

**132. Carl Etti: Ueber das Bixin.**

(Eingegangen am 1. April.)

Der Farbstoff von *Bixa orellana* (Orlean-Farbstoff) ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen; allein es scheint, dass noch keiner der Untersucher ihn auch im Zustand völliger Reinheit besessen hat; denn er ist immer nur als eine amorphe, rothpulverige Substanz beschrieben, während er doch, wie ich fand, ganz gut krystallisationsfähig ist.

Allerdings kann man das nach den bekannten Verfabrungsweisen dargestellte Präparat aus Lösungsmitteln kaum krystallisirt erhalten; aber es entsteht durch angemessene Behandlung des weingeistigen Auszugs der Drogue mit Alkohol und kohlensaurem Natron ziemlich leicht eine in sehr hübschen, flimmernden Krystallblättchen mit Kupferglanz auftretende Natriumverbindung, aus welcher seine Abscheidung in krystallinischer Form keine Schwierigkeit bietet. Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Präparates und seiner Zersetzungsprodukte schon so weit vorgeschritten, dass ich dieser vorläufigen Mittheilung bald eine ausführlichere Abhandlung werde folgen lassen können.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

**133. E. Baumann: Ueber eine Synthese des Dicyandiamidins.**

(Mittheilung aus dem physiolog.-chem. Institute in Strassburg.)

(Eingegangen am 1. April.)

Bei meinen Versuchen über die Addition von Cyanamid war ich bemüht gewesen, eine direkte Vereinigung des Harnstoffs mit Cyanamid zu erhalten, in der Hoffnung, auf diese Weise eine glatte Synthese des Dicyandiamidins zu erzielen, welche zugleich über die Constitution dieses noch wenig untersuchten Körpers keinen Zweifel mehr lassen würde. Allein diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Ebenso gelang es nicht, durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf schwefelsaures Guanidin, in wässriger Lösung, Dicyandiamidin zu erhalten. In dieser Richtung wurden indessen weitere Versuche nicht mehr unternommen, nachdem Delitzsch<sup>1)</sup> vor Kurzem die Darstellung des cyansauren Guanidins sich vorbehalten hatte. Die gesuchte Verbindung lässt sich indessen leicht erhalten, wenn man ein Guanidinsalz mit Harnstoff zusammenschmilzt und kurze Zeit erhitzt; dabei tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein, und die nach dem

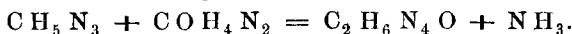
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 9, 6.

Erkalten in Wasser gelöste Masse enthält neben anderen Zersetzungsprodukten des Harnstoffs und Guanidins Dicyandiamidin. Die Ausbeute an Letzterem ist, wenn man vorsichtig und nicht allzulange erhitzt, eine reichliche; da Guanidinsalze nach dem von Volhard und von Delitzsch vor Kurzem angegebenen Verfahren leicht in beliebiger Menge erhalten werden können, wird diese Methode für die Darstellung des Dicyandiamidins die zweckmässigste sein.

Am besten bedient man sich dabei des nach Volhard's Angabe erhaltenen kohlen sauren Guanidins, das durch einmaliges Umkrystallisiren genügend gereinigt ist. Zur Abscheidung und Reindarstellung des Dicyandiamidins benützt man mit Vortheil die Eigenschaft desselben, dass es mit Kupfer bei Gegenwart von Natronlauge eine sehr charakteristische Verbindung liefert, die zuerst von Haag<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Man versetzt zu dem Zwecke die in Wasser gelöste Masse mit etwas Aetznatron und hierauf mit Kupfersulfat, solange der entstandene rosenrothe Niederschlag noch vermehrt wird; derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser völlig rein in kleinen, mikroskopischen Kryställchen erhalten, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Analyse derselben ergab:

	I.	II.	Theorie.
Cu	—	23.6	23.8
C	17.9	18.2	18.1
H	3.6	3.9	3.8.

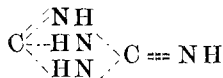
Die Reaction, durch welche das Dicyandiamidin gebildet wird, verläuft nach der Gleichung:



Die Constitution<sup>2)</sup> des Dicyandiamidins kann danach keine andere sein, als die von Strecker zuerst vorgeschlagene:



Die Entstehung des Dicyandiamidins aus Dicyandiamid lässt für das Letztere die Formel:



wahrscheinlich erscheinen, und die Umwandlung des Dicyandiamids in Dicyandiamidin bei Einwirkung von Säuren ist damit ganz analog

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 122, 25.

<sup>2)</sup> Von der Besprechung der von Kolbe für diese Verbindungen angenommenen Constitutionsformeln glaubte ich hier absehen zu dürfen, da dieselbe hier zu weit führen würde.

der Ueberführung des Cyanamids in Harnstoff, welche ich früher beschrieben habe; nur wird dabei im Dicyandiamid bloß eine der beiden darin enthaltenen Cyanamidgruppen in die Harnstoffgruppe verändert.

Nach vorläufigen Versuchen mit substituirten Guanidinen scheinen dieselben beim Erhitzen mit Harnstoff analoge Verbindungen zu liefern, wie das Guanidin selbst. Man wird danach durch Uebertragung dieser Reaction auf substituirte Guanidine und Harnstoffe eine Reihe neuer Verbindungen erhalten können, die sich sämmtlich als Dicyandiamidine werden betrachten lassen, d. h. als Körper, welche nach einer Seite als Guanidine, nach der anderen als Harnstoffe sich verhalten werden. Mit der Darstellung dieser Verbindungen, sowie der weiteren Untersuchung des Dicyandiamidins bin ich beschäftigt und hoffe, in Kurzem weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

Carstanjen<sup>1)</sup> theilte im letzten Hefte des Journ. f. prakt. Chemie mit, dass Harnstoff und Sulfoharnstoff, auf 150—160° erhitzt, unter Ammoniak- und Schwefelwasserstoffentwicklung lebhaft auf einander einwirkten; da der leichte Uebergang des Sulfoharnstoffs in Guanidin bei höherer Temperatur bekannt ist, wird sich unter den Produkten dieser Reaction ohne Zweifel ebenfalls Dicyandiamidin nachweisen lassen.

### 134. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 1. April.)

Ueber das Metatoluidin. Dieses Toluidin ist schon von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> entdeckt, aber nur unvollständig untersucht. F. Lorenz hat zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über diese Verbindung die folgenden Versuche ausgeführt.

Die Darstellung des Metatoluidins geschah nach dem Verfahren Beilstein's und Kuhlberg's<sup>3)</sup>, und wurden dabei die Angaben dieser Chemiker überall bestätigt. Das Metatoluidin zeigt bei Behandlung mit den von Rosenstiehl<sup>4)</sup> für die beiden anderen Toluidine angegebenen Reagentien ein Verhalten, welches gestattet, mittelst derselben alle drei Toluidine von einander zu unterscheiden:

1. Die in  $\text{SH}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  gelöste Base giebt auf Zusatz von etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure von gleicher Concentration gelöst ist,

<sup>1)</sup> J. f. prakt. Chem. N. F. 9, 144.

<sup>2)</sup> Annalen 156, 83.

<sup>3)</sup> Annalen l. c und 155, 23.

<sup>4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. (1872) 26, 232.