

Pagel geben für das Metableisalz 2 Mol. Wasser, v. Pechman 1 Mol. an. Terry beschreibt das Orthocalciumsalz als ungewöhnlich leicht löslich. Auch in den Angaben der Eigenschaften der Calciumsalze und Amide sind Differenzen, und dies sind die einzigen Verbindungen, die vorher dargestellt sind. Die Untersuchungen müssen somit auf's Neue gemacht werden, um diese Controversen beseitigen zu können.

Schliesslich erwähnen wir unsere Absicht, diese Untersuchungen über die Sulfonsäuren des Toluols weiter zu verfolgen.

Lund, im August 1879.

471. Franz Berger: Ueber Guanidine des Orthotoluidins und deren Cyanderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX; eingegangen am 14. September.)

A. W. Hofmann¹⁾ hat bei seinen Arbeiten über Cyananilin wiederholentlich das Auftreten eines schönen, morgenrothen, krystallinischen Körpers beobachtet, der sich später²⁾ als das Chlorhydrat eines isomeren Dicyantriphenylguanidins erwies, und dessen Bildungsweise erst in jüngster Zeit von Landgrebe³⁾ genauer studirt worden ist. Des Letzteren Versuche sind ausser mit Anilin auch noch mit Paratoluidin angestellt: ich habe das Orthotoluidin zum Ausgangspunkt ähnlicher Versuche gemacht, deren vorläufige Resultate ich der Ferien halber bereits heute der Gesellschaft mittheile.

Aus Orthotoluidin, welches durch die Acetverbindung auf seine Reinheit geprüft war, wurde zunächst Diortholylsulfoharnstoff S:C:(NHC₇H₇)₂ vermittelst Schwefelkohlenstoffs in alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Alkali dargestellt. Dieser Harnstoff ist unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig und in Alkohol, aus welchem er beim Erkalten in langen, weissen Nadeln anschiesst. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt nicht, wie Girard⁴⁾ angiebt, bei 165°, sondern bei 158° (unc.); bei derselben Temperatur schmolz ein mittelst Orthotoluidin und Sulfocyanikum bereitetes Präparat. Der Erstarrungspunkt der Verbindung schwankt zwischen 130—135°.

Die Reinheit des Körpers folgt aus nachstehender Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	70.31	70.25
H	6.25	6.73.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 127 und 67, 159.

²⁾ Diese Berichte III, 764.

³⁾ Ebendaselbst X, 1587, XI, 978.

⁴⁾ Ebendaselbst IV, 985.

Wenn man den beschriebenen Harnstoff in alkalischer Lösung durch die nötige Menge neutralen Bleiacetats entschwefelt und dabei gleichzeitig Ammoniakgas durch die Flüssigkeit leitet, so erhält man:

Diorthotolylguanidin, NH:C:(NH₂C₇H₇)₂.

Um es zu isolieren wird die Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleitet, das Filtrat eingeengt und schliesslich nach Uebersättigen mit Alkali auf dem Wasserbade zur Trockniss gebracht: dieser Rückstand giebt mit Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Natronlauge versetzt, nunmehr die Basis als käsigen, weissen Niederschlag, der aus verdünnten Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 179° (unc.) aufweist.

Das Platinsalz der Base ist ein in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher, hellgelber, feinkörniger Niederschlag, welcher die Formel [C₁₅H₁₇N₃.HCl] PtCl₄ besitzt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.17	22.00.

Die Base bildet mit einigen Säuren schön krystallisirende Salze; sie selbst ist leicht in Aether löslich und lieferte bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.31	75.83	75.60	75.39
H	7.11	7.66	7.74	7.87.

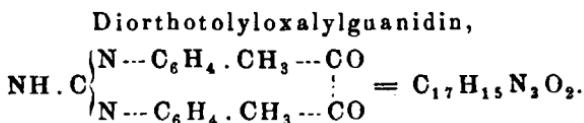
Präparat III war bei 110°, die beiden anderen bei 100° getrocknet.

**Dicyandiorhodotolylguanidin,
NH.C:(NH₂C₇H₇)₂ + 2 CN = C₁₇H₁₇N₅.**

Von einer ätherischen Lösung des Diorthotolylguanidins, wird Cyangas stark absorbiert, und diese Flüssigkeit giebt nach einiger Zeit eine Ausscheidung kleiner, nadelförmiger Krystalle, welche sich, wenn die Lösung mit dem Gase gesättigt war, nach 12 Stunden noch beträchtlich vermehrte. Der abfiltrirte, mit Aether abgewaschene Körper ist für die Analyse hinlänglich rein. Beim Trocknen bei 100° wird der ursprünglich weisse Körper gelblichgrau; doch scheint dieser Farbenwechsel ohne erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung zu sein:

	Berechnet	Gefunden
C	70.10	69.70
H	5.84	6.23.

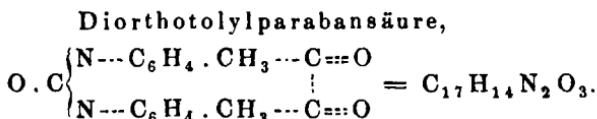
Das Dicyanguanidin ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich ohne beim Erkalten auszufallen; für sich im Capillarrohr erhitzt, bräunt es sich bei 160° und schmilzt bei 173.5—174.5° (unc.) zu einem dunkelbraunen bis schwarzen Harze zusammen.



Dicyandiorthotolylguanidin löst sich in verdünnter Salzsäure mit grüngelber Farbe, und diese Lösung scheidet nach einigen Minuten und besonders beim Reiben mit einem Glasstab einen Körper in grünlichen Flocken aus; diese sammelt man, befreit sie durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure und gewinnt durch Umkristallisiren des Rückstandes aus heissem, verdünntem Alkohol lange, weisse und verfilzte Nadeln, die bei 206—207.5° (unc.) schmelzen und Diorthotolyloxalylguanidin darstellen. Die Bildung des Körpers aus der vorhergehenden Dicyanverbindung erfolgt unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak, welches tatsächlich in den Mutterlaugen nachweisbar war.

Die Ausbeute an Oxalyverbindung beträgt ca 80 pCt. der theoretischen Menge. Die analytischen Daten zeigen befriedigende Ueber-einstimmung mit den berechneten Werthen.

	Theorie	Versuch	
C	69.62	69.49	—
H	5.12	5.52	—
N	14.34	—	14.18.



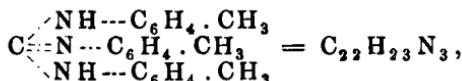
Wenn man eine alkoholische Lösung von Diorthotolyloxalylguanidin längere Zeit mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht, dann den Alkohol zum grössten Theil abdampft und den Rückstand erkalten lässt, so scheidet sich eine voluminöse Masse kleiner, weisser und verfilzter Nadeln ab, die, sorgfältig von der Lauge getrennt und aus heissem Alkohol umkristallisiert, zwischen 202.5—203.5° (unc.) schmelzen. Ich beschränke mich auf eine Stickstoffbestimmung, welche, wie ein Blick auf die berechneten Zahlen der Diorthotolylparabansäure und der vorhergehenden Verbindung zeigt, am leichtesten zu entscheidenden Werthen führt:

	Theorie	Versuch	
C	69.39	—	
H	4.76	—	
N	9.52	9.78.	

Diese Parabansäure ist nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, und schiesst aus letzterem Lösungsmittel in rosettenartig gruppierten Nadeln an.

In den Mutterlaugen von der Darstellung lässt sich neben Ammoniak auch Oxalsäure und Diorthotolylguanidin nachweisen, was auf eine Zersetzung ursprünglich gebildeter Parabansäure deutet; wie denn auch in der That nur 20 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden.

Triorthotolylguanidin,

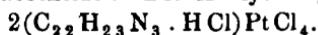


entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diorthotolylsulfopharnstoff durch Bleioxyd in Gegenwart von Orthotolidin entschwefelt. Die Verbindung hat den Schmelzpunkt bei $130-131^\circ$, während sie nach Girard¹⁾ etwas über 100° schmelzen soll.

Die aus dem Reactionsgemisch nach Entfernung des Bleisulfids und Bleioxyds und nach gehörigem Einengen erhaltenen Krystalle werden mit Wasserdämpfen vom anhaftenden Toluidin befreit, dann in Salzsäure gelöst, filtrirt; auf Zusatz von Alkali scheidet sich die freie Basis in kleinen, harten Körnern aus, welche aus heissem Alkohol in Blättchen oder in mikroskopischen, langgestreckten Prismen mit schiefer Endfläche anschliessen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

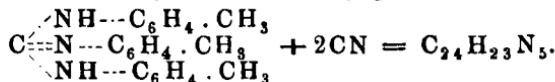
	Theorie	Versuch
C	80.24	80.23
H	6.99	7.46.

Das Platiundoppelsalz dieser Basis ist ein feinkörniger, krystallischer, hellgelber Niederschlag, der sich aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Prismen abscheidet. Die Analyse ergab die Formel:



	Theorie	Versuch
Pt	18.44	18.13.

α -Dicyantriorthotolylguanidin,



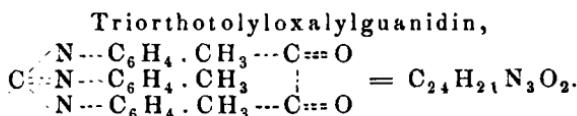
Eine ätherische, mit Cyangas völlig gesättigte Lösung von Triorthotolylguanidin giebt selbst nach längerem Stehen keine Abscheidung. Lässt man aber den Aether im Vacuum langsam verdunsten, so findet man nach 12—24 Stunden den Boden mit einer Kruste sphärolithförmiger, gelber Krystallnadeln bedeckt, welche mit Aether gewaschen die Farbe nicht verlieren, und darnach bei 100° getrocknet einen Schmelzpunkt von 141° (unc.) zeigen.

¹⁾ E. Girard, diese Berichte VI, 444.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch
C	75.59	75.55
H	6.04	6.39.

Dieses Cyanguanidin löst sich schon in der Kälte leicht in Alkohol und wird daraus durch Wasserzusatz in Gestalt einer harzigen, klebrigsten, nicht mehr krystallisierenden Masse gefällt.



Eine concentrirte, alkoholische Lösung von α -Dicyantriorthotolyloxyguanidin erstarrt, mit concentrirter Salzsäure versetzt, zu einem scharlachroten Krystallbrei, dessen Farbe langsam beim Stehen an der Luft oder auf Wasserzusatz in gelb übergeht. Die gelben Krystalle geben umkrystallisiert gelbe, rhombische Blättchen, die den constanten Schmelzpunkt 179° (unc.) besitzen. Die Analysen lassen erkennen, dass das Triorthotolyloxalylguanidin entstanden ist:

	Theorie	Versuch
C	75.20	75.45 —
H	5.49	5.83 —
N	10.96	— 11.10.

Der Körper löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und schwer in Aether.

Leider ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das rothe Zwischenprodukt zu isoliren. Da sich nach der Verwandlung desselben in das Triorthotolyloxalylguanidin Ammoniak in den Mutterlaugen nachweisen liess und im Hinblick auf die Resultate anderer Forscher¹⁾, halte ich das ephemere Produkt für das salzaure Salz des β -Dicyantriorthotolyloxyguanidins.

Einwirkung von Salzsäure auf Triorthotolyloxalylguanidin.

Kocht man eine alkoholische Lösung von Triorthotolyloxalylguanidin etwa 3 Stunden mit concentrirter Salzsäure und dampft hierauf den Alkohol zum grössten Theile ab, so erstarrt der Rückstand zu einem innigen Gewebe feiner, weißer, Nadeln, die durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure befreit werden und aus heissem Alkohol in feinen, bei $202.5-203.5^{\circ}$ schmelzenden Nadeln anschliessen. Bei der Verbrennung erwies sich die bei 100° getrocknete Substanz als Diorthotolyparabansäure:

	Theorie	Versuch
C	69.39	69.30
H	4.76	5.00.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte III, 764 und O. Landgrebe, ebenda selbst X, 1587 und XI, 978.

Der Umstand, dass sich in den von der Darstellung herrührenden Mutterlaugen nur Spuren von Oxalsäure nachweisen liessen, deutete auf eine gute Ausbeute, die auch in der That fast 85 pCt. der berechneten betrug.

Mit den mehrfach substituirten Guanidinen beschäftigt, schien es mir von Interesse auch die Herstellung einfacher substituirter Guanidine nach dem Vorgange von Erlenmeyer¹⁾ durch Einwirkung des Chlorhydrats der Aminbase auf Cyanamid zu versuchen. Zu dem Ende wurde Cyanamid mit Orthotoluidinchlorhydrat in geschlossenen Röhren ca. 50 Stunden auf 100° erhitzt; (bei fünf- bis sechsstündiger Versuchsdauer hatte sich nichts ergeben). Die Röhren öffneten sich ohne Druck: das Reactionsprodukt enthielt noch gewisse Mengen der beiden ursprünglichen Verbindungen, es wurde mit Alkohol behandelt, eingeengt, mit Natronlauge übersättigt, wobei sich Ammoniak entwickelte, und durch Wasserdampf vom unzersetzten Toluidin befreit.

Dann wurde der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt; dabei schied sich ein dunkelviolettfarbener Körper in Nadeln ab, der sich nicht in Aether oder Wasser und nur schwierig in heissem absolutem Alkohol löst. Aus letzterem Lösungsmittel scheiden sich lichtviolettfarbene Nadeln vom Schmelzpunkte 252° (unc.) ab. Trocken erhitzt geben die Krystalle den furchtbaren Geruch nach Cyanat, so dass ein Cyanat oder ein Harnstoff entstanden sein konnte. Die Analysen zeigen, dass letzteres stattgefunden hatte.

	Theorie für	Versuch		
<chem>N#Cc1ccccc1.CN#Cc2ccccc2.C(=O)N#Cc3ccccc3</chem>	<chem>N#Cc1ccccc1.CN#Cc2ccccc2.C(=O)N#Cc3ccccc3</chem>	I.	II.	
C 64.43	72.18	75.00	74.53	—
H 7.38	5.26	6.66	7.23	—
N 28.19	10.53	11.67	—	11.93.

Dieser Körper ist identisch mit dem von G. Lachmann²⁾ bei Zersetzung des Isocyanorthotolylchlorids neben Orthotolylurethan erhaltenen Diorthotolylharnstoff, für welchen nahezu der von mir gefundene Schmelzpunkt, nämlich 250° angegeben wird. Ueberdies gelang es durch längere Einwirkung alkoholischer Kalilauge bei 150—160° den Harnstoff in Kohlensäure und Orthotoluidin zu zerlegen.

Ich gedenke diese Versuche wieder aufzunehmen und zugleich nach einer anderen Richtung vorzugehen, welche die Synthese eines Kreatins³⁾ voraussetzt, um dann eventuell von dieser Verbindung

¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 146, 258, diese Berichte III, 896.

²⁾ Lachmann, diese Berichte XII, 1850.

³⁾ Volhard, Jahresbericht für 1861, 685; Darstellung von Kreatin aus Sarkosin und Cyanamid betreffend.

durch Kochen mit Quecksilberoxyd zu dem einfach substituirten Guanidin zu gelangen.

Zum Schlusse noch einige Worte über guanidinartige Produkte des Naphtylamins: der von Delbos¹⁾, und später von Schiff²⁾ dargestellte Dinaphthylsulfoharnstoff schmilzt — was jene Autoren anzugeben vergassen — bei 197 bis 198°(unc.) und ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Der Versuch einer Entschwefelung dieses Harnstoffs bei Gegenwart von Ammoniak oder Naphtylamin lieferte nur unkristallinische Produkte, welche mich von einem weiteren Verfolg der Untersuchung abstehen liessen.

472. G. Magatti: Ueber Aethylenäther der Pyrogallussäure.
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCX; eingegangen am 14. September.)

Nachdem Hr. A. W. Hofmann³⁾ durch die Synthese des Cedrirets den Dimethyläther der Pyrogallussäure als Muttersubstanz desselben mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, lenkte er seine Untersuchungen auch auf die Darstellung homologer Verbindungen, und es gelang ihm in der That, durch die Oxydation des bereits von Hrn. Benedickt⁴⁾ gewonnenen Diäthyläthers der Pyrogallussäure das Cedriret der Aethylreihe darzustellen⁵⁾.

Mir erschien es von einigem Interesse, die Pyrogallussäureäther eines zweiwerthigen Radicals z. B. des Aethylens herzustellen um sie ebenfalls der Oxydation zu unterwerfen. Ich erlaube mir, im Folgenden die vorläufigen Ergebnisse meiner Untersuchung der Gesellschaft mitzutheilen.

Darstellung der Aethylenäther.

Zur Darstellung der Aether wurden 2 Moleküle Pyrogallussäure mit 3 Molekülen Aethylenbromid, 6 Molekülen Aetzkali und Aethylalkohol 15—20 Stunden lang bei 100° digerirt. Das rohe Reactionsprodukt wurde vom Alkohol durch Destillation befreit und alsdann mit Salzsäure übersättigt; bemerkenswerth ist, dass beim Behandeln mit Salzsäure eine reichliche Menge salpetriger Säure auftritt. Die saure Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei sich ein stark gefärbtes Oel absetzte, welches von der wässerigen Schicht getrennt, in Aether gelöst und filtrirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand der Destillation unterworfen, die

¹⁾ Delbos, Ann. Chem. Pharm. 64, 371.

²⁾ Schiff, Journ. prakt. Chem. 70, 277 und 71, 109.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 329.

⁴⁾ R. Benedickt, diese Berichte IX, 125.

⁵⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 797.