

Paraorthotoluyldiamin, Schmelzpunkt 99° , erhalten, übrigens noch nicht analysirt.

Neben diesen Verbindungen, die jedenfalls die Hauptprodukte der Reaction sind, entstehen in allen 3 Fällen geringe Mengen eines in Wasser löslichen Körpers, den ich daraus durch Schütteln mit Aether etc. isolirt habe. Doch verschiebe ich die Besprechung dieser Körper auf eine spätere Mittheilung, in welcher ich auch das Verhalten der der Parareihe zugehörenden Diamine mittheilen werde.

Bis dahin behalte ich mir auch alle aus dieser Untersuchung sich ergebenden allgemeineren Schlüsse vor und bemerke hier nur, dass der schon von Gräbe vermuthete, von Hübner und V. Meyer wiederholt betonte und von mir auch kürzlich beobachtete Zusammenhang zwischen sogenannter Stellung und innerer Condensation hier wieder eine experimentelle Bestätigung erhalten hat.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 14. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

59. Ad. Claus: XXXI. Cyankalium und organische Halogenverbindungen.

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über den oben genannten Gegenstand habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Beuttel das Verhalten der Monochlorcrotonsäure, resp. ihres Aethers, gegen Cyankalium studirt.

Da dieser Aether nach der Methode von Wallach und Böhringer (Lieb. Ann. 173, 101) aus dem sogenannten Crotonchloral bekanntlich durch Behandeln mit Cyankalium in alkoholischer Lösung dargestellt wird, so war von vornherein zu vermuthen, dass seine weitere Umsetzung mit Cyankalium nur schwierig und langsam verlaufen möchte. Das ist jedoch durchaus nicht der Fall; vielmehr geht dieselbe schon bei mässigem Erwärmen der alkoholischen Lösung so leicht vor sich, dass sich darnach von selbst erklärt, warum wir in unseren ersten Versuchen, als wir Crotonchloral mit überschüssigem Cyankalium behandelten, so äusserst geringe Mengen des bei 176° C. siedenden Chlorcrotonsäureäthers erhielten. — Die beste und reichlichste Ausbeute an diesem Aether erzielt man aus dem käuflichen sogenannten Crotonchloral, wenn man die Methode von Wallach und Böhringer so modificirt, dass man in die alkoholische Lösung des Chlorals nach und nach genau 2 Moleküle fein gepulvertes Cyankalium einträgt und dann mit Wasser der Destillation unterwirft.

Den durch wiederholtes Fractioniren vollkommen rein erhaltenen Monochlorcrotonsäureäther haben wir mit einem, 2 und 3 Molekülen chemisch reinen Cyankaliums in alkoholischer Lösung und zwar theils in zugeschmolzenen Röhren, theils in offenen Gefässen behandelt. Ein zur directen Untersuchung geeignetes cyanhaltiges Produkt vermochten wir nicht zu isoliren; durch Kochen der vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirten, alkoholischen Lösung mit Kalihydrat wurden in allen Fällen zwei verschiedene Säuren unter lebhafter Ammoniakentwicklung erhalten, deren Mengenverhältnisse je nach der Quantität des zugesetzten Cyankaliums variirten.

Zur Trennung der beiden Säuren haben wir bis jetzt zwei Wege aufgefunden. Der eine, ziemlich umständliche, besteht in der fractionirten Ausfällung ihrer Bleisalze; der andere, der zu weit sicheren Resultaten führt, gründet sich auf eine Reaction, die wir noch nicht vollkommen zu erklären im Stande sind. Wenn man nämlich nach dem beendigten Kochen mit Kali den Alkohol verjagt und mit Schwefelsäure übersäuert hat, so lassen sich beide neuen Säuren durch Schütteln mit Aether ausziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine syrupdicke, so gut wie gar nicht zum Krystallisiren zu bringende, saure Masse, die von Aether leicht wieder vollständig aufgenommen wird. Wenn man aber diesen Syrup während mehrerer Stunden der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt hat, dann ist nicht mehr der ganze Rückstand in Aether löslich. Es löst sich nämlich in ihm nur die eine Säure, welche in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_5H_6O_4$ entspricht und zweibasisch, also aus der Chlorcrotonsäure einfach durch Substitution des Chloratoms durch die Carboxylgruppe entstanden ist.

Das aus ihr dargestellte Silbersalz ergab:

17.21 pCt. C, 1.25 pCt. H, 62.9 pCt. Ag,

während sich

17.44 pCt. C, 1.16 pCt. H, 62.79 pCt. Ag

für die Formel $C_3H_4 \begin{Bmatrix} COOAg \\ COOAg \end{Bmatrix}$ berechnen.

Diese Säure vereinigt sich direct mit Brom. Mit ihrer und ihrer Derivate Untersuchung sind wir eben jetzt beschäftigt.

Der durch das Erhitzen auf dem Dampfbade in Aether unlöslich gewordene Theil des Säuregemisches bleibt als weisses, feinkörniges Pulver zurück. Sobald man ihn mit Wasser befeuchtet hat, wird er aber wieder in Aether löslich und aus dieser Lösung erhält man nun durch Eindunsten reine

Tricarballylsäure

mit dem Schmelzpunkt von 159° . Die Analyse ergab:

40.8 pCt. C, 4.65 pCt. H,

während die Tricarballoylsäure

40.91 pCt. C und 4.54 pCt. H

verlangt. — Die Tricarballoylsäure kann auch bei tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht wieder in das oben beschriebene, in Aether unlösliche Produkt übergeführt werden, und es scheint demnach, dass sie nicht direct aus der Einwirkung von Cyankalium auf Chlorcrotonsäure entsteht, sondern dass zuerst eine andere Verbindung gebildet wird, welche, beim Erhitzen zunächst in ein Anhydrid übergehend (?), erst durch Wasseraufnahme zur Tricarballoylsäure führt. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, weitere Anhaltspunkte für die Erklärung dieser eigenthümlichen Umsetzungen zu suchen; im Grossen und Ganzen aber beruht die Entstehung der Tricarballoylsäure bei dieser Reaction unzweifelhaft ebenso auf einer intermediären Blausäureaddition, wie ihre früher von mir beschriebene Bildung aus Dichlorglycid und die Bildung der Brenzweinsäure aus Jodalloyl u. s. w.

Soweit meine Untersuchungen in Betreff der Umsetzungsfähigkeit in organischen Molekülen gebundener Halogenatome gegen Cyangruppen im Allgemeinen einen Schluss gestatten, scheint mir vor der Hand der berechnigste zu sein, dass für die Einführung von Cyangruppen in Verbindungen der fetten Reihe sich besonders dann Schwierigkeiten entgegenstellen, wenn sich mehrere Cyangruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom anlagern würden. Selbstverständlich wird man in diesem Sinne nur dadurch zu grösserer Sicherheit gelangen können, dass man von Verbindungen ausgeht, in welchen unzweifelhaft mehrere Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Ich habe darum zunächst nochmals die Trichloressigsäure in mein Studium gezogen, aber leider mit vollkommen negativem Resultat. Immer, ob ich die Säure selbst, ein Salz oder ihren Aether mit Cyankalium zur Reaction bringen liess, erfolgte die Umsetzung der Art, dass eine Spaltung unter Chloroformbildung eintrat, in manchen Fällen so glatt, dass fast genau die theoretischen Mengen von Chloroform erhalten wurden.

Nicht minder wichtig für die Entscheidung der oben aufgeworfenen Hypothese musste es erscheinen, in Betreff der von manchen Chemikern behaupteten Existenz des Cyanoforms sicheren Aufschluss zu gewinnen. In Gemeinschaft mit Hrn. Broglie habe ich daher sämtliche Reactionen, die für die Darstellung dieses Körpers angegeben sind, wiederholt von Neuem studirt. Trotzdem wir jetzt über ein Jahr lang ununterbrochen nach allen Richtungen hin auf das Sorgfältigste gearbeitet haben, konnten wir kein Mal zu einem positiven Resultat, welches für die Existenz des Cyanoforms spräche, gelangen. Namentlich die von Herrn Pfannkuch beschriebene Doppelverbindung Cyanoform-Jodquecksilber (die Formel ist an verschiedenen

Orten verschieden angegeben) waren wir nicht im Stande zu erhalten, wenngleich unsere hundertfältig wiederholten Versuche unter den verschiedensten Umständen ausgeführt wurden.

XXXII. Ueber Sulfoharnstoffderivate.

Sulfoharnstoffquecksilberchloridverbindungen.

Ich habe früher eine Verbindung erwähnt, welche durch Erhitzen von Sulfoharnstofflösungen mit Calomel unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags erhalten wurde, von der es aber noch dahingestellt bleiben musste, ob in ihr noch Quecksilberchlorür und nicht vielmehr Quecksilberchlorid anzunehmen sei. Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Rimbach das Studium dieser Reaction wieder aufgenommen und wir haben nun gefunden, dass bei ihr nur metallisches Quecksilber (nicht Schwefelquecksilber) ausgeschieden und also Quecksilberchlorid gebildet wird. Es entsteht aber nicht, wie wir früher glaubten, nur eine Verbindung des letzteren mit Sulfoharnstoff, sondern zwei verschiedene, die auch direct durch Quecksilberchlorid erhalten werden können. Davon, dass früher diese beiden Verbindungen nicht getrennt wurden, rührte es jedenfalls her, dass damals keine gut übereinstimmenden analytischen Resultate erzielt werden konnten.

Trägt man Sublimatlösung in eine Sulfoharnstofflösung von mässiger Concentration nach und nach ein, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine schwache Trübung, die jedoch beim Schütteln der Flüssigkeit sofort wieder verschwindet, so lange bis auf 4 Mol. Sulfoharnstoff 1 Mol. Sublimat eingetragen ist. Wird diese Lösung eingedampft, so hinterbleiben grosse, wohlausgebildete, wasserklare Krystalle, deren Zusammensetzung nach dem obigen Verhältniss der Formel:



entspricht.

Fährt man mit dem Zugeben der Sublimatlösung über den eben erwähnten Punkt hinaus fort, so entsteht ein bleibender Niederschlag von kreideartigem Aeusseren, der bei der Analyse die Zusammensetzung:



ergab. Gefunden: Hg = 47.8 pCt., S = 14.8 pCt., Cl = 16.67 pCt.

Berechnet: Hg = 47.2 pCt., S = 15.1 pCt., Cl = 16.7 pCt.

Trägt man umgekehrt die Sulfoharnstofflösung in die Sublimatlösung ein, so entsteht natürlich zunächst der weisse Niederschlag der schwerlöslichen Verbindung, der, im Anfang an Volumen zunehmend, von einem bestimmten Punkte an durch den hinzukommenden Ueberschuss von Sulfoharnstoff nach und nach wieder vollkommen gelöst wird.

Oxalsaurer Sulfoharnstoff kann, wie bekannt, nicht direct erhalten werden. Wir hofften, ihn auf einem ähnlichen Umweg, wie die Darstellung des salzsauren Sulfoharnstoffs aus der Zinnchlorürverbindung gelungen ist, aus einer Verbindung von oxalsaurem Silber mit Sulfoharnstoff durch Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff zu erhalten. — Wird frisch gefälltes, oxalsaures Silber mit wässriger Sulfoharnstofflösung bis zum Sieden erbitzt, so erfolgt lebhaftere Reaction, indem das oxalsaure Silber als solches verschwindet und statt dessen ein schwarzer, schlammiger Niederschlag entsteht, der beim Erkalten der Flüssigkeit mit glänzenden, weissen Kryställchen durchsetzt wird. Wird diese Masse mit sehr vielem Wasser ausgekocht, so fallen beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung schöne, glasglänzende, nadelförmige Krystalle aus, die im kalten Wasser sehr schwer löslich, eine Verbindung von der Formel $6(\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}) \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$ repräsentiren.

	Gefunden.	Berechnet.
C_8	12.9	12.63
H_{25}	3.8	3.16
S_6	25.9	25.3
Ag_2	28.2	28.4

Der vollständig mit heissem Wasser erschöpfte Rückstand ist ein Gemenge von metallischem Silber und Schwefelsilber (gefunden wurden in einem Falle 68 pCt. Ag und 31 pCt. Ag_2S).

Die Krystalle reagiren neutral und erleiden beim Erwärmen mit Wasser auf circa 60° Zersetzung, indem Bräunung durch Silberausscheidung eintritt. Durch Schwefelwasserstoff wird Schwefelsilber abgeschieden und die davon abgeschiedene saure Lösung hinterliess beim Eindunsten Krystalle von Oxalsäure und unverändertem Sulfoharnstoff. Als das Salz etwa 6 Stunden lang mit vielem Wasser gekocht war, hatte sich wieder eine beträchtliche Menge des schwarzen Niederschlags gebildet, beim Erkalten des heissen Filtrates aber schieden sich doch noch beträchtliche Mengen der unveränderten Verbindung (gefunden 25.3 pCt. S, 28.5 pCt. Ag) ab. In der davon abfiltrirten Lösung war Oxalsäure und unveränderter Sulfoharnstoff mit Sicherheit nachzuweisen und jedenfalls noch eine schwefelfreie Verbindung (Cyanamid oder ein Derivat desselben?). Bei der ersten Einwirkung des oxalsauren Silbers auf den Sulfoharnstoff sowohl, wie bei der Zersetzung der krystallisirten Verbindung durch Kochen mit Wasser entwickelt sich immer Kohlensäure, so dass höchst wahrscheinlich die Zersetzung gleichzeitig nach zwei Richtungen verläuft, derart, dass einerseits ein Theil des Sulfoharnstoffs entschweifelt wird unter Abscheidung von Schwefelsilber, und andererseits ein Theil des oxalsauren Silbers in Kohlensäure und metallisches Silber zerfällt.

Sulfoharnstoff und Trichloressigsäure.

Wie sich Chloressigsäure direct an den Sulfoharnstoff addirt und dieses Additionsprodukt durch weitere Zersetzung zum Thiohydantoin führt, so liess sich vermuthen, dass die Trichloressigsäure in analoger Weise zu gechlortem Thiohydantoin hinleiten könnte. Erhitzt man Trichloressigsäure mit Sulfoharnstoff zu gleichen Molekülen im Wasserbade, so tritt sofort Zersetzung ein unter langsamer Entwicklung von Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregas. Unterbricht man die Reaction nach einiger Zeit, so findet man ausser einem Theil der unveränderten Materialien keine neue Verbindung vor; setzt man das Erhitzen längere Zeit fort, so wird die Kohlensäureentwicklung lebhafter und es tritt zugleich der Geruch nach Chloroform immer intensiver hervor. Auch wenn man die beiden Körper mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf verschiedene Temperaturen erhitzt, scheint eine Zersetzung im nämlichen Sinn zu erfolgen, insofern die Trichloressigsäure — ähnlich wie durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak — unter dem Einfluss des Sulfoharnstoffs in Kohlensäure und Chloroform zerfällt. Es scheint demnach im Grossen und Ganzen die gewünschte Umsetzung nicht zu erzielen zu sein; da wir jedoch in allen Fällen den charakteristischen Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen auftretend fanden, so haben wir das Studium dieser Reaction noch nicht vollständig aufgegeben. Und in gleicher Weise setzen wir die Untersuchung derjenigen Produkte fort, welche aus den Verbindungen von Bromäthyl, Jodäthyl u. s. w. mit Sulfoharnstoff, wie früher angegeben, erhalten werden. Diese penetrant riechenden Produkte bestehen im Wesentlichen aus Schwefelcyanäthyl, Aethylsulfhydrat und Aethylsulfid und verdanken ihre Entstehung jedenfalls ganz analogen Reactionen, wie die von Volhard als Senfölessigsäure bezeichnete Verbindung, die unter Umständen so leicht aus dem Additionsprodukt von Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff erhalten wird.

Freiburg, den 12. Februar 1876.

Untersuchungen über die Guanamine.

(Eingegangen am 14. Febr. 1876; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I.

60. M. Nencki: Ueber das Propylen- und das Isopropylenguanamin.

In meiner letzten Mittheilung über die beim Erhitzen des ameisensauren und des essigsauren Guanidins entstehenden Basen¹⁾, das

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1591.