

399. W. Cramer: Ueber α -disubstituirte Biguanide und Guanamine.

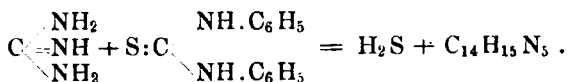
[Aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1901.)

Von den α -disubstituirten Biguaniden sind bis jetzt zwei isomere Reihen bekannt; nach Emich's¹⁾ Bezeichnung: α - und β -disubstituirte Biguanide. Während bei den Letzteren die beiden Substituenten in eine endständige Amidogruppe eingetreten sind, haften bei den α -disubstituirten Biguaniden die Substituenten an einem endständigen Amid- und dem benachbarten Imid-Stickstoff. Der einzige, bisher bekannte Vertreter dieser Reihe ist das Nitrat des α -Diphenylbiguanids, welches von Bamberger²⁾ dadurch erhalten wurde, dass er Phenylsenföl an Guanidincarbonat anlagerte und den entstandenen Guanylphenylthioharnstoff bei Gegenwart von Anilin mit Silbernitrat entschwefelte. Auf die Anregung von Hrn. Dr. W. Traube hin habe ich nun untersucht³⁾, ob durch Einwirkung von disubstituirten Carbodiimiden auf Guanidin α -disubstituirte Biguanide entstehen.

Sowohl durch Anlagerung der freien disubstituirten Carbodiimide an Guanidin als auch durch Entschwefelung der betreffenden disubstituirten Thioharnstoffe bei Gegenwart von Guanidin wurden α -disubstituirte Biguanide als starke, einsäurige Basen erhalten. Die letztere Methode war die bequemere und ergab auch die besseren Ausbeuten.

Aus dem Sulfocarbanilid wurde eine Base erhalten, deren Nitrat mit dem α -Diphenylbiguanidnitrat identisch war, welches nach den Angaben von Bamberger dargestellt wurde. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



In ganz ähnlicher Weise wurden durch Entschwefelung des *o*-Ditolyl-, *p*-Ditolyl-, Phenyl-äthyl- und *m*-Dixyl-yl-Thioharnstoffs die entsprechenden α -disubstituirten Biguanide gewonnen.

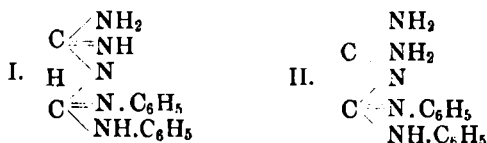
Einige andere Biguanide wurden nach der Bamberger'schen Methode dargestellt. So wurden das Phenyl-*o*-anisylbiguanid und das Phenyl-*m*-xylbiguanid aus dem Guanylphenylthioharnstoff durch Entschwefelung bei Gegenwart von *o*-Anisidin resp. asymmetrischem *m*-Xylidin erhalten.

¹⁾ Emich, Monatsh. für Chem. 12, 5 [1891].

²⁾ Bamberger, diese Berichte 13, 1580 [1880].

³⁾ cf. Inaug.-Diss., Berlin 1900.

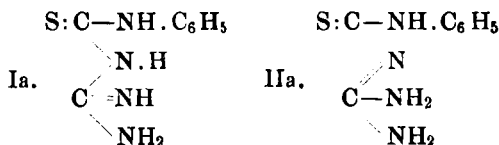
Bei der Anlagerung von Carbodiimiden an freies Guanidin kann Letzteres entweder mit seiner Imidogruppe oder mit einer seiner beiden Amidogruppen in Reaction treten. Dem aus Carbodiphenylimid und Guanidin z. B. entstehenden Körper kann daher sowohl die Formel I, als auch die Formel II



zugeschrieben werden.

Die Möglichkeit, dass die α -disubstituirten Biguanide das Biguanidskelett in der etwas veränderten Form der Formel II enthalten, ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil dieselben sich von dem Biguanid und seinen Mono- und β -Di-Substitutionsproducten in einer prägnanten Eigenschaft unterscheiden. Die zuletzt genannten Körper sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, mit Kupfersalzen schön gefärbte, krystallisirte Verbindungen zu liefern, in denen ein Wasserstoffatom des Biguanids durch ein Aequivalent Kupfer ersetzt ist. Bei den α -disubstituirten Biguaniden ist es mir jedoch nicht gelungen, derartige Kupferverbindungen zu erhalten.

Auch wenn man die Bamberger'sche Synthese α -disubstituierter Biguanide verfolgt, kommt man zu den beiden, oben angegebenen Formeln. Für das Anlagerungsproduct des Phenylsenföls an Guanidin giebt Bamberger zwei desmotrope Formeln an, zwischen welchen er jedoch nicht entscheidet; für das durch Entschwefelung bei Gegenwart von Anilin entstehende Diphenylbiguanid leitet Bamberger aus beiden Formeln die Formel I ab:



Wird nun dieser Thioharnstoff bei Gegenwart von Anilin¹⁾ entschwefelt, so führt Formel Ia zu dem Diphenylbiguanid der Formel I, Formel IIa dagegen zu einem solchen der Formel II.

Auch hier ist ein Grund vorhanden, welcher eine Berücksichtigung der Formel IIa fordert; Guanidin wird, wie im experimentellen Theil dieser Arbeit bei der Darstellung des Guanylphenylthioharnstoffs angegeben ist, sowohl frei wie als Salz leicht an Phenylsenföls angelagert. Auch symmetrisches Diphenylguanidin¹⁾ lagert sich an Phenylsenföls an. Symmetrisches Triphenylguanidin²⁾ dagegen reagirt

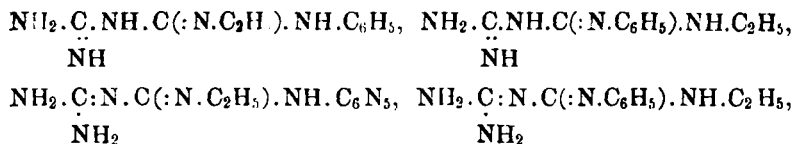
¹⁾ Rathke, diese Berichte 12, 774 [1879].

²⁾ Rathke, ibid. 775.

mit Phenylsenföl nicht. Formel IIa erklärt diese Thatsache daraus, dass das für die Reaction entscheidende Imidwasserstoffatom in dem symmetrischen Triphenylguanidin substituirt ist.

Auf Grund des vorliegenden Thatsachenmaterials lässt sich jedoch eine Entscheidung zwischen Formel I und Formel II für die von mir dargestellten Biguanide nicht treffen, weshalb Beide neben einander gebraucht werden können.

Für α -disubstituirte Biguanide, deren Substituenten verschieden sind, treten sogar 4 Formelbilder in den Bereich der Möglichkeit. Derartige gemischt-substituirt Biguanide wurden sowohl nach der Bamberger'schen als nach der von mir ausgearbeiteten Methode dargestellt; z. B. wie schon angegeben, Phenyläthylbiguanid aus Phenyläthylthioharnstoff und Guanidin und Phenyl *m*-xylylbiguanid aus Guanylphenylthioharnstoff und *m*-Xylidin. Keine der beiden Darstellungsweisen giebt einen Anhalt dafür, welcher der beiden Substituenten in die Amidgruppe und welcher in die Imidgruppe eintritt. Es sind daher für Phenyläthylbiguanid z. B. die folgenden vier Formeln:



gleichermaassen zu berücksichtigen.

Bamberger¹⁾ hat durch Einwirkung von Fettsäuren auf Biguanide die von Nencki entdeckten Guanamine erhalten und damit in entscheidender Weise die Constitution dieser Basen aufgeklärt.

Auch die α -disubstituirten Biguanide lassen sich, wie ich fand, durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Essigsäureanhydrid leicht zum Ring schliessen. Die so entstehenden Körper sind basischer Natur und zeigen, wie in ihrer Entstehungsweise so auch in ihrem Verhalten, grosse Aehnlichkeit mit den Guanaminen, sodass sie wohl als Derivate derselben anzusprechen sind. Während bei der Behandlung mit Ameisensäure das freie disubstituirte Formoguanamin entsteht, tritt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid noch ein Acetylrest in eine Imid- resp. Amid-Gruppe ein, welcher durch Kochen mit Natronlauge nicht abgespalten werden konnte.

Mit Benzoësäureanhydrid wurde nur beim α -Diphenylbiguanid ein krystallisirter Körper erhalten, der jedoch nicht ringförmig constituit ist, sondern ein Dibenzoylderivat des α -Diphenylbiguanids darstellt.

¹⁾ Bamberger und Dieckmann, diese Berichte 25, 534 [1892].

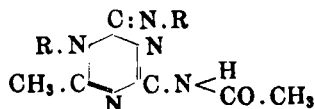
Dem durch Behandlung mit Ameisensäure entstandenen Körper kommen, wenn man von den beiden oben angegebenen Formeln für α -disubstituierte Biguanide ausgeht, die Formeln:



zu.

Das aus Formel I hergeleitete Formelbild leitet sich von einem Ringsystem ab, welches durch Verschiebung einer Doppelbindung und Wanderung eines Wasserstoffatoms leicht in die beständigere Form des aus Formel II entwickelten Systems eines dihydrirten Guanamins übergeht.

Mit Essigsäureanhydrid verläuft die Reaction in analoger Weise und führt, unter Eintritt eines Acetylrestes in eine Amidogruppe, zu dem Körper:



Experimenteller Theil.

α -Diphenylbiguanid.

2 Theile Sulfocarbamilid, in absolutem Alkohol gelöst, werden mit 1 Theil Guanidin, ebenfalls in alkoholischer Lösung, zusammengebracht und mit gefälltem Quecksilberoxyd entschwefelt. Eine alkoholische Lösung von Guanidin erhält man sehr bequem, wenn man Guanidinchlorhydrat in Alkohol löst, 1 Mol.-Gew. Natrium, in Alkohol gelöst, dazu giebt und von dem ausgefallenen Chlornatrium abfiltrirt. Wird die vom Quecksilberchlorid abfiltrirte Lösung eingeeengt, so fallen beim Erkalten reichliche Mengen weisser Krystalle aus. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet sich die Verbindung in glitzernden, mikroskopisch kleinen Prismen ab, die den Schmp. 167° zeigen.

Aus 20 g Guanidin wurden 13 g des reinen, umkrystallisirten Productes erhalten.

0.1414 g Sbst.: 34 ccm N (20° , 765 mm). — 0.2022 g Sbst.: 0.4934 g CO_2 , 0.1024 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Ber. C 66.40, H 5.93, N 27.67.
Gef. » 66.55, » 5.63, » 27.87.

Das α -Diphenylbiguanid ist in Alkohol und sehr verdünnten Säuren leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Von seinen Salzen wurden das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, essigsäure und ameisensaure Salz dargestellt. Dieselben sind alle in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und können daher aus diesem Lösungsmittel leicht umkrystallisiert werden. Das bei 234–235° schmelzende Chlorhydrat lieferte folgende Analysenzahlen:

0.1086 g Sbst.: 21.85 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1627 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 0.0971 g AgCl.

C₁₄H₁₅N₅.HCl. Ber. C 58.03, H 5.53, N 24.18, Cl 12.28.

Gef. » 57.75, » 5.86, » 24.00, » 12.07.

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrates einen gelben Niederschlag, der sich aus heissem Wasser in Prismen ausscheidet.

0.2230 g Sbst.: 0.0471 g Pt. — 0.1342 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 772 mm). — 0.1490 g Sbst.: 0.1998 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

(C₁₄H₁₅N₅.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 36.60, H 3.49, N 15.25, Pt 21.46.

Gef. » 36.55, » 3.91, » 15.22, » 21.12.

Um die Beziehungen zu Bamberger's Diphenylbiguanid resp. Diphenylbiguanidnitrat zu erkennen, wurde das salpetersaure Salz meines Productes rein dargestellt und analysirt.

0.0620 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 773 mm).

C₁₄H₁₅N₅.HNO₃. Ber. N 26.58. Gef. N 26.65.

Das Salz krystallisierte aus heissem Wasser in weissen Nadelchen von »blumenkohlartiger Gruppierung«, wie Bamberger dies auch für sein Diphenylbiguanidnitrat beschreibt. Während jedoch das von mir dargestellte Salz bei 216° unter heftiger Zersetzung schmolz, giebt Bamberger den Schmelzpunkt seines Nitrates zu 231° an. Zum Vergleich wurde dasselbe daher nach seiner Methode aus Guanylphenylthioharnstoff dargestellt. Es zeigte jedoch ebenfalls den Schmp. 216°, sodass die Identität der beiden Diphenylbiguanidnitrates wohl nicht bezweifelt werden kann.

Diphenylformoguanamin.

Zur Ueberführung in das Guanamin wird α -Diphenylbiguanid ca. 1 Stunde lang mit einem Ueberschuss von wasserfreier Ameisensäure am Rückflusskühler gekocht, die erhaltene farblose Lösung sodann mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Dabei fällt ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 206° schmilzt.

0.0986 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 746 mm). — 0.1517 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₅. Ber. C 68.44, H 4.93, N 26.62.

Gef. » 68.76, » 5.28, » 26.63.

Der Körper ist basisch und wird auch schon von verdünnten Säuren leicht aufgenommen und durch Alkalien wieder ausgefällt. In Wasser ist er kaum löslich.

Aus der Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Chlorhydrates fällt durch Platinchloridlösung ein gelbes Doppelsalz aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben Prismen erhalten wurde.

0.0637 g Sbst.: 0.0184 g Pt. — 0.1046 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 762 mm).

(C₁₅H₁₃N₅.HCl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 21.02, N 14.92.

Gef. » 21.03, » 14.45.

Acetylderivat des Diphenylacetoguanamins.

Einige Gramm des α -Diphenylbiguanids werden kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erwärmt, bis gerade Alles in Lösung gegangen ist. Erhitzt man die gelb gefärbte Lösung zu lange, so geht die Farbe aus Gelb in Roth über, und man erhält bei der Verarbeitung ölige Producte, die nicht zu reinigen sind. Die gelbe, stark saure Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der hierbei sich ausscheidende, gelbliche Körper ist in Säuren und Alkohol leicht löslich, in Alkalien und Wasser nicht löslich. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt er beim Erkalten in glitzernden Blättchen, die bei 217° schmelzen.

0.1002 g Sbst.: 19.4 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1012 g Sbst.: 0.2499 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₈H₁₇N₅O. Ber. C 67.70, H 5.33, N 21.94.

Gef. » 67.34, » 5.87, » 21.93.

Dibenzoylderivat des α -Diphenylbiguanids.

Digerirt man das α -Diphenylbiguanid in alkoholischer Lösung mit der gleichen Gewichtsmenge Benzoësäureanhydrid auch nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man eine intensiv gelbe Lösung, aus der beim Erkalten gelbe Krystalle in reichlicher Menge sich ausscheiden. Dieselben sind in Wasser unlöslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Von Alkohol werden sie selbst in der Hitze schwer, von Benzol sehr leicht aufgenommen. Man kann die Substanz rein erhalten, indem man sie in Benzol löst und aus der filtrirten Lösung durch Alkohol wieder ausfällt. Der Körper schmilzt bei 162°. Wie aus seiner Analyse hervorgeht, ist er durch Condensation von 1 Mol. Diphenylbiguanid mit 1 Mol. Benzoësäureanhydrid unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden; er ist ein Dibenzoylderivat des α -Diphenylbiguanids.

0.1124 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1802 g Sbst.: 0.4819 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₂₈H₂₃N₅O₂. Ber. C 72.89, H 4.99, N 15.18.

Gef. » 72.93, » 5.23, » 15.36.

Di-*o*-tolylbiguanid.

Diese Verbindung wird durch Entschwefelung des Di-*o*-tolylthioharnstoffs bei Gegenwart von Guanidin erhalten, indem man wie beim Diphenylbiguanid angegeben verfährt. Der Körper wurde in prismatischen, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 178° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.0984 g Sbst.: 21.9 ccm N (23°, 766 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

C₁₆H₁₉N₅. Ber. C 68.32, H 6.76, N 24.91.

Gef. » 68.57, » 6.72, » 24.91.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat zeigt den Schmp. 245°.

0.0955 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1619 g Sbst.: 0.0751 g AgCl.

C₁₆H₁₉N₅.HCl. Ber. N 22.05, Cl 11.18.

Gef. » 22.25, » 11.47.

Di-*o*-tolylformoguanamin.

Um das Biguanid in das zugehörige Formoguanamin umzuwandeln, wurde es, wie beim Diphenylformoguanamin angegeben ist, mit wasserfreier Ameisensäure behandelt.

Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 255°.

0.0923 g Sbst.: 20.1 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1751 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

C₁₇H₁₇N₅. Ber. C 70.10, H 6.18, N 24.05.

Gef. » 70.26, » 6.18, » 24.15.

Acetylderivat des Di-*o*-tolylacetoguanamins.

Di-*o*-tolylbiguanid giebt mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 191° schmilzt.

0.0860 g Sbst.: 15.8 ccm N (24°, 764 mm). — 0.1433 g Sbst.: 3653 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

C₂₀H₂₁N₅O. Ber. C 69.17, H 6.05, N 20.17.

Gef. » 69.52, » 6.28, » 20.51.

Di-*p*-tolylbiguanid.

Di-*p*-tolylsulfharnstoff wird in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des oben beschriebenen Diphenylbiguanids angegeben ist, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas mehr als der berechneten Menge Guanidin durch gelbes Quecksilberoxyd entschwefelt. Wird darauf

die abfiltrirte alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt, so scheidet sich das Di-*p*-tolylbiguanid in kleinen, weissen, in Wasser kaum löslichen Prismen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Der so gereinigte Körper schmilzt beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 90°, wobei Bläschen aufsteigen, wird wieder fest und schmilzt schliesslich bei 140°. Wird der Körper einige Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt, so verflüssigt er sich zuerst, kommt dann in's Sieden und erstarrt allmählich wieder. Analysen des bei 90° schmelzenden, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers, und des auf dem Wasserbade erhitzten Körpers, der bei 140° schmilzt, zeigen, dass der erstere 1 Molekül Krystallalkohol enthält.

Analyse des bei 90° schmelzenden Körpers.

0.0993 g Sbst.: 17.8 ccm N (15°, 763 mm). — 0.2033 g Sbst.: 0.4919 g CO₂, 0.1358 g H₂O.

C₁₆H₁₉N₅·(C₂H₅·OH). Ber. C 65.99, H 7.24, N 21.09.

Gef. » 66.05, » 7.60, » 21.40.

Stickstoffbestimmung des bei 140° schmelzenden Körpers.

0.1097 g Sbst.: 24.1 ccm N (24°, 766 mm).

C₁₆H₁₉N₅. Ber. N 24.91. Gef. N 24.91.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure giebt die Base ein in kaltem Wasser schwer lösliches Nitrat, welches aus heissem Wasser in Form feiner Nadeln vom Schmp. 218° anschiesst.

0.1096 g Sbst.: 23.4 ccm N (24°, 766 mm).

C₁₆H₁₉N₅·HNO₃. Ber. N 24.24. Gef. N 24.14.

Di-*p*-tolylformoguanamin.

Dasselbe wurde aus Di-*p*-tolylguanid und Ameisensäure dargestellt und schmilzt bei 222°.

0.1007 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 766 mm). — 0.1610 g Sbst.: 0.4138 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₁₇H₁₇N₅. Ber. C 70.10, H 6.18, N 24.05.

Gef. » 70.09, » 5.86, » 24.03.

Ein dem Acetylproduct des Di-*o*-tolylacetoguanamins entsprechenden Körper konnte aus dem Di-*p*-tolylbiguanid in krystallinischem Zustand nicht erhalten werden.

Di-*α-m*-xylylbiguanid.

Der symmetrisch substituirte Di-*α-m*-xylylthioharnstoff scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. Er wird nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode der Thioharnstoffe aus *α-m*-Xylidin und Schwefelkohlenstoff leicht erhalten und schmilzt in reinem Zustande bei 152°.

Zur Ueberführung in das Dixylylbiguanid wurde dieser Thioharnstoff bei Gegenwart von Guanidin entschweifelt. Es wurde ein zäher, grauweisser Syrup erhalten, der auch nach längerem Stehen nicht fest wurde, und in dem ohne Zweifel das Di-*α-m*-xylylbiguanid, wenn

auch nicht in ganz reinem Zustand, vorliegt. Dies geht daraus hervor, dass beim Kochen des eben erwähnten, nicht krystallisirenden Productes mit verdünnter Salzsäure ein Chlorhydrat entstand, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse die für das Chlorhydrat des Di- α -*m*-xylylbiganids berechneten Zahlen ergab.

0.3031 g Sbst.: 0.0960 g Ag. — 0.1110 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{18}H_{23}N_5 \cdot HCl$. Ber. N 20.26, Cl 10.27.

Gef. » 20.13, » 10.40.

Bei der Behandlung des oben erwähnten basischen Syrups mit verdünnter Salpetersäure wurde das Nitrat des Di- α -*m*-xylylbiganids erhalten, welches den Schmp. 203° zeigt.

α -Phenyläthylbiganid.

Dieser Körper wurde aus dem Phenyläthylthioharnstoff dargestellt, durch Lösen in einer verdünnten Säure und Fällen mit Alkali gereinigt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen constant bei 131—132°.

0.0999 g Sbst.: 29.6 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1871 g Sbst.: 0.4011 g CO_2 , 0.1268 g H_2O .

$C_{10}H_{15}N_5$. Ber. C 58.53, H 7.31, N 34.15.

Gef. » 58.46, » 7.53, » 33.72.

Wie ich gefunden habe, wird der Guanylphenylthioharnstoff sofort fast rein und in reichlicher Ausbeute erhalten, wenn man nicht, wie Bamberger angiebt, Guanidincarbonat, sondern eine alkoholische Lösung von freiem Guanidin mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt. Beim Einengen der Lösung scheidet sich der Thioharnstoff gleich fast rein ab. Aus 6 g Guanidin wurden so 10 g des fast reinen Productes gewonnen.

α -*m*-Xylylphenylbiganid.

Wurde der Guanylphenylthioharnstoff bei Gegenwart von α -*m*-Xylidin mit Silbernitrat nach den Angaben von Bamberger entschweifelt, so erhielt man das Nitrat des Xylylphenylbiganids in weissen Nadelchen. Dieselben waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein und zeigten dann den Schmp. 204°.

Versetzte man die wässrige Lösung des Nitrates mit Alkali, so fiel die freie Base als weisse, halb feste Masse aus, die nicht gereinigt werden konnte.

0.1064 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 748 mm). — 0.2096 g Sbst.: 0.4278 g CO_2 , 0.1136 g H_2O .

$C_{16}H_{19}N_5 \cdot HNO_3$. Ber. C 55.81, H 5.81, N 24.42.

Gef. » 55.68, » 6.15, » 24.71.

o-Anisylphenylbiguanidnitrat.

Lässt man die Entschwefelung des Guanylphenylthioharnstoffs durch Silbernitrat bei Gegenwart von *o*-Anisidin verlaufen, so erhält man das Nitrat des *o*-Anisylphenylbiguanids. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 206°.

Die aus der wässrigen Lösung des Nitrates durch Alkali in Freiheit gesetzte Base krystallisirte nicht.

0.1092 g Sbst.: 23.0 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2024 g Sbst.: 0.8878 g CO₂, 0.0994 g H₂O.

C₁₅H₁₇N₅O · HNO₃. Ber. C 52.02, H 5.20, N 24.28.

Gef. » 52.25, » 5.45, » 24.33.

400. Heinrich Walbaum: Zur Kenntniss des Neroliöles

(Eingegangen am 27. Juli 1901.)

Die den HHrn. E. und H. Erdmann¹⁾ befremdlich erscheinende Jahresangabe ihrer Patentanmeldung E. 5958 in meiner Entgegnung (diese Berichte 33, 2994) ist durch einen von mir leider übersehenen Schreibfehler entstanden, was schon daraus hervorgeht, dass diese Zahl an anderer Stelle²⁾ bei der gleichen Erörterung richtig wiedergegeben worden ist.

Der Thatbestand, um den es sich handelt, wird hierdurch nicht im Geringsten geändert, denn diese Patentanmeldung E. 5958 vom 28. Mai 1898 ist, worauf ich schon hingewiesen habe, erst am 5. Juli 1900 veröffentlicht worden. Ich halte es daher für überflüssig, meinen früheren Darlegungen³⁾ noch etwas hinzuzufügen.

Miltitz, den 26. Juli 1901.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2283 [1901].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 62, 135 (1900). Bericht von Schimmel & Co., Octob. 1900, S. 49.

³⁾ Diese Berichte 32, 1512 [1899] und 33, 2994 [1900]. Journ. für prakt. Chem. N. F. 59, 350 [1899] und 62, 135 [1900].