

Schrader, Franz, } chem. Institut, } (durch  
 Struve, Alexander, } Kiel } Th. Curtius und  
 Dedichen, Georg, hygienisches Institut, } L. Rügheimer);  
 Jung, Dr. Otto, Actienbrauerei, Mainz (durch A. Lehne  
 und W. Will).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

674. Carey Lea, M. Papers on allotropic silver. (1 Band nebst Mappe.)

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

I. V.  
 W. Will.

---

## Mittheilungen.

### 395. A. Keller: Ueber die Producte der Einwirkung aromatischer Carbodiimide auf Orthodiamine.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach den Untersuchungen von den HH. Dahm und Gasiorowski<sup>1)</sup> und Hrn. I. Moore<sup>2)</sup> vereinigen sich die Orthodiamine mit dem Carbodiphenylimid und ebenso mit dem Carbodi-*p*-tolylimid unschwer zu gleichen Molekülen. Es entstehen krystallisirende, gut charakterisirte Basen.

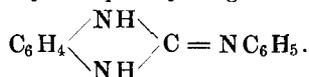
Da Hr. Ira Moore verhindert war, seine Untersuchungen fortzusetzen, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, deren weitere Ausführung unternommen.

Gleich nach Beginn meiner Studien wichen meine Beobachtungen von denen nach I. Moore's Angaben bedeutend ab, so dass ich mich gezwungen sah, vor der Weiterführung die ganze Arbeit zu wiederholen. Da ich dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangte, so lasse ich ohne Weiteres die Resultate meiner Untersuchungen folgen und werde nur an vorzüglich belangreichen Orten auf die genannte Abhandlung eingehen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3057.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1635 und 3186.

Phenyl-*o*-phenylenguanidin,

Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, gleiche Moleküle, wurden in einem Kolben ca. 5 Minuten auf 210—220° erhitzt. Die bräunlichgelbe, stark nach Anilin riechende Schmelze erstarrte nach dem Erkalten zu einer grauen Krystallmasse, welche der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Der Kolbeninhalt verflüssigte sich anfangs, erstarrte aber mit fortschreitender Destillation wieder vollständig zu einer hellbraunen, körnigen Masse. Das Destillat war mit Oeltröpfchen durchsetzt; mit Salzsäure eingedampft, liess es einen schwach rothen krystallinischen Körper zurück, der sich als fast reines salzsaures Anilin erwies. Durch Uebersättigen mit Kalilauge wurde daraus Anilin vom Siedepunkt 182° abgeschieden und dieses gab, mit Essigsäureanhydrid erwärmt, direct bei 112° schmelzendes Acetanilid.

Der Destillationsrückstand wurde abfiltrirt und getrocknet; ohne irgendwelche Reinigung zeigte er den Schmelzpunkt 188°<sup>1)</sup>. Durch einmaliges Umkrystallisiren wurde ganz reines, bei 190° schmelzendes Präparat erhalten.

Analyse der bei 130° getrockneten Verbindung.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	Gefunden		
Kohlenstoff	74.64	74.50	74.60	74.30 pCt.
Wasserstoff	5.26	5.50	5.44	5.52 »
Stickstoff	20.10	20.49	19.86	— »

Die Dampfdichte und also das Moleculargewicht konnte im Anthracendampf bei stark erniedrigtem Druck, nach Schall's <sup>3)</sup> vorzüglicher Methode, bestimmt werden.

	Berechnet	Gefunden	
Moleculargewicht	209	226	212.7 pCt.

Das Carbodiimid-*o*-phenylendiaminderivat, welches vorläufig Phenyl-*o*-phenylenguanidin heissen mag, krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen, weissen Nadeln, aus Alkohol beim langsamen Eindunsten

<sup>1)</sup> Hr. I. Moore fand den Schmelzpunkt dieser Verbindung 159—160°. Ein von ihm hinterlassenes Präparat schmilzt bei 189° und zeigt genau die Eigenschaften wie die von mir dargestellte Verbindung. Es ist also aller Zweifel ausgeschlossen, dass Hr. Moore vielleicht einen anderen Körper in Händen gehabt hätte.

<sup>2)</sup> Die Formel für ein Additionsproduct aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>, verlangt C = 75.50, H = 5.96, N = 18.54 pCt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 909 und 1701.

in dicken Prismen. Letztere habe ich gemessen und theile darüber das Folgende mit:

Krystallsystem: anscheinend monoklin, da optische Constanten unbestimmbar waren.

Beobachtete Formen (dem angenommenen System gemäss):

$$p = \infty P; q = \infty P\acute{\alpha}; d = m P\bar{\alpha}; r = P; y = n P'.$$

Säulenförmig: nach p.

Spaltbarkeit: unvollkommen nach  $m P\bar{\alpha}$ .

Gemessene Winkel:

$$p : p = 64^{\circ} 55'$$

$$p : q = 57^{\circ} 30'$$

$$p : d = 57^{\circ} 42'$$

$$d : r = 44^{\circ} 50'.$$

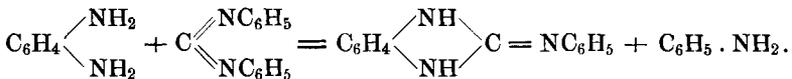
Das neue Guanidin ist in kochendem Wasser spurenweise, in Petroläther fast gar nicht löslich. Von kaltem Alkohol wird es leicht, von heissem sehr leicht, von Aether nur wenig gelöst.

100 g 85 proc. Alkohol lösen bei  $19^{\circ}$  18.06 g Substanz, 100 g Benzol nur 0.252 g.

Das Imidodiamin destillirt zwischen  $440-450^{\circ}$ , wobei es sich unter Zurücklassung von nur wenig Kohle zum grössern Theil zersetzt. Bei der Temperatur des siedenden Anthracens und 30 mm Bstd. verflüchtigte es sich ohne Zersetzung. Schmelzpunkt nach wie vor  $190^{\circ}$ .

Gegen Salzsäure ist das Guanidin sehr beständig; erst beim Erhitzen mit concentrirter Säure auf  $300^{\circ}$  trat vollständige Zersetzung ein. Als Spaltungsproducte konnten, abgesehen von dunkler, harzartiger Substanz, nur Kohlendioxyd, Ammoniak und Phenol nachgewiesen werden.

Wie meine Versuche darthun, findet beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Orthophenylendiamin und Carbodiphenylimid nicht, im Sinne der hisherigen Annahme, eine Addition der Moleküle statt, sondern es entsteht, unter Abspaltung von Anilin, ein basischer Körper von der Formel:  $C_{13}H_{11}N_3$ , welcher nach den in seinem Molekül vorauszusetzenden Atomcomplexen Phenyl-*o*-phenylenguanidin genannt werden kann. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



In welch' glatter Weise diese Umsetzung vor sich geht, beweist folgender, in etwas grösserem Maassstabe vorgenommener Versuch.

21.6 g *o*-Phenylendiamin und 38.8 g Carbodiphenylimid wurden in einem Kolben 5 Minuten auf  $210^{\circ}$  erhitzt. Der Gewichtsverlust war nach dem Schmelzen 0.25 g. Mit Wasserdampf gingen über 17.5 g

Anilin (gewogen als salzsaures Salz); das Gewicht des abfiltrirten, getrockneten Destillationsrückstandes betrug 39.8 g (Schmelzpunkt 187°). Durch Umkrystallisiren erhielt ich daraus 32 g reines Präparat, bei 190° schmelzend. Der Rest schied sich ölig aus und gab erst nach längerem Stehen weitere, aber unrein aussehende Krystalle, die zwischen 180 und 190° schmolzen.

Betrachtet man den Destillationsrückstand als reine Imidodiaminbase, so ist die Uebereinstimmung mit den von der Theorie geforderten Mengen eine recht zufriedenstellende. Nach obiger Gleichung müssten nämlich 18.6 g Anilin und 41.8 g Phenylphenylguanidin erhalten werden.

Das Phenylphenylguanidin zeigt ausgesprochene basische Eigenschaften und giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Chlorhydrat,  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HCl$ .<sup>1)</sup>

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure schmilzt das Imidodiamin zu einem Oel und löst sich nach längerem Sieden zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim Erkalten scheiden sich lange, haarförmige Krystalle von glänzend weisser Farbe aus.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlorwasserstoff	14.87	14.76 pCt.

Bei 100° getrocknet bekommen die Krystalle mattes Aussehen, ohne aber merklich an Gewicht zu verlieren. In Wasser und Alkohol ist das Chlorhydrat auch in der Kälte leicht löslich, in kalter concentrirter Salzsäure löst es sich nur wenig, in der warmen Säure aber ebenfalls leicht.

Platindoppelsalz,  $(C_{13}H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$ .

Aus der kalten Lösung der Base in Salzsäure fällt Platinchlorid ein hellgelbes, kleinkrystallinisches Pulver; aus heisser Lösung wird dieselbe Verbindung abgeschieden, jedoch mit rothgelber Farbe und deutlicher krystallinisch.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Metallgehalt	23.53	23.30 23.33 pCt.

Durch anhaltendes Erhitzen auf 110° wird das Doppelsalz zersetzt. Dasselbe löst sich in Wasser und Aether spurenweise, in Alkohol auch bei Siedehitze nur wenig.

Sulfat,  $(C_{13}H_{11}N_3)_2H_2SO_4$ .

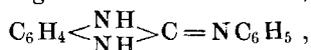
Die Base löst sich leicht in verdünnter, siedender Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in haarfeinen, mehreren Centimeter langen Nadeln.

<sup>1)</sup> Wo nichts Anderes angegeben wird, sind stets bei 100—120° getrocknete Präparate untersucht worden.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure 19.00	18.71 pCt.

Das schwefelsaure Salz wird von kaltem, reinem Wasser schwer, von heissem etwas leichter aufgenommen; in Aether ist es sehr wenig, in Alkohol leicht löslich.

Gemäss der vorausgesetzten Structurformel,



besitzt die Phenylphenylenbase zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome, welche sich wohl durch Säureradicale ersetzen lassen mussten.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhielt ich bis jetzt nur ein Mono- und mit Benzoësäureanhydrid allein ein Disubstitutionsderivat. Während letzteres sehr beständig ist, zersetzt sich ersteres schon in alkoholischer Lösung.

#### Monoacetylderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ .

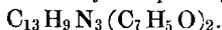
Die Base löste sich theilweise in Essigsäureanhydrid (1:3 Theile) unter gelinder Erwärmung, worauf die ganze Masse erstarrte. Ich habe sie behufs vollständiger Reaction einmal aufgeköcht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Krystallpulver wurde durch Absaugen und Trocknen erst bei 100, dann bei 120° analysenrein erhalten.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
Kohlenstoff 71.72	71.48 pCt.
Wasserstoff 5.18	5.29 »
Stickstoff 16.72	16.55 »

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Benzol in kurzen, zu Büscheln vereinigten Prismen, welche bei 160° schmelzen; ist in Alkohol und Benzol leicht, in warmem Aether reichlich, in Petroläther fast gar nicht löslich. Verdampft auf dem Platinblech rückstandslos.

Das Acetylderivat ist wenig beständig; nicht nur beim Kochen mit Sodalösung wird es zersetzt, auch in alkoholischer Lösung findet Essigsäureabspaltung statt. Die Lösungen erlangen bald intensiven Essigäthergeruch und nach längerem Kochen krystallisirt beim Erkalten die ursprüngliche Base aus.

#### Dibenzoylirtes Phenyl-*o*-phenylenguanidin,



Ich erhitzte die Base mit ihrem fünffachen Gewicht Benzoësäureanhydrid 1½ Stunden auf 130—140°. Die dunkelbraune Schmelze blieb auch nach dem Erkalten flüssig und erstarrte erst nach der Entfernung des überschüssigen Säureanhydrids durch anhaltendes Kochen mit Sodalösung zu einer röthlichbraunen, leicht zerreiblichen Masse. Diese gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol zu Büscheln vereinigte, lebhaft glänzende Nadeln von weisser Farbe, die constant bei 171° schmolzen.

Ber. für $C_{27}H_{19}N_3O_2$		Gefunden	
Stickstoff	10.07	10.44	10.38 pCt.
Kohlenstoff	77.70	77.58	— »

Das Dibenzoylderivat ist in Aether und Petroläther auch beim Kochen nur sehr wenig, in heissem Benzol reichlich löslich.

100 g 85 proc. Alkohol lösen bei  $20^{\circ}$  0.306 g Substanz, 100 g Benzol bei  $19^{\circ}$  2.756 g.

Auf dem Platinblech verdampft die Verbindung rückstandslos.

Beim Erhitzen des Imidodiamins mit sehr stark überschüssigem Benzoësäureanhydrid (1 : 9 g) im Rohr auf 200, 220 und  $250^{\circ}$  während 1—4 Stunden erhielt ich ein und dieselbe, bei  $171^{\circ}$  schmelzende Verbindung.

#### Mononitrosophenyl-*o*-phenylguanidin, $C_{13}H_{10}N_3(NO)$ .

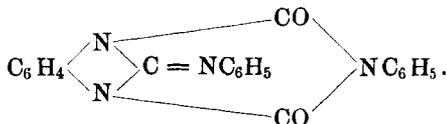
Ich setzte zu der mit Eis ununterbrochen gut gekühlten Lösung der Base (1 g) in Eisessig (15 ccm) nach und nach eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumnitrit (2 g). Besonders gegen Schluss starke Entwicklung rothbrauner Dämpfe. Die Flüssigkeit wurde behufs Vervollständigung der Reaction eine halbe Stunde sich selbst überlassen und dann stets langsam unter Umrühren zu viel Wasser gesetzt. Reichlich entstand hierbei ein hellgelber, aus feinnadligen Flocken bestehender Niederschlag. Dieser wurde gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigte. Krystallisationsversuche aus Eisessig, Benzol, Aether und noch anderen Lösungsmitteln führten nicht zum Ziel; immer wieder bildeten sich ölige Ausscheidungen.

Ich habe daher das durch Fällung erhaltene, übrigens rein aussehende Präparat, welches sich beim Erwärmen leicht zersetzte, im Exsiccator getrocknet und ohne Weiteres analysirt.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O$		Gefunden	
Kohlenstoff	65.55	65.09	65.40 pCt.
Wasserstoff	4.20	4.65	4.48 »
Stickstoff	23.53	23.07	— »

Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure gab die Nitrosoverbindung die Liebermann'sche Reaction.

#### Phenylimidodi-carbonyl-phenyl-*o*-phenylguanidin,



Nach der für das Phenylphenylguanidin angenommenen Structurformel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5$ , sollte es mit Phenylisocyanat eine

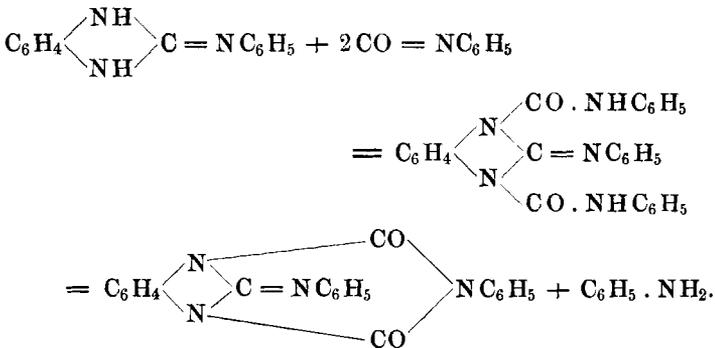
harnstoffartige Verbindung eingehen. Diese Vermuthung hat sich nur zum Theil bestätigt; es wird wohl ein neuer Körper gebildet, doch ist derselbe als ein Zersetzungsproduct des a priori zu erwartenden Harnstoffs zu betrachten.

Beim Zusammenbringen des Imidodiamins mit Carbanil (1 : 2 Mol.) tritt schon in der Kälte geringe Erwärmung ein, aber die Reaction ist eine sehr unvollständige. Um sie zu fördern, habe ich die Mischung einmal aufgeköcht. Die Schmelze riecht dann noch stark nach Carbanil und erstarrt beim Erkalten zu einem wasserhellen, spröden Glase. Dieses wird nach dem Pulvern mit wenig Alkohol (auf 2 g Substanz 10 ccm) gekocht, wobei die neue Verbindung als weisses Pulver ungelöst bleibt. Andere Male löst sich die Schmelze zu einer klaren Flüssigkeit, welche erwähnten Körper erst nach längerem Reiben der Wandungen mit einem Glasstabe als eine weisse, kleinkrystallinische Substanz ausscheidet. Diese ist nach dem Abfiltriren und zwei- bis dreimaligem Waschen mit etwas kaltem Alkohol analysenrein.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden		
Kohlenstoff	71.19	71.36	71.45	71.65 pCt.
Wasserstoff	3.96	4.21	4.32	4.25 »
Stickstoff	15.82	15.83	—	— »

Die Carbanilverbindung krystallisirt aus Alkohol in dünnen, glänzendweissen Nadeln, welche bei 264° zu sintern anfangen und bei 266° schmelzen. Sie ist in Wasser und Petroläther vollständig unlöslich, von kaltem Alkohol wird sie nur schwer, von kochendem reichlich gelöst, ebenso von Benzol.

Die Constitution des Carbanilderivats erheischt noch ein weiteres Studium — um so mehr, als die Ausbeute wenig befriedigte; immerhin scheint folgende Bildungsgleichung:



viele Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Ueber die Einwirkung zweier Moleküle Carbodiphenylimid  
auf ein Molekül Orthophenylendiamin.

Nach den Angaben von I. Moore<sup>1)</sup> condensiren sich zwei Moleküle Carbodiphenylimid leicht mit einem Molekül Orthophenylendiamin, wobei durch einfache Zusammenlagerung der Moleküle eine Verbindung  $C_6H_4 < \underset{N}{\overset{N}{C}} ( < \underset{NH.C_6H_5}{NH.C_6H_5} )_2$ , Tetraphenylamidodi-methylen-orthophenylendiamin, entstehen soll.

Obwohl ich schon die Abspaltung von Anilin bei der Condensation von *o*-Phenylendiamin und Carbodiphenylimid nachgewiesen hatte, so liess sich immerhin denken, dass bei der Einwirkung zweier Moleküle Carbodiphenylimid auf ein Molekül *o*-Phenylendiamin diese Zersetzung unterbleiben und direct doppelte Condensation stattfinden würde.

Ich erhitze deshalb 10.8 g *o*-Phenylendiamin und 50 g Carbodiphenylimid 10 Minuten auf 210°. Die Schmelze erstarrte nach dem Erkalten sofort zu einer glasartigen, etwas braun gefärbten Masse. Diese wurde gepulvert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat gab mit Salzsäure eingedampft nur wenig Rückstand; er wog (bei 100° getrocknet) 4.2 g und erwies sich als reines Anilin resp. dessen Chlorhydrat.

Der Inhalt des Destillationsgefässes hatte sich beim Kochen verflüssigt, beim Erkalten erstarrte er zu einer etwas zähen, lichtbraunen Masse. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und schoss daraus nach genügender Concentration reichlich in nadelförmigen Krystallen an, die constant bei 144—145°<sup>2)</sup> schmolzen. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen eine beträchtliche Menge Phenyl-*o*-phenylenguanidin (Fp. 190°).

Die Analyse und ebenso eine in Eisessig (nach Beckmann) ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung des bei 144° schmelzenden Präparats stimmten auf die Formel  $C_{19}H_{17}N_3$ <sup>3)</sup> eines Triphenylguanidins.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	79.44	79.11 pCt.
Wasserstoff	5.92	6.16 »
Stickstoff	14.63	14.69 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 319.

<sup>2)</sup> Hr. I. Moore fand den Schmelzpunkt 138—139°. Ein von ihm hinterlassenes Präparat schmolz bei 144°.

<sup>3)</sup> Der von Moore angenommene Körper  $C_{32}H_{18}N_4$  hätte das Moleculargewicht 496 und folgende procentische Zusammensetzung:

C = 77.42, H = 5.65, N = 16.93 pCt.

## Moleculargewichtsbestimmung.

Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$	Gefunden
287	279

Analysen einiger Salze <sup>1)</sup> und Derivate des bei 144° schmelzenden Körpers.

Chlorhydrat,  $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$ .

	Berechnet		Gefunden
HCl	11.28	11.20*	11.09* 10.97 pCt.

Platindoppelsalz,  $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$ .

	Berechnet		Gefunden
Platin	19.78	19.90	19.71* 19.87* pCt.

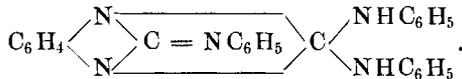
Sulfat,  $C_{19}H_{17}N_3 \cdot H_2SO_4$ .

	Berechnet		Gefunden
$H_2SO_4$	25.45		25.92 pCt.

## Diacetylderivat (Fp. 131°).

Ber. für $C_{19}H_{15}N_3(C_2H_3O)_2$	Gefunden
Stickstoff 11.32	11.40 pCt.

Durch die eben mitgetheilten Versuche wird zur Genüge bewiesen, dass das sogenannte Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin nichts anderes ist als das symmetrische Triphenylguanidin.

Di-phenylamido-methylen-phenyl-*o*-phenylenguanidin,

Da das Phenylphenylenguanidin zwei Imidowasserstoffe enthält, so war vorauszusetzen, dass es weiterer Condensation mit Carbodiphenylimid fähig sei. In der That entsteht bei Abwesenheit von Anilin durch Zusammenschmelzen des Imidodiamins mit Carbodiphenylimid eine neue Verbindung; doch ist sie unbeständig und zerfällt leicht in ihre beiden Componenten.

Gleiche Moleküle Phenylphenylenguanidin und Carbodiphenylimid wurden fünf Minuten auf 210° erhitzt. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer schwach gelben, glasartigen Masse. Diese wurde gepulvert und in kochendem Alkohol gelöst. Beim fortgesetzten Kochen der klaren Lösung schied sich plötzlich ein weißes Pulver aus, welches ich nach dem Erkalten und längerem Stehen abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen habe. (Die Mutterlauge lieferte nur unerquickliche ölige Ausscheidungen.) Ohne sonstige

<sup>1)</sup> Die mit \* bezeichneten Analysen sind mit Hrn. I. Moore's eigenen Präparaten ausgeführt worden.

Reinigung zeigte der Körper den Schmelzpunkt 188° und dieser wurde auch durch zweimaliges Umlösen aus kochendem Alkohol nicht geändert.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub>	Gefunden
Kohlenstoff	77.42	77.19 pCt.
Wasserstoff	5.21	5.33 »
Stickstoff	17.37	17.41 »

Moleculargewichtsbestimmungen.

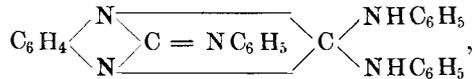
234.7<sup>1)</sup>, 360<sup>2)</sup> (resp. 180), 175.2<sup>3)</sup>, 194 und 202<sup>4)</sup>; berechnetes Moleculargewicht 403.

Trotz der auf die Theorie nicht stimmenden Moleculargewichtsermittlungen muss die Formel C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> doch aufrecht erhalten werden, schon mit Rücksicht auf die Baustoffe bei der Synthese des betreffenden Körpers und desgleichen auf die Analysenergebnisse (fünf Stickstoffatome). Die Pentazoverbindung dissociirt sich muthmaasslich in ihre Componenten, d. s. Phenylphenylenguanidin und Carbodiphenylimid, nicht bloss beim Verdampfen, sondern auch beim Uebergang in Lösungen. (Dafür reden gleichfalls die Erfahrungen mit später besprochenen, zweifelsohne homologen Stoffen.) Der Dissociationsbetrag in verschiedenen Lösungsmitteln ist wohl nicht derselbe.

Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> in weissen glänzenden Nadeln, aus Benzol in kleinen, zu Büscheln vereinigten Prismen. Sie löst sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, erheblich in kochendem Alkohol, leicht in solchem Aceton, so gut wie nicht in Wasser und Petroläther.

100 g Alkohol von 85 pCt. lösen bei 18° 0.215 g Substanz, 100 g Benzol 0.593 g.

Auf Grund der empirischen Formel, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>, und der synthetischen Bildungsweise kommt dem neuen Condensationsproduct folgende Structurformel zu:



wonach man es Diphenylamido-methylen-phenyl-*o*-phenylenguanidin nennen kann.

Obwohl sich der Körper durch einfache Zusammenlagerung gleicher Moleküle Phenylphenylenguanidin und Carbodiphenylimid bilden muss, so ist doch die Reaction eine sehr unglatte; trotz ver-

<sup>1)</sup> Nach Beckmann, Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig.

<sup>2)</sup> Nach Beckmann, Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol.

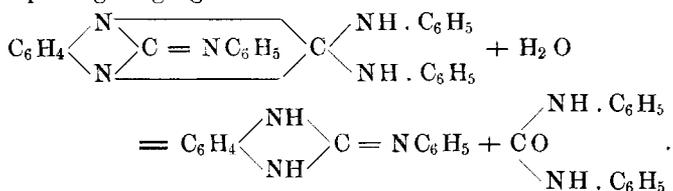
<sup>3)</sup> Nach Raoult, Siedepunkterhöhung in Aceton.

<sup>4)</sup> Nach Schall, Dampfdichtebestimmungen im Anthracendampf bei 30 mm Druck.

schiedener Versuchsbedingungen erhielt ich selten mehr als 20 pCt. der theoretischen Ausbeute.

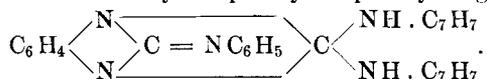
A priori war zu erwarten, dass sich die beiden Imidowasserstoffe des Pentazokörpers durch Alkohol- oder Säureradiale würden ersetzen lassen. Diese Vermuthung hat sich aber nicht bestätigt. Bei allen variirten Substitutionsversuchen spaltete sich das secundäre Product und scheinen immer primäres Guanidin oder Substitutionsderivate und Diphenylharnstoff zu entstehen. So erhielt ich mit Benzoësäureanhydrid dibenzoylirtes Phenylphenylenguanidin (Fp. 171<sup>0</sup>), mit Essigsäureanhydrid Monacetylphenylphenylenguanidin (Fp. 160<sup>0</sup>). Sehr leicht zersetzt sich die Pentazoverbindung mit verdünnten Säuren, weshalb krystallisirte Salze nicht zu erhalten waren.

Spaltungsvorgang:



Das secundäre Reactionsproduct besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Wohl absorbirt es in trockenem Zustand eine der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$  entsprechende Menge Chlorwasserstoff, doch ist das so entstehende Salz sehr unbeständig; es verliert schon beim Liegen an der Luft einen grossen Theil seines Chlorwasserstoffs.

Di-*p*-tolylamido-methylen-phenyl-*o*-phenylenguanidin,



Diese Verbindung lässt sich nach demselben Verfahren erhalten wie die entsprechende phenylamidirte Base. Ich kann also, auf jene bezugnehmend, mich im Folgenden kürzer fassen.

Phenylphenylenguanidin und Carbodi-*p*-tolylimid (gl. Mol.) wurden zusammengeschmolzen und circa 1 Minute zum Sieden erhitzt. Die rothbraune Schmelze (jeweilen 2 g) löste sich leicht in kochendem Alkohol (10 ccm). Nach mehrmals wiederholtem Abkühlen und Wiederaufkochen liess die klare Lösung einen weissen, etwas flockigen Niederschlag (0.23 g getrocknet) fallen. Dieser wurde nach einigem Stehen abfiltrirt und zwei- bis dreimal mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen zeigte der Körper den bleibenden Schmelzpunkt 187<sup>0</sup>, begann aber schon 2<sup>0</sup> vorher zu sintern.

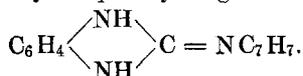
Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_5$	Gefunden
Stickstoff 16.24	16.20 pCt.

Aus kochendem Alkohol krystallisirt der Körper in weissen Nadeln, aus Benzol in kurzen dünnen, zu Büscheln vereinigten Prismen.

Er löst sich nur schwer in Aether, erheblich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, Eisessig und heissem Alkohol und Benzol. Von Petroläther wird er nicht aufgenommen.

Ebenso wie die phenylamidirte secundäre Base giebt das Di-*p*-tolylamido-methylen-phenylphenylenguanidin mit trockenem Chlorwasserstoff ein nicht luftbeständiges Salz,  $C_{28}H_{25}N_5 \cdot 2HCl$ . Letzteres zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure in Phenylphenylenguanidin und Di-*p*-tolylharnstoff.

*p*-Tolyl-*o*-phenylenguanidin,



Ganz so wie mit dem Carbodiphenylimid vereinigt sich das *o*-Phenylendiamin auch mit dem Carbodi-*p*-tolylimid, und bereitete ich das Condensationsproduct in der schon bekannten Weise.

Gleiche Moleküle *o*-Phenylendiamin und Carbodi-*p*-tolylimid wurden in einem Kölbchen fünf Minuten auf  $210^\circ$  erhitzt. Die Schmelze kam dabei in lebhaftes Sieden, doch condensirten sich die Dämpfe an den kälteren Theilen des Kölbchens, so dass kein Gewichtsverlust entstand. (Ein in die Dämpfe gebrachtes Thermometer zeigte  $197\frac{1}{2}^\circ$ ; Siedepunkt des *p*-Toluidins.) Die noch flüssige, schwach braun gefärbte Masse wurde in heisses Wasser gegossen und mit Wasserdampf behandelt. Reichlich ging ein hellgelbes Oel über, das leicht schon im Kühler zu weissen Krystallen erstarrte. Das Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft, getrocknet und gewogen. Es erwies sich als reines salzsaures *p*-Toluidin. Das mit Natronlauge daraus frei gemachte Amin schmolz bei  $45^\circ$  und gab mit Essigsäureanhydrid *p*-Acetoluid vom normalen Schmelzpunkt  $147^\circ$ .

Der Rückstand im Destillationsgefäss war bei Beendigung der Operation vollständig zu einer rothbraunen Masse erstarrt, die sich leicht zerbröckeln liess. Ich filtrirte sie ab und trocknete bei  $110^\circ$ . Sie schmolz zwischen  $170$  und  $180^\circ$ . Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich grosse, schwach braun gefärbte Tafeln vom constanten Fp.  $209^\circ$ .<sup>1)</sup>

	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$ <sup>2)</sup>	Gefunden	
Kohlenstoff	75.34	75.24	75.56 pCt.
Wasserstoff	5.83	6.01	5.80 »
Stickstoff	18.83	18.80	— »

<sup>1)</sup> Hr. I. Moore fand den Schmelzpunkt  $185^\circ$ . Ein von ihm hinterlassenes Präparat schmolz bei  $194^\circ$ . Durch einmaliges Umlösen erhielt ich daraus bei  $209^\circ$  schmelzende Krystalle.

<sup>2)</sup> Die von Hrn. I. Moore für diesen Körper aufgestellte Formel  $C_{21}H_{22}N_4$  verlangt  $C = 76.37$ ,  $H = 6.66$ ,  $N = 16.97$  pCt.

Molekulargewicht ermittelt bei 28 mm Druck im Anthracendampf, nach C. Schall:

Berechnet 223, gefunden 230.

Das *p*-Tolyl-*o*-phenylenguanidin krystallisiert aus Alkohol in kurzen dicken Tafeln von weisser Farbe, doch zeigen besonders die grösseren Krystalle einen bräunlichen Schein.

Hr. Dr. C. Schall war so freundlich, eine Krystallmessung auszuführen und machte mir folgende Angaben:

Krystallsystem: anscheinend monosymmetrisch, da optische Constanten unbestimmbar waren.

Dem angenommenen System gemäss wurden die Flächen:

$$p = \infty P(110); \quad c = oP(001); \quad q = P\infty(011); \\ r = -P\infty(101); \quad r' = +P\infty(\bar{1}01)$$

beobachtet.

Gemessene Winkel:

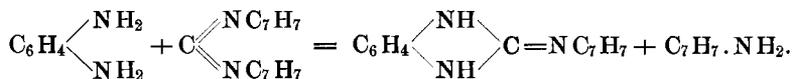
$$p : p' = 110 : (110) = 61^\circ 11\frac{1}{2}' \\ q : c = (011) : (001) = 60^\circ 6' \\ q : q' = (011) : (011) = 59^\circ 52' \\ r : c = (101) : (001) = 49^\circ 58\frac{1}{2}' \\ c : r' = (011) : (\bar{1}01) = 58^\circ 28'$$

Obiges Guanidin löst sich leicht in kochendem Alkohol, reichlich in siedendem Eisessig, Aceton und Chloroform, wenig in Aether, nicht in Wasser und Petroläther.

100 g 85 proc. Alkohol lösen bei 18° 3.38 g Substanz, 100 g Benzol nur 0.059 g.

Im Anthracendampf bei 30 mm Druck verflüchtigt sich der Körper langsam, aber unzersetzt.

Das tolylirte Guanidin bildet sich in analoger Weise wie die schon beschriebene phenylirte Base, also nach der Gleichung:



Auch hier weicht die Ausbeute an Guanidin und primärem Amin von den theoretisch verlangten Mengen nur wenig ab. Ich erhielt auf 21.6 g *o*-Phenylendiamin und 45 g Carbodi-*p*-tolylimid 39 g *p*-Tolyl-*o*-phenylenguanidin und 22 g *p*-Toluidin (aus dem Gewicht des salzsauren Salzes berechnet), während sich 44.6 g bzw. 21.4 g dieser Basen berechnen.

Das *p*-Tolyl-*o*-phenylenguanidin ist einsäurig und giebt gut krystallisierende Salze.

Chlorhydrat,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$ .

Dieses Salz krystallisirt aus der warmen salzsauren Lösung des Guanidins in langen, glänzend weissen Nadeln. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet bekommen sie ein mattes Aussehen, ohne aber merklich an Gewicht zu verlieren.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlorwasserstoff	14.06	13.71 pCt.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in kaltem Alkohol und heissem Wasser, reichlich in kaltem Wasser, spurenweise in Aether und nicht in Ligroin.

Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$ .

Durch Platinchlorid wird aus der salzsauren Lösung der Base ein hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag abgeschieden. Derselbe verliert bei  $100^{\circ}$  5.40 pCt. Wasser, was annähernd drei Molekülen Krystallwasser entspricht.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	22.76	22.54 pCt.

Das Doppelsalz ist in Wasser und Aether nur spurenweise, in Alkohol auch beim Kochen nur wenig löslich.

Sulfat,  $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4$ .

Wird die Lösung der Base in verdünnter, warmer Schwefelsäure rasch abgekühlt, so scheidet sich das Sulfat in weissen, scheinbar amorphen Flocken aus, andernfalls beim langsamen Erkalten in langen weissen Nadeln. Diese gaben, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, 9.92 pCt. Wasser ab. (Auf drei Moleküle Krystallwasser berechnet 9.03 pCt.)

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	18.01	18.30 pCt.

Das Sulfat wird von kaltem Wasser nur wenig, von heissem reichlich, von Alkohol besonders beim Kochen leicht gelöst.

Monacetyl-*p*-tolyl-*o*-phenylenguanidin,  $C_{14}H_{12}N_3(C_2H_3O)$ .

Das Tolyphenylenguanidin löste sich in der Kälte theilweise in Essigsäureanhydrid (1 : 4 g), worauf die Mischung erstarrte. Um eine gute Ausbeute und reines Product zu bekommen, erhitzt man das Gemenge so, dass gerade vollständige Lösung eintritt und kühlt dann rasch ab. Die Lösung geseht zu einem weissen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt und hierauf in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der acetylrte Körper in feinen weissen Nadeln aus. Um ihn vor Zersetzung zu schützen, muss er baldigst abfiltrirt werden.

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O$	Gefunden
Stickstoff	15.86	15.77 pCt.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 152°. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol, reichlich in Aether, so gut wie nicht in Petroläther. Nach kurzem Stehen zeigt die alkoholische Lösung des Körpers den Essigäthergeruch. Durch länger fortgesetztes Kochen einer solchen Lösung, rascher beim Zufügen von Soda, tritt vollständige Spaltung ein; beim Erkalten scheidet sich die ursprüngliche Base, Tolyphenylguanidin, ab.

Dibenzoylirtes-*p*-Tolyl-*o*-phenylguanidin,  
 $C_{14}H_{11}N_3(C_7H_5O)_2$ .

Wurde dargestellt durch 1½ständiges Erhitzen der Base mit ihrem 5fachen Gewicht Benzoësäureanhydrid auf 140°. Die erkaltete, noch flüssige Schmelze erstarrte, nach der Behandlung mit Sodalösung, zu einer hellbraunen Masse. Aus derselben erhielt ich durch Umlösen aus heissem Alkohol lange, glänzendweisse Prismen, welche constant bei 191° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9.74	9.84 pCt.

Das dibenzoylirte Guanidin wird von Aether und Ligroïn auch beim Kochen nur wenig, von heissem Benzol reichlich gelöst.

100 g Alkohol von 85° lösen bei 19° 0.053 g Substanz, 100 g Benzol 6.09 g.

Im Gegensatz zur Acetylverbindung ist das Benzoylderivat recht beständig; es kann, ohne Zersetzung zu erleiden, mit Sodalösung oder mit verdünnter Salzsäure gekocht werden.

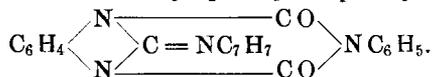
Mononitroso-*p*-tolyl-*o*-phenylguanidin,  $C_{14}H_{12}N_3(NO)$ .

Dieser Körper ist in derselben Weise dargestellt worden wie die Nitrosoverbindung des Phenylphenylguanidins. Der durch Fällen der essigsäuren Lösung mit Wasser erhaltene gelbe, feinnadlig-flockige Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Vacuum direct analysirt.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O$	Gefunden
Kohlenstoff	66.66	66.22 pCt.
Wasserstoff	4.76	5.20 »
Stickstoff	22.22	21.95 »

Die Nitrosoverbindung verändert sich schon bei 90°. Sie schmilzt unter totaler Zersetzung bei 150—160°. Krystallisationsversuche blieben erfolglos.

Phenylimidodi-carbonyl-*p*-tolyl-*o*-phenylguanidin,



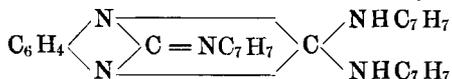
Auch auf das *p*-Tolyl-*o*-phenylguanidin wirkt Phenylisocyanat in derselben Weise ein wie auf die entsprechende phenylimidirte Base.

Tolyimidobase und Carbanil, 2 und 2½ g, wurden unter Verschluss eine Stunde auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt war nach dem Erkalten fest und von rothbrauner Farbe. Mit 10 ccm Alkohol ausgekocht, liess er einen weissen Rückstand (0.26 g). Dieser wurde abfiltrirt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Durch Umlösen aus warmem Benzol erhielt ich kleine Nadelchen, die bei 252° sinterten und bei 254° schmolzen. Derselbe Körper aber in etwas besserer Ausbeute entstand beim Erhitzen der gleichen Ingredienzien im offenen Gefässe zum Sieden.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
Kohlenstoff	71.74	72.01 pCt.
Wasserstoff	4.34	4.47 »
Stickstoff	15.22	15.23 »

Die Carbanilverbindung löst sich: leicht in kochendem Benzol, reichlich in heissem Alkohol und kaltem Benzol, nur schwer in kaltem Alkohol, nicht in Petroläther. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in kleinen weissen Wäzchen, aus Benzol in dünnen Nadeln.

Di-*p*-tolylamido-methylen-*p*-tolyl-*o*-phenylguanidin,



Ich erhitzte gleiche Theile *p*-Tolylphenylguanidin und Carbodi-*p*-tolylimid fünf Minuten auf 200—220°. Die hellgelbe Schmelze (4 g) wurde mit Alkohol (10 ccm) gekocht, wobei sie vollständig in Lösung ging, doch schied diese Flüssigkeit nach längerem Sieden ein weisses, scheinbar amorphes Pulver (0.9 g) aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ohne weitere Reinigung zeigte er den Schmelzpunkt 187½—188° und dieser blieb auch nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol constant.

	Ber. für C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub>	Gefunden	
Kohlenstoff	78.20	78.06	78.24 pCt.
Wasserstoff	6.06	6.32	6.11 »
Stickstoff	15.74	15.63	— »

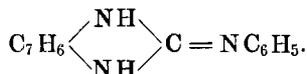
In heissem Alkohol und Aether löst sich die Pentazoverbindung wenig, in kochendem Benzol reichlich, in warmem Aceton leicht. Von Petroläther wird sie nicht aufgenommen.

100 g Benzol lösen bei 18° 1.49 g der Verbindung, 100 g 85 proc. Alkohol 0.175 g.

Aus kochendem Alkohol krystallisirt der neue Körper in sehr kurzen Nadeln, aus kochendem Benzol in etwas längeren weissen Prismen. Mit Säuren spaltet er sich in Di-*p*-tolylharnstoff und Toly-

phenylguanidin. In trockenem Zustand absorbiert das Guanidinderivat eine der Formel  $C_{29}H_{27}N_5 \cdot 2HCl$  entsprechende Menge Chlorwasserstoff, doch ist dieses Salz sehr unbeständig und verliert einen grossen Theil des Chlorwasserstoffs schon beim Liegen an der Luft.

Phenyl-*o*-toluylguanidin,



Wie die Herren Dahm und Gasiorowski<sup>1)</sup> mitgetheilt haben, vereinigt sich das *o*-Toluylendiamin ( $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$ ) mit dem Carbodiphenylimid zu gleichen Molekülen. Es entsteht eine krySTALLISIRENDE, gut charakterisirte Base. Bei der Wiederholung der Versuche erhielt ich denselben Körper, doch gelangte ich, wie nach dem Vorausgegangenen nicht anders zu erwarten war, zu einer andern als der bis jetzt angenommenen Formel.

Ich erhitzte 12.2 g *o*-Toluylendiamin und 19.4 g Carbodiphenylimid in einem Kölbchen 10 Minuten auf 200—210°. Die Schmelze erstarrte nach dem Erkalten zu einer hellbraunen Masse, die sich am Licht rasch dunkler färbte. Sie wurde zerkleinert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat dampfte ich mit Salzsäure ein und trocknete den hellbraunen Rückstand bei 110°. Er bestand aus salzsaurem Anilin, von dessen Reinheit ich mich in der früher beschriebenen Weise überzeugte. Sein Gewicht auf Anilin berechnet betrug 8.0 g. Der feste, nur schwach gelb gefärbte Destillationsrückstand wog, gut getrocknet, 23.5 g und schmolz bei 155°. Dieser Schmelzpunkt stieg durch einmaliges Umkrystallisiren auf 166—167° und blieb dann constant.

#### Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$ <sup>2)</sup>	Gefunden
Kohlenstoff	75.34	75.55 pCt.
Wasserstoff	5.83	6.02 »
Stickstoff	18.83	18.73 »

Moleculargewicht bestimmt im Anthracendampf bei 21 mm Druck (Schall's Verfahren).

Berechnet 223, Gefunden 229.

Das Phenyl-*o*-toluylguanidin löst sich leicht in kochendem Alkohol, reichlich in Eisessig, nur mässig in Aether, nicht in Ligroin.

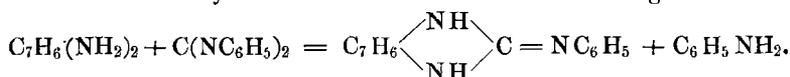
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3057.

<sup>2)</sup> Die von den HHrn. C. Dahm und Gasiorowski angenommene Verbindung  $C_{20}H_{20}N_4$  erfordert: Kohlenstoff 75.95, Wasserstoff 6.33, Stickstoff 17.72 pCt.

100 g 85 proc. Alkohol lösen bei 15° 10.27 g Substanz, 100 g Benzol nur 0.117 g.

Aus warmem Alkohol krystallisirt das Guanidin beim Erkalten in kurzen weissen Nadeln, aus heissem Benzol in etwas längeren Prismen.

Die Imidotoluylenbase bildet sich nach der Gleichung:



Nach dieser Gleichung hätte ich auf die oben angewandten Mengen Toluylendiamin und Carbodiphenylimid 9.3 g Anilin und 22.3 g Base erhalten müssen. Vergleicht man damit die thatsächliche Ausbeute (8 g und 23.5 g Rohstoffe), so zeigt sich eine relativ glatt verlaufende Umsetzung.

Chlorhydrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Durch Auflösen der Base in heisser Salzsäure erhalten. Es bildet weisse, seidenglänzende, sehr dünne und biegsame Nadeln von 3—4 cm Länge.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlorwasserstoff 14.06	13.80 pCt.

Das Chlorhydrat löst sich nur schwer in concentrirter Salzsäure, leichter in Wasser. Von Alkohol wird es auch in der Kälte leicht aufgenommen.

Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Vermischt man die heisse Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten ein 3 Mol. Krystallwasser aufweisendes Salz in grossen, orangegelben Tafeln.

Bei 110° getrocknetes Salz entliess 4.00 pCt. Wasser, berechnet (für 3 Mol.) 4.03 pCt.

Berechnet für obige Formel	Gefunden.
Platin 22.76	22.62 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in kochendem Alkohol leicht, in kaltem reichlich, in Wasser und Aether nicht löslich.

Sulfat,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Base wird von verdünnter Schwefelsäure auch beim Kochen nur schwer aufgenommen. Ich löste sie deshalb in heissem Alkohol und setzte verdünnte Schwefelsäure zu. Beim Erkalten krystallisirten lange, glänzende, weisse Nadeln.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure 18.01	18.20 pCt.

Das Sulfat ist in verdünnter warmer Schwefelsäure schwer, in Wasser etwas leichter, in heissem Benzol reichlich, in Alkohol, besonders in kochendem, leicht löslich.

Monacetylrirtes Phenyl-*o*-toluylenguanidin,  $C_{14}H_{12}N_3(C_2H_3O)$ .

Das Imidodiamin wurde durch Erwärmen mit seinem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid gerade in Lösung gebracht. Diese erstarrte beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei. Ich habe ihn abgesaugt, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O$	Gefunden
Stickstoff 15.85	15.94 pCt.

Die Acetylverbindung beginnt bei  $144^{\circ}$  zu sintern und schmilzt vollständig bei  $147^{\circ}$ . Sie ist in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Aether wenig, in Ligroin nicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln. Durch heisse Sodalösung oder Salzsäure wird die Verbindung leicht zersetzt.

Dibenzoylrirtes Phenyl-*o*-toluylenguanidin,  
 $C_{14}H_{11}N_3(C_7H_5O)_2$ .

Dargestellt durch einstündiges Erhitzen des Phenyltoluylenguanidins mit der 4fachen Menge Benzoësäureanhydrid auf  $120^{\circ}$ . Die erkaltete, noch flüssige Schmelze erstarrte erst nach der Extraction mit Sodalösung zu einer gelben, leicht zerreiblichen Masse. Diese krystallisirte aus vielem heissem Alkohol in kleinen weissen, zu Büscheln vereinigten Prismen, welche bei  $222^{\circ}$  schmolzen, aber schon bei  $220^{\circ}$  zu sintern begannen.

Ber. für $C_{28}H_{21}N_3O_2$	Gefunden
Stickstoff 9.74	9.85 pCt.

Die Benzoylverbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in kochendem etwas leichter, doch nicht reichlich, in Benzol leicht löslich.

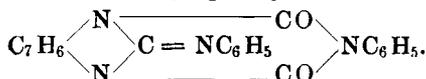
Nitrosophenyl-*o*-toluylenguanidin,  $C_{14}H_{12}N_3(NO)$ .

Ich verfuhr bei der Darstellung dieser Verbindung ähnlich wie bei derjenigen anderer Nitrosokörper. Sie wurde aus der Lösung in Eisessig durch überschüssiges Wasser als ein flockiger bis feinnadliger Niederschlag abgeschieden und dann vollständig ausgewaschen. Als sich alle Krystallisationsversuche vergeblich erwiesen, analysirte ich das mehrere Tage im Vacuum getrocknete Präparat ohne Weiteres.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O$	Gefunden
Kohlenstoff 66.66	66.44 pCt.
Wasserstoff 4.76	4.99 »
Stickstoff 22.22	21.73 »

Die Nitrosoverbindung bräunt sich bei  $120^{\circ}$  und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei ca.  $125^{\circ}$ . Von Alkohol wird sie leicht, von Aether reichlich, von Ligroin nicht aufgelöst. Die Lösungen hinterlassen beim Eindunsten nur dunkle, ölige Substanz.

## Phenylimidodi-carbonyl-phenyl-orthotoluylendiamin,

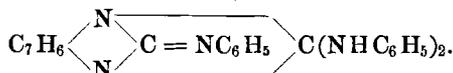


Carbanil wirkt auf die Phenyltoluylenbase schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, doch ist die Reaction eine unvollständige. Ich erhitzte deshalb die Mischung (je 1½ g und 1 g) zum Sieden und liess rasch wieder erkalten. Die hellgelbe, glasartig erstarrte Schmelze gab beim Auskochen mit Alkohol (8 ccm) einen weissen, scheinbar amorphen pulverigen Rückstand. Dieser wurde mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Präparat sinterte bei 230° und schmolz bei 234°. Durch Umlösen aus heissem Benzol wurde der Schmelzpunkt nicht geändert.

Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
Stickstoff 15.22	14.97 pCt.

Die Carbanilverbindung löst sich: wenig in kaltem, reichlich in kochendem Alkohol und Eisessig, nicht in Petroläther; ihre Löslichkeit in Benzol ist etwas grösser als in Alkohol.

Aus heissem Benzol krystallisirt sie in kleinen Nadeln.

Di-phenylamido-methylen-phenyl-*o*-toluylunguanidin,

1.1 g Phenyltoluylenbase und 1 g Carbodiphenylimid wurden ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die anfangs hellgelb, später lichtbraun gefärbte Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase. Ich pulverte dieses und kochte mit Alkohol (10 ccm) aus. Dabei blieb der neue Körper als weisses Pulver (0.25 g) ungelöst zurück. Nach zweimaligem Waschen mit wenig kaltem Alkohol und nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol war das Präparat analysenrein.

Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub>	Gefunden
Kohlenstoff 77.70	77.99 pCt.
Wasserstoff 5.51	5.70 »
Stickstoff 16.79	16.65 »

Die Pentazoverbindung krystallisirt aus kochendem Alkohol in dünnen Nadelchen, aus heissem Benzol in kurzen dicken Prismen. Schmelzpunkt constant 199—200°. Sie löst sich nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol, reichlich in siedendem Benzol, Aceton und Amylalkohol, nicht in Petroläther.

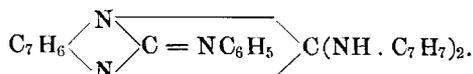
100 g 85 proc. Alkohol lösen bei 15° 0.087 g der Verbindung, 100 g Benzol 0.504 g.

Wird der Pentazokörper längere Zeit mit salzsäurehaltigem Alkohol gekocht, so krystallisirt beim Erkalten ohne Weiteres Carbanilid heraus. Die Spaltung verläuft im Sinne folgender Gleichung:



In ähnlicher Weise wie die anderen schon beschriebenen Pentazokörper absorbiert das trockene Di-phenylamido-methylen-phenyl-*o*-toluylenguanidin 2 Moleküle Chlorwasserstoff. Das gebildete Salz,  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$ , verliert schon beim Liegen an der Luft den meisten Chlorwasserstoff.

Di-*p*-tolylamido-methylen-phenyl-*o*-toluylenguanidin,



Ich verfuhr bei der Darstellung des obigen Körpers wie bei derjenigen der eben vorhin beschriebenen Pentazoverbindung, nur wurde statt Carbodiphenylimid Carbodi-*p*-tolylimid verwandt. Die Ausbeute an tolylirter Base erreichte fast 50 pCt. der theoretischen Menge.

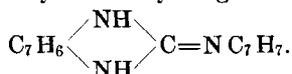
	Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_5$	Gefunden	
Kohlenstoff	78.20	78.38	78.09 pCt.
Wasserstoff	6.07	6.19	6.02 »
Stickstoff	15.73	16.00	— »

Das neue Imidamin krystallisirt aus kochendem Alkohol in dünnen Nadeln, aus Benzol in kurzen, dicken Prismen. Bei 190° fängt es zu sintern an und schmilzt bei 193°. Es löst sich reichlich in kochendem Benzol, leicht in heissem Aceton und Amylalkohol, nicht in Petroläther.

100 g 85procentiger Alkohol lösen bei 15° 0.104 g der Verbindung, 100 g Benzol 1.418 g.

Ganz entsprechend den anderen Pentazoverbindungen giebt auch dieses Guanidinderivat mit trockenem Chlorwasserstoff ein unbeständiges Salz,  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$ . Dasselbe spaltete sich beim Kochen mit Alkohol in primäres Guanidin und Di-*p*-tolylharnstoff.

*p*-Tolyl-*o*-toluylenguanidin,



Ganz so wie mit dem Carbodiphenylimid reagiert das *o*-Toluyldiamin mit dem Carbodi-*p*-tolylimid, also unter Bildung von *p*-Tolyl-toluylenguanidin.

Man erhält diesen Körper durch 10 Minuten langes Erhitzen gleicher Moleküle *o*-Toluyldiamin und Carbodi-*p*-tolylimid auf 210°.

Nach der Destillation der rothbraunen Schmelze mit Wasserdampf, behufs Entfernung des bei der Reaction gebildeten *p*-Toluidins, bleibt die neue Base als eine braune, krümliche Masse zurück, aus welcher sie leicht schon durch einmalige Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten wird.

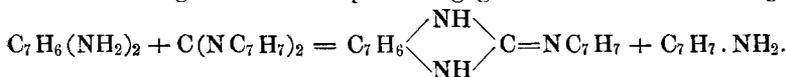
	Ber. für $C_{15}H_{15}N_3$	Gefunden
Kohlenstoff	75.95	76.10 pCt.
Wasserstoff	6.33	6.50 »
Stickstoff	17.72	17.76 »

Das Tolyltoluyhenguanidin schmilzt bei 197—198°. Beim vorsichtigen Erhitzen ist es im Vacuum unzersetzt destillirbar. Es löst sich leicht in kochendem Alkohol, reichlich in heissem Aceton und Essigsäure, wenig in Aether, nicht in Ligroin.

100 g 85 procentiger Alkohol lösen bei 15° 3.41 g der Verbindung, 100 g Benzol nur 0.0999 g.

Aus kochendem Alkohol krystallisirt das Guanidin in weissen Prismen. Beim Verdampfen der benzolischen Lösung erhält man bisweilen kleine Tafeln.

Die Bildung des neuen Körpers erfolgt glatt im Sinne der Gleichung:



12.2 g Toluylendiamin und 22.2 g Carboditolylymid lieferten 10.05 g *p*-Toluidin und 24.9 g (noch rohes und etwas Toluidin enthaltendes) Guanidin. Nach obiger Gleichung hätten es 10.7 g und 23.7 g sein sollen.

#### Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_3 \cdot HCl$ .

Krystallisirt aus der heissen salzsauren Lösung der Base in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlorwasserstoff	13.34	13.61 pCt.

Das Chlorhydrat löst sich schwer in verdünnter kalter Salzsäure, etwas leichter in kaltem Wasser, reichlich in heissem, leicht in Alkohol.

#### Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Dargestellt durch Zusatz von Salzsäure und von Platinchlorid zur Lösung der Base in warmem Alkohol. Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in orangefarbenen Tafeln.

Es enthält 5 Moleküle Wasser, welche bei 120° entweichen.

Berechnet 9.22, gefunden 9.06 pCt. Krystallwasser.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	22.04	22.07 pCt.

Das Platindoppelsalz ist reichlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, nicht in Wasser und in Aether.

Sulfat,  $(C_{15}H_{15}N_3)_2H_2SO_4$ .

Erhalten durch Auflösen der Base in schwefelsäurehaltigem warmem Alkohol. Krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzend weissen Nadelchen. Sie verlieren bei  $120^\circ$  14.35 pCt. Wasser. Fünf Moleküle Krystallwasser verlangen 13.60 pCt.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure 17.13	17.29 pCt.

Das schwefelsaure Salz löst sich nur schwer in kaltem, reichlich in heissem Wasser und in Alkohol.

Monacetylirtes *p*-Tolyl-*o*-toluylenguanidin,  
 $C_{15}H_{14}N_3(C_2H_3O)$ .

Die Lösung des Guanidins in der 3—4fachen Menge warmem Essigsäureanhydrid gesteht beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei. Nach Beseitigung des überschüssigen Anhydrids durch Absaugen u. s. w. wird der krystallinische Körper durch einmaliges Umlösen aus warmem Alkohol, wobei starkes und anhaltendes Erhitzen zu vermeiden ist, analysenrein erhalten.

Ber. für $C_{17}H_{17}N_3O$	Gefunden
Stickstoff 15.05	14.98 pCt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Acetylverbindung in langen weissen Nadeln. Bei  $148^\circ$  fängt sie zu sintern an und schmilzt bei  $149^\circ$ . Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol und heissem Benzol, reichlich in kaltem Benzol, wenig in Aether, nicht in Ligroin. Die alkoholische Lösung zersetzt sich allmählich und nimmt den Geruch des Essigäthers an. Ist sie für sich (besser unter Zufügen von etwas Natronlauge) anhaltend gekocht worden, so scheidet sich beim Erkalten krystallisirtes Tolyltoluylenguanidin aus.

Dibenzoylirtes *p*-Tolyl-*o*-toluylenguanidin,  
 $C_{15}H_{13}N_3(C_7H_5O)_2$ .

1 g Tolyltoluylenguanidin und 4 g Benzoësäureanhydrid wurden 1 Stunde auf  $120^\circ$  erhitzt. Rothbraune Schmelze. Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid wie üblich entfernt. Durch Krystallisation des festen Rückstandes aus heissem Alkohol erhielt ich kleine, theilweise zu Büscheln vereinigte Nadeln von weisser Farbe. Sie begannen bei  $198^\circ$  zu sintern und schmolzen constant bei  $201^\circ$ .

Ber. für $C_{29}H_{23}N_3O_2$	Gefunden
Stickstoff 9.44	9.39 pCt.

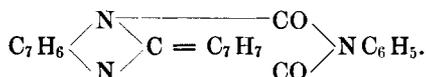
Die Benzoylverbindung löst sich wenig in Aether und in kaltem Alkohol, leichter doch nicht reichlich in kochendem, leicht in heissem Benzol. Sie kann, ohne Zersetzung zu erleiden, mit Salzsäure oder Sodalösung gekocht werden; erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss auf  $120^\circ$  wird Benzoësäure gebildet.

Nitroso-*p*-tolyl-*o*-toluylenguanidin,  $C_{15}H_{14}N_3(NO)$ .

Nitrosirt wurde in der üblichen Weise. Wasser fällt aus der Lösung in Eisessig einen gelben flockigen bis feinnadligen Körper, welcher bis zur gänzlichen Entfernung anhängender Essigsäure gewaschen wurde. Da sich der Körper nicht umkrystallisiren liess, musste ich ihn ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Aetzkalk analysiren.

Ber. für obige Formel		Gefunden
Stickstoff	21.05	20.52 pCt.

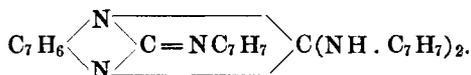
Die Nitrosoverbindung verliert schon bei  $70^{\circ}$  bedeutend an Gewicht. Wird sie rasch erhitzt, so bräunt sie sich von etwa  $130^{\circ}$  an und schmilzt unter totaler Zersetzung bei circa  $140^{\circ}$ .

Phenylimidodi-carbonyl-*p*-tolyl-*o*-toluylenguanidin,

Ich erhitzte 1 g Tolytoluylenguanidin mit 2 g Carbanil zum Sieden und liess rasch wieder abkühlen. Die hellgelbe, glasartige Schmelze wurde mit 10 ccm Alkohol ausgekocht, das zurückgebliebene weisse, scheinbar amorphe Pulver abfiltrirt, einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen, dann getrocknet und auf den Stickstoffgehalt untersucht.

Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O_2$		Gefunden
Stickstoff	14.66	14.31 pCt.

Die Carbanilverbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln, aus Benzol in etwas dickeren Prismen. Sie sintert bei  $230^{\circ}$  und schmilzt bei  $232-233^{\circ}$  constant. Löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Alkohol und noch reichlicher in Benzol. Kochende Salzsäure wirkte auf den Körper nicht ein.

Di-*p*-tolylamido-methylen-*p*-tolyl-*o*-toluylenguanidin,

Gleiche Moleküle Tolytoluylenguanidin und Carbodi-*p*-tolylimid wurden einige Minuten auf  $220^{\circ}$  erhitzt und die Schmelze mit wenig Alkohol (in schon mehrmals angegebenen Verhältniss) ausgekocht. Der weisse Rückstand ist mit kaltem Weingeist gewaschen und dann aus heissem Alkohol krystallisirt worden.

Ber. für $C_{30}H_{28}N_5$		Gefunden
Kohlenstoff	78.34	78.04 pCt.
Wasserstoff	6.32	6.45 »
Stickstoff	15.25	15.01 »

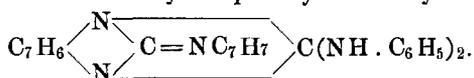
Das Guanidinderivat krystallisirt aus heissem Benzol oder Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 208° sintern und bei 210° schmelzen. Es löst sich schwer in Alkohol, reichlich in kochendem Benzol, Aceton und Amylalkohol.

100 g Alkohol von 85 pCt. lösen bei 16° 0.0560 g der Pentazoverbindung, 100 g Benzol bei 15° 0.995 g.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Di-*p*-tolylamido-methylen-*p*-tolyl-*o*-toluylenguanidin in das primäre Guanidin und in Di-*p*-tolylharnstoff zersetzt.

In trockenem Zustande absorbirt der Pentazokörper eine der Formel  $C_{30}H_{29}N_5 \cdot 2HCl$  entsprechende Menge Chlorwasserstoff, verliert sie aber zum grossen Theil schon beim Liegen an der Luft.

Di-phenylamido-methylen-*p*-tolyl-*o*-toluylenguanidin,



Dargestellt wie die vorhergehende Base. Nur wurde statt Carboditylimid Carbodiphenylimid angewandt. Die lichtgelbe Schmelze gab beim Kochen mit etwas Alkohol einen nicht beträchtlichen Rückstand. Dieser wurde mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{28}H_{25}N_5$	Gefunden
Stickstoff	16.24	16.02 pCt.

Das Pentazoprodukt krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, unscheinbaren Nadelchen. Es sintert bei 174° und schmilzt bei 176°. Von Aether wird es wenig, von kochendem Benzol reichlich, von Eisessig und Nitrobenzol leicht gelöst.

100 g 85 procentiger Alkohol lösen bei 15° 0.137 g der Verbindung, 100 g Benzol 0.765 g.

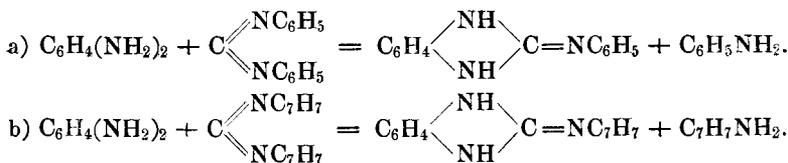
Analog früher besprochenen Pentazobasen wird durch heisse Salzsäure auch der obige Körper zersetzt: in Tolyltoluylenguanidin und Carbanilid. Dieselbe Spaltung erlitt sein (nach bekanntem Verfahren dargestelltes) Chlorhydrat,  $C_{28}H_{25}N_5 \cdot 2HCl$ , beim Kochen mit Alkohol.

#### Zusammenfassung.

Gegenstand der Untersuchung: Verhalten der aromatischen Orthodiamine zu aromatischen Carbodiimiden.

Nach bisherigen Angaben sollen sich obige Basen beim Zusammenschmelzen additionsweise vereinigen. Meine Versuche beweisen das Unrichtige solcher Annahme, denn die Carbodiimide werden zweifellos gespalten, worauf neben primären Monaminen Imidodiamine d. h. guanidinartige Körper entstehen.

Derart liefern gleichmolekulare Mischungen von *o*-Phenylendiamin und a) Carbodiphenylimid b) Carbodi-*p*-tolylimid beim Erhitzen in grosser Ausbeute das Phenyl- bzw. Paratolyl-*o*-phenylguanidin und ausserdem Anilin bzw. *p*-Toluidin.



Ganz ebenso wie *o*-Phenylendiamin verhält sich zu den Carbo-diimiden auch das sogenannte *o*-Toluylendiamin ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ). Bereitet aus diesem und a) Carbodiphenylimid, b) Carbodi-*p*-tolylimid das Phenyl-*o*-toluyलगuanidin und das Paratolyl-*o*-toluyलगuanidin.



Nebenproduct zu a) Anilin, zu b) *p*-Toluidin.

Die Imidodiamine sind gut krystallisirende, in den meisten der ublichen Solventien reichlich lösliche Körper. Destilliren im Vacuum unzersetzt. Sie verhalten sich wie zweisäurige Basen und bilden leicht krystallisirende Salze. Characterisiren sich durch Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren.

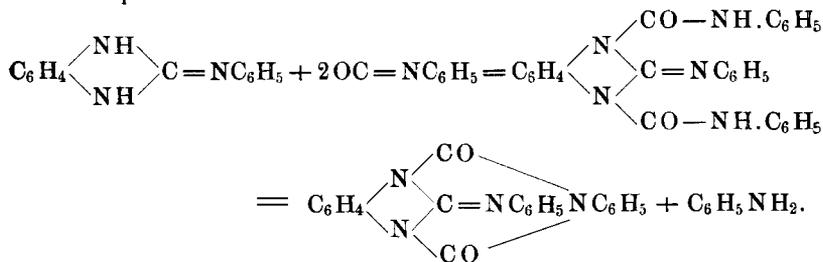
Von acylylirten Derivaten dieser Guanidine sind die leicht krystallisirenden Acetyl- und Benzoylverbindungen, ferner Nitroverbindungen dargestellt worden, so z. B. folgende Abkömmlinge des Phenylphenylenguanidins:



Andere als einfach acetylirte und einfach nitrosirte Derivate waren unerhältlich. Die Acetylderivate sind leicht zersetzlich, nicht aber die benzoylirten Abkömmlinge.

Mit Carbanil liefern die Imidodiamine beim Erhitzen in unglatter Reaction an Stelle der a priori zu gewärtigenden zweiwerthigen Harnstoffe sofort Stoffe, welche als deren Condensationsabkömmlinge zu erachten sind und daneben entstehen jedenfalls primäre Monamine:

Beispiel:

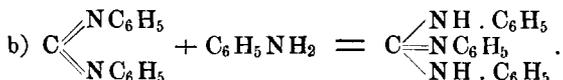
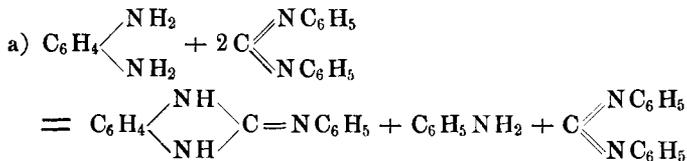


Die condensirten Harnstoffe haben im Ganzen gutes Krystallisationsvermögen und sind unschwer löslich. Ihre Constitution erheischt allerdings ein weiteres Studium.

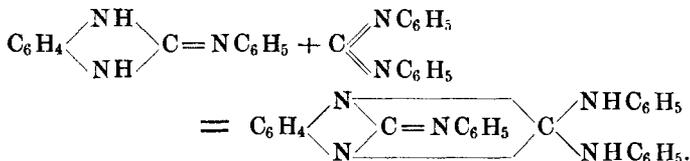
Nach bisheriger Angabe sollen die Orthodiamine per Molekül bis zwei Moleküle eines Carbodiimids binden können.

Diese Angabe ist unrichtig, denn bei Anwendung von zwei Molekülen Diimid und 1 Molekül Orthodiamin entstehen, wie übrigens mitgetheilte Daten voraussehen lassen, keine einheitlichen Stoffe, sondern das Gemisch eines Monamins und Guanidins.

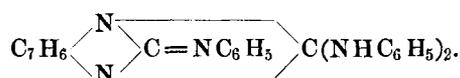
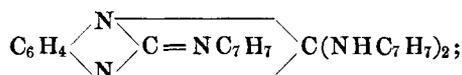
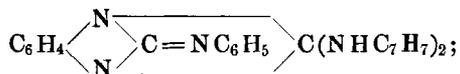
Beispiel:



Die isolirten Imidodiamine allerdings fixiren beim Erhitzen Carbodiimide, so z. B. Phenyl-*o*-phenylguanidin das Carbodiphenylimid:



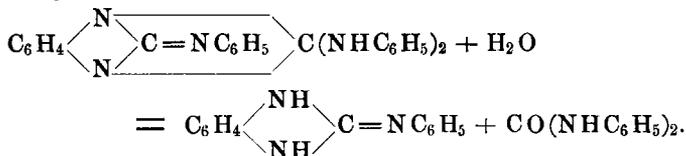
Stoffe vom Typus der obigen Pentazoverbindung, welche Diphenylamido-methylen-phenyl-*o*-phenylguanidin heissen kann, habe ich eine ziemliche Anzahl dargestellt. Nachfolgend die Formeln einiger solcher Körper:



Die secundären Derivate der Orthodiamine und Carbodiimide krystallisiren mehrentheils unschwer und sind trotz des hohen Moleculargewichts im Durchschnitt nicht sehr schwer löslich.

Sie werden durch Säuren auffallend leicht gespalten, unter Zurückbildung der primären Guanidine und Bildung von Harnstoffen.

Beispiel:



Von Salzen der Pentazoverbindungen sind nur die sehr unbeständigen Chlorhydrate und zwar auf trockenem Wege bereitet worden. Andernfalls können eben erwähnte Spaltungen nicht vermieden werden.

Vorläufige Versuche über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei erhöhter Temperatur auf die Imidodiamine, welche zu den Monothioureiden der Orthodiamine und zu Senfölen führen sollten, scheinen zu bestätigen, dass solche Körper entstehen, aber ich war in Folge veränderter Lebenslage leider nicht in der Lage, die Untersuchung fortsetzen zu können.

Sie soll von anderer Seite aufgenommen und durchgeführt werden.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 396. C. Engler: Ueber die Pyridylketone.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Ketone des Pyridins sind bis jetzt noch wenig studirt worden. Der Grund dürfte in der Schwierigkeit ihrer Darstellung zu suchen sein, denn da die Versuche der Ketonisirung des Pyridins mit Säurechloriden nach der Friedel-Crafts'schen Methode, sowie die verwandten Verfahren, negative Resultate ergeben, ist man auf das ältere Verfahren der trockenen Destillation der Calciumsalze der Carbonsäuren des Pyridins und der entsprechenden Säuren angewiesen, wobei jedoch nur schlechte Ausbeuten erzielt werden.

Von gewöhnlichen Ketonen des Pyridins konnte ich in der Literatur nur die folgenden auffinden: das  $\beta$ -Methylpyridylketon, welches der Eine von uns in Gemeinschaft mit Kiby<sup>1)</sup> dargestellt hat; das  $\alpha$ -Phenylpyridylketon von Skraub und Cobenzl<sup>2)</sup> und das  $\beta$ -Phenylpyridylketon von Bernthsen und Mettegang<sup>3)</sup>. Die Pyridone gehören einer anderen Körperklasse an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 597.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 4, 436 und 479.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1209.