

Einige Derivate des Bromanilins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 28. Februar 1879

von

O t t o A f i n g e r

aus Berlin.

OPONENTEN:

Georg Pfeffer, Dr. phil.

Paul Schwebel, Dr. phil.

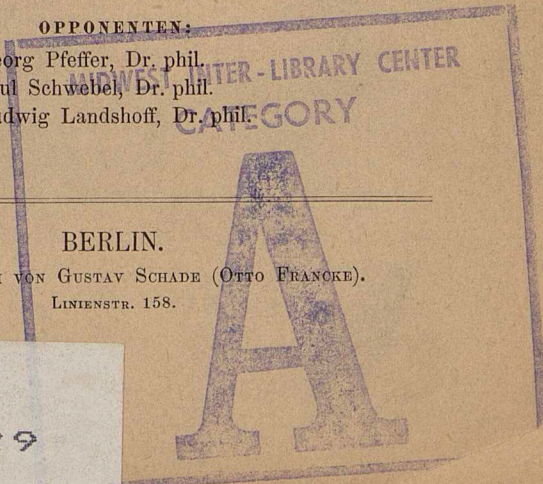
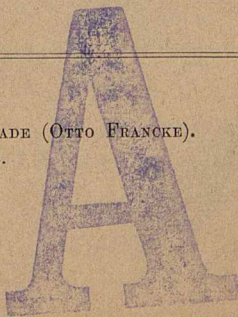
Ludwig Landshoff, Dr. phil.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON GUSTAV SCHADE (OTTO FRANCKE).

LINIENSTR. 158.

40/10029





38/40/100299

U 1960 · 33 ¹⁰

Der von Laurent¹⁾ aufgestellte Grundsatz, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf viele organische Verbindungen unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure eine äquivalente Menge Wasserstoff zu ersetzen im Stande sei, ohne dabei trotz seiner negativ electrochemischen Natur die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben wesentlich zu verändern, veranlasste Herrn Professor A. W. Hofmann²⁾ im Jahre 1845, nachdem die Richtigkeit dieses Grundsatzes bereits an vielen Säuren und indifferenten Körpern bewiesen war, die Halogene zum ersten Male auf eine organische Base und zwar auf das Anilin einwirken zu lassen, in der Meinung, dass dieser mit stark positiven Eigenschaften begabte Körper gewichtige Argumente entweder für oder gegen die Laurent'sche These liefern müsste.

Versuche, welche zu diesem Zweck angestellt wurden, ergaben das interessante Resultat, dass bei direkter Einwirkung nur das Jod ein monosubstituirtes Product erzeugen könne, während das Chlor und das Brom,

1) Méthode de Chimie par Laurent p. 242.

2) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Bd. 53. S. 1.

jedenfalls in Folge der grösseren Affinität zum Wasserstoff, vornehmlich drei Atome dieses Elementes im Anilin vertraten, so dass man zu niedriger substituirtten Derivaten nur auf Umwegen gelangen konnte. Was die basischen Eigenschaften aller dieser Anilinabkömmlinge betraf, so nahmen dieselben mit der steigenden Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome in der Weise ab, dass schon das Trichlor und Tribromanilin als vollkommen indifferente Substanzen sich erwiesen, eine Thatsache, welche dem Laurent'schen Grundsatz eine bedeutende Einschränkung auferlegte, andererseits mit den Gesetzen der electrochemischen Theorie, welche die Halogene als negative Elemente auffasste, vollkommen in Einklang zu bringen war.

Seit jener in Bezug auf die damals herrschenden Theorien wichtigen Abhandlung Hofmanns, der wir eine ganze Reihe von direkten Substitutionsderivaten des Anilins verdanken, haben sich die verschiedensten Chemiker mit diesen Körpern beschäftigt, und indem sie dieselben allen Reaktionen, deren das Anilin selbst fähig war, unterzogen, die Wissenschaft um manche neue, interessante Verbindung bereichert. Doch wie die Menge der durch die Theorie angezeigten Verbindungen des Kohlenstoffs im Allgemeinen eine unerschöpfliche ist, so findet sich auch auf diesem wenn auch reich bearbeiteten Felde noch manche Lücke, deren Ausfüllung immerhin einiges Interesse beanspruchen kann. So habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Hofmann das Bromanilin zum Gegenstand einer näheren Untersuchung gemacht und mit

Hülfe bekannter Reaktionen einige neue Derivate desselben dargestellt. Ehe ich jedoch auf die Beschreibung der dahin führenden Versuche eingehe, will ich einige Bemerkungen über die Darstellung des Bromanilins selbst, welche mit nicht ganz unbedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist, vorausschicken.

Darstellung des Bromanilins.

Die mannigfachen Bildungsweisen des bei 63° schmelzenden Monobromanilins lassen sich auf folgende vier Methoden zurückführen:

1. Direkte Einwirkung des Broms auf das Anilin¹⁾.
2. Destillation von Bromisatin mit Kaliumhydrat²⁾.
3. Reduction des bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzols³⁾.
4. Behandlung des Acetanilids mit Brom und Entfernung der Acetylgruppe durch Salzsäure oder Alkali⁴⁾.

Von diesen Methoden ist, wenn es sich um die Reindarstellung grösserer Mengen Bromanilins handelt, nur die letzte praktisch verwerthbar, während die übrigen einestheils wegen der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials, anderentheils wegen der gleichzeitigen

1) Kékulé Jahresberichte. 1866, S. 430.

2) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Bd. 53. S. 42.

3) Hübner u. Alsberg Jahresberichte. 1869, S. 666.

4) Mills Jahresber. 1860, S. 348. Griess Jahresber. 1862, S. 336.

Bildung höher bromirter Verbindungen und der schwer auszuführenden Abscheidung derselben nur ein theoretisches Interesse beanspruchen können. Letzterer Vorwurf trifft besonders das unter 1. angegebene Verfahren, bei dem, neben Monobromanilin, Di- und namentlich Tribromanilin in reichlichen Mengen entstehen. Auch innerhalb der unter 4. angegebenen Methode sind, um die ausserordentlich leicht stattfindende Bildung höher substituierter Producte zu verhüten, die verschiedenartigsten Variationen vorgenommen worden. Die Hauptbedingungen, unter denen man ein möglichst einheitliches Product erzielt, werden erfüllt, wenn man einmal stets für einen Ueberschuss von Acetanilid sorgt, dann aber die Reaction bei niedriger Temperatur vor sich gehen lässt, da im anderen Falle die bei derselben auftretende Bromwasserstoffsäure das Acetanilid in Essigsäure und Anilin spaltet, und durch direkte Einwirkung des Broms auf das freie Anilin stets Tribromanilin gebildet wird.

In dieser Hinsicht sind die von Gürke¹⁾ gemachten Angaben allen anderen vorzuziehen. Nach genauen, an der Hand dieser Angaben von mir angestellten Versuchen verläuft die Reaction unter folgenden Bedingungen am günstigsten.

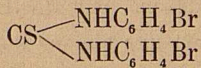
100 Gramm Brom lässt man, in circa 4 Liter Wasser gelöst, unter fortwährendem Umrühren ganz allmählig in eine geräumige Schale fliessen, in welcher sich 84,5 Gramm Acetanilid in circa einem Liter Wasser sus-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. VIII S. 1114.

pendirt befinden. Der nach Beendigung der Reaction entstandene weisse, äusserst voluminöse Krystallbrei wird von der Flüssigkeit, die freie Bromwasserstoffsäure enthält, durch Filtiren und Absaugen getrennt, mit Wasser ausgewaschen und in ungefähr einem Liter 96prozentigen Alkohol unter Erwärmung gelöst. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne lange Nadeln von reinem Monobromacetanilid aus, deren Menge durch Absieden des Alkohols auf die Hälfte des Volumens und nochmaliges Auskrystallisiren bedeutend vermehrt werden kann. In der Mutterlauge bleiben neben Monobromacetanilid die leicht löslichen höher bromirten Producte zurück, deren Quantität jedoch bei angegebenen Vorsichtsmassregeln sehr unbedeutend ist, so dass noch durch weiteres Eindampfen gewonnene Krystalle den richtigen Schmelzpunkt des Monobromacetanilids bei 165° zeigen. Nach Abspaltung der Acetylgruppe durch Kochen mit Salzsäure, übersättigt man die Lösung des salzsauren Bromanilins mit Alkali, worauf sich die freie Base als schwach gelb gefärbtes Oel abscheidet, das jedoch bald zu einem aus deutlichen Oktaedern bestehenden, festen Krystallkuchen erstarrt. Was die Ausbeute an reinem, bei 63° schmelzendem Bromanilin anbelangt, so übertrifft dieselbe, 80 bis 90 Prozent der berechneten Menge betragend, die nach der Vorschrift von Mills erzielte bei weitem, ein Umstand, der vornehmlich darin seinen Grund hat, dass letzterer eine Reinigung der durch Einwirkung des Broms auf das Acetanilid entstandenen Producte erst nach der Entfernung der Acetylgruppe vornimmt, eine Trennung der verschiedenen freien

Bromaniline aber durch Salzsäure auf Grund einerseits indifferenten, andererseits mehr oder weniger basischer Eigenschaften nur mit grossen Verlusten genau vollzogen werden kann, während eine solche bei den Bromacetaniliden, wie erwähnt, leicht mittelst Alkohol zu bewerkstelligen ist.

Di-bromphenylsulfoharnstoff.



Um zu einer Verbindung von dieser Zusammensetzung zu gelangen, wurden nach der zur Darstellung substituierter Sulfoharnstoffe zuerst von Hofmann¹⁾ angewandten Reaction 20 Gramm Bromanilin und 5 Gramm Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff, die sich beim Steigen der Temperatur entwickelten, bezeichneten den Anfang der Reaction, die nach ungefähr sechsständigem Verlauf unterbrochen wurde. Aus der farblosen Lösung, welche erst beim Erkalten eine eigenthümliche braune Färbung annahm, schieden sich weisse, nadelförmige Krystalle aus, deren Reinigung durch ihre Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Alkohol bedeutend erleichtert wurde, weshalb man sie ohne grossen Verlust an Substanz nach dem Abfiltriren durch öfteres Auskochen mit Alkohol von dem aus der Mutterlauge ihnen anhaftenden unzersetz-

¹⁾ Ann. d. Chem. Pharm. Bd. 70 S. 144.

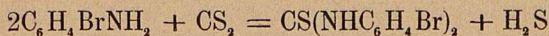
ten Bromanilin trennen kann. Um die letzten Spuren eventueller Verunreinigungen zu entfernen, wurde eine Probe aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch jedoch der Schmelzpunkt der Substanz nicht im mindesten modificirt wurde. Weiteres Erhitzen der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit zeigte, dass die Reaction erst nach drei Tagen vollkommen beendet war und noch beträchtliche Mengen Sulfoharnstoff lieferte, so dass die Gesamtausbeute ungefähr 80 Procent der berechneten Menge betrug.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche der oben aufgestellten Formel vollkommen entsprechen.

0,2583 gr. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0644 gr. H₂O und 0,3794 gr. CO₂.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	40,41	40,07
H ₁₀	10	2,58	2,75
S	32	8,29	—
Br ₂	160	41,46	—
N ₂	28	7,26	—
	386	100,00	

Die Bildung des Di-bromphenylsulfoharnstoffs findet demnach analog der des Sulfocarbanilids in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



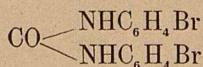
Der Di-bromphenylsulfoharnstoff schmilzt bei 186° (corr.), erstarrt bei 160° und fängt, cc. 20° über seinen Schmelzpunkt erhitzt, an, zu sublimiren, er ist voll-

kommen unlöslich in kaltem und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in heissem Alkohol, aus dem er sich jedoch schon wenige Grade unter dessen Siedepunkt in langen, weissen Nadeln ausscheidet.

Leider stiess ich erst nach Beendigung aller diesen Körper betreffenden Versuche auf eine Notiz von W. Otto¹⁾, die mir bis dahin vollkommen entgangen war. Betreffende Stelle enthält kurze Angaben über die Bildung und die Eigenschaften eines Di-bromphenylsulfoharnstoffs, die mit den von mir erhaltenen Resultaten, was die Darstellung und Löslichkeit dieses Körpers anbelangt, vollkommen übereinstimmen und nur in Betreff des Schmelzpunkts, der bei 178° gefunden worden ist, von ihnen abweichen.

Grössere Differenzen stellten sich in Bezug auf den im Folgenden zu beschreibenden Körper heraus.

Di-bromphenylharnstoff



Um den Schwefel des Di-bromphenylsulfoharnstoffs durch eine aequivalente Menge Sauerstoff zu ersetzen, digerirte ich in einem Kolben mit aufrechtstehendem Kühler eine alkoholische Lösung desselben mit einem Ueberschuss von Bleioxyd, wobei sich schon bei mässiger Temperatur der Eintritt der Reaktion durch Bildung von schwarzem Schwefelblei bemerkbar machte. Nach-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. II S. 408.

dem eine Probe der klaren Flüssigkeit beim Erhitzen mit frischem Bleioxyd nicht die mindeste dunkle Färbung mehr erzeugte, was bei Anwendung von 10 gr. schon im Zeitraum einer halben Stunde erreicht war, wurde vom Schwefelblei abfiltrirt. Aus der äusserst harzigen und klebrigen Lösung schied sich das Reaktionsprodukt in Folge seiner immensen Löslichkeit weder beim Erkalten noch beim Concentriren aus; nur auf Zusatz von Wasser war es in Form einer weissen, harzigen Masse zu erhalten, die sich jedoch allen Versuchen einer weiteren Reinigung hartnäckig widersetzte und in diesem Zustand für eine Analyse vollkommen untauglich war.

Genau dieselben Beobachtungen machte Otto¹⁾, der den beschriebenen Versuch in derselben Weise anstellte, nur Quecksilberoxyd anstatt des Bleioxyds benutzte.

Bei freiwilliger Verdunstung einer alkoholischen Lösung des fraglichen, durch Entschweflung des Di-bromphenylsulfoharnstoffs gebildeten Körpers erhielt ich jedoch nach längerer Zeit einen festen, deutlich krystallinischen Rückstand, der allerdings noch beträchtliche Beimengungen jenes unerquicklichen Harzes enthielt. Mechanisch von letzterem getrennt, schmolz er unter Gasentwicklung bei 223° und zeichnete sich durch seine ausserordentlich grosse Löslichkeit in Alkohol und Aether, sowie durch die Eigenschaft, aus diesen Lösungsmitteln nur sehr schwer krystallinisch erhalten zu werden, aus.

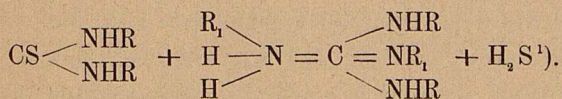
¹⁾ Berichte der deutsch. chem. Ges. Bd. II 409.

Dass es mir an Material fehlte, diesen Körper nach einem jedenfalls langwierigen Reinigungsprozess durch analytische Daten zu charakterisiren, musste ich umsomehr bedauern, als ich nach Abschluss dieser Arbeit aus der schon erwähnten Notiz Otto's entnahm, dass es demselben gelungen war, auf ganz anderen Wegen zu einer Verbindung zu gelangen, deren Analyse auf die Formel eines Di-bromphenylharnstoffs unzweideutig hinwies.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Bromanilin und Harnstoff auf $150-170^{\circ}$ nämlich erhielt Otto einen in Prismen krystallisirenden Körper, der in kaltem Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich war und bei $220-225^{\circ}$, ohne vorher zu schmelzen, sublimirte, in seinen Eigenschaften von dem durch Entschwefeln des Di-bromphenylsulfoharnstoffs von mir erhaltenen kaum mehr abweichen konnte. Ein mit diesem jedenfalls identischer Körper von derselben Zusammensetzung und fast ganz denselben Eigenschaften resultirte unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylsulfoharnstoff mit Brom, indem dieses nicht nur substituierend, sondern auch entschwefelnd wirkte.

Ist nun auch die von mir erhaltene Substanz mit diesem Körper identisch, ein Fall, in welchem die Verschiedenheiten beider durch irgend welche Verunreinigung der ersteren erklärt werden müssten, oder liegt hier der Fall einer Isomerie vor? — diese Frage muss ich bis jezt unentschieden lassen.

Behandelt man disubstituirte Sulfoharnstoffe in Gegenwart von Ammoniak oder einer Monaminbase bei höherer Temperatur mit entschwefelnden Agentien, so erhält man je nachdem di- oder trisubstituirte Guanidine, indem das Schwefelatom durch einen zweiwerthigen Ammoniak respective substituirten Ammoniakrest vertreten wird. Die Reaktion, nach der diese Körper gebildet werden, wird durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt:



Auf diese Weise stellte Hofmann²⁾ einen Körper dar, den er α Diphenylguanidin nannte, um ihn vom isomeren β Diphenylguanidin oder Melanilin³⁾, das bei Einwirkung des Chlorecyans auf das Anilin entstand, zu unterscheiden. Indem er sodann anstatt des Ammoniaks das Anilin auf den Diphenylsulfoharnstoff in Beisein von Bleioxyd einwirken liess, erhielt er das α Triphenylguanidin⁴⁾ isomer mit dem β Triphenylguanidin oder Carbotriphenylamin⁵⁾, welches beim Behandeln von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff resultirte. Nachdem von ebendemselben Forscher diese Reaktion auch auf die Toly- und Xylylreihe ausgedehnt worden war, stellte

¹⁾ R bedeutet ein einwerthiges organ. Radikal. R₁ bedeutet Wasserstoff, dasselbe od. ein and. Radikal.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. II S. 687.

³⁾ Hofmann, Ann. d. Chem. Pharm. Bd. 67 S. 129.

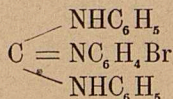
⁴⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges. II. S. 455.

⁵⁾ Hofmann, Ann. d. Chem. Pharm. Bd. 54. S. 214.

Tiemann¹⁾ in der Naphthylreihe entsprechende Versuche an und bereicherte die Zahl der substituirten Guanidine um das Naphthyldiphenyl und das Naphthyltolylphenylguanidin.

Als letzterer jedoch die Entschweflung des Diphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Nitranilin vornahm, jedenfalls in der Absicht, ein Mononitrotriphenylguanidin darzustellen, fand er, dass die Reaktion insofern abweichend verlief, als durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel Diphenylharnstoff und Schwefelblei gebildet wurde, während das Nitranilin vollkommen intakt blieb. Hierdurch wurde die Allgemeinheit jener Reaktion auf die reinen Monamine beschränkt. Ganz anders verhält sich nach von mir angestellten Versuchen das Bromanilin.

Monobromtriphenylguanidin.



Erhitzt man gleiche Moleküle von Diphenylsulfoharnstoff und Bromanilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Bleioxyd, so gelingt es, den Schwefel nach einiger Zeit vollständig als Schwefelblei zu fällen. Aus der filtrirten Lösung schied sich, nachdem dieselbe auf ein kleines Volumen durch Verjagung des Alkohols reduzirt war, das Reactionsprodukt in schönen weissen Nadeln aus. Bei der grossen Löslichkeit des

¹⁾ Tiemann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. III. S. 7.

selben in Alkohol empfahl es sich, dasselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in gleichen Volumverhältnissen umzukrystallisiren, was zwei bis drei Mal wiederholt werden musste, ehe ein constanter Schmelzpunkt erreicht war.

Das Ergebniss einer Analyse der bei 100° getrockneten Substanz rechtfertigt obige Formel.

0,2504 gr. Substanz hatten, mit Bleichromat verbrannt, 0,1042 H_2O und 0,572 gr. CO_2 ergeben.

	Berechnet		Gefunden
C_{19}	228	62,29	62,31
H_{16}	16	4,37	4,59
N_3	42	11,47	—
Br	80	21,87	—
	366	100,00	

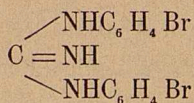
Das Monobromtriphenylguanidin schmilzt bei 232° und krystallisirt aus alkoholisch wässriger Lösung in glänzenden weissen Nadeln, die in Aether und Alkohol äusserst leicht, in Wasser vollkommen unlöslich sind.

Was seine basischen Eigenschaften betrifft, so wird es weder von verdünnter noch von concentrirter Salzsäure in der Kälte angegriffen und auch beim Erhitzen mit dieser Säure nur ganz allmählig verändert, indem es sich in ein in Wasser schwerlösliches salzsaures Salz verwandelt, das aus der Lösung in weissen Blättchen auskrystallisirt und, mit Kaliumhydrat zersetzt, die Base unverändert wieder abscheidet.

Der Grund des verschiedenen Verhaltens von Brom und Nitranilin in Bezug auf die Bildung substituierter

Guanidine beruht jedenfalls auf der grösseren Basicität des ersteren.

Di-bromphenylguanidin.



Durch Einleiten von Chlorcyan in Anilin einerseits¹⁾ und durch Entschwefeln des Diphenylsulfoharnstoffs²⁾ in Gegenwart von Ammoniak andererseits erhielt Hofmann zwei Körper, die bei verschiedenen physikalischen Eigenschaften, den Schmelzpunkt und die Löslichkeit betreffend, dieselbe procentische Zusammensetzung besaßen, mithin in die Klasse der isomeren Verbindungen fielen, und zur Unterscheidung bezüglich als β Diphenylguanidin oder Melanilin und α Diphenylguanidin bezeichnet wurden. Bei der Verschiedenheit beider Basen musste der Umstand auffallend erscheinen, dass gleich zusammengesetzte Derivate derselben sich als vollkommen identisch erwiesen, eine Erscheinung, die nur durch Annahme einer Umlagerung der Atome innerhalb des Moleküls zu verstehen war, falls man die Isomerie der Guanidine selbst aufrecht erhielt, die sich jedoch ganz ungezwungen erklärte, als es gelang, die Identität letzterer zu constatiren.³⁾

1) Hofmann, Ann. d. Chem. Pharm. Bd. 67. S. 129.

2) Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. II S. 687.

3) Berichte der deutsch. chem. Ges. Bd. VII. S. 937, 947.

Auf Grund dieser Thatsache war anzunehmen, dass ein von mir durch Entschwefeln des Di-bromphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak erhaltenes Di-bromphenylguanidin mit dem Dibrommelanilin, das Hofmann¹⁾ durch Bromiren des Melanilins dargestellt hatte, identisch sein müsste.

Eine alkoholische mit Ammoniak gesättigte Lösung von Di-bromphenylsulfoharnstoff wurde durch allmähliges Eintragen von Bleioxyd entschwefelt, wobei es sich, um die Bildung von Di-bromphenylharnstoff zu verhüten, empfahl, das in der Hitze sich verflüchtigende Ammoniak durch ununterbrochenes Einleiten dieses Gases zu ersetzen. Die nach Beendigung der Reaction vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde, da sie beim Erkalten nur geringe Mengen eines festen Körpers absetzte, mit Wasser vermischt, wodurch das Reactionproduct als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt wurde. Um denselben von geringen Spuren Di-bromphenylharnstoffs zu trennen, wurde er in Salzsäure gelöst, filtrirt und mittels Natronlauge oder Ammoniak wieder abgeschieden, darauf noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und in Form schöner, silberglänzender Schüppchen erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, die auf die Formel $C_{13}H_{11}N_3Br_2$ hindeuten.

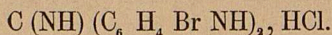
0,3196 gr. Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,0923 H_2O und 0,4991 gr. CO_2

¹⁾ Ann. d. Chem. Pharm. Bd. 67. S. 148.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	42,28	42,58
H ₁₁	11	2,98	3,19
N ₃	42	11,38	—
Br ₂	160	43,36	—
	<hr/>	<hr/>	
	369	100,00	

Das Di-bromphenylguanidin schmilzt bei 172° und zersetzt sich, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in Bromanilin, welches, unter Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes, abdestillirt werden kann. Dieselbe Zersetzung beobachtete Hofmann am Dibrommelanilin, bei welcher Gelegenheit er besonders auf die Bildung des Bromanilins aufmerksam macht, da „sie einen Weg zeige, dasselbe direkt aus dem Anilin zu erhalten, während diese Verbindung vorher nur aus dem Bromisatin durch Destilliren mit Alkali dargestellt worden wäre.“ Das Di-bromphenylguanidin ist, ebenso wie das Dibrommelanilin in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und Alkohol, aus dem es, wie bereits erwähnt, in weissen, glänzenden Schüppchen krystallisirt. Dieselbe Uebereinstimmung findet zwischen den salzsauren Salzen beider Körper statt.

Salzsaures Di-bromphenylguanidin.



Dieses Salz erhält man durch Kochen des Di-bromphenylguanidins mit concentrirter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in weissen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln aus, die bei 202°

schmelzen und in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich sind. Eine Chlorbestimmung bestätigte obige Formel, nach der ein Molekül Base sich mit einem Molekül Salzsäure verbunden hat.

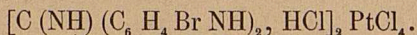
0,4196 gr. Substanz ergaben 0,1452 gr. AgCl, welche 0,0359 Chlor enthalten.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8,75	8,56 pCt.

Platinsalz.

Dasselbe scheidet sich aus einer heiss gesättigten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in orangegelben, goldglänzenden Schüppchen aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, Aether und Alkohol schwer löslich sind.

Mehrere Platinbestimmungen führten zu der Formel:



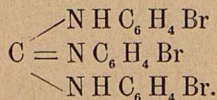
I. 0,3464 gr. Substanz gaben 0,0592 Pt.

II. 0,3788 „ „ „ 0,0655 „

	Theorie	Versuch
Pt	17,2	17,09—17,29

Die Uebereinstimmung des Di-bromphenylguanidins mit dem Dibrommelanilin Hofmanns ist in jeder Beziehung eine so auffallende, dass die Annahme der Identität beider vollkommen berechtigt erscheint.

Tri-bromphenylguanidin.



Diese Base ist das Resultat der Entschweflung des Di-bromphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Bromanilin.

Um die Bildung von schwer wieder zu trennenden Di-bromphenylharnstoff zu vermeiden, wendet man am besten einen kleinen Ueberschuss von Bromanilin an, der später sehr leicht zu entfernen ist. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten in gelblichen Krusten harte Krystalle ab, deren Bildung durch Temperaturerniedrigung und Reiben an den Wandungen des Gefässes befördert wird. Um sie vom bei weitem schwerer löslichen Bromanilin zu trennen, werden sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei die sich zuerst ausscheidenden Krystalle, mehr oder weniger Bromanilin enthaltend, von den in Lösung bleibenden gesondert werden. Nachdem ein grosser Theil des Alkohols verjagt ist, scheiden sich reine weisse Blättchen aus, die, nochmals aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, durch mehrere Analysen als reines Tribromphenylguanidin erkannt wurden.

I. 0,2328 gr. der bei 100° getrockneten Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,06 H₂O und 0,3729 CO₂.

II. 0,2504 gr. — 0,0715 H₂O und 0,4012 CO₂.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₉	228	43,51	43,72	43,68
H ₁₄	14	2,67	2,86	3,15
N ₃	42	8,02	—	—
Br ₃	240	45,80	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	524	100,00		

Das Tri-bromphenylguanidin schmilzt bei 125° und ist in Aether, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwerer, in Wasser vollkommen unlöslich. Vergeblich bemühte ich mich durch Einwirkung von Säuren auf dasselbe Salze darzustellen, was bei dem hohen Bromgehalt um so weniger auffallend erscheinen kann, als das Triphenylguanidin selbst nur noch schwache basische Eigenschaften besitzt.

Gleich zu Anfang dieser Abhandlung wurde jener Laurent'sche Grundsatz citirt, nach welchem den Halogenen die charakteristische Eigenschaft zukam, durch direkte Einwirkung auf organische Verbindungen sich dem Wasserstoff derselben zu substituieren. Nachdem dieser Grundsatz bezüglich der Anwendung auf das Anilin durch die Untersuchungen A. W. Hofmanns eine Bestätigung gefunden hatte, lag bei der grossen Analogie des Cyans mit den Halogenen die Voraussetzung nahe, dass auch dieses des direkten Austausches mit dem Wasserstoff organischer Verbindungen fähig sei. Auf Grund dieser Voraussetzung von ebendemselben Forscher angestellte Versuche führten jedoch zu einem allen Erwartungen widersprechenden Resultat, indem beim Einleiten des Cyans in das Anilin nicht ein Substitutions-, sondern ein Additionsprodukt gebildet wurde. Der nach dieser eigenthümlichen Reaction entstandene Körper war das erste Glied einer ganzen Reihe von Verbindungen, deren Entdeckung wir zum

grössten Theil den Untersuchungen Hofmanns über organische Basen verdanken. Durch Anwendung der dort gesammelten Erfahrungen auf einige, im ersten Theil dieser Arbeit abgehandelte Guanidine gelang es mir, einen kleinen Beitrag zu der Klasse dieser hoch interessanten Verbindungen zu liefern. Bevor ich mich jedoch der Beschreibung eigener Beobachtungen zuwende, sei es mir gestattet, einen kurzen Ueberblick über das bis jetzt von Cyanadditionsprodukten Bekannte zu geben.

Cyanadditionsprodukte.

Was zunächst die allgemeine Bildungsweise dieser Körper betrifft, so werden sie sämmtlich durch direkte Einwirkung des Cyans dargestellt, indem man dieses Gas, wenn möglich, in die ätherische Lösung der zu afficirenden Körper einleitet, wobei man jedoch stets für gehörige Abkühlung Sorge tragen muss, da sich die Mehrzahl der Cyanverbindungen schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zersetzt. Ihrer Zusammensetzung nach zerfallen sie in zwei Klassen, in Körper, die ein Molekül Cyan auf ein und auf zwei Moleküle der ursprünglichen Verbindung enthalten.

Zu der ersten Klasse gehören die von Hofmann¹⁾ entdeckten Cyanadditionsprodukte des Anilins und seiner Homologen, des Toluidins und Cumidins, welchen sich das von Strakosch²⁾ dargestellte Cyanbenzylamin

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Bd. 66. S. 129.

²⁾ Strakosch, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. 5. S. 692.

anschliesst. Da alle diese Körper unter dem Einfluss derselben Reagentien analoge Veränderungen respective Zersetzungen erleiden, so will ich dieselben nur bei dem Repräsentanten dieser Gruppe, dem Cyananilin, anführen.

1. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sich das Cyananilin unter Abscheidung von Kohle in Anilin und Cyanammonium.

2. Von wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird es selbst in der Siedehitze nicht verändert; nur schmelzendes Kaliumhydrat vermag es unter Bildung von Ammoniak, Anilin und Wasserstoff zu zersetzen.

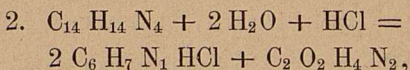
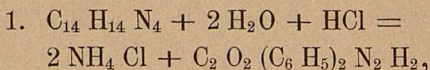
3. Mit Säuren bildet es Salze, die jedoch nur in festem Zustand beständig sind, in wässriger Lösung sich dagegen allmählig zersetzen.

Die letzten beiden Eigenschaften sind insofern wichtig, als sie das Cyananilin gewissen Cyanverbindungen der zweiten Gruppe an die Seite stellen, von anderen dagegen streng unterscheiden.

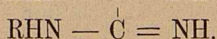
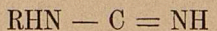
4. Die violette Lösung des Cyananilins in concentrirter Schwefelsäure entwickelt beim gelinden Erwärmen Kohlensäure und Kohlenoxyd, bei stärkerem Erhitzen schweflige Säure, in welchem Falle beim Erkalten die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, bestehend aus Ammoniumsulfat und Sulfanilsäure, erstarrt.

5. Die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure hinterlässt beim Eindampfen eine weisse Krystallmasse, in der sich Salmiak, salzsaures Anilin, Oxamid, Mono- und Diphenyloxamid nachweisen lässt.

Die bei der letzten Zersetzung stattfindenden Prozesse, in ihrem Verlauf durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:



berechtigten zu folgender Constitutionsformel¹⁾ des Cyananilins, die sich in ihrer Verallgemeinerung auf sämtliche in diese Kategorie fallenden Cyanverbindungen anwenden lässt:



Die zweite Gruppe der Cyanadditionsproducte, durch eine bei weitem grössere Anzahl von Vertretern ausgezeichnet, umfasst ausser einigen mehr isolirt dastehenden Verbindungen, von denen das Cyanbenzidin²⁾, der Cyanmelanylarnstoff³⁾ und das Cyanphenylhydrazin⁴⁾ hervorgehoben zu werden verdient, noch zwei ganze Körperklassen, die Cyanguanine und Cyanamidosäuren.

In der Reihe letztgenannter Körper, mit denen Griess und Leibius sich eingehend beschäftigt haben, ist eine Cyanamidobenzoessäure⁵⁾, eine Cyanamidoanis-

¹⁾ Wislicenus - Strecker - Wislicenus, Lehrbuch für organ. Chemie S. 887.

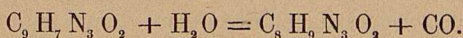
²⁾ Wittenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 3. S. 723.

³⁾ Neucki, ebendasselbst Bd. 5. S. 886.

⁴⁾ Fischer, ebendasselbst Bd. 10. S. 1333.

⁵⁾ Griess und Leibius, Ann. Chem. Pharm. Bd. 113. S. 332.

säure¹⁾ und eine Cyanamidodinitrobenzoesäure¹⁾ bekannt, sämtlich Verbindungen, die durch den Einfluss von Säuren oder Alkalien unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser in die betreffenden Amidosäuren und in Oxalsäure gespalten werden. Bei der Cyanamidobenzoesäure verläuft die Reaktion derartig, dass neben Amidobenzoe- und Oxalsäure Brenzkreatin²⁾ gebildet wird, nach der Gleichung:



Letzteres wird beim Kochen mit Barytwasser in Amidobenzoesäure, in Harnstoff, Ammoniak und Uramidobenzoesäure zersetzt.

Unzweifelhaft die erste Stelle in dieser Gruppe nehmen jedoch die Cyanguanidine ein, zu deren Auffindung die schon öfters erwähnten Untersuchungen Hofmanns über organische Basen geführt haben. Kurze Zeit nach der Entdeckung des Cyanilins, gelang es diesem Forscher, durch Einwirkung des Cyans auf das Diphenylguanidin (Melanilin) und das α Triphenylguanidin zwei Körper darzustellen, die auf ein Molekül Base ein Molekül Cyan enthielten, und deshalb Dicyanmelanilin³⁾ und Dicyantriphenylguanidin⁴⁾ genannt wurden. Nachdem durch Perkin die Zahl dieser Verbindungen um das Dinaphthylguanidin⁵⁾ vermehrt worden

¹⁾ Griess und Leibius, Jahresberichte für 1860, S. 300.

²⁾ Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. I. S. 191. Bd. III. S. 703; Bd. VII. S. 574.

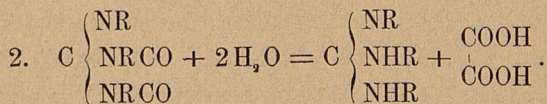
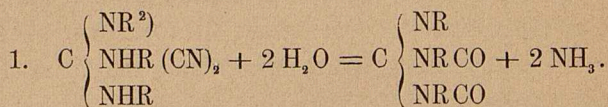
³⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Bd. 67. S. 159.

⁴⁾ Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 3. S. 765.

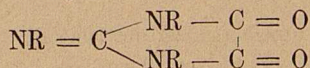
⁵⁾ Perkin, Ann. Chem. Pharm. Bd. 98. S. 236.

war, wurden in der neusten Zeit von Landgrebe Versuche angestellt, die, in ihren Ergebnissen mit den Beobachtungen Hofmanns bei den entsprechenden Phenylverbindungen vollkommen übereinstimmend, zunächst die Auffindung des Dicyanditolyguanidins¹⁾ zum Resultat hatten.

Alle diese Körper spalten sich ähnlich den Cyanamidosäuren beim gelinden Erwärmen mit Alkalien in die entsprechenden substituirten Guanidine und in Oxalsäure, ein Vorgang, der lebhaft an die Bildung organischer Säuren aus den Nitrilen erinnert. Mit verdünnter Salzsäure in Berührung gebracht, gehen sie sofort in Oxalylguanidine über, welche ihrerseits beim Erhitzen mit Alkalien ebenfalls in Guanidine und Oxalsäure zerfallen. Die dabei stattfindenden Prozesse lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Letztere Gleichung hat zu folgender Constitutionsformel für die Oxalylguanidine geführt:

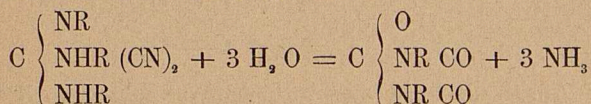


¹⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges. Bd. X. S. 1587.

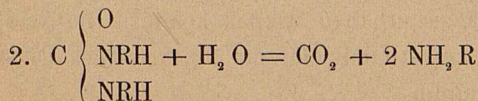
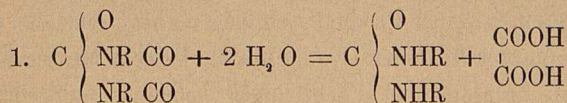
²⁾ R bedeutet Wasserstoff oder ein einwerthiges organisches Radikal.

Bemerkt sei noch, dass beim Erhitzen oder bei Anwendung eines grossen Säureüberschusses die Cyan Guanidine, wenn auch nicht so schnell wie die Oxalyl Guanidine, direkt in salzsaure Guanidine und in Oxalsäure zerlegt werden, weshalb bei der Darstellung der Oxalylverbindungen stets diese Körper als Nebenproducte auftreten.

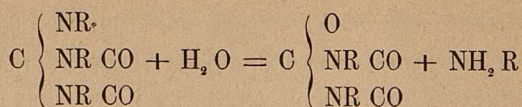
Durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Dicyanguanidine mit Salzsäure, werden dieselben unter eigenthümlicher Farbenveränderung, auf die ich später noch zurückkommen werde, in Parabansäuren übergeführt, nach der Gleichung:



wobei jedoch ein Theil der gebildeten Parabansäure durch überschüssige Salzsäure in Oxalsäure und Harnstoff, respective Kohlensäure und die entsprechende Amine zerlegt wird:

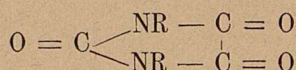


Zur Darstellung substituierter Parabansäuren kann man auch von den Oxalylguanidinen ausgehen, da auch diese beim Kochen mit Salzsäure unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser sich in erstere verwandeln:



In Folge der schon erwähnten leichten Zersetzbarkeit der Oxalylguanidine in Guanidine und Oxalsäure jedoch ist die Ausbeute eine so geringe, dass die erste Methode unbedingt den Vorzug verdient.

Noch leichter als Säuren bewirken Alkalien die Umsetzung der Parabansäuren in Harnstoffe und Oxalsäure, woraus man auf folgende Constitution für dieselben geschlossen hat:



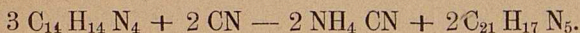
Ausser den bisher besprochenen Verbindungen existirt noch eine zweite Klasse isomerer Cyanguanidine, für welche Landgrebe die Bezeichnung „ β Dicyanguanidine“¹⁾ eingeführt hat. Beim Einleiten des Cyans in das Anilin fand Hofmann²⁾, dass neben dem Cyananilin noch ein zweites Product gebildet wurde, das aus der vom ausgeschiedenen Cyananilin abfiltrirten Mutterlauge durch Salzsäure in Form eines schönen morgenroth gefärbten Salzes erhalten werden konnte. Die Analyse der freien Base stimmte auf die Formel eines Dicyan-triphenylguanidins.

Dieser Körper, dessen Isomerie mit dem aus dem α Triphenylguanidin durch Einwirkung von Cyan er-

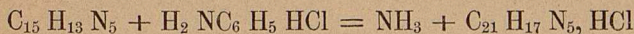
¹⁾ Landgrebe, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. X. S. 1596.

²⁾ Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. III. S. 765.

haltenen Producte nachgewiesen wurde, hatte sich nach folgender Gleichung aus dem Cyananilin gebildet:



Dieselbe Base entsteht nach Landgrebe¹⁾, wenn man einer kochenden, alkoholischen Lösung von Dicyandiphenylguanidin salzsaures Anilin hinzusetzt:



Durch entsprechende Aenderungen des Versuches wurde das β Dicyanditolyphenyl²⁾ sowie das β Dicyantritolylguanidin³⁾ erhalten.

Was die charakteristischen Eigenschaften dieser β Cyanguanine betrifft, welche sich schon äusserlich durch schöne Färbung von den meist farblosen α Verbindungen unterscheiden, so muss vor Allem hervorgehoben werden, dass sie, mit Säuren behandelt, Salze zu bilden vermögen, während die α Verbindungen durch diese Reagenzien sofort in Oxalylguanidine übergeführt werden. Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten von concentrirter Schwefelsäure, durch welche sie, ebenso wie das Cyananilin, mit rother Farbe gelöst werden. Kocht man sie mit einem bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure, so erhält man direkt Parabansäuren, ohne vorher einen Uebergang in Oxalylguanidine constatiren zu können.

Alkalien gegenüber verhalten sie sich, analog dem Cyananilin und seinen Homologen, äusserst beständig,

¹⁾ Landgrebe, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. XI S. 975.

²⁾ Landgrebe, ebendasselbst Bd. XI. S. 976.

³⁾ Landgrebe, ebendasselbst Bd. XI. S. 976.

indem sie stundenlang ohne irgend welche Veränderung mit concentrirter alkoholischer Kali- oder Natronlauge erhitzt werden können.

Um eine Zersetzung herbeizuführen, müssen sie mit diesen Reagenzien geschmolzen oder im Einschlussrohr längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden.

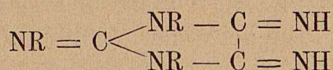
Alle bisher angeführten Eigenschaften der β Cyan-
guanidine beweisen ihre Zugehörigkeit zu der ersten Gruppe der Cyanverbindungen; nur wegen der gleichen Zusammensetzung mit den Körpern der zweiten Gruppe wurden sie an dieser Stelle erst besprochen.

Als eine höchst interessante Erscheinung muss noch die leichte Ueberführbarkeit der α Dicyanguanidine in die entsprechenden isomeren β Verbindungen in Erwähnung gebracht werden. Landgrebe¹⁾ hat gezeigt, dass das α Dicyantriphenylguanidin unter dem Einfluss sowohl von salzaurem Anilin wie Toluidin, ohne dass diese direkt sich an der Reaktion betheiligen, in die isomere β Verbindung übergeht. Eine ähnliche Umwandlung bewirkt Salzsäure, indem sie disubstituirte α Dicyanguanidine in trisubstituirte β Dicyanguanidine umzulagern vermag, ein Vorgang, der von Hofmann beim Dicyandiphenylguanidin, von Landgrebe²⁾ beim Dicyanditolylguanidin beobachtet worden ist und die Farbveränderung dieser Verbindung beim Erhitzen mit Salzsäure bedingt. Hiernach findet beim Uebergang der

¹⁾ Landgrebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XI. S. 97.

²⁾ Landgrebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XI. S. 977.

farblosen α Cyanguanidine in Parabansäuren zunächst eine Umlagerung in die entsprechenden β Verbindungen statt, so dass die Parabansäuren streng genommen nur als Umsetzungsprodukte letzterer Base zu betrachten sind. Dieser Umstand, im Verein mit der Beobachtung, dass die β Dicyanguanidine beim Behandeln mit Säuren nur Parabansäuren und nicht Oxalylguanidine liefern, bewog Landgrebe¹⁾ zu der Annahme, dass in diesen Körpern die drei Imidreste gleich stark gebunden wären, weshalb er für sie folgende Constitutionsformel aufstellte:



Die Constitution der α Dicyanguanidine ist bis heute noch unaufgeklärt.

Von allen bisher besprochenen, ähnlicher Eigenschaften halber in eine geschlossene Abtheilung fallenden Cyanverbindungen unterscheiden sich wesentlich diejenigen Körper, welche durch Addition von Cyan zu ungesättigten Verbindungen unter Aufhebung der mehrfachen Bindung der Kohlenstoffatome entstanden sind. Im Allgemeinen werden dieselben durch wechselseitige Umsetzung der entsprechenden Halogenverbindungen mit Cyankalium dargestellt; nur in den seltensten Fällen, wie z. B. beim Dicyanallylalkohol, sind sie das Produkt der direkten Einwirkung des Cyans.

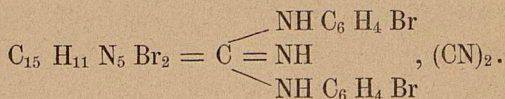
¹⁾ Landgrebe, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. XI. S. 977.

²⁾ Tolleno, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. V. S. 621.

Dicyandi-bromphenylguanidin.

Zur Darstellung dieses Körpers leitet man Cyan in eine gut abgekühlte, ätherische Lösung von Di-bromphenylguanidin. Nachdem dieses Gas eine Zeit lang begierig absorbiert worden ist, erstarrt die Flüssigkeit fast plötzlich zu einem weissen Crystallbrei, der, um eine vollständige Abscheidung zu bewirken, erst nach längerer Zeit abfiltrirt und zu seiner Reinigung mit kaltem Aether, in dem er vollkommen unlöslich ist, ausgewaschen wird.

Die Analyse der so vom leichtlöslichen Di-bromphenylguanidin befreiten und bei 60° getrockneten Substanz führte zu der Formel:



- I. 0,2598 gr. Substanz lieferten 0,0653 gr. H_2O und 0,4114 CO_2 .
 II. 0,2610 gr. Substanz lieferten 0,0659 gr. H_2O und 0,4106 CO_2 .

	Berechnet		Gefunden	
C_{15}	180	42,76	43,18—	42,87
H_{11}	11	2,61	2,81—	2,78
N_5	70	16,62	—	—
Br_2	160	38,01	—	—
	421	100,00		

Das Dicyandi-bromphenylguanidin ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Schon bei 70° sich schwach bräunend, sintert es bei 188° unter Zer-

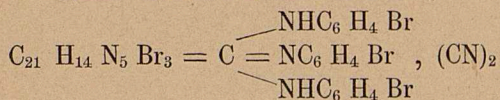
setzung und Kohleabscheidung zu einem schwarzen Harze zusammen. Beim gelinden Erwärmen mit Alkalien wird es in Di-bromphenylguanidin und in Oxalsäure gespalten. In wässriger verdünnter Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe, während fast gleichzeitig sich ein schwach gelb gefärbtes Product ausscheidet, das, aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen seideglänzenden Nadelchen erhalten wurde. Obwohl aus Mangel an Substanz keine Analyse angestellt werden konnte, so berechtigt dennoch die Analogie mit anderen Cyanverbindungen zu der Annahme, dass wir es hier mit der dem Dicyandi-bromphenylguanidin entsprechenden Oxalylverbindung zu thun haben.

Eine alkoholische Lösung des Dicyandi-bromphenylguanidins lieferte, längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, Di-bromphenylparabansäure, welche durch den Schmelzpunkt (siehe später) nachgewiesen wurde.

Dicyantri-bromphenylguanidin.

(Durch Einleiten von Cyangas in eine ätherische Lösung von Tri-bromphenylguanidin dargestellt, zeigt dieses Produkt grosse Analogien mit dem vorher beschriebenen Körper.

Mehrere Analysen der ebenfalls mit Aether gereinigten Substanz wiesen auf die Formel:



nach welcher sich auch hier ein Molekül Base mit einem Molekül Cyan verbunden hat.

- I. 0,2493 gr. Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,0569 gr. H_2O und 0,4015 gr. CO_2 .
- II. 0,2482 gr. Substanz ergaben 0,0598 gr. H_2O und 0,4017 gr. CO_2 .

	Berechnet		Gefunden	
	C_{21}	252	43,75	43,92
H_{14}	14	2,43	2,53	2,68
N_5	70	12,15	—	—
Br_3	240	41,67	—	—
	576	100,00		

Das Dicyantri-bromphenylguanidin ist in Aether so gut wie unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Für sich erhitzt, fängt es schon unter 100° an sich schwach zu bräunen, schmilzt aber erst bei circa 220° unter vollständiger Zersetzung zu einer schwarzen Masse zusammen.

Mit Alkalien gelinde erwärmt, spaltet es sich in Tri-bromphenylguanidin und in Oxalsäure.

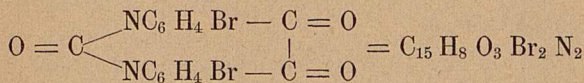
Abweichend von anderen Dicyanguanidinen ist sein Verhalten verdünnter wässriger Salzsäure gegenüber, von der es in festem Zustande gar nicht oder nur äusserst langsam angegriffen wird, so dass ein Uebergang in die entsprechende Oxalylverbindung nicht constatirt werden konnte.

Di-bromphenylparabansäure.

Fügt man einer erwärmten alkoholischen Lösung von Dicyantri-bromphenylguanidin concentrirte Salzsäure

hinzu, so bemerkt man zunächst eine dunkelbraune Färbung, die schnell in's bernsteingelbe übergeht. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, als aus Di-bromphenylparabansäure bestehend erkannt wurden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche der Formel:

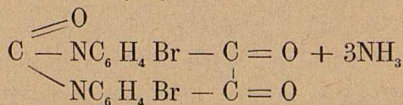
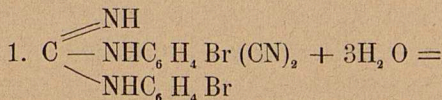


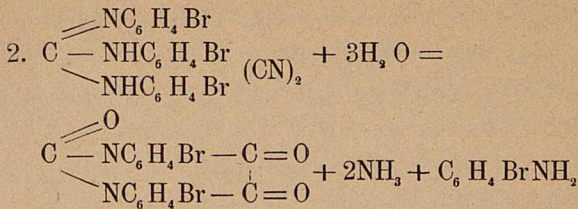
entsprechen.

0,2742 gr. der Substanz liefern 0,0542 gr. H₂O und 0,4292 gr. CO₂

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₅	180	42,46	42,71	—
O ₃	48	11,32	—	—
H ₈	8	1,88	2,19	—
Br ₂	160	37,73	—	—
N ₂	28	6,61	—	7,02
	424	100,00		

Die Bildung der Di-bromphenylparabansäure einerseits aus dem Dicyandi-bromphenylguanidin, andererseits aus dem Dicyantri-bromphenylguanidin vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



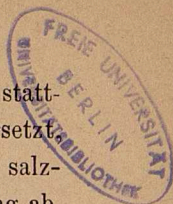


In erstem Falle lässt sich Chlorammonium, in zweitem ausser diesem, salzsaures Bromanilin in der Mutterlauge nachweisen.

Die Di-bromphenylparabansäure ist in heissem und kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 226°.

Der bei der Darstellung der Di-bromphenylparabansäure bereits erwähnte Farbenwechsel beruht jedenfalls auf der interimistischen Bildung der isomeren β Cyanverbindung, deren Isolirung mir jedoch wegen des fast plötzlichen Ueberganges in die Parabansäure nicht gelingen konnte. Beim Umkrystallisiren der Dibromphenylparabansäure jedoch bemerkte ich vereinzelt schön roth gefärbte Körperchen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht von ersterer zu trennen waren. Die Vermuthung liegt nahe, dass dieselben aus dem salzsauren Salz des β Dicyantri-bromphenylguanidins bestehen.

Um diesen Körper in ergiebigerer, für analytische Zwecke ausreichender Menge zu erhalten, wurden 5 Grm. Dicyandi-bromphenylguanidin mit einem Ueberschuss von Anilin erhitzt. Reichliche Ströme von Ammoniak, die aus der nach und nach dunkelroth sich färbenden Lösung entbunden wurden, bewiesen, dass ein Austausch



des Imidwasserstoffs gegen die Phenyl-Gruppe stattgefunden hatte. Mit verdünnter Salzsäure versetzt, schied sich das Reactionsproduct in Form eines salzsauren Salzes als schön roth gefärbter Niederschlag ab, der einmal aus Alkohol umkrystallisirt in prachtvollen ziegelrothen Nadeln erhalten wurde. Entsprechende Versuche, welche mit dem Dicyantri-bromphenylguanidin angestellt wurden, führten zu ähnlichen Resultaten.

Die auffallende Uebereinstimmung der durch die letzte Reaction erhaltenen Körper mit den bis jetzt bekannten β Cyanguanidinen berechtigt zu der Annahme, dass auch sie in die Klasse dieser Verbindungen gehören, und dass, obwohl entscheidende analytische Daten noch nicht vorliegen, das durch Einwirkung des Anilins auf das Dicyandi-bromphenylguanidin dargestellte Product ein β Dicyandi-bromphenylphenylguanidin, das vom Dicyantri-bromphenylguanidin herrührende ein β Dicyantri-bromphenylguanidin ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimrath Prof. A. W. Hofmann während des Sommersemesters 1878 im chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit diesem meinem hochverehrten Lehrer für die wohlwollende Unterstützung, die derselbe mir stets bei meinen Studien hat zu Theil werden lassen, sowie Herrn Dr. Ferd. Tiemann meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Das Cyansilber ist eine Isocyanverbindung.

II.

Die erhöhte Reaktionsfähigkeit von Gasen in statu nascendi ist durch das Freiwerden von Atomen zu erklären.

III.

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloide lässt sich aus wissenschaftlichen Gründen nicht rechtfertigen.

V I T A.

Natus sum Otto Afinger Berolini anno MDCCCLV die V. mensis Apr. patre Bernhardo matre Sophia e gente Schubert. Fidei addictus sum evangelicae. Novem fere annorum puer inter discipulos gymnasii Fridericiani Berolinensis receptus sum, quod tempore verno anni MDCCCLXXIV maturitatis testimonium adeptus reliqui. Universitatis Julianae Maximilianae Herbipolensis et academiae Fridericae-Guilelmae Berolinensis civis audi viros ill.: du Bois-Reymond, Hofmann, Oppenheim, Quinke, Sachs, Sell, Wislicenus; exercitationibus chemicis in laboratoriiis et Berolinensi et Herbipolensi interfui, directoribus viris illustrissimis Hofmann et Wislicenus. Quibus omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas.

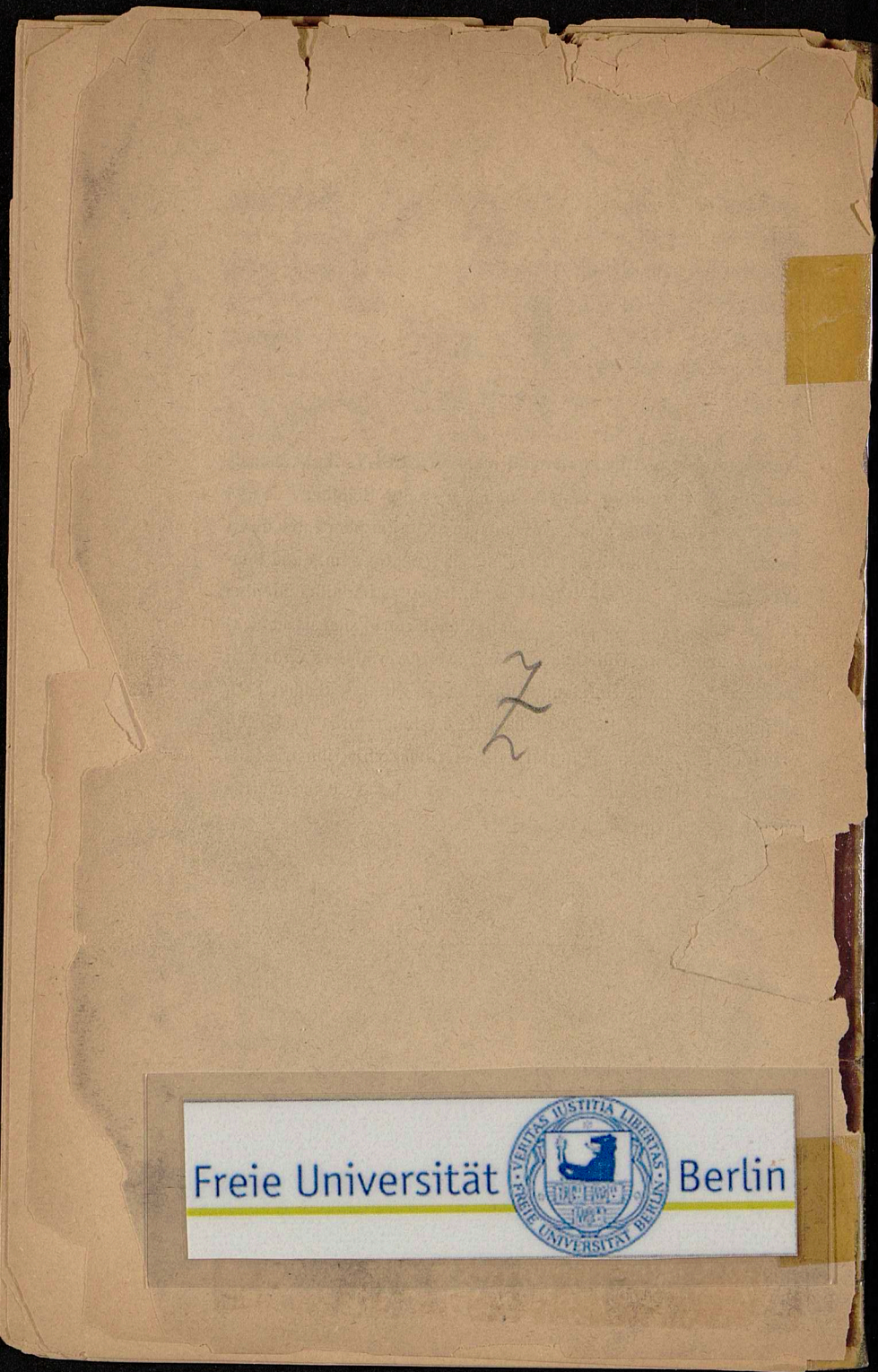
Freie Universität Berlin



5232310/188

380/40/10029(9)

273



Freie Universität



Berlin

x-rite



colorchecker CLASSIC



mm