

Die in dieser Weise erhaltene Krystallmasse wird 2-mal bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Tln. 94-proz. Alkohol 2 Tage lang behandelt. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit absol. Alkohol und Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium erhält man ein Präparat, welches eine Anfangsdrehung von $\div 16^\circ$ bis $\div 17^\circ$ besitzt.

Reine α -Mannose stellten wir in folgender Weise dar: Das Mannose-Präparat, welches in der früher erwähnten Weise aus 94-proz. Alkohol mehrmals umkristallisiert war, wurde in der Siedehitze in absol. Alkohol gelöst. Der gesättigten Lösung wurde ihr gleiches Gewicht reinen absoluten Alkohols zugesetzt und das Ganze in einer weiten Porzellanschale bei gewöhnl. Temperatur dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Dann und wann wird mit ein wenig reiner α -Mannose geimpft. Es setzen sich hiernach an den Wänden der Schale allmählich harte, krystallinische Krusten ab, die in feuchtem Zustande mit ihrem doppelten Gewicht absoluten Alkohols fein verrieben werden. Nach dem Abnutschen wird der Rückstand mit 5 Tln. absolutem Alkohol 1 Stde. geschüttelt. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen über Chlorcalcium ist das Präparat fertig. Die höchste Anfangsdrehung, die beobachtet wurde, war $+29.81^\circ$. Nur selten jedoch wurde eine so hohe Drehung erzielt; gewöhnlich betrug sie nur $27-28^\circ$.

423. M. Schenck und H. Kirchhof: Notiz über die Schmelzpunkte der Chloroplatinate von Monomethyl- und *asymm.* Dimethylguanidin.

Aus d. Physiol.-chem. Abteil. d. Veterinär-physiolog. Instituts d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

Vor kurzem haben E. Philippi und K. Morsch¹⁾ in dieser Zeitschrift über die Darstellung von Methyl-guanidin (und Nebenprodukten) aus Dicyandiamid und Methyl-ammoniumchlorid nach dem Verfahren von Werner und Bell²⁾ berichtet. Philippi und Morsch fanden in Übereinstimmung mit Werner und Bell als Schmelzpunkt des Methyl-guanidin-Chloroplatinats 175° . Von M. Schenck³⁾ war früher etwa $194-195^\circ$ bzw. $190-192^\circ$ beobachtet worden. Im Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung hatten wir vor etwa 2 Jahren⁴⁾ eine Probe von Monomethyl-guanidin aus *S*-Methyl-*ps*-thiolarnstoff und Methylamin frisch bereitet und in der üblichen Weise in das Goldsalz übergeführt, das nach 2-maligem Umkristallisieren in das Chloroplatinat verwandelt wurde. Dieses Platinsalz schmolz unter Aufschäumen bei $190-192^\circ$, nachdem es wenige Grade vorher ($186-187^\circ$) schwach zu sintern begonnen hatte. Wir halten den Schmelzpunkt: $190-192^\circ$ für den richtigen und glauben, daß der von Werner und Bell einerseits, von Philippi und Morsch andererseits beobachtete Wert (175°) durch eine kleine, analytisch nicht in die Erscheinung tretende Beimengung bedingt war, wie ja erfahrungsgemäß bei Gold- und Platinsalzen solche geringfügige Verunreinigungen den Schmelzpunkt oft nicht unwesentlich beeinflussen.

¹⁾ B. 60, 2120 [1927].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 121, II 1790 [1922]. — Vergl. auch M. Schenck und H. Kirchhof, Ztschr. physiol. Chem. 155, 308, 309 [1926] und R. Kapeller, B. 59, 1652 [1926].

³⁾ Arch. Pharmaz. 248, 385 [1910] und Ztschr. physiol. Chem. 77, 335 [1912].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 153, 158, Fußnote [1926].

Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch nochmals darauf hinweisen, daß wir seinerzeit (a. a. O., S. 156 ff.) auch das Chloroplatinat des *asymm.* Dimethyl-guanidins (aus *N,N,S*-Trimethyl-*ps*-thioharnstoff und Ammoniak) über das Goldsalz dargestellt haben und den Zersetzungspunkt dieses Platinsalzes, entsprechend der früher von Schenck gemachten Beobachtung, bei 225° (kein vorhergehendes Sintern) fanden, während Werner und Bell (a. a. O.) 210° angeben. Auch hier dürfte das von uns hergestellte Chloroplatinat reiner gewesen sein als die von Werner und Bell benutzten Proben und demnach der Zersetzungspunkt: 225° der zutreffende sein.

424. Heinrich Biltz:

Bemerkung zur Mitteilung von A. S. Nekrassow: Einwirkung von Bromcyan auf Acetylen-dimagnesiumdibromid¹⁾.

(Eingegangen am 29. September 1927.)

Die eben genannte Umsetzung führte zu einem Stoffe C_2Br_2 , der auf Grund einer Untersuchung von Lawrie²⁾ als Dibrom-acetylidien, $C:CBr_2$, aufgefaßt wurde. Es wurde angenommen, daß dies Dibrom-acetylidien aus dem ersten Produkte der Umsetzung, nämlich Dibrom-acetylen, durch Umlagerung entstanden sei.

Diese Umlagerung anzunehmen erübrigt sich. Denn Lawries Dibrom-acetylidien existiert nicht; der Stoff besitzt, wie ich vor 15 Jahren gezeigt habe³⁾, einfach die symmetrische Formel des Dibrom-acetylens, $Br:C:Br$.

¹⁾ A. S. Nekrassow, B. **60**, 1756 [1927].

²⁾ J. W. Lawrie, Amer. chem. Journ. **36**, 487 [1906].

³⁾ H. Biltz, B. **46**, 143 [1913].

425. K. Lehmstedt: Zu der Bemerkung von H. Jensen¹⁾.

(Eingegangen am 26. September 1927.)

Der Schmelzpunkt des 4-Amino-acridins ist in meiner Mitteilung²⁾ versehentlich mit 125° anstatt 105° angegeben worden; die Richtigstellung ist bereits auf S. 2034 dieser Berichte erfolgt. Die Verbindung ist zweifellos mit dem von Clemo, Perkin und Robinson³⁾ hergestellten und als 9-Amino-acridin bezeichneten Körper (Schmp. $105-106^{\circ}$) identisch, zumal auch die Schmelzpunkte der Hydrochloride beider Substanzen und ihr Verhalten gegen Bichromat³⁾ übereinstimmen. Die Farbe der mineralsauren Salze möchte ich genauer als bräunlich-gelbrot bezeichnen, ihre wässrigen Lösungen sind bordeauxrot.

¹⁾ B. **60**, 2033 [1927]. ²⁾ B. **60**, 1372 [1927].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1786 [1924].