

Brennerröhren. Die heissen Verbrennungsgase ziehen im äussersten Zwischenraume aufwärts, im nächsten abwärts und im innersten Cylinder, der das Dampfdichtgefäss enthält, wieder nach oben, wo ein passend geformter Deckel sie seitwärts ableitet. Das untere, aus letzterem zum Theil hervorragende Stück des engeren, langen Glasrohres ist mit Drahtnetz umwickelt, damit es weniger leicht springt.

Tübingen, 30. April 1880.

259. Franz Berger: Zur Kenntniss guanidinartiger Verbindungen.

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

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Anschliessend an meine erste Mittheilung¹⁾ lege ich der Gesellschaft die Resultate weiterer Untersuchungen über guanidinartige Verbindungen vor, da ich gezwungen bin, dieselben längere Zeit zu unterbrechen. Ich habe damals gezeigt, dass ich bei der Einwirkung von Cyanamid auf Orthotoluidinchlorhydrat an Stelle des erwarteten, monosubstituirten Guanidines Diorthotolyharnstoff erhalten habe. Es war mir aber nicht möglich, diese frappante Abweichung von den Angaben des Hrn. Erlenmeyer²⁾ durch weitere Versuche erklären zu können, da Hr. Erlenmeyer³⁾, durch meine Mittheilung angeregt, noch weitere zwei Jahre das Studium dieser Verbindungen in Anspruch nahm. Ich habe deshalb meine Untersuchungen darüber abgebrochen und mich auf die Darstellung substituirtter Glycocamine beschränkt, um durch deren Oxydation zu einfach ersetzten Guanidinen zu gelangen.

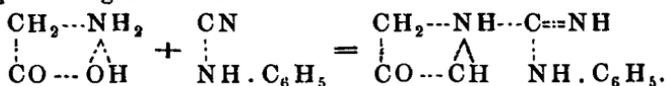
Zu diesem Zwecke liess ich in sehr verdünnter, alkoholischer Lösung, die ammoniakalisch gemacht war, Glycocoll und Phenylcyanamid bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Nach 3 Wochen hatte die vorher klare Lösung eine ganz geringe Menge eines schmutzigen Produktes abgeschieden, von welchem ich abfiltrirte, um das Filtrat zur Trockne einzudampfen. Der schmutzig gelbbraune Rückstand erwies sich mit Ausnahme von verdünnter Salzsäure als unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, doch musste er aus der salzsauren Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak ausgefällt werden, wobei er sich in kleinen, rundlichen Körnern von gelblicher Farbe ohne jede krystallinische Struktur ausschied. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Processes wurde das Präparat bei 100° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, da sich dessen schwere Verbrennlichkeit durch eine Vorprobe herausgestellt hatte. Die Analyse bestätigte,

¹⁾ Diese Berichte XII, 1854.

²⁾ Ebendasselbst III, 896.

³⁾ Diese Berichte XII, 1984.

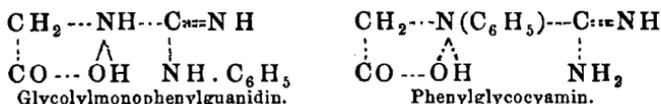
dass durch Zusammenlagerung der beiden Componenten der erwünschte Körper sich gebildet hatte:



	Theorie für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$	Versuch I.	II.
C	55.96	56.52	—
H	5.70	6.15	—
N	21.76	—	22.16.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sich der Körper oberhalb 240° (unc.) und schmilzt bei 260° (unc.) unter lebhafter Gasentwicklung. Trotz seiner leichten Löslichkeit in Salzsäure konnte kein Platindoppelsalz erhalten werden, vielmehr zersetzte sich das Präparat beim Eindampfen der obgenannten Lösung, und es konnte Glycocoll mit Bestimmtheit an seinen charakteristischen Reaktionen erkannt werden.

Zum Unterschiede von einem isomeren, aber bis jetzt noch nicht dargestellten Körper, möchte ich dem eben beschriebenen, analog mit H. Huppert¹⁾, den Namen „Glycolylmonophenylguanidin“ beilegen, während ich mit dem Namen „Phenylglycocyamin“ den aus Phenylglycocoll und Cyanamid zu erwartenden Körper bezeichnen möchte, deren Verschiedenheit am besten aus den Constitutionsformeln ersichtlich ist:



Leider konnte ich bis jetzt des letzt erwähnten Präparates nicht habhaft werden. Die wie oben eingeleitete Reaktion zwischen Phenylglycocoll und Cyanamid lieferte nach dreiwöchentlichem Stehen nach dem Verdampfen einen braunen Syrup, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte, aus dem aber durch Chloroform eine geringe Quantität eines chlorhaltigen Produktes ausgezogen werden konnte. Ebenfalls ein negatives Ergebniss hatte der Versuch, Phenylglycocoll auf Phenylcyanamid einwirken zu lassen. Es scheint demnach bei diesen Reaktionen die Dauer der Einwirkung eine Hauptbedingung zu sein, weshalb ich dieselbe bei weiteren Versuchen mehrere Monate andauern lassen will.

Zum Schlusse habe ich noch eine Mittheilung über die von A. W. Hofmann²⁾ bei der Einwirkung von Cyangas auf Anilin entdeckten isomeren Cyanguanine zu machen. Lässt man auf eine

¹⁾ H. Huppert, diese Berichte IV, 879. Glycolylmonomethylguanidin aus Monomethylguanidin und Monochloressigsäure.

²⁾ Diese Berichte III, 764 und Ann. Chem. Pharm. 66, 127.

alkoholische Lösung von Dicyandiorthotolyguanidin eine solche der Chlorhydrate von Anilin, Toluidin, Bromanilin, Naphtylamin, Phenylendiamin oder Amidophenol einwirken, so entsteht sofort eine rothe Färbung der Lösung, während sich auf Zusatz von Wasser nach dem Erkalten ein braunrothes Harz abscheidet, das nicht zu krystallisiren vermag. Kocht man aber das erwähnte Cyanguanidin etwa eine halbe Stunde mit Anilin, wobei Ströme von Ammoniak entweichen, versetzt dann mit etwas Alkohol, so dass alles gelöst ist, und giesst das Reaktionsprodukt in ziemlich verdünnte Salzsäure, so scheiden sich gelb- bis braunroth gefärbte Flocken aus, die — gut beim Abfiltriren mit Wasser gewaschen, bis keine saure Reaktion mehr wahrnehmbar — sich äusserst schwierig mit dunkelrother Farbe in heissem, absoluten Alkohol lösen und beim Erkalten in prachtvollen, feinen Nadeln von braunrother Farbe mit violettem Schimmer auf den Krystallflächen ausfallen. Werden diese im Capillarrohre erhitzt, so zeigt sich nur, dass über 100° Krystallwasser entweicht. Sucht man nun dieses zu bestimmen, so bemerkt man auf alle Fälle, dass bei Temperaturen über 100° schon Zersetzung eintritt, indem Spuren von Salmiak sublimiren, was besonders über 150° sehr reichlich geschieht. Daher ist der Gehalt an Krystallwasser nicht zu bestimmen, sondern aus den Zahlen der Elementaranalyse berechnet sich ein Gehalt von einem Molekül desselben, obwohl O. Landgrebe¹⁾ in den von ihm untersuchten Verbindungen drei Moleküle gefunden hat.

	Theorie für		Versuch		
	$C_{23}H_{22}N_5Cl + 3aq$	$C_{23}H_{22}N_5Cl + aq$	I.	II.	III.
C	60.33	65.48	65.21	—	—
H	6.12	5.69	6.03	—	—
N	15.30	16.61	—	16.66	—
Cl	7.76	8.42	—	—	8.38.

Das entstandene Produkt ist demnach das Chlorhydrat des β -Dicyandiorthotolyguanidins. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, nachdem die Krystalle vorher fein zerrieben worden waren.

260. Walther Hempel: Zur Abwehr gegen die Herren H. Kolbe und E. v. Meyer.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter dem Titel: „Abfertigung des Hrn. W. Hempel“ findet sich in Nr. 9, Bd. 21 des Journals für praktische Chemie ein Aufsatz abgedruckt, in welchem die HH. H. Kolbe und E. v. Meyer es unternehmen, einen Theil der Resultate einer Arbeit zu widerlegen,

¹⁾ Diese Berichte X, 1587; XI, 973.