

könnte glauben, dass diese auch β -Dicyantritolyguanidin seien. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zunächst lassen sie sich nicht krystallisirt erhalten, und beim Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure entsteht weder Ditolylparabansäure, noch deren Zersetzungsprodukte, sondern die Salzsäure entzieht dem Harze eine Base, welche sich auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig-rothbraunen, amorphen Flocken abscheidet. Diese giebt mit Alkohol eine rothe, prachtvoll blau fluorescirende Lösung. Ihr salzsaures Salz fällt auf Zusatz von Wasser zur Lösung der Basis in concentrirter Salzsäure in gelben, amorphen Flocken nieder.

Leider ist sowohl Base wie Salz sehr unbeständig. Dies und der vollständige Mangel an Krystallisationsfähigkeit haben mich von weiterer Untersuchung abstehen lassen.

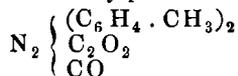
Endlich sei es mir gestattet, eine frühere Angabe zu corrigiren. In meiner ersten Mittheilung wurde angegeben, dass beim Erhitzen von Ditolylloxalylguanidin mit Anilin ein Tritolyloxalylguanidin entsteht. Dies ist ein Irrthum. Später habe ich in dieser Richtung zahlreiche und mannigfach abgeänderte Versuche gemacht, ohne je etwas anderes als Ditolylguanidin und Ditolylloxamid zu erhalten. Jenes einmalige Auftreten eines rothgefärbten salzsauren Salzes wird wohl am einfachsten durch den Umstand erklärt, dass das damals angewandte Oxalylguanidin noch Dicyanditolylguanidin enthielt. Bedenkt man aber, wie wenig die procentische Zusammensetzung des Dicyantritolyguanidins von derjenigen eines Ditolylguanidins abweicht und dass daher die Analyse hier kaum massgebend ist, so wird man dieses Versehen wohl entschuldigen.

245. Oscar Landgrebe: Oxydation der Ditolylparabansäure.

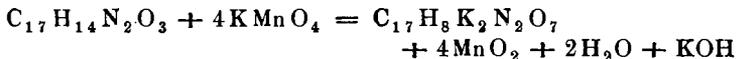
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXII.)

Ogleich diese Versuche zu keinem abschliessenden Resultate geführt haben, will ich doch das bis jetzt Gefundene hier mittheilen, weil ich verhindert bin, diese Untersuchung fortzusetzen.

Bei der Oxydation der Ditolylparabansäure:



konnte man je nach den angewandten Mengenverhältnissen eine ein- oder zweibasische Säure erwarten. Es wurde zunächst versucht, die letztere zu erhalten und daher die aus der Umsetzungsgleichung:

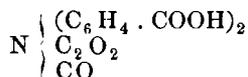


sich ergebenden Mengen angewandt. Demnach kommen auf 100 Th. Ditolylyparabansäure 215 Th. Kaliumpermanganat.

Die feingepulverte Substanz wird mit einer ungefährr einprocentigen Kaliumpermanganatlösung am Rückflusskühler auf 50—60° erwärmt. Nach Verlauf von etwa zwei Stunden ist die Flüssigkeit farblos geworden. Da die Ditolylyparabansäure in Wasser unlöslich ist, wird sie ziemlich schwer angegriffen, und findet sich nach Beendigung der Operation stets ein Theil derselben unverändert vor. Andererseits wird gleichzeitig ein Theil tiefergehend zerlegt. In Folge des letzteren Umstandes wird die Ausbeute durch Anwendung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat nicht vermehrt, und zwar beträgt sie etwa 20 pCt. der durch die Theorie geforderten Menge.

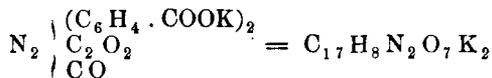
Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, wäscht dieses mit heissem Wasser aus und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Dem Rückstande (einem Gemenge des Kaliumsalses der neuen Säure mit kohlensaurem Kalium) entzieht man ersteres durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol und dampft diesen von Neuem ein. Das so gewonnene Kaliumsals ist noch stark mit braunen färbenden Substanzen verunreinigt. Kocht man zunächst mit wenig Alkohol aus, so gehen letztere vollständig in Lösung; den ganzen Rest löst man dann in siedendem Alkohol. Aus dieser nur noch schwach gefärbten Lösung scheidet sich das Kaliumsals beim Erkalten in farblosen, irisirenden Blättchen aus. Zu seiner vollständigen Reinigung kann man es noch ein- bis zweimal aus Alkohol umkrystallisiren.

Ich hatte, wie gesagt, erwartet, eine Säure von der Zusammensetzung



zu erhalten.

Eine Kaliumbestimmung gab auf die Formel



stimmende Zahlen.

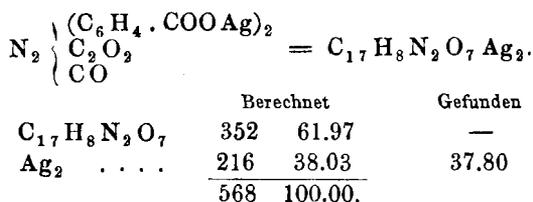
	Berechnet		Gefunden
$C_7H_8N_2O_7$	352	81.86	—
K_2	78	18.04	17.91
	430	100.00.	

Das Kaliumsals ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Seine wässrige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Baryt	weisser, krystallinischer Niederschlag		
Kalk		ebenso	
Magnesia		kein Niederschlag	
Kupferoxyd	grüner, krystallinischer Niederschlag		
Bleioxyd	weisser	-	-
Eisenoxyd	gelber	-	-
Silberoxyd	weisser	-	-

Das Bariumsalz krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in Form farbloser Blättchen.

Das Silbersalz ist ein flockiger, krystallinischer, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslicher Niederschlag. Eine Silberbestimmung führte zu der Formel:



Die erwartete zweibasische Säure war also in der That entstanden. Da dieselbe bei der Zersetzung des Kaliumsalzes durch stärkere Säuren nicht ausfiel, wurde sie zunächst mit Blei gefällt, der Bleiniederschlag in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach beendigter Zersetzung wurde zum Kochen erhitzt, abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde, bis sie constant bei 158—159° schmolz. Sie ist eine Säure; ihre Säure giebt mit Silber- und Barytsalzen weisse Niederschläge. Eine Verbrennung der freien Säure und eine Barytbestimmung haben aber Zahlen geliefert, welche keineswegs mit der Zusammensetzung der erwarteten Säure übereinstimmen.

Leider hat mich der Mangel an Substanz und die Schwierigkeit, diese in grösserer Menge darzustellen verhindert, diese Untersuchung zu einem endgültigen Abschlusse zu bringen.