

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.

Lösung des alloxansäuren Baryums war unseres Wissens anfangs die einzig gebräuchliche. W. Petrieff¹⁾ erhielt später das mesoxalsäure Baryum durch Kochen der Dibrommalonsäure mit Barytwasser. Neuerdings empfehlen M. Conrad und H. Reinbach²⁾ für die Gewinnung der Mesoxalsäure resp. ihres Natriumsalzes ebenfalls die Dibrommalonsäure und Natronlauge; wir konnten aber diese neue Methode nicht benutzen, da unsere Arbeit geraume Zeit vor der Veröffentlichung dieser Mesoxalsäuredarstellung beendet war.

Als Ausgangskörper für die benötigte Mesoxalsäure verwendeten wir das neutrale, alloxansäure Baryum. Da nach dem Verfahren von Th. Deichsel die Mitbildung von kohlen Säurem und oxalsäurem Baryum nicht ausgeschlossen war, und eine Trennung dieser Nebenproducte vom mesoxalsäuren Baryum schwierig ist, so führten wir die Abspaltung des Harnstoffes aus der Alloxansäure mit salpetriger Säure aus.

Zu diesem Zwecke wird ein Mol.-Gew. neutrales, alloxansäures Baryum in der stöchiometrischen Menge Salzsäure aufgelöst und mit einer Auflösung von zwei Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzt. Die klare Lösung wird auf ca. 30—40° erwärmt und unter Anwendung von mechanischem Rühren die zur Zersetzung des Natriumnitrits nötige Menge Salzsäure allmählich eingetragen. In der Lösung befindet sich nun die Mesoxalsäure neben Baryum- und Natrium-Chlorid; sie wird durch entsprechenden Zusatz von Natronlauge als mesoxalsäures Baryum ausgefällt. Das so gewonnene mesoxalsäure Baryum enthält zuweilen Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz, lässt sich aber durch nochmaliges Auflösen in Salzsäure, Erwärmen auf 40° und Ausfällen mit Natronlauge ganz rein erhalten. Ein stärkeres Erwärmen ist bei dieser Operation zu vermeiden, da die Mesoxalsäure in wässriger Lösung schon bei ca. 70° Kohlensäure abspaltet.

Das bei 110° getrocknete Baryumsalz der Mesoxalsäure wurde analysirt.

0.5105 g Sbst.: 0.4724 g BaSO₄.

BaC₃O₅. Ber. Ba 54.15. Gef. Ba 54.41.

Für die Condensation mit Guanidin haben wir den Mesoxalsäureäthylester angewendet, welcher Letzterer am besten nach R. Anschütz und E. Parlato³⁾ durch Uebergiessen des trocknen, mesoxalsäuren Baryums mit absolutem Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas unter Kühlung erhalten wird. Bei der Darstellung des Mesoxalsäureäthylesters nach der Methode von M. Conrad und C. Brückner⁴⁾ konnten wir nur dann geringe Mengen von diesem Ester erhalten, als wir den

¹⁾ Journ. d. Russ. chem. Gesellsch. 10, 72 u. diese Berichte 7, 402 [1874].

²⁾ Diese Berichte 35, 1819 [1902].

³⁾ Diese Berichte 25, 3614 [1892]. ⁴⁾ Diese Berichte 24, 3000 [1891].

Acetbromtartonsäureäthylester nach dem Waschen mit Wasser, ungetrocknet, unter vermindertem Druck destillirten.

Zur Condensation des Mesoxalsäureäthylesters mit Guanidin versetzt man ein Mol.-Gew. Guanidinchlorhydrat mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat, beide in abs. alkoholischer Lösung, filtrirt das abgeschiedene Natriumchlorid nach einiger Zeit ab und setzt ein Mol.-Gew. Mesoxalsäureäthylester hinzu. Es fällt bald ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen und sodann aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheiden sich farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, kleine, sechsseitige Prismen erscheinen und in Alkalien leicht löslich sind.

Die Substanz färbt sich beim Erhitzen bis auf 195° gelb, ohne zu schmelzen, bei noch höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Kochen oder Eindampfen der wässrigen Lösung der Verbindung hat deren Zersetzung zur Folge.

Die Analyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

0.1376 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1382 g Sbst.: 26.4 ccm N (18°, 703.4 mm).

C₆H₁₁O₅N₃. Ber. C 35.12, H 5.36, N 20.49.
Gef. » 34.89, » 5.26, » 20.48.

Der erhaltene Körper C₆H₁₁O₅N₃ ist demnach wohl Guanidinmesoxalsäureäthylester:



0.4606 g des Esters wurden bei 105° getrocknet und verloren hierbei 0.0411 g an Gewicht.

Die Analyse des getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

0.1242 g Sbst.: 0.1742 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 23 ccm N (16.5°, 702.8 mm).

C₆H₉O₄N₃. Ber. C 38.50, H 4.81, N 22.46.
Gef. » 38.25, » 4.92, » 22.49.

Der Körper C₆H₁₁N₃O₅ verliert demnach beim Erhitzen auf 105° ein Molekül Wasser und liefert die Verbindung C₆H₉O₄N₃, welche ohne Zweifel als Guanidin oxomalonsäureäthylester:



zu betrachten ist.

Wir versuchten, durch Erhitzen des Esters auf 190° einen Ringchluss herbeizuführen, um zum Oxomalonylguanidin zu gelangen, jedoch ohne Erfolg.

Das Oxomalonyl- und Mesoxalyl-Guanidin würden ebenso wie das Malonylguanidin ein sechsgliedriges, heterogenes System repräsentiren und sollten demnach wie letztere Verbindung existenzfähig

sein. A. Michael¹⁾ lieferte den Beweis, dass derartige fünf- und sechsgliedrige Systeme leicht entstehen, und es gelang ihm auch, da Oxalyl- und Malonyl-Guanidin glatt zu erhalten. Erst beim Versuche, aus Bernsteinsäurediäthylester und Guanidin ein siebengliederiges System darzustellen, blieb die Ringschliessung aus.

Um zum Mesoxalylguanidin zu gelangen, versuchten wir nun, im Dibrommalonylguanidin, welches Letzteres nach W. Traube²⁾ leicht erhältlich ist, die beiden Bromatome durch zwei Hydroxyle zu ersetzen. Für diesen Zweck ist Baryumhydroxyd nicht anwendbar, da es zersetzend auf das Dibrommalonylguanidin einwirkt. Dagegen gelangen wir mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung zum Ziel, wie folgender Versuch zeigt.

Ein Mol.-Gew. Dibrommalonylguanidin wird in kalter Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und eine frisch bereitete ammoniakalische Auflösung von einem Mol.-Gew. Silberoxyd zugesetzt. Es fällt augenblicklich Bromsilber aus; da dasselbe sehr schwer filtrirbar ist, wird zweckmässig durch Zusatz von heisser, verdünnter, etwa 5-procentiger Salzsäure das ganze Silber aus der Lösung ausgefällt und durch den Heisswassertrichter filtrirt. Beim Erkalten und langsamer Verdunstung der Lösung an der Luft während einer Woche scheidet sich aus derselben ein feiner, gelblicher Niederschlag ab, der durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mit einer Säure fast farblos erhalten werden kann.

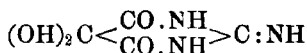
Im Vacuumexsiccator getrocknet, ergab der Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1396 g Sbst.: 0.1530 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 27 ccm N (17°, 698.8 mm).

C₄H₅O₄N₃. Ber. C 30.19, H 3.14, N 26.41.

Gef. » 29.90, » 3.25, » 26.27.

Der Körper C₄H₅O₄N₃ ist nach seiner Bildungsweise und dem Analysenbefund als Mesoxalylguanidin:



anzusprechen.

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; mit ammoniakalischer Silberlösung erzeugt dieselbe einen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird und einen metallischen Spiegel bildet. Alkalien, Ammoniakflüssigkeit und kochendes Wasser wirken auf den Körper zersetzend ein.

Durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus dem Mesoxalylguanidin sollte man zum Oxomalonylguanidin gelangen; wegen

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 34. ²⁾ Diese Berichte 26, 2554 [1893].

Mangel an Material konnten wir aber diesen Versuch nicht mehr ausführen.

Schliesslich versuchten wir noch, den Mesoxalsäureäthylester mit a-b-Dimethylguanidin (symmetrisches) zu condensiren. Beide Körper, in alkoholischer Auflösung vermischt, geben selbst bei einmonatlichem Stehen keinen Niederschlag. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung resultirte eine gelb gefärbte, klebrige und zerfliessliche Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte, weshalb wir auf die Untersuchung derselben verzichteten.

Verbindungen der Glyoxylsäure mit Guanidin.

Die Darstellung des Glyoxylguanidins:
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH)-NH} \\ \text{CO} \text{-----} \text{NH} \end{array} > \text{C: NH}$$

aus Glyoxylsäure und Guanidin gelang uns nicht, dagegen erhielten wir aus letzteren beiden Körpern eine Reihe von Verbindungen, deren Constitution wir vorläufig unaufgeklärt lassen müssen, die aber insoweit von Interesse sind, als sie die ungemaine Mannigfaltigkeit des Reactionsverlaufes zwischen Glyoxylsäure und Guanidin erweisen.

1. Versuch.

Glyoxylsäure und Guanidinbase.

Die Glyoxylsäure verbindet sich mit Guanidin explosionsartig unter beträchtlicher Wärmetönung und Ammoniakentwicklung. Um die Heftigkeit der Reaction zu vermindern, wurde etwas absoluter Alkohol zu beiden Versuchskörpern vor dem Vermischen hinzugegeben.

Bringt man Glyoxylsäure und Guanidin in molekularen Mengen zusammen, so reagirt das Gemisch alkalisch; es entweicht Ammoniak aus demselben sogar in der Kälte. Wir setzten nun noch so viel Glyoxylsäure zu, dass das Gemenge saure Reaction zeigte, und erwärmten dasselbe sodann auf dem Wasserbade so lange, bis die Masse beinahe fest wurde. Das gelblich gefärbte Reactionsproduct wurde mit heissem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten schiessen aus der alkoholischen Lösung durchsichtige, schön ausgebildete, rhombische Säulen an, die noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und dann im Vacuumexsiccator getrocknet wurden.

0.1474 g Sbst.: 0.1043 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 0.1212 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.1828 g Sbst.: 0.1299 g CO₂, 0.0743 g H₂O. — 0.1346 g Sbst.: 29 ccm N (25°, 707.8 mm). — 0.1196 g Sbst.: 25.4 ccm N (22.5°, 709.1 mm).

C₁₂H₃₂O₂₅N₁₂.

Ber. C 19.35,

H 4.30,

N 22.58.

Gef. » 19.29, 19.72, 19.38, » 4.40, 4.33, 4.51, » 22.48, 22.47.

Der Körper schmilzt bei 167° und ist in heissem Alkohol und im kalten Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung des Körpers reagirt neutral und erzeugt mit Bleiacetat, Silbernitrat und Baryumhydroxyd keinen Niederschlag. Mit dem Nessler'schen Reagens giebt der Körper einen gelben Niederschlag. Pikrinsäure fällt aus der eingekochten wässrigen Lösung der Verbindung Guanidinpicrat aus. Die Verbindung reducirt stark ammoniakalische Silberlösung.

Der alkoholunlösliche Rückstand des Rohproductes wurde mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit in der Wärme digerirt. Nur ein kleiner Theil davon wird vom Ammoniak aufgenommen; diese Lösung setzt beim Ansäuern einen gelben, körnigen Niederschlag ab, der aus Wasser umkrystallisirt, im Vacuumexsiccator getrocknet und analysirt worden ist.

0.1268 g Sbst.: 0.1232 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 42.2 ccm N (21°, 713.5 mm).

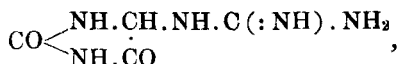
C₁₅H₂₄O₁₉N₁₂. Ber. C 26.62, H 3.55, N 24.85.
Gef. » 25.50, » 3.54, » 24.99.

Der Körper schmilzt bei 207° und erzeugt mit Bleiacetat, Silbernitrat und Baryumhydroxyd keinen Niederschlag. Der in Ammoniak unlösliche Theil bildet, aus Wasser umkrystallisirt, feine, an einem Ende zersplitterte Nadeln, die, bei 130° getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigten:

0.1132 g Sbst.: 0.1258 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.1201 g Sbst.: 50 ccm N (20°, 712 mm).

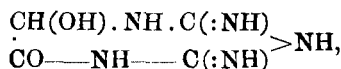
C₄H₇O₂N₅. Ber. C 30.57, H 4.45, N 44.59.
Gef. » 30.31, » 4.60, » 44.74.

Doebner und Gaertner¹⁾ erhielten denselben Körper durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Glyoxylsäure mit Guanidincarbonat und ertheilten der Verbindung die Formel:



welche ein Imidoallantoïn darstellt.

Unseres Erachtens könnte diese Verbindung auch Glyoxylbiguanid:



sein, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Imidoallantoïn hat.

Ein weiterer Versuch wurde mit einer alkoholischen Auflösung von Guanidin und Glyoxylsäure ohne Erwärmung auf dem Wasserbade ausgeführt.

¹⁾ loc. cit.

6 g Guanidin wurden in 100 ccm abs. Alkohol aufgelöst und 10 g Glyoxylsäure zugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich schwach, und es fiel sofort ein weisser, feiner Niederschlag aus, der nach einem Tage abfiltrirt und in wenig Wasser aufgelöst wurde. Da die wässrige Lösung alkalisch reagirte, wurde sie mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuert. Nach einigen Tagen sammelte sich eine geringe Menge eines feinen, körnigen Niederschlages, der nach wiederholter Reinigung aus Wasser den Schmp. 207° zeigte, und mit dem früher erhaltenen Körper $C_{15}H_{24}O_{19}N_{12}$ identificirt werden konnte.

Die von diesem Körper abfiltrirte Mutterlauge ergab durch Auskrystallisiren eine bei 125° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzende Verbindung, die, im Vacuumexsiccator getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.1422 g Sbst.: 0.1283 g CO_2 , 0.0549 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 27.4 ccm N (24.5° , 711.9 mm).

$C_{11}H_{21}O_{16}N_9$. Ber. C 24.67, H 3.92, N 23.55.
Gef. » 24.61, » 4.29, » 23.25.

Der Körper ist im warmen Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

Aus dem alkoholischen Filtrat des ersten Niederschlags schieden sich beim Stehen an der Luft durchsichtige, schön ausgebildete, sechsseitige Prismen ab, die bei 160° unter Zersetzung und Aufschäumen schmolzen und, über Schwefelsäure getrocknet, folgende procentische Zusammensetzung zeigten:

0.1800 g Sbst.: 0.1188 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.2136 g Sbst.: 0.1419 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.1382 g Sbst.: 27.6 ccm N (19.5° , 709.5 mm). — 0.1445 g Sbst.: 29 ccm N (18.5° , 708.8 mm).

$C_6H_{16}O_{14}N_6$. Ber. C 18.18, H 4.04, N 21.21.
Gef. » 18.00, 18.11, » 4.16, 4.19, » 21.45, 21.63.

2. Versuch. Glyoxylsäure und Guanidincarbonat.

18 g Guanidincarbonat wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und mit 9.2 g Glyoxylsäure versetzt. Das Guanidincarbonat löst sich unter Kohlensäureentwicklung auf, und es scheidet sich allmählich ein Niederschlag aus, der beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade sich vermehrt. Nach einigen Minuten hört die Kohlensäureentwicklung auf, und Ammoniak wird durch den Geruch wahrnehmbar. In diesem Augenblick wurde das Erhitzen eingestellt und heiss filtrirt.

Die auf dem Filter zurückgebliebene weisse Masse setzt beim Auflösen in Wasser und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure kleine Nadeln ab, die nach wiederholter Reinigung aus Wasser den Schmp. 187° und, im Exsiccator getrocknet, folgende Zusammensetzung besitzen:

0.1638 g Sbst.: 0.1542 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 34.8 ccm N (22°, 709 mm.)

C₉H₂₃O₁₀N₉. Ber. C 25.90, H 5.52, N 30.22.

Gef. » 25.68, » 5.70, » 30.42.

Doebner und Gaertner¹⁾ erhielten durch Einwirkung von wässriger Glyoxylsäure auf Guanidincarbonat ein Product, dessen procentische Zusammensetzung der des oben angeführten Körpers sehr nahe liegt. Die von ihnen angeführten Analysenzahlen sind: C 25.57, H 5.93, N 30.28.

Das von Doebner und Gaertner erhaltene Product schmolz bei 210° und verlor beim Erhitzen auf 140° 1/2 Mol. Wasser, weshalb demselben die Bruttoformel C₃H₇O₃N₃ + 1/2 H₂O ertheilt worden ist.

Zum Vergleich haben wir den Versuch nach Doebner und Gaertner wiederholt, und einen Körper isolirt, der wie der früher von uns erhaltene Körper C₉H₂₃O₁₀N₉ bei 187° schmolz und beim Erhitzen im Trockenschrank folgende Gewichtsverluste ergab:

0.7872 g Sbst. verloren bei 100°: 0.0136 g = 1.73 pCt. H₂O; bei 110°: 0.0166 g = 2.11 pCt. H₂O; bei 120°: 0.0318 g = 4.04 pCt. H₂O; bei 135°: 0.1152 g = 14.63 pCt. H₂O (die Substanz färbt sich braun).

Die Verbindung C₃H₇O₃N₃ + 1/2 H₂O ist von Doebner und Gaertner bei 140° getrocknet worden, theoretisch sollte sie 6.34 pCt. an Gewicht verlieren. Die von uns isolirte Verbindung zersetzt sich schon oberhalb 120°, was an der braunen Farbe und dem starken Gewichtsverlust von 14.63 pCt. zu erkennen war. Der Gewichtsverlust von 4.04 pCt. bei 120° entspricht beinahe einem 1/3 Mol. Wasser, also vielleicht einer Bruttoformel C₃H₇O₃N₃ + 1/3 H₂O, welche 4.32 pCt. Wasser enthält, und von derselben procentischen Zusammensetzung wie der Körper C₉H₂₃O₁₀N₉ ist.

Mit Platinchlorid erzeugten beide Körper eine in kleinen Hexaëdern krystallisirende Doppelverbindung, wogegen Doebner und Gaertner eine octaëdrische Form beobachtet haben. Obwohl wir an der Identität der beiden Körper nicht mehr zweifeln konnten, haben wir der Sicherheit wegen mit der nach der Doebner- und Gaertnerschen Methode erhaltenen Verbindung eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die unsere Annahme bestätigte.

0.1309 g Sbst.: 37.2 ccm N (19.5°, 703.7 mm.).

C₉H₂₃O₁₀N₉. Ber. N. 30.22. Gef. N 30.25.

Chemisches Laboratorium II der Universität Freiburg (Schweiz).

¹⁾ loc. cit.