das rotbraune Cuprisalz ist dem zuletzt beschriebenen Kupfersalze ähnlich und krystallisiert besonders schön aus heißem Xylol in glänzenden Blättchen.

¹⁾ Vergl. die vorige Mitteilung; ferner Ley und Holzweißig, B. 36, 23 [1903].

²⁾ B. 33, 2724 [1900].

1.2.3-Triphenyl-4-benzyl-oxy-guanidin.

3 g Triphenyl-chlor-amidin wurden wie früher mit 1.2 g β -Benzyl-hydroxylamin in toluolischer Lösung in Reaktion gebracht und das rohe Chlorhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Kupferacetat bei Gegenwart von Natriumacetat in das Cuprisalz des Oxy-guanidins verwandelt. Nach dem Zersetzen des Salzes mittels Schwefelwasserstoffs (wie früher angegeben) wird die Base aus Benzol umkrystallisiert.

0.2000 g Sbst.: 18.5 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{26}H_{23}ON_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.70.

Die Verbindung bildet monokline farblose Krystalle, die bei 139° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Medien löslich sind. Ferrichlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine violette, bald schwarzgrün werdende Färbung.

Das Cuprisalz ist rot; seine Lösungen in Benzol und Chloroform sind gelbrot. Das Nickelsalz bildet grünlichgelbe, in kaltem Alkohol wenig lösliche Krystallnadeln. Das Kobaltsalz wird als schokoladenbraunes Krystallmehl erhalten.

Phenyl-cyanamid und β -Benzyl-hydroxylamin reagieren in alkoholischer Lösung unter Bildung einer Verbindung, welche die für Oxy-guanidine charakteristischen Reaktionen zeigt, doch konnte die Base nach den üblichen Methoden nicht rein erhalten werden, zumal auch nur wenig Material zur Verfügung stand; dagegen lieferte eine mit Nickelacetat versetzte Portion des Reaktionsgemisches nach eintägigem Stehen ein gut krystallisiertes Salz, das wahrscheinlich das Nickelsalz des Phenyl-benzyl-oxy-guanidins darstellt.

0.2039 g Sbst.: 0.0277 g NiO.

$(C_{14}H_{14}ON_3)_2Ni$. Ber. Ni 10.89. Gef. Ni 10.70.

Die Verbindung bildet dunkle, warzig aggregierte Krystalle von braunem Strich, die schwer in Alkohol und Äther löslich sind.