

231. Franz Berger: Ueber die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Gelegentlich einer Arbeit über Guanidine und deren Cyanadditionsprodukte¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Darstellung einfach substituierter Guanidine sowohl nach der Reaktion von E. Erlenmeyer,²⁾ als auch durch Oxydation substituierter Glycocyamine³⁾ mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist. Da nun aber aus basischen Verbindungen, welche die Acetylgruppe enthalten, dieselbe leicht zu entfernen ist, so glaubte ich, durch Vereinigung von Phenylcyanamid und Acetamid zu einem Phenylacetylguanidin zu gelangen, aus welchem durch geeignete Behandlung Monophenylguanidin dargestellt werden könnte. Andererseits konnte aber die Vereinigung der beiden Componenten noch so vor sich gehen, dass etwa unter Austritt von Wasser ein Carbophenylvinyltriamin (typisch gedacht) gebildet worden wäre, ähnlich den Amidinen A. W. Hofmann's.⁴⁾

Im Folgenden werde ich kurz darlegen, dass keine der beiden Voraussetzungen durch die Reaktion eingetroffen ist, sondern dass sich vielmehr ziemlich complicirte Verbindungen gebildet haben. Da bereits E. Drechsel⁵⁾ versucht hatte, Acetamid mit Cyanamid in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre zu vereinigen, ohne aber zu dem gewünschten Monacetylguanidin zu gelangen, indem sich einerseits Dicyandiamid und wenig Melamin gebildet hatte, während andererseits Acetamid zum Theil unverändert geblieben, zum Theil durch den Alkohol in Ammoniak und Essigäther gespalten worden war, so unternahm ich die Vereinigung der Ausgangsprodukte in der Art, dass ich trockenes Phenylcyanamid mit Acetamid in einem trockenen Kolben, der mit einem Kühlrohre versehen war, im Verhältniss von 1:1 Molekülen (2:1 Gewichtstheilen) mengte und dann über der Flamme erhitze. Beim Erwärmen löst sich das Acetamid im Phenylcyanamid mit dunkelrother Farbe auf, welche Lösung hierauf bis zum Kochen erhitzt wird, worin sie etwa 2—2½ Stunden erhalten bleibt. Nach einigem Erhitzen macht sich die Entwicklung von Ammoniak bemerkbar, während in dem aufgesetzten Kühlrohre gegen Ende der Operation sich ein weisses Sublimat ansetzt, das sich bei näherer Untersuchung als kohlen-saures Ammon herausstellt. Nach der er-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1854 und XIII, 992.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 258 und diese Berichte III, 896.

³⁾ Dessaignes: Ann. Chem. Pharm. 92, 407; Methylguanidin aus Kreatin.

⁴⁾ Sitzungber. Berl. Akad. 1865, 649.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. 11, 325.

währenden Zeit wird das Erhitzen unterbrochen und der Kolben erkalten gelassen, wobei der Inhalt eine grüngelbe Farbe und beim Festwerden strahlige Struktur annimmt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit siedendem Alkohol mehrfach ausgelangt, bis die zuerst dunkel gefärbten, prächtig fluorescirenden Auszüge farblos werden. Schon durch diese Behandlung wird eine Trennung des entstandenen Produktes in einen in siedendem Alkohol mässig löslichen und einen darin unlöslichen Körper bewerkstelligt. Die eben erwähnte, beim Erkalten trübe werdende Lösung wird jetzt zur weiteren Trennung und Reinigung mit concentrirter Salzsäure versetzt; unter Wärmeentwicklung wird sie klar und scheidet auf weiteren Zusatz von Salzsäure einen flockigen, gewöhnlich schmutzig braun gefärbten Niederschlag aus, welcher der gesammten Menge eine breiige Consistenz verleiht. Er wird abfiltrirt, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Produkt in weissen Nadeln ab, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus Salzsäure haltigem Alkohol umkrystallisirt werden. Im Zustande der Reinheit stellt dieser Körper schwach gelblich gefärbte Nadeln mit Seidenglanz dar, welche zwischen 256 bis 264° (unc.) schmelzen, nachdem sie schon bei 240° (unc.) anfangen zu erweichen. Er ist ein Chlorhydrat. Vielfache Analysen zeigen unzweideutig, dass diesem Produkt die Formel $C_{13}H_{13}N_5Cl$ zukommt, wengleich die Chlorbestimmungen ein erhebliches Minus ergaben. Wird dieses Chlorhydrat nun in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Natriumhydroxyd — wobei ein Ueberschuss sorgfältig vermieden wurde, um eventuellen Zersetzungen dieser complexen Verbindung zu entgehen — einige Minuten aufgeköcht und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach dem Erkalten weisse Flocken aus, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem lange, weisse Nadeln mit lebhaftem Glanze vom Schmelzpunkt 232—234° (unc.) ausfallen. Analysen dieser Verbindung — der freien Base jenes oben beschriebenen Chlorhydrates — lassen nun keinen Zweifel an der Formel $C_{13}H_{17}N_5$ aufkommen.

Wird das stark salzsaure Filtrat, von welchem das Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_5Cl$ abgeschieden wurde, stark eingeengt, indem der Alkohol abdestillirt wird, so fällt nach dem Erkalten eine Substanz aus, welche das Chlorhydrat einer zweiten Verbindung zu sein scheint, weil es sich durch seine verhältnissmässig leichte Löslichkeit in siedendem Alkohol von dem erstgenannten Chlorhydrate unterscheidet. Leider stand mir bis jetzt noch nicht so viel von demselben zur Verfügung, um die Analysen zur Aufstellung der Bruttoformel allseitig durchzuführen, eventuell Trennungsversuche eines möglichen Gemisches anstellen zu können.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil des ursprünglichen Reaktionsproduktes zeichnet sich vor allem durch seine Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aus; nur von concentrirter Salzsäure wird er aufgenommen, aus welcher er auf Zusatz von Wasser in Flocken ausgefällt werden kann; er zeigt demnach schwach basische Eigenschaften. Wird dieser Körper hingegen mit heissem, Salzsäurehaltigem Alkohol behandelt, so löst er sich darin schwierig auf und fällt nach dem Erkalten in langen, plattgedrückten Nadeln aus, die zu Schuppen mit lebhaftem Perlmutterglanz vereinigt sind. Im Capillarrohre erhitzt, bleibt dieses Produkt bei 292° (unc.) noch ungeschmolzen. Einige Orientirungsanalysen ergaben für dieses Chlorhydrat Werthe, welche nach der Berechnung zu einer sehr complicirten empirischen Formel führen, die mir jedoch noch nicht die genügende Sicherheit zu haben scheint.

Dies wären in Kürze die Resultate der Reaction von Phenylcyanamid auf Acetamid, welche ich nur deswegen der Oeffentlichkeit in dieser aphoristischen Form übergebe, um mir ungestörtes Arbeiten auf diesem Gebiete zu sichern. Es soll jetzt entweder durch systematischen Abbau oder durch Verallgemeinerung dieser Reaction durch Variation der einzelnen Ausgangsprodukte — verschiedene substituirte Cyanamide und verschiedene Säureamide —, wodurch homologe Verbindungen entstehen könnten, die Constitution dieser eigenthümlichen, äusserst stickstoffhaltigen Basen ergründet werden. Die ausführliche Abhandlung soll ihrer Zeit in den von der hiesigen kais. Akademie herausgegebenen Monatsheften für Chemie veröffentlicht werden.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben, im Mai 1881.

232. F. Kessler: Zur Geschichte der Anwendung des Kaliumpermanganats in der Massanalyse.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In gegenwärtigem Jahrgang dieser Berichte, S. 779, bespricht Hr. Clemens Zimmermann den von ihm beobachteten Einfluss der Mangansalze auf die Ferrosalzpermanganat-Reaction und citirt dabei einen von mir 1863 in Poggendorf's Annalen Bd. 118, S. 48 namhaft gemachten, ähnlichen, weniger erfolgreichen Einfluss des Zinksulfats. Hiernach scheint es wenig bekannt zu sein und erlaube ich mir darauf zurückzuweisen, dass ich unmittelbar darauf, und zwar in Poggendorff's Annalen Bd. 119, S. 218—247, freilich unter einem, das vorliegende Thema nur undeutlich subsummirenden Titel: „Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoffübertragung“, speciell