

660. J. Söll und A. Stutzer: Mitteilungen über einige neue Verbindungen, die aus Guanylharnstoff und aus Diguamid erhalten wurden.

(I. Mitteilung, erstattet von A. Stutzer.)

[Aus dem Institut für Agrikulturchemie der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 22. November 1909.)

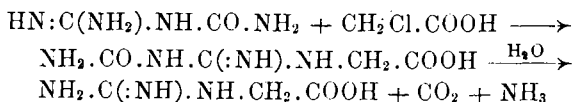
Seitdem in verschiedenen Ländern das rohe Calcium-cyanamid (sogen. Kalkstickstoff) unter Benutzung des Stickstoffs der atmosphärischen Luft in großen Mengen fabrikmäßig hergestellt wird, hat man ein vortreffliches Ausgangsmaterial für stickstoffhaltige Verbindungen, die bisher nur umständlich zu gewinnen waren.

Auf Veranlassung des Referenten hat Dr.-Ing. J. Söll mit der Darstellung von Verbindungen aus Guanylharnstoff und später stud. K. Rackmann mit solchen aus Diguamid sich beschäftigt.

Das Ausgangsmaterial für diese beiden Verbindungen ist das Polymerisationsprodukt des Cyanamids, des Dicyandiamid. Die Salze des Guanylharnstoffs entstehen nach den Untersuchungen von Haag¹⁾ aus diesem Körper durch Eindampfen mit Säuren auf dem Wasserbade.

Die Salze des Guanylharnstoffs, $(\text{NH}:)\text{C}(\text{NH}_2).\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$, sind zu Kondensationen wenig geneigt. Dagegen hat der freie Guanylharnstoff, der in alkoholischer Lösung durch Behandeln seiner Salze mit Natriumäthylat gewonnen wurde, nach den Angaben von mehreren Patentschriften²⁾ zur Darstellung von Pyrimidinbasen geeignet. Um die Anwendung von metallischem Natrium zu umgehen, setzten wir den Guanylharnstoff aus seinem Sulfat mit Baryt in Freiheit, dampften die erhaltene wäßrige Lösung im Vakuum ein und erhielten so den bisher noch nicht beschriebenen freien Guanylharnstoff.

Von den Kondensationen, die wir mit ihm ausgeführt haben, berichten wir hier nur über die mit Monochlor-essigsäure. Wir erhielten dabei zunächst ein Zwischenprodukt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Beim Kochen mit Wasser wurde Ammoniak und Kohlensäure abgespalten, und es bildete sich Guanido-essigsäure.

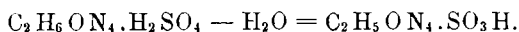


¹⁾ Ann. d. Chem. **122**, 22 [1862].

²⁾ z. B. Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1809; **1906**, II, 385; **1907**, I, 518; **1907**, II, 2001.

Die Guanido-essigsäure wurde zuerst von Strecker¹⁾ als Glykokoll und Cyanamid und von Ramsay²⁾ aus Chloressigsäure durch Behandeln mit Guanidin, im Überschuß angewendet, erhalten.

Bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid auf das saure Guanylharnstoffsulfat erhielten wir eine Sulfosäure des Guanylharnstoffes. Das Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, und die Gruppe $\text{SO}_2\text{.OH}$ wird an Stickstoff gebunden:



Für die Konstitution der Guanylharnstoff-sulfosäure kommen die beiden Formeln in Betracht $\text{NH}_2\text{.(NH:).C.NH.CO.NH.SO}_3\text{H}$ und $\text{SO}_3\text{H.NH.(NH:).C.NH.CO.NH}_2$. Welche von beiden die richtige ist, haben wir nicht entschieden. Zweifellos hat die Guanylharnstoff-sulfosäure aus dem Grunde ein großes Interesse, weil bisher nur wenige Sulfosäuren bekannt sind, bei denen die Sulfogruppe unmittelbar mit Stickstoff vereinigt ist.

Wir stellten Versuche an, ob die hier angewendete Sulfurierungsmethode auch bei anderen Verbindungen sich anwenden läßt. (Tatsächlich ist sie früher schon zur Darstellung der Camphersulfosäure benutzt worden³⁾). Sie scheint keiner allgemeineren Verwendung fähig zu sein. Erhitzt man Acetanilid mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, so tritt die Sulfogruppe in *para*-Stellung, und man erhält eine acetylierte Sulfanilsäure.

Experimenteller Teil.

Zunächst sei angegeben, in welcher Weise aus dem rohen (mit Kalk und Kohle gemengten) Calciumcyanamid das Dicyandiamid gewonnen werden kann, da dieses das erforderliche Zwischenprodukt ist. In der Literatur fanden wir in einer Patentschrift nur die Angabe, daß es aus Kalkstickstoff durch Kochen mit Wasser gewonnen wird⁴⁾. Übergießt man Kalkstickstoff mit Wasser und schüttelt das Gemenge längere Zeit, so geht das Cyanamid bis auf geringe Mengen in Lösung. Beim Kochen scheidet Kalk sich ab, und aus dem Filtrat erhält man kristallisiertes Dicyandiamid, das durch Polymerisation bei Siedehitze und bei Gegenwart von Kalk entstanden ist. Selbstverständlich wird nicht die ganze Menge des Cyanamids polymerisiert; in verdünnter Lösung geht die Umsetzung langsamer vor sich, und durch längeres Kochen der alkalisch reagierenden Flüssigkeit ist eine

¹⁾ Strecker, Compt. rend. **52**, 1212 [1861].

²⁾ Diese Berichte **41**, 4385 [1908].

³⁾ Reychler, Bull. soc. chim. [3] **19**, 120.

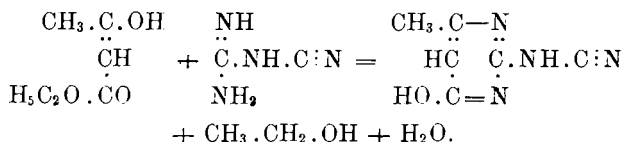
⁴⁾ Chem. Zentrabl. **1903**, II, 225.

weiter gehende Zersetzung unvermeidlich. Eine gute Ausbeute erhält man durch kurze Zeit fortgesetztes Kochen, Anwendung konzentrierter Lösungen und Wiederbenutzung der Mutterlauge des ausgeschiedenen Dicyanamids zum Ausziehen neuer Mengen von Kalkstickstoff.

Wir verfahren in folgender Weise: 5 kg Kalkstickstoff wurden in 10 l Wasser zu einem Brei angerührt, die Masse zum Sieden erhitzt und 30 Minuten lang im Sieden erhalten. Die heiße Flüssigkeit wird durch ein Nutschfilter vom Schlamme getrennt, der letztere mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Dicyandiamid in Krystallen aus.

Sie werden abfiltriert, das Filtrat mit Wasser zu 10 l verdünnt und zum Ausziehen von 5 kg Kalkstickstoff aufs neue benutzt. Man gewinnt 60—75% des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs in Form von Dicyandiamid. Die Krystalle des Dicyandiamids enthalten ein wenig Kalk, der beim Liegen an der Luft in Calciumcarbonat übergeht, durch Umkrystallisieren kann das Dicyandiamid ganz rein erhalten werden.

Die Strukturformel des Dicyandiamids ergibt sich nach den Untersuchungen von Pohl¹⁾ und nach den Angaben einiger Patentschriften²⁾ dadurch, daß es mit β -Ketonsäureestern zu Pyrimidinbasen kondensierbar ist. Beispielsweise erhält man aus Acetessigester und Dicyandiamid 2-Cyanamino-4-methyl-6-oxypyrimidin:

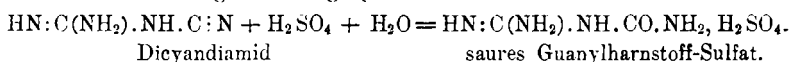


Das Dicyandiamid ist das Ausgangsmaterial sowohl für Guanylharnstoff, wie auch für Diguanid.

Guanylharnstoff.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dicyandiamid gelangt man zum Sulfat des Guanylharnstoffs. 180 g konzentrierte Schwefelsäure werden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. In die heiße Flüssigkeit trägt man nach und nach 300 g Dicyandiamid ein, bringt sie auf etwa 1 $\frac{1}{2}$ l und erwärmt darauf ungefähr 10 Minuten lang im Wasserbade. Die warme Flüssigkeit bringt man in eine zum Schütteln geeignete Flasche, kühlt ab und beginnt sofort mit dem Schütteln, damit kleine Krystalle von Guanylharnstoffsulfat entstehen, die in der Flüssigkeit sich gleichmäßig verteilen lassen.

Hierbei fand folgender Vorgang statt:



¹⁾ Pohl, Journ. f. prakt. Chem. [2] 77, 533 [1908].

²⁾ Chem. Zentralbl. 1906, I, 514; 1909, I, 806.

Wenn die Temperatur auf ungefähr 40° gesunken ist, wird die berechnete Menge Bariumhydroxyd (ungefähr 580 g) in die Schüttelflasche gebracht und eine Stunde lang kräftig geschüttelt. Man nimmt eine Probe heraus, filtriert und prüft, ob das Filtrat eine nur schwache Reaktion auf Schwefelsäure gibt. Je nach dem Befunde muß man entweder eine geringe Menge vom Guanylharnstoffsulfat oder vom Bariumhydroxyd hinzugeben, bis ganz wenig des löslichen Sulfats im Überschuß sich befindet. Jedesmal wird in zwischen eine Stunde lang kräftig geschüttelt. Dann bringt man den Brei auf ein großes Nutschfilter, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht das Bariumsulfat mit wenig Wasser aus.

Der freie Guanylharnstoff zieht sehr schnell Kohlensäure aus der Luft an, er muß in geeigneter Weise vor dem Zutritt der Kohlensäure geschützt werden. Die Lösung wird in großen Fraktionierkolben im Vakuum (bei 10—12 mm Druck) bei Zimmertemperatur eingedunstet, bis einige Krystalle sich ausscheiden. Dann taucht man den Kolben in ein Gefäß ein, das auf 40° erwärmtes Wasser enthält und destilliert im Vakuum die letzten Anteile des Wassers ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol kann man den freien Guanylharnstoff reinigen, hat aber stets darauf zu achten, daß durch Vorlage geeigneter Absorptionsröhren der Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure fern gehalten wird. Der Guanylharnstoff bildet dann lange, glasglänzende Prismen, die ein Molekül Krystall-Alkohol enthalten.

0.4988 g Sbst.: 56.4 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.
 $C_2H_6ON_4 + C_2H_5.OH$. Ber. N 37.83. Gef. N 38.00.

Läßt man die Krystalle im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so verdunstet der Alkohol.

0.1572 g Sbst.: 0.1390 g CO_2 , 0.0986 g H_2O . — 0.2804 g Sbst.: 45.8 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.

$C_2H_6ON_4$. Ber. C 23.47, H 5.92, N 54.89.
 Gef. » 24.10, » 7.02, » 54.87.

Die Eigenschaften des krystallisierten Guanylharnstoffs sind bisher in der Literatur nicht beschrieben¹⁾, und es sei daher Folgendes darüber angegeben: Diese Base zieht aus der Luft leicht Kohlensäure und Wasser an; sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff. In Äthylalkohol löst sich der Guanylharnstoff in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in warmem Amylalkohol nur wenig, in Wasser und in Pyridin leicht.

Der Schmelzpunkt liegt bei 105°; bei ungefähr 160° beginnen Ammoniakdämpfe zu entweichen, und bei noch höherer Temperatur scheidet sich ein weißer, in allen benutzten Lösungsmittel unlöslicher Körper, dessen Analyse Folgendes ergab:

C 28.09, H 4.31, N 51.27.

¹⁾ Haag gibt nur an (Ann. d. Chem. **122**, 22), daß aus dem Guanylharnstoff-Sulfat durch Behandeln mit Baryt eine stark kaustische, nach dem Übergießen mit Alkohol Krystalle abscheidende Masse erhalten werde.

Erhitzt man die wäßrige Lösung des Guanylharnstoffs zum Sieden, so wird schnell Ammoniak abgespalten; die Lösung in absolutem Alkohol zersetzt sich beim Sieden nicht. Der Guanylharnstoff ist in alkoholischer Lösung zu Kondensationen geneigt und hat zur Herstellung zahlreicher Pyrimidinbasen Anwendung gefunden. Guanylharnstoff bildet sehr leicht salzartige Verbindungen; zur Identifizierung ist besonders das Pikrat geeignet¹⁾, das entsteht, wenn die Lösung eines Guanylharnstoffsalzes mit einer Lösung von Pikrinsäure gemischt wird. Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in gelben Blättchen, die bei 265° nach vorhergegangenen Sintern eine trübe gelbe Schmelze geben und gegen 285° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung sich zersetzen.

Das Pikrat krystallisiert aus Wasser ohne Krystallwasser.

0.2762 g Subst.: 24.35 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Jodhaur.
 $C_2H_6ON_5, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 29.62, N 29.63.

Das Pikrat kann man, wie Untersuchungen von Dipl.-Ing. Reis in unserm Laboratorium ergaben, zu quantitativen Bestimmungen von Guanylharnstoff benutzen. Dicyandiamid gibt kein Pikrat.

Das Pikrat ist in Wasser nur wenig löslich: 100 ccm Wasser von 15° lösten 0.0200 g Pikrat. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Oxalat des Guanylharnstoffs genommen. Die Analyse des letzteren ergab:

Ber. N 38.09, Oxalsäure mit $KMnO_4$ titriert 30.09.
 Gef. » 38.30, » » » » 29.94.

Dann wurde die Lösung von Guanylharnstoff-Oxalat mit Pikrinsäure gefällt, in Gooch-Tiegel abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Mit einer Korrektur von 0.02 g pro 100 ccm Waschwasser wurden 68.96 % Guanylharnstoff an Stelle von 69.38 % gefunden.

Wir haben auch die molekulare Verbrennungswärme von Dicyandiamid und von Guanylharnstoff-Nitrat, $C_2N_4H_6O, HNO_3$, bestimmt. Beide Verbindungen finden Anwendung als Zusätze zu rauchlosem Pulver. Um vollständige Verbrennung zu erzielen, haben wir den Substanzen Naphthalin beigemischt. Für Dicyandiamid (Stickstoffgehalt 66.48 % statt 66.67 %) fanden wir als Mittelwert zweier Bestimmungen 329.2 K.; Lemoult²⁾ hatte 328.8 K. gefunden. Für Guanylharnstoff-Nitrat (Stickstoffgehalt 42.47 % statt 42.42 %; Guanylharn-

¹⁾ Das Pikrat wurde in letzter Zeit in der Literatur mehrfach erwähnt: N. Caro, H. Großmann, Chem.-Ztg. **33**, 734 [1909]; D. R. P. 205762, Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1131; A. Ostrogovich, Chem. Zentralbl. **1909**, II, 347. Der letztere gibt den Zersetzungspunkt zu 280° an.

²⁾ Chem. Zentralbl. **1899**, I, 785.

stoff-Gehalt 61.22% statt 61.83%) ergaben sich als Mittelwert von drei Bestimmungen 327.4 K., da die Salpetersäure fast vollständig in ihre Elemente zerfiel, wurde eine entsprechende Korrektur angebracht.

Guanylharnstoff-sulfosäure, $C_2H_5N_4O.SO_3H$.

Als Ausgangsmaterial diente das saure Sulfat des Guanylharnstoffs. Wir glaubten zuerst, das im Handel als Reagens auf Nickel vorkommende Dicyandiamidinsulfat als Ausgangsmaterial benutzen zu können, dieses enthält aber eine solche Menge anderer Stickstoff-Verbindungen, daß wir uns entschlossen, das Sulfat selbst herzustellen.

12 Teile konzentrierter Schwefelsäure wurden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und in die noch heiße Flüssigkeit 10 Teile Dicyandiamid allmählich eingetragen. Die Masse erhitzt sich, sie kommt ins Sieden, und man sorge durch Zufügung von neuen Portionen des Dicyandiamids dafür, daß sie im Sieden bleibt, bis die 10 Teile verbraucht sind. Man erwärmt dann noch 10 Minuten lang im Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert fast die ganze Menge des Sulfates aus; nach Beseitigung der Krystalle läßt aus der Mutterlauge durch Eindunsten sich noch Sulfat erhalten, doch ist dieses nicht von der gleichen Reinheit wie das erstere.

Das Sulfat wurde getrocknet, zerrieben und 100 g mit 200 ccm Essigsäureanhydrid und einer geringen Menge Zinkacetat 12 Stunden lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Sollten sich zusammenhängende Massen absondern, so läßt man erkalten, saugt die Flüssigkeit ab, verreibt die feste Masse in einer Reibschale und erhitzt sie mit dem Essigsäureanhydrid noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Darauf läßt man erkalten, trennt die Flüssigkeit durch ein Nutschfilter von der festen Substanz und wäscht die letztere mit warmem Wasser aus, um unzersetztes Guanylharnstoffsulfat zu lösen. Sobald die Masse nicht mehr den salzigen Geschmack des Guanylharnstoffsulfats zeigt, wird mit nicht zu viel siedendem Wasser und dann mit Alkohol nachgewaschen und das Unlösliche auf dem Wasserbad getrocknet.

0.1711 g Sbst.: 0.0833 g CO_2 , 0.0569 g H_2O . — 0.5123 g Sbst.: 47.1 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl. — 0.4501 g Sbst.: 0.5770 g $BaSO_4$.

$C_2H_6O_8N_4S$. Ber. C 13.18, H 3.32, N 30.77, S 17.60.
Gef. » 13.28, » 3.72, » 30.89, » 17.60.

In der Essigsäureanhydrid-haltigen Mutterlauge findet sich Acetylguanylharnstoff¹⁾. Er kann durch Eingießen der Lösung in Wasser und Übersättigen mit Ammoniak in Gestalt von Methyl-imino-oxy-triazin¹⁾ abgeschieden werden.

¹⁾ A. Ostrogovich, Chem. Zentralbl. 1909, II, 347.

Eigenschaften der Guanylharnstoff-sulfosäure.

Sie ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Bei Benutzung großer Mengen heißen Wassers kann ein Teil gelöst werden, und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in kleinen Prismen aus, deren Zersetzungspunkt zwischen 220—230° liegt. Beim Kochen mit Wasser nimmt die Säure Wasser auf und verwandelt sich in Guanylharnstoff-sulfat und zwar quantitativ, was durch die Überführung in das Pikrat bewiesen werden konnte. Die Analyse des Pikrats gab 29.88% N, statt 29.62% N.

Gegen Lackmuspapier zeigt die Sulfosäure saure Reaktion, durch Kupfersulfat und Natronlauge erhält man keine Biuret-Reaktion. Behandelt man die Sulfosäure mit konzentrierter Schwefelsäure, und Salpetersäure in der Kälte, so wird die Sulfo-Gruppe abgespalten, und es entsteht der von Thiele¹⁾ beschriebene Nitroguanylharnstoff, welcher letzterer beim Kochen mit Wasser in Guanidin übergeht. Die Analyse des erhaltenen Guanidinpikrates ergab 29.43% N, statt 29.17% N. Bei der Analyse des Nitroguanylharnstoffes, $C_2H_5O_3N_5$ wurde nach Dumas ein Gehalt von 47.11% N gefunden, statt 47.63.

Salze der Guanylharnstoff-sulfosäure.

Ammoniumsalz, $C_2H_5ON_4 \cdot SO_3(NH_4)$, entsteht beim Auflösen der Sulfosäure in wäßrigem Ammoniak. Es ist in Wasser leicht löslich; beim Zusatz von Alkohol zur wäßrigen Lösung wird das Salz in kurzen, dicken Prismen ausgeschieden, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Bei 165—167° schmilzt es unter Gasentwicklung. Die Stickstoffbestimmung ergab N 35.29, statt N 35.17.

Das Bariumsalz, $C_2H_5ON_4 \cdot SO_3Ba$, scheidet sich beim Versetzen einer konzentrierten Ammoniumsalzlösung mit Bariumchlorid ab.

0.2084 g Sbst.: 0.5749 g $BaSO_4$.

$C_2H_5ON_4SO_3Ba$. Ber. Ba 27.50. Gef. Ba 27.45.

Calciumsalz. Wie das Bariumsalz erhalten; es bildet zu Drusen verwachsene, kurze Prismen.

0.4184 g Sbst.: 34.6 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl. — 0.5292 g Sbst.: 0.1730 g $CaSO_4$.

$C_2H_5ON_4SO_3Ca$. Ber. N 27.85, Ca 9.63.

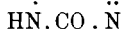
Gef. » 27.79, » 9.97.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und einem Mol.-Gew. Schwefelsäure auf dem Wasserbad geht die Guanylharnstoff-sulfosäure nach einer halben Stunde unter Bildung von Acetyl-guanylharnstoff in Lösung. Durch Eingießen derselben in Wasser und Über-

¹⁾ Thiele, Ann. d. Chem. **303**, 107 [1898].

sättigen mit Ammoniak schied sich, entsprechend den Angaben von Ostrogovich Methyl-imino-oxy-triazin ab.

0.1697 g Subst.: 22.6 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.



Ber. N 44.45. Gef. N 44.75.

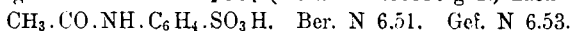
Um zu erfahren, ob die befolgte Methode zur Bildung von Sulfosäuren auch bei anderen Verbindungen anwendbar ist, wählten wir Acetanilid.

Sulfurierung von Acetanilid mit Acetyl-schwefelsäure.

8 g konzentrierte Schwefelsäure (1.1 Mol.) werden mit 30 g Essigsäureanhydrid unter Kühlung vermischt und zu 10 g Acetanilid zugegeben. Zunächst geht alles in Lösung. Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich die Acetyl-sulfanilsäure in guter Ausbeute ab.

Die Verbindung ist bereits von Schröter¹⁾ aus dem Natriumsalz mit konzentrierter Salzsäure in krystallwasserhaltigem Zustand erhalten worden. Seinen Angaben haben wir noch hinzuzufügen, daß sie in Eisessig schwer löslich ist und daraus in langen Nadeln krystallisiert.

0.4635 g Subst.: 9.0 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.



0.4540 g Subst.: 9.0 ccm NaOH (1 ccm = 0.00961 g NaOH).

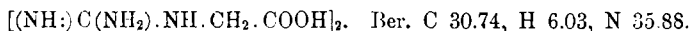
Ber. 8.9 ccm.

Darstellung von Guanido-essigsäure aus Guanylharnstoff und Monochlor-essigsäure.

Werden 5 Tle. Guanylharnstoff in wäßriger Lösung mit 1 Tl. Monochlor-essigsäure gemischt und ungefähr 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet schon während des Erwärmens eine Verbindung sich aus. Nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit durch Absaugen, wäscht das Unlösliche mit wenig kaltem Wasser, dann mit heißem Alkohol aus und reinigt die Verbindung durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser.

0.1797 g Subst.: 19.1 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.

— 0.1442 g Subst.: 0.0800 g H_2O ; 0.1625 g CO_2 .



Gef. » 30.73, » 6.21, » 35.72.

Die erhaltene Verbindung ist in gleicher Weise wie die gewöhnliche Guanidoessigsäure in Alkohol unlöslich, schwer löslich in kaltem,

¹⁾ Schröter, diese Berichte **39**, 1562 [1906].

leichter in heißem Wasser; sie krystallisiert in Tafelchen, die bei ungefähr 300° sich zersetzen.

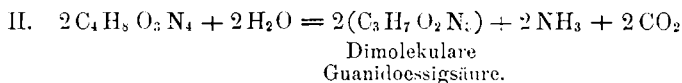
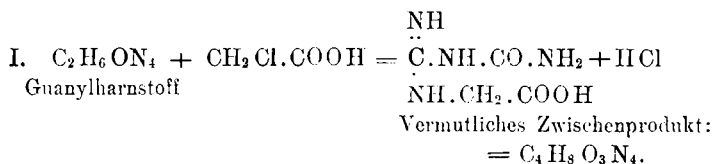
Die hergestellte Guanidoessigsäure bildet mit Pikrinsäure eine Verbindung, die von dem Pikrat der gewöhnlichen Guanidoessigsäure sich unterscheidet. Die letztere enthält auf einen Essigsäurerest 1 Molekül, die von uns hergestellte nur halb soviel Pikrinsäure.

Das neue Pikrat krystallisiert aus Wasser in Tafeln, die zu Drusen verwachsen sind. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 235—237°, doch sintert es vor dem Schmelzen zusammen. Das Pikrat der bekannten Guanidoessigsäure schmilzt bei 201°).

0.2256 g Sbst.: 18.2 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Jodlbaur.

$C_6H_{14}O_4N_6 + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 27.21. Gef. N 27.10.

Vermutlich ist die Verbindung aus Guanylarnstoff und Monochloressigsäure durch Zersetzung eines Zwischenprodukts gebildet, und es liegt vielleicht eine dimolekulare Guanido-essigsäure vor:



Wir unterlassen es, eine Strukturformel für die Verbindung, die wir vorläufig als dimolekular annehmen, aufzustellen. Sie läßt sich in die gewöhnliche Guanidoessigsäure umwandeln, z. B. beim Kochen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der gewöhnlichen Guanido-essigsäure aus. Es sind schwertförmige Nadeln, in Wasser leicht löslich.

0.1903 g Sbst.: 15.3 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.
— 0.1985 g Sbst.: 0.1838 g AgCl.

$C_3H_7N_3O_2, HCl$. Ber. HCl 23.74, N 27.38.

Gef. » 23.55, » 27.02.

Das aus dem Chlorhydrat erhaltene Pikrat ist in Wasser leichter löslich als dasjenige der dimolekularen Verbindung; es krystallisiert in verfilzten Nadeln und schmilzt bei 202°, entsprechend den Angaben in der Literatur¹⁾.

¹⁾ Ramsay, diese Berichte **41**, 4388 [1908].

0.2073 g Sbst.: 14.7 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Jodbaür.
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot(\text{OH})$. Ber. N 24.28. Gef. N 23.82.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Chlorhydrat der Guanido-essigsäure (erhalten aus der dimolekularen Verbindung) mit Ammoniak versetzt. Es fiel Guanidoessigsäure unter Bildung von Chlorammonium aus.

0.1854 g Sbst.: 19.7 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.
 — 0.1420 g Sbst.: 0.0759 g H_2O , 0.1603 g CO_2 .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 30.74, H 6.03, N 35.88.
 Gef. > 30.78, > 5.98, > 35.62.

661. J. v. Braun: Synthese von Octo-, Deca- und Dodecamethylenverbindungen der Fettreihe.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]
 (Eingegangen am 11. Nov. 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Leuchs.)

Nachdem mir vor mehreren Jahren¹⁾ die leichte Darstellung der 1.5-Dihalogenderivate des Pertans gelungen war, und nachdem ich kurze Zeit darauf einen — allerdings etwas längeren — Weg habe finden können, der zu den analogen, an den Enden des Moleküls substituierten Derivaten des Butans²⁾, Hexans und Heptans³⁾ führt, regte sich in mir der Wunsch, auch zu Dihalogenverbindungen der höheren normalen Fettkohlenwasserstoffe zu gelangen; die Synthese dieser Verbindungen schien mir deshalb besonders erstrebenswert, weil man mit ihrer Hilfe der Frage nach der Bildungsfähigkeit und Festigkeit vielgliedriger Ringkomplexe [z. B. des neuerdings⁴⁾ angefochtenen Krafftischen Decamethylenimins $(\text{CH}_2)_{10}\text{>NH}$] zweifellos näher treten können. Die bisher nach dieser Richtung angestellten Versuche, über die im Folgenden kurz berichtet wird, haben zunächst zur Auffindung einer relativ leichten Bildungsweise von Derivaten des Octans, Decans und Dodecans geführt und zwar unter Anwendung der seit langem bekannten synthetischen Methode von Würtz.

Im Jahre 1903 hat Hamonet⁵⁾ gezeigt, daß die Verknüpfung zweier, getrennten Jodalkyl-Molekülen angehörender, organischer Reste durch Natrium dann einen wenig günstigen Verlauf nimmt, wenn man

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2916, 3210 [1904]; **38**, 2336 [1905].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4357 [1906].

³⁾ Diese Berichte **38**, 2340 [1905]; **39**, 2018 [1906].

⁴⁾ Blaise und Houillon, Compt. rend. **142**, 1541; **143**, 361 [1906].

⁵⁾ Compt. rend. **136**, 96 [1903].