

o-Nitrobenzaldehyd und Schwefelsäure.

Vor einigen Jahren beobachtete R. J. Friswell¹⁾, dass eine Lösung von Nitrobenzol in Schwefelsäure am Licht sich schwärzt, ohne indessen über die chemische Natur dieser Umwandlung Aufklärung zu geben.

Wir haben diese Beobachtung bestätigen können, aber auch uns ist es nicht gelungen, die Natur der schwarzen Färbung festzustellen.

o-Nitrobenzaldehyd verhält sich nun wie Nitrobenzol, ja die Färbung, die er im Sonnenlicht giebt, erscheint noch intensiver. Giesst man das Product in Wasser, so erhält man eine schwarze, tintenartige Lösung, die wir nicht weiter untersucht haben. Diese Schwärzung wird ebenfalls nur durch das blaue Licht verursacht.

0.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure.
Aussetzungsdauer: 7. bis 21. Mai.

Roths Licht. Hellgelbe Lösung.

Blaues Licht. Intensiv schwarzgrüne Lösung.

Bologna, September 1902.

595. L. Kaess und J. Gruszkiewicz: Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin.

(Eingegangen am 18. October 1902.)

Die Entstehung vom symmetrischen (a-b)-Dimethylguanidin aus Jodecyan und Methylamin ist schon von E. Erlenmeyer²⁾ kurz erwähnt worden, jedoch ohne Angabe der näheren Bedingungen und Analysen. Die Einwirkung von Chlorcyan auf die zusammengesetzten Ammoniake untersuchten Cahours und Cloëz³⁾. Diese beiden Forscher erhielten aber aus Methylamin und Chlorcyan lediglich das salzsaure Methylamin und Methylcyanamid.

Andererseits ist aber von W. Weith⁴⁾ gefunden worden, dass durch Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Diphenylamin bei 170° Tetraphenylguanidin gebildet wird. Diese Reaction wurde von ihm so gedeutet, dass sich das Chlorcyan zunächst mit Diphenylamin zu salzsaurem Diphenylamin und Diphenylcyanamid umsetzt, und die beiden Körper dann zu salzsaurem Tetraphenylguanidin zusammen-treten. In dieser Richtung liegen auch Studien von J. v. Braun⁵⁾

¹⁾ Chem. Centralblatt 1897 II, 547.

²⁾ Diese Berichte 14, 1868 [1881].

³⁾ Compt. rend. 38, 354.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 843 [1874].

⁵⁾ Diese Berichte 33, 2724 [1900].

über die Darstellung phenylirter Guanidine vor, welche die Ansichten Weith's bestätigen. Es schien uns deshalb die Wiederholung der Versuche von Cahours und Cloëz dennoch einen Erfolg zu versprechen.

Darstellung von a-b-Dimethylguanidin.

Man bereitet eine wässrige Lösung von Chlorcyan, indem man 32 g Quecksilbercyanid und 15 g Kochsalz in 1½ L Wasser auflöst und in die mit Eis gekühlte Lösung solange Chlor einleitet, bis diese gelb gefärbt ist. Beim Erwärmen dieser Lösung entwickelt sich in gut regulirbarem Strome das Chlorcyan, welches von überschüssigem Chlor durch blanke Kupferspäbne befreit wird. Das durch Chlorcalcium gut getrocknete Chlorcyan wird in eine mit absolutem Aether gefüllte 1 L-Flasche eingeleitet, welche andererseits mit einem Apparat verbunden ist, in welchem das trockne Methylamingas entwickelt wird. Beide Gase werden von dem gut gekühlten Aether aufgenommen und reagiren auf einander, indem sofort ein weisser Niederschlag entsteht, der sich an die Wände des Kolbens setzt. Der oben angegebenen Menge von Quecksilbercyanid resp. Chlorcyan, 1 Molekül, entsprechen 34 g salzsaures Methylamin, 2 Moleküle, aus welch' Letzterem das Methylamingas durch höchst concentrirte, breiartige Kalilauge beim Erwärmen in Freiheit gesetzt wird. Nachdem die Reaction zu Ende ist, giesst man den Aether vom Niederschlag ab, wäscht Letzteren noch mit frischem Aether aus und löst ihn in wenig heissem Alkohol auf. Beim Erkalten oder bei Zusatz von wenig Aether fällt ein schneeweisser, aus feinen, glänzenden Schuppen bestehender Körper aus, der über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen wurde.

0.1490 g Sbst.: 35.2 cem N (10°, 703,3 mm). — 0.1618 g Sbst.: 0.2896 g AgCl.

$C_3H_9N_3(HCl)_2$. Ber. N 26.27, Cl 44.34.

Gef. » 26.22, » 44.23.

Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin entsteht also salzsaures a-b-Dimethylguanidin, welches wahrscheinlich Cahours und Cloëz für salzsaures Methylamin gehalten haben.

Das Dimethylguanidin ist im Gegensatz zum einwerthigen Guanidin eine zweiwerthige Base. An der Luft zerfliesst das salzsaure Dimethylguanidin in kurzer Zeit. Dasselbe besitzt keinen exacten Schmelzpunkt; bei 118° erweicht es, wird durchscheinend, und erst bei 168° beginnt es, flüssig zu werden. Mit Platinchlorid liefert das Salz bei Zusatz von Alkohol eine Doppelverbindung.

In der ätherischen Lösung, welche vom Dimethylguanidinsalz abgossen wurde, befand, sich neben etwas Methylamingas, noch ein

anderer Körper, der allen Eigenschaften nach Methylcyanamid ist. Durch vorsichtiges Eindampfen der ätherischen Lösung bis nicht ganz zur Trockne resultirt eine dickflüssige, unkrystallisirbare Masse, die beim Versuche, sie aus Alkohol zu reinigen, sich in einen festen Körper verwandelte, dessen Eigenschaften mit dem Isotrimethylmelamin, welches bekanntlich durch Polymerisation von Methylcyanamid nach A. W. Hofmann¹⁾ entsteht, übereinstimmen. Da uns kein Methylcyanamid mehr zur Verfügung stand, so konnten wir dessen Einwirkung auf salzsaures Methylamin, wobei das einfach salzsaure a-b-Dimethylguanidin zu erwarten war, nicht mehr prüfen.

Für die Bildung des von uns dargestellten zweifach salzsauren a-b-Dimethylguanidins neben Methylcyanamid sind daher 2 Moleküle Chlorcyan und 3 Moleküle Methylamin erforderlich.

Chemisches Laboratorium II der Universität Freiburg, Schweiz.

596. L. Kaess und J. Gruszkiewicz: Ueber die Verbindungen der Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) und Glyoxylsäure mit Guanidin.

(Eingegangen am 18. October 1902.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen in der Harnsäuregruppe, die noch nicht vollständig zum Abschluss gekommen sind, waren wir genöthigt, die Synthesen des Mesoxalyl- und Glyoxyl-Guanidins resp. des Dimethylproducts des Letzteren bebufs Vergleichung dieser Verbindungen mit den von uns erhaltenen Spaltungsproducten der Harnsäure vorzunehmen.

Einige Zeit nach Beendigung unserer Studien haben O. Doebner und S. Gaertner²⁾ ihre Untersuchungen über die Verbindungen der Glyoxylsäure mit Guanidin veröffentlicht. Die Bedingungen, unter welchen wir unsere synthetischen Versuche ausführten, sind von denjenigen von O. Doebner und S. Gaertner abweichend, auch die Anzahl der von uns isolirten Verbindungen ist grösser; wir erlauben uns daher, unsere Beobachtungen ergänzungsweise mitzutheilen.

Vorerst möchten wir aber

die Verbindungen der Mesoxalsäure mit Guanidin beschreiben.

Die Methode der Darstellung der Mesoxalsäure resp. des mesoxal-sauren Baryums nach Th. Deichsel³⁾ mittels Kochen der wässrigen

¹⁾ Diese Berichte 3, 264 [1870]; 18, 2784 [1885].

²⁾ Ann. d. Chem. 315, 3.

³⁾ Journ. für Fortschritte d. Chem. 1864, 640.