

Ueber Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung eines anderen gebromten Guanidinderivates, welches sich durch relative Beständigkeit von dem Polybromid unterscheidet, sei in Kürze Folgendes erwähnt.

Sein Auftreten wurde gelegentlich beobachtet, als Guanidincarbonat (1 Mol.) mit 1 Molekül Brom versetzt und die so resultirende gelbe Lösung einige Zeit sich selbst überlassen wurde; alsdann schieden sich kleine Krystalle von gelber Farbe aus, die, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, durch längeres Auswaschen leicht von anhaftendem Guanidensalz befreit werden konnten. In etwas grösserer Menge — bis zu 5 pCt. des angewandten Carbonats — gewinnt man den Körper durch Zusatz von Brom zu trockenem Guanidincarbonat und nachheriges Versetzen mit Wasser, wobei sich nach einigem Stehen die Verbindung als gelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Die Eigenschaften dieses Produktes sind folgende. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Es ist bromhaltig, scheidet aber auf Zusatz von Silbernitrat in der Kälte kein Bromsilber ab. Beim Erhitzen im Capillarrohr verpufft es bei einer wenige Grade über 100° liegender Temperatur. Die Analysen der mit Wasser gut ausgewaschenen Substanz scheinen, mit Ausnahme des stets zu niedrig gefundenen Wasserstoffs, auf die Formel $\text{CN}_3\text{H}_4\text{Br}$ — eines monogebromten Guanidins hinzudeuten.

Gleichfalls ist es mir gelungen, ein analoges Chlorderivat darzustellen, welches dieselbe Krystallform zeigt, bei 147° verpufft, heller gelb gefärbt und im Wesentlichen beständiger ist wie die gebromte Verbindung. Der Chlorgehalt dieses Produktes (gefunden 37.94 pCt. statt 37.97 pCt.) stimmt mit demjenigen eines Monochlorguanidins $\text{CN}_3\text{H}_4\text{Cl}$ überein.

Ich beabsichtige das Verhalten des Guanidins und einiger Salze desselben gegen Halogene näher zu untersuchen und hoffe die Resultate meiner Arbeit in einer späteren Abhandlung der Gesellschaft mittheilen zu können.

Bonn, den 26. März 1878.

155. L. Claisen und J. Shadwell: Ueberführung des Acetylcyanids in die zugehörige Ketonensäure $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher sich Benzoylcyanid unter dem Einflusse concentrirter Salzsäure in Salmiak und die zugehörige Ketonensäure $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ spaltet, schien es von Interesse, auch das Verhalten anderer Säurecyanide gegen Salzsäure kennen zu lernen. Unter

diesen musste sich die Aufmerksamkeit zunächst dem Acetylcyanid zuwenden, insofern ein Vergleich der daraus resultirenden Ketonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ [mit der Brenztraubensäure sicheren Aufschluss über die Constitution jener zu liefern versprach. Da nun auch von anderer Seite ¹⁾ Versuche zur Synthese dieser Säure in Aussicht gestellt worden sind, halten wir eine kurze Mittheilung der bis jetzt gewonnenen Resultate für zweckmässig.

Versetzt man durch Eiswasser sorgfältig abgekühltes Cyanacetyl mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge höchstconcentrirter Salzsäure, so erstarrt die Mischung nach wenigen Minuten zu einer festen krystallinischen Masse. Der so in nahezu quantitativer Menge entstehende Körper enthält, den Analysen zufolge, die Elemente von Cyanacetyl plus Wasser, entspricht also in seiner empirischen Zusammensetzung $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_2 \text{N}$, dem Amid der Brenztraubensäure. Bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet er sich in Salmiak und eine Säure, die den Analysen gemäss, nach der Formel $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_3$ zusammengesetzt ist und demnach zweifellos die gesuchte Ketonsäure, die Acetylameisensäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ repräsentirt. Dieselbe siedet wesentlich bei $155\text{--}165^\circ$, hat das hohe spec. Gewicht von 1.2415 und liefert bei Behandeln mit Silbercarbonat ein in breiten Blättern krystallisirendes, nach der Formel $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_3 \cdot \text{Ag}$ zusammengesetztes Silbersalz. Zusatz von Barytwasser im Ueberschusse bewirkt die Ausscheidung eines kaum löslichen basischen Baryumsalzes, aus welchem sich nach dem von Finckh angegebenen Verfahren ¹⁾ leicht Uvitinsäure gewinnen lässt. Diese That-sachen machen die Identität unserer Acetylameisensäure mit Brenztraubensäure allerdings wahrscheinlich; ein endgültiges Urtheil darüber glauben wir uns indessen erst nach völligem Abschluss der vergleichenden Untersuchung, nach weiterem eingehenden Studium der physikalischen Eigenschaften, der Salze und der Umsetzungsprodukte unserer Säure gestatten zu dürfen.

Das Endresultat dieser Untersuchung hoffen wir bald in einer ausführlicheren Mittheilung der Gesellschaft vorlegen zu können ³⁾.

¹⁾ Vgl. V. v. Richter, diese Berichte X, 679.

²⁾ Liebig's Ann. 122, 182.

³⁾ Wesentlich nach zwei Richtungen sollen diese Untersuchungen über organische Säurecyanide noch ergänzt werden, einmal durch Wiederaufnahme der schon von Barbaglia und Ossikovszki angestrebten Synthese der Mesoxalsäure aus Aetheroxyalsäurechlorid (vgl. diese Berichte V, 667) und weiterhin durch die Ueberführung der Nitrobenzoesäuren in die zugehörigen Nitroketonsäuren. Bereits ist es Hrn. Richardson gelungen, das Metanitrobenzoylchlorid in das entsprechende Cyanid und dieses durch Behandeln mit Salzsäure in Metanitrophenylglyoxylsäure umzuwandeln. Eine mit letztgenannter im Wesentlichen übereinstimmende Säure konnte auch durch directes Nitriren der Phenylglyoxylsäure mit Salpeterschwefelsäure gewonnen werden.

Claisen.