

2) als auswärtige Mitglieder:

Fräulein Maria S. Eaton, Lehrerin der Naturwissenschaften in Framingham, Massachusetts, U. S. A.

und die Herren:

E. F. Chandler, Professor an der School of Mines, New-York City; 28 A Fourth Avenue, corner of 49 th Street,

D. Monnier, Professor der physiologischen Chemie an der Universität Genf,

Dr. H. Wiesinger, Assistent am Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen,

Dr. Adam Joseph Kunkel, Privatdocent der Physiologie, Würzburg,

Hugo Schröter (Adr. Hrn. Dr. Schuchardt's Fabrik), Görlitz,

Emil Wasserfuhr, 20 Mechthildisstrasse, Cöln,

Ed. Schmidt, Apotheker, Vernex-Montreux (Schweiz),

R. Stecher, Apotheker, Stade (Hannover),

G. Krinos (aus Syra), 22 Westl. Hauptstrasse, Heidelberg,

W. R. Hodgkinson, Royal College of Chemistry, South-Kensington W., London,

— von Hardtmuth,

Wilhelm Käsewieder,

Ruben Meraboff,

John Miller,

John M. Stillman,

Wilh. Rohn,

Universitätslaboratorium
zu
Würzburg.

Mittheilungen.

127. W. Weith: Ueber Methenyldiphenyldiamin.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wird nach der Methode von Hofmann dargestelltes Cyanphenyl [Phenylcarbylamin], welches noch Anilin enthält, auf 200—220° erhitzt, so bildet sich, wie ich früher nachgewiesen habe ¹⁾, neben Benzolnitril eine Verbindung, welche in Nadeln krystallisirt, die oft die ganze Reaktionsmasse durchsetzen.

Wie ich inzwischen gefunden habe, entsteht dieser Körper schon, wenn anilinhaltiges Cyanphenyl eine bis zwei Stunden unter Rück-

¹⁾ Diese Ber. VI, 213.

fluss im Sieden erhalten wird. Destillirt man dann ab, so geht zunächst Anilin und Benzonitril über und von etwa 250° an destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die entstandene Verbindung leicht rein erhalten.

Die Verbrennung ergab:

Kohlenstoff 79.88 und 79.60 pCt.

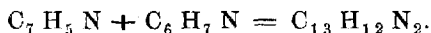
Wasserstoff 6.42 - 6.36 -

Es entspricht diese Zusammensetzung dem von Hofmann entdeckten Methenyldiphenyldiamin $C_{13}H_{12}N_2$, welches verlangt

Kohlenstoff 79.59 pCt.

Wasserstoff 6.12 -

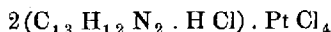
Die Bildung der Verbindung ergibt sich aus der Gleichung:



Cyanphenyl. Anilin.

Es lässt sich in der That das Methenyldiphenyldiamin, wie schon Hofmann¹⁾ hervorhebt, als eine Verbindung gleicher Molecule Anilin und Cyanphenyl auffassen.

Anfangs hielt ich den von mir dargestellten Körper nur für isomer mit dem Methenyldiphenyldiamin. Während Hofmann²⁾ letzteres als krystallinisches Pulver beschreibt, das stets einen Stich ins Gelbliche hat, zeichnet sich die aus Isocyanphenyl entstehende Verbindung durch ihre grosse Krystallisationstendenz aus. Sie löst sich sehr leicht in heissem Alkohol oder Benzol und krystallisirt daraus in prächtigen, langen, farblosen, theinähnlichen Nadeln, die bei 135—136° schmelzen. Von kaltem Alkohol wird die Verbindung nur wenig gelöst. Sie verhält sich wie eine Base, löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure und liefert damit ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Das Platindoppelsalz bildet einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, dessen Platingehalt der Formel



entspricht.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	24.43 pCt.	24.59 pCt.

Des Vergleiches wegen stellte ich Methenyldiphenyldiamin nach der Methode Hofmann's³⁾ dar. Durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin bei 190° wurde so eine Basis gewonnen, die alle von Hofmann angegebenen Eigenschaften des Methenyldiphenyldiamins besass. Aus Alkohol angeschossen schmolz die schuppig krystallinische, gelbliche Substanz bei 127°. Durch sehr häufiges Umkrystalli-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 119.

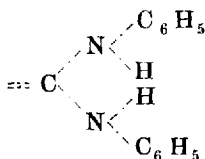
²⁾ Comptes rendus 1858, Bd. 47, 352.

³⁾ Comptes rendus 1858, Bd. 47, S. 352.

siren aus Weingeist und Ligroin konnte zwar die gelbliche Farbe nicht beseitigt, der Schmelzpunkt aber bis auf 133° gehoben werden. Wurde die Basis dagegen der Destillation unterworfen, so erstarrte das Uebergegangene langstrahlig-krystallinisch und schoss aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln an. Es war nun kein Unterschied von der aus Cyanphenyl und Anilin erhaltenen Verbindung mehr wahrzunehmen. Zwei Präparate von der einen und anderen Abstammung schmolzen, am gleichen Thermometer befestigt, genau in demselben Moment bei 135° . Beim Erhitzen des Methenyldiphenyldiamins, ob nach der Methode von Hofmann oder aus Cyanphenyl und Anilin dargestellt, verbreitet sich der durchdringende Geruch des Cyanphenyls. Derselbe tritt schon beim Sieden der alkoholischen Lösungen auf. Wahrscheinlich findet bei der Destillation ein theilweiser Zerfall in Cyanphenyl und Anilin statt.

Als Methenyldiphenyldiamin (aus Cyanphenyl und Anilin gewonnen) längere Zeit unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und dann abdestillirt wurde, konnten in den zuerst übergegangenen Antheilen leicht kleine Mengen von Anilin und Benzonitril nachgewiesen werden; bei Weitem die Hauptmasse war indessen unverändert geblieben. Das Anilin wurde durch die gewöhnlichen Reactionen, Benzonitril durch den Geruch und die Ueberführung in Benzoëssäure erkannt. Offenbar hatte sich ein kleiner Theil des zunächst gebildeten Isocyanphenyls in Benzonitril verwandelt und sich so der Rückwandlung in Methenyldiphenyldiamin entzogen.

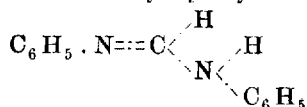
So lange ich die von mir gewonnene Basis für verschieden vom Methenyldiphenyldiamin hielt, glaubte ich ihre Bildung aus Cyanphenyl und Anilin auf eine analoge Reaction zurückführen zu sollen wie die Addition von Anilin am Phenylcyanat (Diphenylharnstoff) oder an Phenylsenföl (Diphenylsulfoharnstoff). Die Basis würde alsdann als Diphenylharnstoff minus Sauerstoff erscheinen:



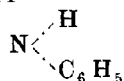
Eine Verbindung von dieser Formel sollte aber unter Aufnahme von Schwefel in Diphenylsulfoharnstoff übergehen. Zahlreich variierte in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben indessen ein negatives Resultat; stets wurde die ursprüngliche, bei 135° schmelzende Substanz schwefelfrei¹⁾ wiedergewonnen.

¹⁾ Zur Prüfung auf Schwefel bediene ich mich der von Bunsen (Ann. Ch. u. Ph. 138, S. 266), dann von Schön (Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 664) angegebenen Methode (Erhitzen mit Natrium, Nachweis des Natriumsulfids durch Nitro-

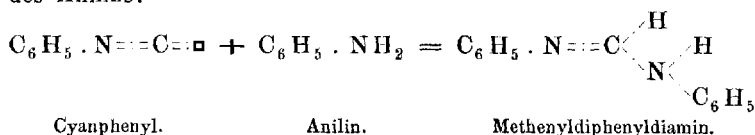
Da die Structur des Methenyldiphenyldiamins:



wohl als feststehend angenommen werden muss, beruht seine Bildung aus Cyanphenyl (analog der Bildung von Phenylsenföl durch Addition von Schwefel an Cyanphenyl) auf einer Sättigung der beiden Kohlenstoffvalenzen der Isocyangruppe durch H und den Rest



des Anilins:



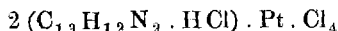
Ueber die Ausbeute an Methenyldiphenyldiamin aus Cyanphenyl und Anilin kann ich keine bestimmte Angaben machen. Zu den Versuchen diente nach der gewöhnlichen Methode dargestelltes, durch Destillation gereinigtes Cyanphenyl, welches noch viel Anilin enthielt. Aus je 10 Grm. der Mischung wurde 1 Grm. völlig reiner Basis gewonnen.

Methenyldiphenyldiamin aus Ameisensäure und Anilin.

Bekanntlich hat Hofmann¹⁾ gezeigt, dass das Methenyldiphenyldiamin auch aus Phenylformamid und Anilin bei Gegenwart von Phosphortrichlorür entsteht. Versuche, die ich in anderer Absicht anstellte, ergaben, dass Methenyldiphenyldiamin schon beim blossen Erhitzen von Ameisensäure und Anilin sich bildet. Wird eine Mischung beider Körper zunächst zur Austreibung des Wassers, dann, um die Reaction zu vollenden, einige Zeit unter Rückfluss erhitzt, so resultiren bei der Destillation zunächst Flüssigkeiten, die intensiv nach Isocyanphenyl riechen; von 250° ab geht eine braune, dickflüssige Masse über, die rasch krystallinisch erstarrt und schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol prächtige, lange, farblose Nadeln von Methenyldiphenyldiamin liefert. Die so erhaltene Basis hatte alle Eigenschaften der aus Cyanphenyl und Anilin dargestellten Verbindung. Der Schmelzpunkt wurde zu 135° gefunden. Das krystallinische Platindoppelsalz enthielt 24.56 pCt. Platin, die Formel

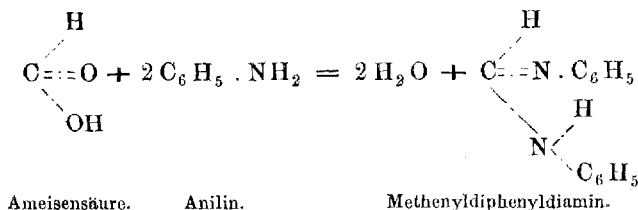
prussidnatrium); da diese Methode nicht in die Lehrbücher übergegangen ist, erlaube ich mir auf sie aufmerksam zu machen. Es hat mir dieselbe bei keinem schwefelhaltigen organischen Körper versagt, auch nicht bei flüchtigen Substanzen wie Allyl- und Aethylsenföl, Schwefeläthyl u. s. w.

¹⁾ Ber. der k. Akademie zu Berlin 1865, S. 658.



verlangt 24.59 pCt.

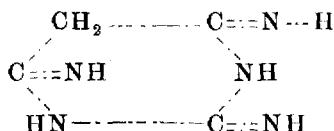
Die Reaction findet, abgesehen von der Bildung von Zwischenprodukten, ihren Ausdruck in der Gleichung:



Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn M. Nencki:
„Untersuchungen über die Guanamine“¹⁾.

Anschliessend, namentlich an die zuletzt mitgetheilte Beobachtung erlaube ich mir eine neue Interpretation der von Nencki entdeckten und so eingehend untersuchten Verbindungen vorzuschlagen, eine Interpretation, die, wie ich glaube, den Vorzug hat die Entstehungs- und Umsetzungsverhältnisse der Guanamine einfacher und ohne Annahme intramolecularer Atomverschiebungen zu erklären. Ueberdies würde dann die Bildungsweise dieser Verbindungen nicht mehr, wie Nencki²⁾ selbst hervorhebt, ohne Analogon sein.

Nencki nimmt an, dass beim Erhitzen des essigsäuren Guanidins auf 230° „ein Molekül Essigsäure in CO₂, CH₄ und H₂ zerfalle, die beiden Wasserstoffatome dienen zur Ueberführung zweier Amidogruppen in Ammoniak, das gleichzeitig auftretende Methylen tritt in das Molekül der Basis selbst ein“. Dem entstehenden Acetoguanamin gab Nencki die Formel:



Es würde also das der Essigsäure entstammende Methylen mit 2 Kohlenstoffatomen des Guanidins in Verbindung getreten sein.

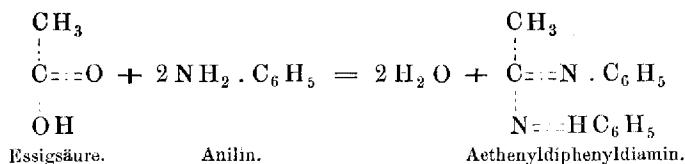
Dagegen glaube ich, dass die Guanamine den zahlreichen von Hofmann³⁾ entdeckten Basen entsprechen, welche bei Einwirkung von primären Aminen auf Säuren durch Wasserentziehung entstehen. Fasst man diese Reaction allgemein, so würde dieselbe in einer Ersetzung des Sauerstoffs des Carboxyls durch ::NR, des Hydroxyls

¹⁾ Diese Ber. IX, 228 u. ff.

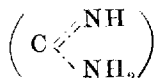
²⁾ Diese Ber. VII, 1593.

³⁾ Ber. der k. Akademie der Wissensch. Berlin 1865, S. 649.

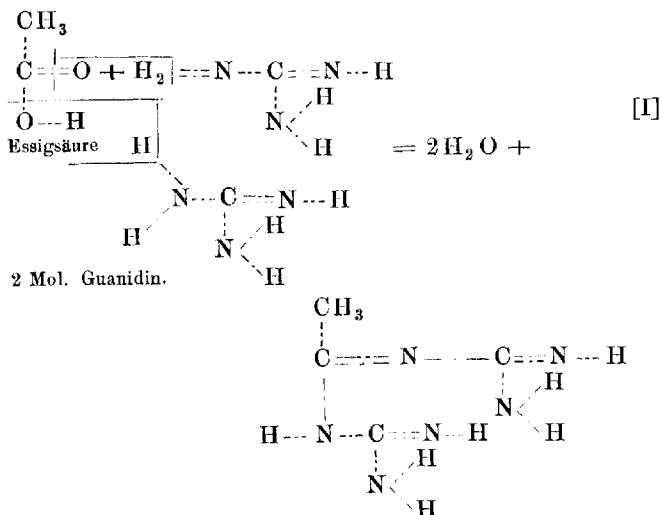
durch $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ beruhen, wobei R der von NH_2 befreite Rest eines primären Amins bedeutet z. B.



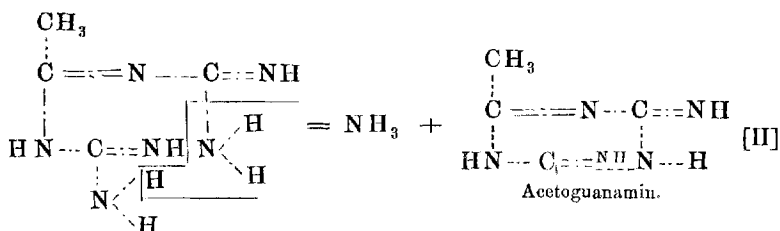
Wird für R der, im Guanidin mit NH_2 verbundene Rest



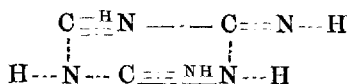
gesetzt, so würde die Einwirkung der Essigsäure auf Guanidin darzustellen sein durch die Gleichung:



Durch Austritt von einem Molekül NH_3 (analog wie bei der Biuretbildung u. s. w.) würde aus dem zunächst entstehenden Reaktionsprodukt das Acetoguanamin Nencki's sich bilden:

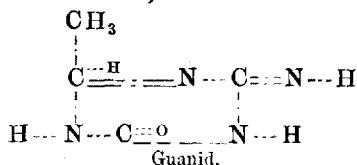


Wie das Acetoguanamin das Radical Aethenyl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \equiv \equiv \end{array}$ enthält, findet sich im Formoguanamin der Rest Methenyl $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{H} \\ | \\ \text{C} \equiv \equiv \end{array}$. Die Bildung dieser Base, durch Erhitzen von ameisensaurem Guanidin, entspricht der oben erwähnten Entstehungsweise des Methenyldiphenyldiamins durch Erhitzen von Anilin mit Ameisensäure. Das Formoguanamin erhält die Formel:



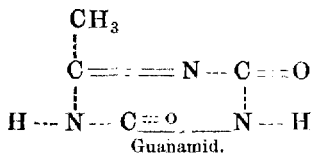
Die Homologie des Aceto- und Formoguanamins lässt sich nicht verkennen, während die Nencki'schen Formeln das Formoguanamin gar nicht als ein Homologes des Acetoguanamins erscheinen lassen, in dem Sinne, wie Ameisensäure und Essigsäure mit einander homolog sind.

Durch Einwirkung von Kaliumhydrat entsteht unter Ammoniakaustritt aus dem Acetoguanamin das Guanid $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O}$. Beruht der Process, wie Nencki annimmt und wie es, zahlreichen Analogien zu Folge, auch am wahrscheinlichsten ist auf der Ersetzung eines an ein Kohlenstoffatom gebundenen NH-Restes durch O, so käme dem Guanid z. B. folgende Formel¹⁾ zu:



Wird eine zweite, in gleicher Art gebundene NH-Gruppe durch O ersetzt, so entsteht nach Nencki das Guanamid $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{N}_3 \text{O}_2$ (Einwirkung concentrirter Schwefelsäure).

Nach der gegebenen Interpretation erhält das Guanamid die Formel:



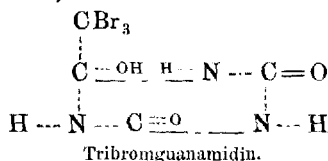
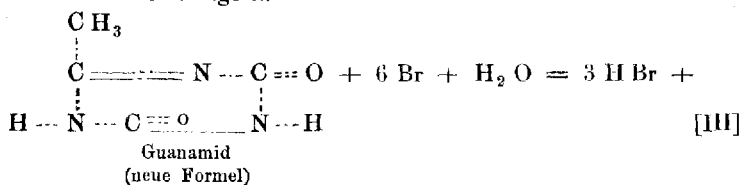
Die von mir für das Guanamid vorgeschlagene Formel lässt dasselbe als Biuret erscheinen, in welchem 3 Wasserstoffatome durch den dreiwertigen Rest Aethenyl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \equiv \equiv \end{array}$ vertreten sind. Vielleicht wird

¹⁾ Unter der gemachten Annahme sind natürlich zwei Guanide, dagegen nur ein Guanamid möglich.

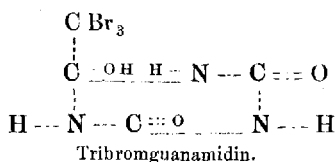
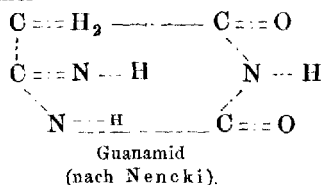
sich die Verbindung, des Aethenylbiuret darstellen lassen durch Einwirkung von Essigsäure auf Biuret bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels.

Das Guanamid liefert bei der Oxydation Cyanursäure. Auch diese Reaction wird durch die neue Formel einfacher erklärt als auch die Nencki'sche¹⁾, wenn man die von Nencki gebrauchte, und, durch die von ihm entdeckten Reactionen, sehr wahrscheinlich gemachte Formel der Cyanursäure anwendet.

Ein wesentliches Argument für die vorgeschlagene Formulirung scheint mir die Einwirkung des Broms auf das Guanamid zu gewähren. Bei Annahme der neuen Guanamidformel verläuft die Reaction in ganz normaler Weise, die drei Wasserstoffatome des Aethenyls werden durch drei Bromatome substituirt und gleichzeitig wird ein Molecul Wasser aufgenommen, dessen Bestandtheile H und OH unter Uebergang der doppelten Kohlenstoffstickstoffbindung in eine einfache, sich an N und C anlagern.



Es ist hervorzuheben, dass Nencki dieselbe Formel seinem Tribromguanamidin beilegt und dieselbe durch den leichten Zerfall der Verbindung in Bromoform und Cyanursäure begründet. Aber während aus der neuen Guanamidformel sich die Bildung des Bromderivates in ungezwungener, zahlreiche Analogien darbietender Weise ergibt, muss Nencki bei dieser Reaction sehr wesentliche Atomverschiebungen im Molekül eintreten lassen. Es zeigt dies ein einfacher Vergleich der von Nencki für Guanamid und für Tribromguanamidin gegebenen Formeln:

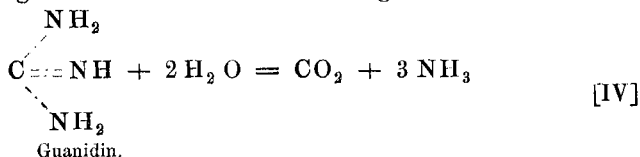


¹⁾ Diese Ber. IX, 246.

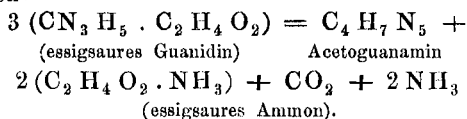
Man könnte vielleicht gegen die vorgeschlagene Interpretation der Guanaminbildung einwenden, dass dieselbe die Einwirkung von einem Molekül Essigsäure auf zwei Moleküle Guanidin vorausgesetzt (Gleichung I), während Nencki bei seinen Versuchen Essigsäure-Guanidin, aus gleichen Molekülen bestehend, anwandte.

Nencki¹⁾ selbst hat aber gezeigt, dass schon weit unter der Reactionstemperatur (unter 200°) das essigsäure Guanidin sich theilweise, unter Bildung von Essigsäure dissociirt, so dass jedenfalls in der reagirenden Masse freies Guanidin angenommen werden darf.

Sodann führt Nencki als Reaktionsprodukte CO₂ und essigsäures Ammon an, während nach den oben gegebenen Gleichungen I und II neben Acetoguanamin nur 2 Mol. H₂O und 1 Mol. NH₃ auftreten. Es beruht, wie mir scheint, die Bildung von Kohlensäure und Ammonacetat auf einer secundären Reaction, die selbstverständlich ist, wenn man bedenkt wie leicht die Guanidine unter Wasseraufnahme namentlich bei Gegenwart von Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen²⁾. Durch die Bildung von Acetoguanamin sind, nach unserer Interpretation (Gleichung I), aus zwei Moleküle Guanidin 2 Mol. H₂O entstanden, deren Einwirkung auf ein drittes Guanidinmolekül durch die in der reagirenden Masse vorhandene Essigsäure erleichtert wird.



Zieht man die in den Gleichungen I, II u. IV enthaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass, abgesehen von den Zwischenprodukten 3 Moleküle essigsäures Guanidin sich schliesslich unter Bildung von 1 Mol. Acetoguanamin, 4 Mol. NH₃, 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. CO₂ zersetzt haben. Es stimmt dieses Resultat vollständig mit der von Nencki gegebenen empirischen Gleichung seiner Reaction:



Bei der Genauigkeit die Nencki auf das Studium seiner Reaction, auch in Bezug auf deren Nebenprodukte, verwandt hat, glaube ich diese Uebereinstimmung, zu Gunsten der von mir vorgeschlagenen Interpretation, besonders betonen zu sollen.

¹⁾ Diese Ber. VII, 1591.

²⁾ Das Guanidin par excellence verwandelt sich bekanntlich, wenn Säuren zugegen sind, unter Wasseraufnahme und Ammoniakaustritt, sehr leicht zunächst in Harnstoff, der dann bei höherer Temperatur weiter in CO₂ und NH₃ übergeht.

Abgesehen von der verschiedenen Auffassung der Constitution der Guanamine und ihrer Derivate, liegt also ein wesentlicher Unterschied der beiden Erklärungsweisen der Nencki'schen Reaction darin, dass Nencki die auftretende Kohlensäure, durch eine bei 230° stattfindende Spaltung aus der Essigsäure entstehen lässt, während ich, wie ich glaube mit mehr Recht ihre Bildung auf die Einwirkung des Wassers auf Guanidin zurückführe.

Auch das Auftreten von Kohlenoxyd¹⁾ bei der Bildung des Formguanamins ist leicht erklärlich. Es würde die Reaction analog der Einwirkung der Essigsäure auf Guanidin verlaufen und das gebildete Ameisensaure Ammonium sich zunächst in Formamid und Wasser dann weiter in Kohlenoxyd und Ammonium zersetzen.

Die Richtigkeit der entwickelten Interpretation des Nencki'schen Processes vorausgesetzt, dürfte sich die Ausbeute an Guanaminen wesentlich steigern, wenn bei der Reaction ein wasserentziehendes Mittel zugegen ist und nur ein Molekül Säure auf zwei Moleküle Guanadin einwirkt.

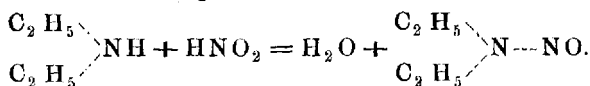
Universitätslaboratorium Zürich, März 1876.

128. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 20. März; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf secundäre Amine hat man bisher nur bei solchen Körpern Nitrosoderivate erhalten, bei denen der basische Charakter präponderirt. Derartige Nitrosoverbindungen enthalten stets die NO-Gruppe am Stickstoff und bilden sich nach etwa folgendem Schema:



Es schien mir nun von Interesse, auch solche Körper derselben Reaction zu unterwerfen, bei denen der basische Charakter durch den Eintritt saurer Radikale zurückgedrängt ist, wie z. B. beim Acetanilid.

Lässt man auf eine gut abgekühlte Lösung von Acetanilid in Eisessig so lange einen Strom von salpetriger Säure einwirken, bis die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün geworden, so erhält man beim Eingiessen der Lösung in Wasser einen schwach gelb

¹⁾ Nencki, diese Ber. IX, 229.