

Kutscher in Gestalt ihrer Golddoppelsalze in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Beide Doppelsalze bildeten gelbe Nadeln, welche übereinstimmend bei 198—200° schmolzen.

4. Methylguanidin aus Methylglykocyamidin. Zur Aufklärung der Konstitution dieses von Korndörfer dargestellten Isomeren des Kreatinins war das Studium des daraus durch Oxydation erhältlichen Methylguanidins von großer Bedeutung. Ein Vergleich dieses Methylguanidins mit obigen Methylguanidinen ergab das bemerkenswerte Resultat, daß in demselben nicht die erwartete Verbindung $\text{CH}_3\text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, sondern das mit den vorstehenden Basen identische Methylguanidin $\text{HN}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$ vorlag (vergl. eine demnächst in diesem Archiv erscheinende Arbeit des Verfassers „Ueber das Glykocyamin und das Glykocyamidin“). Die aus demselben dargestellten Gold- und Platindoppelsalze stimmten in den Schmelzpunkten und in der Krystallform vollkommen mit den im vorstehenden beschriebenen Doppelsalzen überein. Schmelzpunkte des Goldsalzes 198—200°, des Platinsalzes 194—195°.

Mit obigen Methylguanidinen dürfte auch das von Brieger (l. c.) bei der Fleischfäulnis erhaltene Methylguanidin, dessen Golddoppelsalz bei 198° schmilzt (Schmelzpunkt des Pikrates 192°), identisch sein. Das gleiche dürfte der Fall sein mit dem Methylguanidin, welches Emil Fischer bei der Oxydation des 1,7-Dimethylguanins erhielt (Schmelzpunkt des Pikrats 200°).

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

223. Ueber einige Guanidinderivate¹⁾.

Von Dr. med. et phil. Martin Schenck.

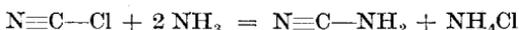
Das Studium der direkten Methylierungsprodukte des Guanidins (vergl. die vorstehende Abhandlung) machte es erforderlich, auch das symmetrische Dimethylguanidin nach den Angaben von Erlenmeyer (l. c.) als Vergleichsobjekt in den Bereich der

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Marburg 1907.

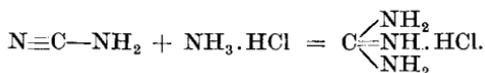
Untersuchung zu ziehen. Ferner wurde versucht, auf einem entsprechenden Wege zu dem symmetrischen Tetramethylguanidin zu gelangen. Die Verschiedenheit, welche hierbei in dem Reaktionsverlauf zwischen Jodecyan und Methylamin, sowie Jodecyan und Dimethylamin beobachtet wurde, ließ es weiter von Interesse erscheinen, auch das Verhalten dieser Verbindung gegen einige andere Aminbasen zu studieren. Ich habe daher das Jodecyan auch mit Aethylendiamin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Anilin, Glykokoll und Glycinamid (s. folg. Abhandl.) in Reaktion versetzt.

Um ein Bild von dem Mechanismus aller dieser Reaktionen zu gewinnen, informierte ich mich zunächst über den Reaktionsverlauf, welcher sich bei der zuerst von B a n n o w¹⁾ beschriebenen Bildung von Guanidin aus Jodecyan und alkoholischem NH₃ abwickelt. Ich erhitzte zu diesem Zwecke nach der von B a n n o w gegebenen Vorschrift Jodecyan mit dem dreifachen Gewicht alkoholischen Ammoniaks (von 10%) im Einschmelzrohr drei Stunden im Wasserbad und erhielt auf diese Weise reichliche Mengen von jodwasserstoffsauerm Guanidin. Dieses Salz wurde, nach dem Entfernen des Jods durch AgCl, in die Golddoppelverbindung des Guanidins übergeführt und das Aurat durch die Analyse charakterisiert. Das Auftreten einer flüchtigen Fettsäure, welches O s s i k o v s z k y²⁾ bei dieser Reaktion beobachtet haben will, konnte ich nicht konstatieren.

Was den Verlauf der Reaktion anbetrifft, so ist die Annahme naheliegend, daß der Bildung des Guanidins die des Cyanamids vorausgeht, so daß die Entstehung von Guanidin hierbei nur auf einen ähnlichen Prozeß zurückzuführen ist, wie sich derselbe zwischen Chloreyan und alkoholischem Ammoniak nach E r l e n m e y e r³⁾ abwickelt:



und



Während jedoch bei der E r l e n m e y e r'schen Reaktion sich das intermediär gebildete Cyanamid mit Leichtigkeit isolieren läßt, gelang es B a n n o w nicht, bei der Einwirkung von Jodecyan auf alkoholisches NH₃ die intermediäre Bildung von Cyanamid

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 161.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 668.

³⁾ Ann. d. Chem. **146**, S. 259.

nachzuweisen. B a n n o w sieht eine Möglichkeit der Erklärung dieser Tatsache in der leichten Löslichkeit des anfangs gebildeten Jodammoniums in Alkohol, welche eine sofortige weitere Einwirkung desselben auf das zugleich entstandene Cyanamid veranlassen soll. Ich habe versucht, ob es nicht durch etwas abgeänderte Versuchsbedingungen möglich sein würde, auch bei der B a n n o w'schen Reaktion die Bildung von Cyanamid und Jodammonium als Zwischenprodukte zum Nachweis zu bringen.

Es wurde zu diesem Zweck 1 g Jodecyan mit der dreifachen Menge alkoholischen Ammoniaks von 10% in ein Glasgefäß gebracht und dieses verschlossen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen (Probe a); eine zweite Probe blieb in der gleichen Weise 14 Tage lang sich selbst überlassen (Probe b). Bei beiden Versuchen war die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes die gleiche. Aus der braungefärbten Flüssigkeit wurde zunächst das Ammoniak durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes mit der Wasserstrahlpumpe entfernt, die Lösung dann unter Zusatz von 1—2 Tropfen verdünnter Essigsäure (um eine eventuelle Polymerisation des Cyanamids zu verhindern) bei mäßiger Wärme stark eingengt und schließlich im Exsikkator zur Trockne verdunstet. Der Trockenrückstand wurde mit Aether aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst zurückblieb, welcher nochmals mit Aether behandelt wurde; die ätherischen Lösungen wurden alsdann vereinigt. Das in Aether nicht Gelöste war bei der Probe a nur sehr gering, es ließ sich Jod und Ammoniak darin nachweisen, so daß es sich dabei vermutlich nur um Jodammonium handelte; bei Probe b war der in Aether unlösliche Rückstand etwas beträchtlicher. Er wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung dann durch frisch gefälltes Chlorsilber das Jod entfernt; das Filtrat vom Jodsilber gab mit Goldchloridlösung versetzt die charakteristischen langen Nadeln des Guanidinaurats und entwickelte auf Zusatz von KOH Ammoniak.

Die aus dem eingetrockneten Reaktionsprodukte erhaltenen ätherischen Lösungen wurden bei beiden Proben zur Isolierung des Cyanamids mit Wasser ausgeschüttelt, die wässrigen Auszüge (A) unter Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure auf dem Dampfbade vorsichtig eingengt und zuletzt im Exsikkator zur Trockne verdunstet. Die nach dem Ausschütteln mit Wasser restierenden ätherischen Lösungen wurden bei gelinder Wärme vom Aether befreit, der Rückstand mit Wasser verdünnt und aus der Lösung durch Zusatz von wenig schwefeliger Säure die Braunfärbung (Perjodide) entfernt. Hierauf wurde das Jod durch frisch gefälltes

Chlorsilber beseitigt und die Filtrate vom Jodsilber eingeeengt. Durch Zusatz von Goldchlorid ließen sich aus Probe a erst nach einigem Stehen nur spärliche Krystallnadeln von Guanidingolddoppelsalz, bei Probe b dagegen sofort reichliche Mengen von Guanidinaurat (kenntlich am hohen Zersetzungspunkt 275—278° und an der Krystallform) isolieren.

Die Trockenrückstände der wässerigen Auszüge A wurden zur weiteren Reinigung von neuem mit Aether aufgenommen, wobei bei Versuch a nur wenig, bei Versuch b etwas mehr ungelöst zurückblieb. Die ätherischen Lösungen wurden schließlich bei mäßiger Wärme zur Trockne verdunstet und die Rückstände mit Wasser aufgenommen. Bei beiden Proben entstand auf Zusatz von Ammoniak und Silbernitratlösung in diesen wässerigen Lösungen der charakteristische eigelbe Niederschlag des Cyanamid-silbers.

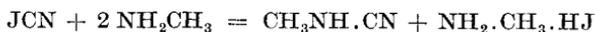
Beide Versuche habe ich hierauf in der gleichen Weise und mit dem gleichen Resultat nochmals ausgeführt.

Eine Bildung von Dicyandiamid, welches durch Polymerisation von Cyanamid leicht entstehen konnte, ließ sich in keinem Falle nachweisen.

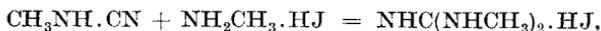
Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, daß der Bildung des Guanidins aus Jodcyan und alkoholischem Ammoniak die des Cyanamids vorhergeht, ebenso wie dies bei der Erlenneyer'schen Chloreyanreaktion (s. oben) der Fall ist.

Einwirkung von Jodcyan auf Methylamin.

Nach der Bannow'schen Reaktion war zu erwarten, daß die Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf Jodcyan sich in folgender Weise vollziehen würde:



und



mit anderen Worten, daß als Endprodukt ein symmetrisch zweifach methyliertes Guanidin resultieren würde. In der Tat ist es auch Erlenneyer¹⁾ gelungen, symmetrisches Dimethylguanidin nach dieser Methode zu gewinnen. Ueber die näheren Versuchsbedingungen macht Erlenneyer in der kurzen darüber vorliegenden Notiz (a. a. O.) keine Angaben, ausführlichere Mitteilungen werden zwar angekündigt, scheinen aber nicht erfolgt zu sein. Um

¹⁾ Ber. 14, 1868.

die Eigenschaften, insbesondere die Schmelzpunkte, des Gold- und Platindoppelsalzes des symmetrischen Dimethylguanidins, zum Vergleich mit Dimethylguanidin anderer Provenienz, kennen zu lernen, habe ich daher alkoholisches Methylamin auf Jodecyan unter den gleichen Bedingungen einwirken lassen, die B a n n o w bei der Darstellung von Guanidin aus Jodecyan und Ammoniak einhielt.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Jodecyan mit 3 g Methylamin (in 10% iger alkoholischer Lösung), entsprechend ca. 3 Mol. NH_2CH_3 auf 1 Mol. JCN, im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang im Dampfbade erhitzt. Das schwach braungefärbte Reaktionsprodukt wurde dann auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und mit Wasser aufgenommen. Ohne Rücksicht auf geringe Mengen ungelöster, brauner, öligler Tropfen (Perjodide) zu nehmen, entfernte ich das Jod durch frisch gefälltes Chlorsilber und engte das Filtrat vom Jodsilber nebst Waschwasser stark ein. Ein Teil der eingeengten Flüssigkeit wurde hierauf mit Platinchlorid, ein anderer Teil mit Goldchlorid versetzt. Aus beiden Lösungen schieden sich alsbald Krystalle aus, das Platinsalz in langen, derben, undurchsichtigen Nadeln, das Goldsalz teils ebenfalls in Nadeln, teils in mehr tafelförmigen Gebilden. Das Platinsalz wurde aus Wasser unter Zugabe von wenig Platinchlorid umkrystallisiert, wobei es wieder in derben Nadeln, zum Teil aber auch in etwas breiteren und kürzeren Stücken zum Vorschein kam. Beide Formen zeigten denselben Schmelzpunkt 197° (nicht ganz scharf). Eine Analyse des Chloroplatinates:

0,2440 g Substanz (bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet) lieferten 0,0815 g Pt.

Gefunden: 33,40%

lehrte, daß in der Tat Dimethylguanidin vorlag, dessen Platindoppelsalz 33,36% Pt fordert. Ein Präparat anderer Darstellung, in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, gewonnen, schmolz ebenfalls bei $196\text{--}197^{\circ}$ und gab 33,49% Pt:

0,3482 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,1166 g Pt.

Gefunden: 33,49% Pt.

Aus der Mutterlauge dieses letzteren Salzes krystallisierten noch weitere kompakte Krystalle von rhombischer Gestalt und vom Schmelzpunkt $196\text{--}197^{\circ}$:

0,2636 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0880 g Pt.

Gefunden: 33,38%. Berechnet: 33,36%.

Das in Nadeln und Tafeln krystallisierende Aurat zeigte auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zugabe von wenig Goldchlorid, beide Formen. Sie hatten denselben Schmelzpunkt 122° (ziemlich scharf); beim Trocknen bei 100° nahm die Substanz nur unbedeutend an Gewicht ab.

0,2839 g gaben 0,1307 g Au.

Gefunden: 46,04%. Für Dimethylguanidinaurat berechnet sich 46,16% Au.

Die Reste der analysierten Gold- und Platinsalze wurden in Wasser gelöst, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das Gold bezw. Platin entfernt, die Filtrate vom Schwefelplatin und Schwefelgold dann vereinigt und auf dem Wasserbade sehr stark eingengt. Der restierende dünne Sirup wurde alsdann im Exsikkator zur Krystallisation aufgestellt. Es schieden sich nach einigem Stehen weiße Krystallnadeln aus, die abgesaugt wurden. Sie erwiesen sich als sehr hygroskopisch, wie dies bereits auch Erl en m e y e r für das Chlorid des symmetrischen Dimethylguanidins angibt. Ein Teil des Chlorids wurde durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Silbernitratlösung in das Nitrat übergeführt, das beim Stehen des eingengten Filtrates vom Chlorsilber (nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch H_2S) im Exsikkator sich allmählich in zu dünnen Tafeln zusammengelagerten Nadeln ausschied, die auch etwas hygroskopisch waren, aber bei weitem nicht in dem Maße, wie es bei dem Chlorhydrat der Fall ist.

Eine andere Probe des Chlorids wurde in Wasser gelöst und mit wässriger Natriumpikratlösung versetzt. Die alsbald sich ausscheidenden Nadeln des pikrinsauren Dimethylguanidins zeigten den Schmelzpunkt 178° .

Einwirkung von Jodcyan auf Dimethylamin.

Da Jodcyan und Methylamin symmetrisches Dimethylguanidin geben, konnte man erwarten, daß durch Einwirkung von Dimethylamin auf Jodcyan vielleicht ein symmetrisches Tetramethylguanidin entstehen würde.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden 3 g Jodcyan mit 2,5 g Dimethylamin in 10% iger, absolut alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Das gewählte Mengenverhältnis war derartig, daß auf 1 Mol. Jodcyan etwa 3 Mol. Dimethylamin zur Anwendung kamen. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade stark eingengt (bis fast zur Trockne) und mit Wasser aufgenommen,

wobei geringe Mengen brauner, ölicher Massen ungelöst zurückblieben. Diese wurden durch Zusatz von etwas schwefliger Säure entfärbt und zersetzt, darauf das Jod durch frisch gefälltes Chlorsilber entfernt und das Filtrat vom Jodsilber nebst Waschwasser stark eingeengt. Ein Teil der eingeengten Lösung wurde dann mit Goldchlorid, der größere Teil mit Platinchloridlösung versetzt. Hierbei erhielt ich ein nadelförmiges Goldsalz vom Schmelzpunkt 192° , das, wie die Analyse zeigte, in der Hauptsache aus dem Aurat von unverändertem Dimethylamin bestehen mußte:

0,1488 g Substanz (bei 100° ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrocknet) gaben 0,0754 g Au.

Gefunden: 50,67% Au. Berechnet für Dimethylaminaurat: 51,21%, für Tetramethylguanidingolddoppelsalz dagegen: 43,32% Au.

Aus der Mutterlauge der analysierten Krystalle schieden sich auf wiederholte Zugabe von Goldchlorid noch weitere Mengen ähnlicher Nadeln aus, die annähernd denselben Schmelzpunkt zeigten.

Auch aus der Platinlösung schieden sich beim Stehen nadelartige Krystalle ab, die unscharf zwischen 191 — 193° schmolzen und nach der Analyse ebenfalls im wesentlichen aus Dimethylaminchloroplatinat bestehen mußten:

0,0895 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,0346 g Platin.

Gefunden: 38,66% Pt. Berechnet für Dimethylaminchloroplatinat: 38,98%, für Tetramethylguanidinplatinodoppelsalz: 30,44% Pt.

Die auf mehrfach wiederholtes Zufügen von Platinchloridlösung und vorsichtiges Einengen sich noch weiter ausscheidenden Krystallisationen (teils feine, teils derbe, breite Nadeln), zeigten alle annähernd denselben Schmelzpunkt von ca. 210° . Eine Probe von diesen Krystallen habe ich nochmals analysiert:

0,2226 g Substanz verloren bei 100° nur unbedeutend an Gewicht und lieferten 0,0869 g Pt.

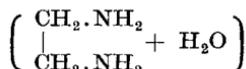
Gefunden: 39,04%. Berechnet: 38,98% Pt.

Zum Vergleich habe ich alsdann eine kleine Menge des Platinodoppelsalzes des Dimethylamins dargestellt; auch dieses Salz schmolz unscharf bei ca. 210° .

Es war also im vorliegenden Versuch, wenn überhaupt, nur eine äußerst minimale Reaktion in dem gewünschten Sinne eingetreten. Dieses abweichende Verhalten des Dimethylamins im Vergleich zum Monomethylamin erklärt sich vielleicht aus dem sekundären Charakter des Stickstoffatoms der ersteren Verbindung.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Jodcyan.

Da das Aethylendiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ zwei primäre Amidgruppen enthält, so bestand die Hoffnung, daß es sich in seinem Verhalten gegen Jodcyan dem Methylamin ähnlicher zeigen würde, als dies beim Dimethylamin der Fall war. Wegen der Schwerlöslichkeit des Aethylendiaminchloroplatinates empfiehlt es sich, bei der Reaktion einen Ueberschuß der Base zu vermeiden, da sonst bei der Charakterisierung des gebildeten Reaktionsproduktes als Platindoppelsalz Schwierigkeiten erwachsen. Diese Erfahrung mußte ich bei dem ersten Versuche, wo auf 1 Mol. Jodcyan ca. 2 Mol. Diamin in Anwendung gebracht worden waren, machen. In der Folge habe ich daher auf 1 Mol. Jodcyan nur ca. $\frac{1}{2}$ —1 Mol. Aethylendiamin angewendet. Dementsprechend wurden 3 g Jodcyan mit 1 g Aethylendiaminhydrat

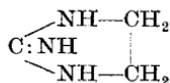


in 10 g absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung im Einschmelzrohr bei Dampfbadtemperatur mehrere Stunden lang erhitzt. Die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes erfolgte in der bereits mehrfach beschriebenen Weise mit wenig schwefliger Säure und mit frisch gefälltem Chlorsilber etc. Das vom Jodsilber getrennte Filtrat wurde wieder stark konzentriert und mit Platinchloridlösung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich in reichlicher Menge durchsichtige, braunrot gefärbte, prismenförmige Krystalle aus, die, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei ca. 190° sich zersetzten.

0,3177 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1064 g Pt.

Gefunden: 33,49% Platin.

Eine Verbindung von der Formel:



($\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_7$), deren Bildung erwartet worden war, würde in ihrem Chloroplatinat ($\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_7 \cdot \text{HCl}$) $_2\text{PtCl}_4$ 33,59% Pt verlangen.

Aus dem nicht analysierten Teil des Platinates wurde durch Entfernen des Pt mit Schwefelwasserstoff in bekannter Weise eine Lösung des Chlorids hergestellt (Lösung F). Ein Teil dieser Lösung, auf dem Wasserbade stark konzentriert und im Exsikkator zur Krystallisation aufgestellt, lieferte nach längerem Stehen weiße, sehr zerfließliche, blättrige Krystallmassen. Ein anderer Teil

wurde mit Silbernitratlösung behandelt und das Filtrat vom Chlorsilber nach Entfernen des überschüssigen Silbers durch H_2S und starkem Einengen auf dem Dampfbad im Exsikkator zur Krystallisation gebracht. Auch das Nitrat der Base, das sich allmählich in feinen, weißen Nadeln ausschied, ist ziemlich hygroskopisch.

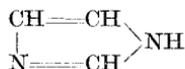
Ein weiterer Teil der Lösung F wurde mit wässriger Pikrinsäure versetzt, worauf sich allmählich lange, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 219° ausschieden.

Der Rest der Lösung F wurde in das Goldsalz verwandelt, welches nach einiger Zeit in kleinen, gelben Nadeln zur Ausscheidung gelangte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 210° . Die Analyse der bei 100° ohne Gewichtsabnahme getrockneten Substanz ergab einen mit dem theoretisch berechneten gut übereinstimmenden Wert:

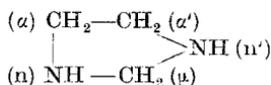
0,2554 g Substanz lieferten 0,1184 g Au.

Gefunden: 46,36% Au. Berechnet für $C_3H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$: 46,38%.

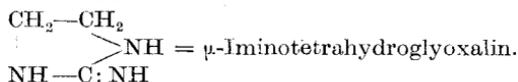
Soweit ich die betreffende Literatur habe verfolgen können, ist eine Base, wie die eben beschriebene, bisher noch nicht bekannt; man würde dieselbe als Aethylenguanidin zu bezeichnen haben. Allerdings kann man die Base auch in Beziehung bringen zum Glyoxalin oder Imidazol:



und sie dann von einem Tetrahydroglyoxalin:



durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome des μ -Kohlenstoffatoms durch die Imidgruppe ableiten:



Ein zweifach phenyliertes Aethylenguanidin ist übrigens von Traube und v. Wedelstädt¹⁾ durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen von Diphenyl-dicyan-aethylendiamin: $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$ mit 20% iger Salzsäure erhalten worden. Als intermediärer Körper entstand hierbei wahrscheinlich zunächst Diphenylcyan-aethylendiamin, welches sich dann unter Ringschluß zu dem Aethylen-diphenyl-guanidin umlagerte.

¹⁾ Ber. 33, 1385.

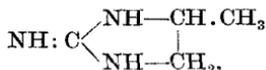
Einwirkung von Jodcyan auf Propylendiamin.

Wie bei dem vorigen Versuche brachte ich auf 1 Mol. Jodcyan etwas weniger als 1 Mol. der Base in Anwendung. Dementsprechend wurden 3 g Jodcyan mit 1 g Propylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, in 10 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung im Einschmelzrohr ca. 4 Stunden lang bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde vorsichtig stark konzentriert, dann mit Wasser verdünnt, wobei wieder braune, ölige Massen zurückblieben, die durch Erwärmen mit wenig schwefliger Säure unter Entfärbung zersetzt und in Lösung gebracht wurden. Nach Entfernen des Jods mit Chlorsilber wurde das stark eingeeengte Filtrat vom Jodsilber mit Platinchloridlösung versetzt. Die nach einiger Zeit langsam sich ausscheidenden, dunkelgefärbten, prismenförmigen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 194—195°.

0,3822 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1226 g Pt.

Gefunden: 32,08% Pt.

Für das Platindoppelsalz einer Base von der Formel:



$(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, würde sich ein Platinwert von 32,04% berechnen.

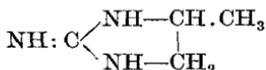
Der nicht analysierte Teil des Chloroplatinates wurde durch Entfernen des Platins mittelst Schwefelwasserstoffs etc. in das Goldsalz übergeführt. Aus der Goldlösung schieden sich allmählich eigentümlich geformte, lange, federförmige Krystalle aus, die bereits bei 100° (unscharf) schmolzen.

0,2564 g Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei etwa 70° nichts an Gewicht und gaben 0,1150 g Au.

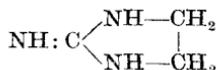
Gefunden: 44,85% Au.

Eine Verbindung der Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ würde 44,90% Au verlangen.

Die erhaltene Base: Propylenguanidin



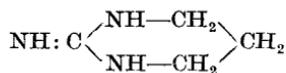
würde sich als das nächst höhere Homologe des Aethylen-guanidins



darstellen. Nach der vorhin erwähnten Nomenklatur könnte man sie auch als α (oder α')-Methyl- μ -Iminotetrahydroglyoxalin bezeichnen. Die beiden Stellen α und α' sind natürlich (ebenso wie n und n') gleichwertig.

Einwirkung von Jodeyan auf Trimethyldiamin.

Bei dieser Reaktion wurde die Bildung eines Trimethylen-guanidins



erwartet.

Das für diesen Zweck erforderliche Trimethyldiamin stellte ich mir nach den von Fischer und Koch¹⁾ gegebenen Vorschriften aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak dar: 30 g Trimethylenbromid wurden mit 270 g einer bei 0° gesättigten, alkoholischen Ammoniaklösung in einem gut verschlossenen Gefäß ca. 5 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dieser Zeit löste sich eine Probe des Reaktionsgemisches, auf einem Uhrglas verdunstet, vollständig in Wasser auf, ein Zeichen dafür, daß alles Bromid verschwunden war. Nunmehr wurde die ganze Menge in einem Becherglase eingedampft, wobei sich zierliche, weiße Krystalle ausschieden, und schließlich zur Trockne verdunstet. Der Salzurückstand wurde hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt und die flüchtigen Basen abdestilliert. Die ersten Anteile des Destillates, die neben Diamin Ammoniak enthielten, wurden besonders aufgefangen und einige Zeit bis zur Entfernung des Ammoniaks am Rückflußkühler gekocht, hierauf wurden sie mit dem Hauptdestillate wieder vereinigt. Dieses neutralisierte ich dann mit Salzsäure und engte es stark ein. Aus der konzentrierten Lauge schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle des Trimethyldiaminchlorhydrats ab. Um die freie Base zu gewinnen, wurde nunmehr das gepulverte Hydrochlorat mit wenig konzentrierter Kalilauge übergossen und in das breiartige Gemisch gepulvertes Aetzkali allmählich eingetragen. Das Gemisch destillierte ich dann aus dem Oelbade unter langsamem Steigern der Temperatur des Bades auf 200°. Das klare Destillat, welches neben der Base Wasser enthält, wurde mit festem Aetzkali versetzt, wobei es sich in eine wässrige und eine ölige Schicht schied. Die letztere (ca. 4,6 g)

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1799.

hob ich ab — nach Fischer und Koch (l. c.) würde sie zur Darstellung der wasserfreien Base über Baryumoxyd zu trocknen und nochmals zu destillieren sein — und verwendete sie direkt zum weiteren Versuch.

Auch hierbei brachte ich, wie in den beiden letzten Fällen, 1 Mol. Jodecyan mit etwas weniger als 1 Mol. des Diamins zusammen. Diesem Verhältnis entsprechend wurden 10,5 g Jodecyan mit 4,6 g Trimethylendiamin in ca. 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Die weitere Behandlung mit schwefliger Säure, frisch gefälltem Silberchlorid etc. war dieselbe, wie bereits mehrfach beschrieben. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Chlorids entstand sofort eine feine, milchige Trübung, die sich nach eigenem Stehen zu öligen Tropfen zusammenballte.

In der gleichen Weise verhielten sich Goldchlorid und wässrige Pikrinsäurelösung. Auch hier schieden sich stets ölige Massen ab.

Es ist mir bisher auf keine Weise gelungen, diese öligen Produkte in eine krystallisierte oder analysierbare Form zu bringen, weder durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, wie Wasser, Wasser und Alkohol, Alkohol und Aether, Aceton etc., noch durch Ausfällen der Edelmetalle mit Schwefelwasserstoff und erneute Zugabe von Platin- bzw. Goldchlorid. Auch das Chlorid selbst schied sich stets als ölige Schicht ab.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei einem zweiten Versuch, in welchem ein von der Firma Dr. Schuchardt - Görlitz bezogenes Trimethylendiamin zur Verwendung kam.

Eine Reaktion war aber im vorliegenden Falle wohl zweifellos eingetreten; ich behalte mir daher die Wiederholung des Versuches vor, wobei sich vielleicht günstigere Krystallisationsbedingungen werden auffinden lassen.

Einwirkung von Jodecyan auf Anilin.

Da die aromatischen Amine sich in mancher Hinsicht von den aliphatischen unterscheiden, war es von Interesse, auch ihr Verhalten gegen Jodecyan kennen zu lernen. Ich wählte zu diesem Zwecke den Hauptvertreter der aromatischen Amine, das Anilin. In der Literatur findet sich eine Beobachtung von Rabé¹⁾ mitgeteilt, wonach bei der Einwirkung von Jodecyan auf Anilin ein Jodanilin vom Schmelzpunkt 83° gebildet werden soll. Ueber

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1717.

die näheren Versuchsbedingungen finden sich jedoch keine Angaben vor.

Ich wählte die Mengenverhältnisse derartig, daß auf 1 Mol. Jodecyan etwas weniger als 2 Mol. Anilin zur Anwendung gelangten; demgemäß erhitzte ich 3 g Jodecyan mit 3 g Anilin und 30 g absolutem Alkohol im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang bei Dampfbadtemperatur. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde alsdann auf dem Wasserbade etwas konzentriert. Auf Zusatz von schwefliger Säure (wässrige Lösung), welche die Braunfärbung beseitigen sollte, sowie beim Verdünnen mit Wasser fielen bräunlich-weiße, krystallinische Massen aus, die durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder in Lösung gingen, jedoch beim weiteren Konzentrieren derselben sich von neuem ausschieden. Ohne Rücksicht auf dieses Produkt zu nehmen, wurde stark eingeeengt und nach dem Erkalten die Lösung durch Filtrieren (Filtrat A) von den ausgeschiedenen Massen getrennt. Die letzteren wurden mit absolutem Alkohol in der Wärme aufgenommen, wobei ein Teil rein weiß gefärbt zurückblieb. Dieser Rückstand begann, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei ca. 215° sich zu schwärzen und zersetzte sich dann beim weiteren Steigern der Temperatur, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, allmählich vollständig. Hierbei war im Schmelzröhrchen ein Auftreten von violetten Dämpfen zu beobachten.

Eine Probe dieser Verbindung, in wenig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, gab mit Silbernitrat keine Fällung; Jod im ionisierten Zustand war demnach nicht vorhanden. Eine andere Probe wurde mit Natriumkarbonat geschmolzen und die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Auf Zusatz von Chloroform und Chlorwasser trat eine starke Violettfärbung des Chloroforms ein: der Rückstand enthielt also Jod in organischer Bindung.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen noch weitere, weiße, krystallinische Massen aus, die sich beim Erhitzen ebenso verhielten wie das beim Aufnehmen mit Alkohol ungelöst Gebliebene.

Einen Teil dieses Produktes habe ich hierauf zur weiteren Identifizierung in heißem Wasser gelöst und der heißen Lösung dann einige Tropfen Salzsäure sowie Platinchlorid zugegeben. Es schied sich beim langsamen Erkalten ein eigentümlich hellgelb gefärbtes, aus glitzernden Blättchen bestehendes Salz ab, welches, beim Erhitzen im Schmelzröhrchen, von 200° ab sich allmählich zersetzte, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Auch

hierbei traten schließlich violette Dämpfe im Schmelzröhrchen auf. Eine Analyse:

0,1227 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0274 g Platin.

ergab einen Platinwert von 22,33%.

Ein Teil dieses Platindoppelsalzes wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, jedoch verhielt es sich danach beim Erhitzen ebenso wie vorher.

0,1816 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0416 g Platin.

Gefunden: 22,91% Pt. Für das Platindoppelsalz des Jodanilins ($C_6H_4JNH_2 \cdot HCl$)₂PtCl₄ berechnet sich: 22,99% Pt.

Bei dem vorliegenden Reaktionsprodukt dürfte es sich also wohl nur um Jodanilin gehandelt haben.

Aus dem oben erwähnten Filtrat A wurden beim stärkeren Einengen noch weitere krystallinische Massen erhalten, die sich beim Erhitzen ebenso wie die oben beschriebenen, vom Alkohol nicht gelöst, bezw. aus der alkoholischen Lösung beim Konzentrieren ausgeschiedenen verhielten, nur daß beim Erhitzen die Schwärzung etwas früher, zwischen 190 und 200°, einzutreten begann.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs ließ ich das nach dem Erhitzen im Einschmelzrohr erhaltene braune Reaktionsprodukt nach mäßigem Konzentrieren ruhig stehen, wobei sich am Boden ein bräunliches Oel (vermutlich aus Jodanilin bestehend) absetzte. Durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen wurde hierauf alles wieder in Lösung gebracht und die Flüssigkeit nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand hierdurch sofort eine reichliche Fällung von weißen Massen, die von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wurden. Beim starken Einengen des Filtrates (A) schied sich noch eine weitere Menge derselben Verbindung aus, die mit der ersten Fällung vereinigt wurde. Der gesamte Niederschlag wurde dann aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei ich ein rein weißes, blätterig-krystallinisches Produkt erhielt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen verhielt es sich ähnlich wie der im ersten Versuch erhaltene Körper: kein Schmelzpunkt, sondern allmähliche Zersetzung unter Entwicklung von Joddämpfen. Eine Schwefelbestimmung:

0,4950 g Substanz (bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet), in siedendem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt, lieferten 0,2130 g BaSO₄

ergab 5,91% Schwefel, während sich für Jodanilinsulfat ($C_6H_4JNH_2$) $_2H_2SO_4$ 5,98% S berechnet.

Zur weiteren Identifizierung wurde hierauf ein Teil des analysierten Produktes in heißem Wasser gelöst und der Lösung Platinchlorid zugegeben; es schieden sich alsbald wieder die oben beschriebenen, charakteristischen, glitzernden Blättchen aus, die auch beim Erhitzen dasselbe Verhalten wie früher zeigten.

Um das freie Jodanilin zu erhalten, löste ich einen Teil des Sulfats unter Erwärmen in salpetersäurehaltigem Wasser und neutralisierte die Lösung mit Natriumkarbonat: beim Erkalten schieden sich feine, filzige Nadelchen aus, die bei 64° schmolzen. R a b e (l. c.) fand für das von ihm aus Jodecyan und Anilin erhaltene freie Jodanilin den Schmelzpunkt 83°, während von K ö r n e r und W e n d e r¹⁾ für die drei isomeren Jodanine die folgenden Schmelzpunkte angegeben werden: Orthoverbindung 56,5°; Meta-verbindung 27°; Paraverbindung 63°. Es dürfte sich daher bei dem von mir gewonnenen Produkt um Parajodanilin handeln.

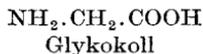
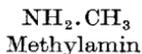
Das Filtrat A wurde durch frisch gefälltes Chlorsilber in bekannter Weise vom ionisierten Jod befreit und das Filtrat vom Jodsilber stark konzentriert. Hierbei erfolgte eine weiße, krystallinische Abscheidung, die in der Hauptsache wohl noch aus schwefelsaurem Jodanilin, zum Teil vielleicht auch aus dem Chlorhydrat dieser Base bestand, welches ebenfalls in Wasser schwer löslich ist. Die von dieser Abscheidung getrennte Lösung wurde schließlich mit Platinchlorid versetzt, wodurch anfänglich keine Veränderung hervorgerufen wurde. Erst nach einiger Zeit trat zunächst eine Trübung und später die Abscheidung eines graubraunen, undeutlich krystallinischen Produktes ein, das sich beim längeren Stehen immer dunkler färbte. Ebenso verhielt sich die von demselben durch Filtrieren getrennte Mutterlauge auf erneuten Zusatz von Platinchlorid. Auch durch Extrahieren des braunen Produktes mit salzsäurehaltigem, 50% igem Alkohol und langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung ließ sich die dunkle Färbung nicht beseitigen. Ich habe daher auf die Analyse dieser Substanz verzichtet.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Jodecyan auf Anilin im wesentlichen nur Parajodanilin gebildet wird; Andeutungen für die Entstehung von Guanidinderivaten ließen sich nicht auffinden.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 17, S. 486.

Einwirkung von Jodecyan auf Glykokoll.

Da das Glykokoll als ein substituiertes Methylamin angesehen werden kann, nämlich als Methylamin, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch Karboxyl ersetzt ist:



so wurde versucht, auch diesen Körper mit Jodecyan in Reaktion zu versetzen, um hierdurch eventuell zu einem Guanidin zu gelangen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Gruppen $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ersetzt sind.

1 g Jodecyan, in ca. 3 g absolutem Alkohol gelöst, wurde zur Prüfung dieser Annahme mit einer Auflösung von 1,2 g Glykokoll in ca. 6 g Wasser versetzt und das Gemisch im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden im Dampfbad erhitzt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß auf 1 Mol. Jodecyan etwas mehr als 2 Mol. Glykokoll zur Anwendung gelangten; wegen der Schwerlöslichkeit des Glykokolls in Alkohol wurde die Reaktion nicht in absolut-alkoholischer, sondern in ca. 50% iger Lösung vorgenommen. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde vorsichtig bis zur Trockne verdunstet und der Trockenrückstand zweimal mit Methylalkohol aufgenommen. Das in Methylalkohol nicht Gelöste bildete eine weiße Krystallmasse, die süßen Geschmack zeigte und sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, unscharf zwischen 221 und 231° zersetzte. Aminoessigsäure schmilzt unter Bräunung bei 232—236°. Zur weiteren Identifizierung wurde diese Krystallmasse mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung einige Zeit mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd gekocht. Dann wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat an einen kühlen Ort zur Krystallisation beiseite gestellt. Aus der tiefblauen Lösung schieden sich nach einiger Zeit in reichlicher Menge blaue, nadelförmige Krystalle aus, welche der Analyse unterworfen wurden:

0,2874 g Substanz (lufttrocken) verloren beim Trocknen bei 130° 0,0226 g an Gewicht:

0,2648 g Substanz (bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) lieferten, im Tiegel geglüht, 0,0990 g CuO.

Gefunden für lufttrockenes Salz: 7,86% H₂O; für bei 130° getrocknetes Salz: 37,39% CuO. Berechnet für (CH₂NH₂COO)₂Cu + H₂O: 7,84% H₂O; für (CH₂NH₂COO)₂Cu: 37,59% CuO.

Es handelte sich also bei dem in Methylalkohol unlöslichen Teile des Reaktionsproduktes um unverändertes Glykokoll. Aus

der Mutterlauge des analysierten Salzes schieden sich noch geringe Mengen der gleichen Krystallnadeln aus.

Auch aus dem methylalkoholischen Extrakt ließ sich ein charakteristisches Reaktionsprodukt nicht isolieren. Es war in diesem Falle offenbar überhaupt keine Reaktion zwischen Glykokoll und Jodecyan eingetreten.

Mit demselben negativen Resultat habe ich versucht, das Jodecyan auf freien Glykokolläther (in später noch zu erörternder Weise gewonnen) einwirken zu lassen. Weder beim ruhigen Stehen einer ätherischen Lösung von Glycinäther mit Jodecyan bei Zimmertemperatur, noch beim Erhitzen einer solchen Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ließ sich eine Einwirkung im Sinne der Bildung eines Guanidinderivates nachweisen. Ebensowenig war dies bei mehrstündigem Erhitzen von Glykokolläther und Jodecyan in absolut-alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr bei Dampfbadtemperatur möglich.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

224. Ueber das Glycinamid¹⁾.

Von Dr. med. et phil. Martin Schenck.

Das Glycinamid oder Glykokollamid:



gehört zu den Verbindungen, welche in Rücksicht auf ihre leichte Zersetzlichkeit und relativ umständliche Darstellungsweise bisher nur vereinzelt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet haben. Nach den Beobachtungen, welche ich bei der Einwirkung von Jodecyan auf aliphatische Monamine und Diamine gemacht habe (siehe die vorhergehende Abhandlung), mußte das Glycinamid als ein geeignetes Material erscheinen, um auf eine verhältnismäßig einfache Weise zu dem Glykokollamidin zu gelangen.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Marburg 1907.