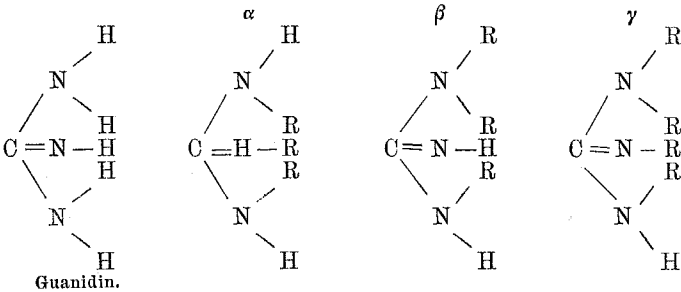


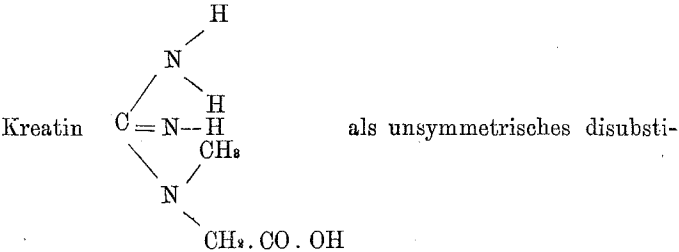
Notizen.

Ueber ein unsymmetrisches Triphenyl-Guanidin. —

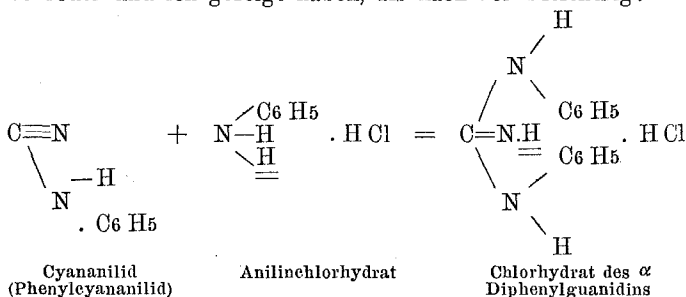
Die herrschenden Ansichten über die Struktur der Guanidine lassen drei verschiedene trisubstituirte Guanidine voraussehen, in welchen drei identische Radikeln enthalten sind.



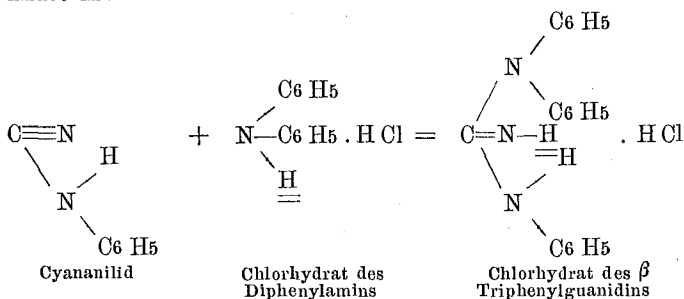
Selbstverständlich wird die Anzahl der möglichen Isomeren grösser, wenn 2 oder 3 verschiedene Radikeln substituierend in das Guanidin eintreten. Das nach dem Schema α constituirte Triphenylguanidin ist von Merz und mir zuerst dargestellt und näher untersucht worden. In ihm sind die drei Phenylreste symmetrisch vertheilt. Es war von einem gewissen Interesse, auch ein unsymmetrisches Triphenylguanidin kennen zu lernen, um so mehr, als in der Reihe der aromatischen Verbindungen unsymmetrische Guanidine bisher überhaupt nicht bekannt waren, während in der Fettreihe z. B. das



tirtes Guanidin erscheint. Die Einwirkung von Diphenylaminchlorhydrat auf Cyananilid versprach die Synthese eines triphenylirten Guanidins, welchem mit grössester Wahrscheinlichkeit eine dem Schema β entsprechende Formel beizulegen wäre. Das Cyananilid liefert nämlich bei der Reaktion mit Anilinchlorhydrat ein Diphenylguanidin, welches, wie B. Schröder und ich gezeigt haben, als nach der Gleichung:



entstanden, aufzufassen ist. Verhält sich, wie jedenfalls anzunehmen, das Diphenylamin dem Anilin analog, so ist zu erwarten, dass oben erwähnte Reaktion ihren Ausdruck findet in:



Herr B. Schröder und ich haben auf diese Reaktion bezügliche Versuche im hiesigen Universitätslaboratorium angestellt.

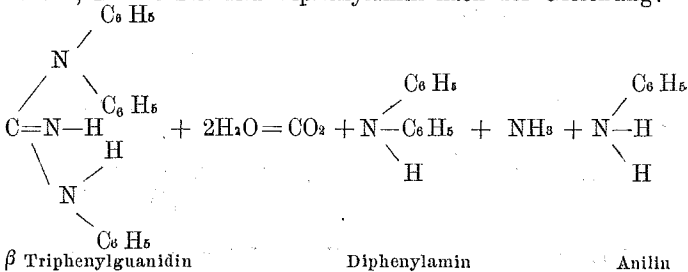
Cyananilid wurde mehrere Stunden mit salzsaurem Diphenylamin (welches durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung von Diphenylamin dargestellt worden war) auf

eine Temperatur von 100–120° erhitzt, die Reaktionsmasse mit Wasser ausgekocht und dann die Basis durch Natriumhydrat gefällt.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das β Triphenylguanidin in reinem Zustande gewonnen. Die Elementaranalyse lieferte mit der Formel $C_{19} H_{17} N_3$ genau stimmende Werthe. Die neue Verbindung krystallisirt in farblosen, isometrischen glasglänzenden Krystallen, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind, sich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 131°. Das Chlorhydrat des β Triphenylguanidins ist nach der Formel $C_{19} H_{17} N_3 \cdot H Cl + H_2 O$ zusammengesetzt. Es verliert bei 110–120° sein Krystallwasser — wobei die vorher glasglänzenden, dickprismatischen Krystalle des Salzes matt und trübe werden. Die Löslichkeit der salzsauren Verbindung in Wasser ist weit grösser wie die des Chlorhydrates des α Triphenylguanidins. 100 Theile Wasser nehmen bei 23° 28,4 Theile β Triphenylguanidinchlorhydrat auf.

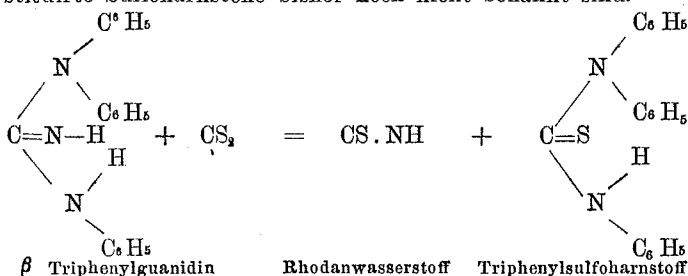
Das Platindoppelsalz 2 ($C_{19} H_{17} N_3 \cdot H Cl$). $Pt Cl_4$ bildet einen zunächst flockigen, hell citronengelben Niederschlag, der langsam dicht und krystallinisch wird.

Die Zersetzungen, welche das β Triphenylguanidin bei verschiedenen Reaktionen erleidet, entsprechen vollständig der oben entwickelten Constitution desselben. Beim Erhitzen der Basis mit wässriger Salzsäure auf 260° zerfällt sie unter Aufnahme von zwei Molekulan Wasser in Kohlendioxyd, Anilin, Ammoniak und Diphenylamin nach der Gleichung:

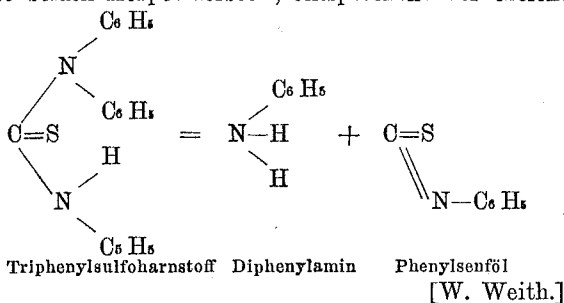


Eine völlig analoge Spaltung bewirkt Kaliumhydrat bei derselben Temperatur.

Von Interesse ist noch das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zur neuen Verbindung, insofern hier die Entstehung von Triphenylsulfoharnstoff zu erwarten war — und trisubstituirte Sulfoharnstoffe bisher noch nicht bekannt sind.



In der That konnte nach mehrstündigem Erhitzen der Basis mit Schwefelkohlenstoff auf 130—150° leicht das Statt haben einer Reaction constatirt werden. Es war Rhodanwasserstoff entstanden, welcher sich mit noch intakter Basis zu einem Salz, β Triphenylguanidinhodanat, vereinigt hatte. Dagegen war es unmöglich, Triphenylsulfoharnstoff unter den Reaktionsprodukten aufzufinden. Statt seiner traten bemerkenswerthe Mengen von Phenylsenföl und Diphenylamin auf. Offenbar hatte sich etwa entstandener Triphenylsulfoharnstoff in diese beiden Körper zersetzt, entsprechend der Gleichung:



Aus zwei Briefen von Herrn Pfarrer Tscheyn in Grächen vom 10. und 22. Dezbr. 1874. — Sie erlauben, dass ich Ihnen über eine hier in Grächen beobachtete Luft-

spiegelung und bald darauf erfolgte ungewöhnliche Witterung eine etwas umständlichere Mittheilung mache, die vielleicht für Sie interessant ist:

Am 13. November sah man nach Mittag $\frac{1}{2}$ 1 Uhr, grad ob der Pfarrkirche, bei klarer Luft, einen hübschen Regenbogen, in der Form eines halben Zirkels, welcher aber der hell leuchtenden Sonne den Rücken zuwandte, d. h. die Oeffnung des Zirkels gegen NO kehrte. Auch auf beiden Seiten der Sonne, d. h. im S und SW sah man kleine Regenbogen ähnlich dem oben beschriebenen. Das war ein Zeichen, dass Gott die Welt zwar mit keiner Sündfluth, aber mit heftigen Schneestürmen heimsuchen — und die Wetter-Prophezeiung von der Pariser Sternwarte in Erfüllung gehen werde. Am 15. bis 16. d. starkes Fallen des Barometers. Am 16. d. Abds. entstand ein starkes Schneegestöber — und in der ganzen folgenden Nacht pausenweis ein wüthender Schneesturm — und am 17. d. desgleichen. Um $\frac{1}{2}$ 9 Uhr Morgens angefangen, gab es oft so grausige Windstösse vom Föhn, dass es auf unserm Freithofe das hohe und starke Missionskreuz umwarf und zerschmetterte, und die Schulkinder konnten wegen dem dichten Schneegestöber nicht die Schule besuchen.

So hat es pausenweis bis in die Nacht und während derselben fortgestürmt und dazu zart geschneit. Am 18., 19. und 20. d. dauerten, kurze Ruhepunkte abgerechnet, die heftigen Stürme vom Föhn vorwärts. Der Schaden, welchen das anhaltende Ungewitter anrichtete, war an verschiedenen Orten nicht unbedeutend. In Grächen und anderswo hat es an vielen Orten Haus- und Scheunendächer theilweis abgedeckt, Fenster eingestossen, der Regen und Schneewasser überall in Menschen- und Viehwohnungen eingedrungen, schwächer gebaute Häuser so mächtig erschüttert, dass ihre Bewohner bei finsterner und stürmischer Nacht, aus Furcht eines grösseren Unglücks, das Haus verlassen mussten, um anderswo eine schützende Herberge zu finden. Die Windstösse waren oft so mächtig, dass festgebauete Holzhäuser erkrachten und wie vom Erdbeben erschüttert wurden; schwere Balken wurden weit von den Dächern fortgetragen und $1\frac{1}{2}$ Meter hohe Schneewellen aufgethürmt. Aber auch an andern Orten soll dieser anhaltende

Sturm arg gehauset haben. In Ried, Pfarrei St. Niklaus, hat der Föhnsturm einen Speicher, in Stalden und auch in Grächen einen Getreide-Stadel, in Eysten, Thal-Saas, ein Wohnhaus umgeworfen. Auf der Bergschaft Embd, in Schalb, stiess die Lawine, welche durch die vom Sturmwind aufgehäuften Schneewellen entstand, ein Haus und drei Scheunen um. Die Bewohner konnten sich mit genauer Noth durch die Fenster retten, aber drei Rindstücke wurden erdrückt. Kein Mann könne sich erinnern, einen so lange anhaltenden Sturm, wie diesen, erlebt zu haben. — Indessen verspürte man in Zermatt und noch an andern Orten im Visperthal fast gar keinen Wind, schneite aber an diesen Orten beständig fort, so dass in Findeln, ob Zermatt, 7 Fuss und im Dorf 5 Fuss und ob St. Niklaus in Jungen 6 Fuss hoher Schnee soll gefallen sein. Man erzählt auch, dass manche Fuhrleute ihre Weinladungen haben auf der Landstrasse müssen stehen lassen und die Pferde ausspannen, weil sie wegen dem fürchterlichen Ungewitter nicht vorwärts konnten. Dann folgte grosse Kälte. Am 23. d. war die Kälte $11\frac{1}{2}$, am 24. 14., am 25. $14\frac{1}{2}$ und am 26. $13\frac{1}{2}$ Grad. So wie zuvor Alles durchnässt war, zeigten jetzt die Fenster dichte Eisblumen, Strassen und Brunnen voll Eis und die Dächer umkränzt mit Eiskerzen. Aus den warmen Ställen, wo am Morgen und Abend das Vieh verpflegt wird, während die Stallpforte offen steht, steigt ein dichter Dunst, wie der Rauch eines brennenden Backofens in die Höhe. Die Leute gehen mit in Lumpen gehüllten Gesichtern, wie Bozen, fast stillschweigend neben einander vorüber, höchstens mit dem lakonischen Ausruf: „Schoch, schoch wie machts chalt, hüt is nit richtigs!“ — Am 27. d. Morgens um 6 Uhr grosser Mondhof.

Am ersten Tag Dezember, Abends um $\frac{1}{2}9$ Uhr, ein heftiger Erdbebenstoss, dass das Haus stark erkrachte und schwankte, nach vorhergehendem Donnergetöse, gleich einer grossen Lawine — 5 Minuten später kam es nochmals, aber nur mit schwachem Donnern und Bewegen des Bodens. Auf den ersten heftigen Stoss hörte man auf der WSeite mehrere Lawinen losdonnern, und man hörte noch später oft das Getöse von Lawinen durch die finstere Nacht. In Stalden und

auf der andern Thalseite um die gleiche Zeit, aber statt zwei Mal soll man es dort drei Mal gehört haben — doch die zwei letzten seien nicht stark gewesen. In Zermatt soll man den ersten heftigen Stoss um 5 Minuten vor 8 Uhr Abends verspürt haben, 5 Minuten später einen zweiten und noch später einen dritten, aber nur schwache Stösse mit etwas Getöse. Dort soll der erste starke Stoss ein Kamin eingestürzt haben, sonst hörte ich nirgends von Unglücksfällen, welche das Erdbeben verursacht habe.

Laut „Walliser Bote“ soll der letzte Föhnsturm im Walde ob dem Mayen in Sitten 10,000 Tannen und Lerchen umgeworfen haben. Die Luft war während dem Erdbeben warm, neblig, Föhn, man hörte die Dachträufe gehen.

Im Gebiet St. Niklaus, Biffigwald, hat der schon angezeigte Föhnsturm einen ganzen Strich Wald, bei 3000 Stücke Waldbäume niedergerissen und entwurzelt.

In St. Niklaus hörte man das angezeigte Erdbeben auch drei Mal, das erste Mal so heftig, dass die Steinschläge erwachten und gegen das Dorf niederdonnerten und man den Donner mehrerer Lawinen hörte. Der Stoss kam, wie man auch dort deutlich wahrnahm, von N oder NO.

Hier ist jetzt grosse Kälte — der Barometer einmal bis 8 Grad und einmal bis 6 Grad herabgefallen. Kälte 15 bis 16 $\frac{1}{2}$ Grad stark.

[R. Wolf.]

Aus einem Briefe von Herrn Dr. Killias in Chur vom 15. November 1874. — Der Winter ist unter einem kräftigen NO seit gestern eingetreten und heute schneit es. Vor acht Tagen hingegen waren wir, eine Gesellschaft, auf dem Stäzer Horn (8580' Schw.); es lag im ganzen Land herum so zu sagen nicht eine Flocke Schnee, Alles Fels oder braune Matte bis an die Firnfelder hin, der Himmel spiegelrein, die Temperatur an der Sonne bis 22° C., daneben im Schatten des Steinmannes zwischen — 1° und 0°. An der Sonnenseite sammelte ich blühend *Viola calcarata* in Menge, *Arabis alpina* mehrfach, *Saxifraga oppositifolia* in einem reichblühenden Rasen, diese drei Arten sämmtlich auf der Spitze des Horns.

Sonst sammelte ich zwischen dieser bis an den Waldrand hin, soweit die Alpenrosen heruntersteigen, 18 blühende Phanerogamen. Die Witterung war überhaupt von einer merkwürdigen Klarheit schon mehrere Wochen her, während ich am Bodensee immer und ewig Nebel vor mir hatte. [R. Wolf.]

Auszüge aus den Sitzungsprotokollen.

A. Sitzung vom 26. October 1874.

1. Der Präsident eröffnet die Sitzung mit der Mittheilung, dass die in Gemeinschaft mit der antiquarischen Gesellschaft unternommenen öffentlichen Vorträge, nachdem zu denselben ausgezeichnete Kräfte bereits gewonnen waren, wieder aufgegeben werden mussten, weil es unmöglich war, in Zürich ein Lokal für dieselben zu beschaffen.

2. Herr Dr. Stickelberger, Privatdocent der Mathematik am Polytechnikum, wird einstimmig als ordentliches Mitglied der Gesellschaft aufgenommen.

3. Herr Prof. Schwarz erstattet Bericht über die Verhandlungen der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Chur. *)

4. Herr Bibliothekar Dr. Horner legt folgende seit der letzten Sitzung neu eingegangene Bücher vor:

A. Geschenke.

Vom Herrn Verfasser.

Silvestri, O. Le Nodosarie fossili nel terreno Italiano. 4. Catania 1872.

*) In dem Protokolle vom 27. Juli ist fälschlich angegeben, es sei Herr Professor Heim zum Abgeordneten nach Chur gewählt worden; Hr. Prof. Schwarz wurde damals als zweiter Abgeordneter bezeichnet, und war sodann sogar der einzige Vertreter, da die Herren Kopp und Cramer verhindert waren, die dortige Versammlung zu besuchen.