

2-Aldehydo-7.7-diphenyl-chino-methan<sup>1)</sup>)

(*chin. m*-Aldehydo-*p*-fuchson<sup>2)</sup>),  $(C_6H_5)_2C^7:C^1C_6H_5(O^3)(CHO)$ .

Zur Anhydrierung des Oxy-aldehydo-carbinols wurde es in einem Reagensglase im Schwefelsäurebade erhitzt, während ein trockner Luftstrom das abgespaltene Wasser in ein vorgelegtes Calciumchloridrohr überführte. Von etwa 170° an wurde die Wasserabspaltung deutlich bemerkbar. Die Temperatur wurde 1 1/2 Stunden auf 190—200° gehalten und schließlich auf 210° gesteigert.

0.6550 g Subst.: 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.92. Gef. H<sub>2</sub>O 5.95.

Die tiefbraune Schmelze zu krystallisieren, gelang nicht. Daher wurde sie direkt analysiert.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.91, H 4.89.

Gef. » 83.59, » 5.21.

Das gesuchte Chinoid dürfte demnach vorliegen, wenn auch wohl in nicht völlig reinem Zustande. Zerrieben stellt es ein braunes Pulver vor, das sich um 100° dunkel färbt und kurz darauf ganz unscharf zu schmelzen beginnt.

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laborator. d. Universität.

## 553. Wilhelm Traube: Über Acylderivate des Guanidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Von einbasischen Säuren sich ableitende Acylderivate des Guanidins sind bisher nur wenige bekannt geworden.

Korndörfer<sup>3)</sup> erhielt durch Erhitzen unter Druck von Guanidinchlorhydrat mit den Chloriden einbasischer Säuren, wie Acetylchlorid, Chlor-acetylchlorid, Propionylchlorid, Benzoylchlorid, die entsprechenden Monoacyl-guanidine in Gestalt ihrer salzsauren Salze. Über die Abscheidung der Acyl-guanidine aus diesen Salzen aber und über die Eigenschaften der freien Acyl-guanidine ist in der Arbeit Korndörfers nichts angegeben.

<sup>1)</sup> Bezeichnung nach Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **36**, 2336 [1903].

<sup>2)</sup> Bezeichnung nach v. Baeyer und Villiger, ebenda **37**, 2856 [1904].

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. **241**, 449 [1903].

Durch Einwirkung von Essigsäure- und Propionsäureanhydrid auf Guanidin gewann ferner Korndörfer das Diacetyl- und Dipropionyl-guanidin, sowie nach der Methode von Schotten-Baumann unter Verwendung des Benzoylchlorids das Dibenzoyl-guanidin.

Als ein einfaches Säurederivat des Guanidins habe ich früher aus Cyanessigester und Guanidin das Cyanacetyl-guanidin<sup>1)</sup> in freiem Zustande dargestellt, das durch seine Umlagerung in das isomere 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin charakterisiert ist.

Die Einwirkung freien Guanidins auf die Ester einbasischer Säuren hat mir jetzt eine weitere Anzahl einfacher Acyl-guanidine geliefert, wobei zu konstatieren war, daß das Guanidin insbesondere mit den Estern der stärkeren Säuren recht energisch reagiert.

#### Formyl-guanidin.

Gibt man zu einer nicht zu verdünnten alkoholischen Guanidinlösung die äquivalente Menge Äthylformiat, so scheidet sich unter lebhafter Erwärmung, die bei Anwendung konzentrierter Lösungen bis zum Sieden des Alkohols führt, das Monoformyl-guanidin,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}\cdot\text{CHO}$ , in kleinen Krystallkörnern aus. Es ist chemisch rein, wenn die Lösung des Guanidins — aus dem Chlorhydrat durch Umsetzen mit der erforderlichen Menge Natriumäthylat und Abfiltrieren des ausfallenden Kochsalzes bereitet — kein freies Alkali enthält, und andererseits der Ameisensäureester frei von Ameisensäure ist. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der theoretisch berechneten.

Die Analyse des von der Mutterlauge durch Absaugen getrennten, mit Alkohol und Äther gewaschenen und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab:

0.1858 g Sbst.: 0.1870 g  $\text{CO}_2$ , 0.0940 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1732 g Sbst.: 72.6 ccm N (22°, 767 mm).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 27.59, H 5.75, N 48.28.

Gef. » 27.57, » 5.68, » 48.18.

Das Formyl-guanidin schmilzt unter Zersetzung bei 178°. In Alkohol und organischen Lösungsmitteln ist es fast gar nicht löslich, leicht löslich dagegen, mit schwach alkalischer Reaktion, in Wasser. Wird die wäßrige Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt es wieder aus, jedoch nicht mehr rein, sondern offenbar schon vermisch mit etwas Guanidinsalz, worauf der geringere Stickstoffgehalt eines so gewonnenen Präparates hinweist.

Wird Formyl-guanidin mit kaltem Wasser übergossen und bei beständiger Kühlung die äquimolekulare Menge Brom unter Umschütteln allmählich zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1371 [1900].

gefügt, so erhält man in leidlicher Ausbeute das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Formyl-bromguanidin,  $C_2H_4N_3OBr$ , in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln. Aus warmem Wasser umkrystallisiert, stellt es fast farblose Nadeln dar, die bei  $125^{\circ}$  sich lebhaft, doch ohne Verpuffung zersetzen.

0.1687 g Sbst.: 0.0884 g  $CO_2$ , 0.0370 g  $H_2O$ . — 0.2027 g Sbst.: 0.2257 g AgBr. — 0.1547 g Sbst.: 34.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 754 mm).

$C_2H_4N_3OBr$ . Ber. C 14.46, H 2.41, Br 48.19, N 25.30.  
Gef. » 14.29, » 2.45, » 47.38, » 25.42.

#### Acetyl-guanidin.

Weit weniger energisch als auf Ameisensäureester wirkt Guanidin auf Essigester ein. Zur Darstellung des Acetylguanidins dient eine etwa 15-prozentige alkoholische Lösung des freien Guanidins, die sich beim Vermischen mit der äquimolekularen Menge frisch destillierten Essigesters nur wenig erwärmt. Im Verlauf eines oder mehrerer Tage scheidet sich aus der Flüssigkeit Acetyl-guanidin krystallinisch ab. Es kann, sofern man rasch dabei verfährt, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

0.1360 g Sbst.: 0.1750 g  $CO_2$ , 0.0842 g  $H_2O$ . — 0.1230 g Sbst.: 43.8 ccm N ( $18^{\circ}$ , 760 mm).

$C_2H_7ON_3$ . Ber. C 35.64, H 6.93, N 41.50.  
Gef. » 35.23, » 6.92, » 41.29.

Das aus Wasser in farblosen, rhombischen Krystallen sich ausscheidende, alkalisch reagierende Acetyl-guanidin schmilzt bei  $185^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit. Erhält man die Schmelze einige Zeit bei dieser Temperatur, so erstarrt sie wieder, indem ein neuer Körper entsteht, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei  $261^{\circ}$  schmilzt, und dessen Untersuchung noch aussteht. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Chlorhydrates des Acetyl-guanidins wurde bei  $145^{\circ}$  gefunden. Das von Korndörfer<sup>1)</sup> erhaltene Präparat schmolz bei  $142^{\circ}$ .

#### Chloracetyl-guanidin; Trichloracetyl-guanidin.

Vermischt man Chlor-essigester mit konzentrierter alkoholischer Guanidinlösung, so erhält man nach Verlauf eines Tages eine reichliche Krystallisation des Monochloracetyl-guanidins. Es löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Äther in feinen, farblosen Nadelchen gefällt, deren Schmelzpunkt bei  $125^{\circ}$  liegt. Es kann umkrystallisiert werden, wenn man es in wenig heißem Wasser rasch löst und die Flüssigkeit sofort abkühlt.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 241, 449 [1903].

0.1451 g Sbst.: 38.9 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1317 g Sbst.: 0.1401 g AgCl.

$C_3H_5ON_2Cl$ . Ber. N 30.99, Cl 26.16.  
Gef. » 31.05, » 26.30.

Läßt man Guanidin und Trichlor-essigester in alkoholischer Lösung einige Tage stehen und dampft dann ein, so hinterbleibt ein alsbald festwerdender Sirup von Trichloracetyl-guanidin. Zur Reinigung wird das Rohprodukt auf Ton getrocknet, sodann in wenig kaltem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, wobei die Verbindung in kleinen farblosen Krystallen ausfällt, die bei 183° schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 741 mm). — 0.1225 g Sbst.: 0.2565 g AgCl.

$C_3H_4N_3OCl_3$ . Ber. N 20.54, Cl 52.02.  
Gef. » 20.50, » 51.78.

Fügt man konzentrierte Salzsäure zu dem Trichloracetyl-guanidin, so löst es sich zunächst, nach kurzer Zeit krystallisiert das Chlorhydrat in tafelförmigen Krystallen aus.

#### Benzoyl-guanidin und *m*-Nitrobenzoyl-guanidin.

Zur Darstellung des Benzoyl-guanidins geht man von einer ca. 50-prozentigen alkoholischen Guanidinlösung aus, die man mit der äquivalenten Menge benzoesauren Äthyls versetzt und einige Tage sich selbst überläßt. Dampft man dann die Flüssigkeit, aus der sich gewöhnlich bereits Krystalle abgeschieden haben, ein, so hinterbleibt ein nach dem Erkalten alsbald erstarrender Rückstand. Dieser wird mit Wasser angerieben und nach dem Trocknen auf Ton aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das sich in derben farblosen Krystallen auscheidende Benzoyl-guanidin zeigt der Schmp. 160°.

0.1833 g Sbst.: 0.3954 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O. — 0.1587 g Sbst.: 36.8 ccm N (23°, 746 mm).

$C_8H_9N_3O$ . Ber. C 58.88, H 5.52, N 25.76.  
Gef. » 58.83, » 5.43, » 25.56.

Löst man Benzoyl-guanidin in heißer verdünnter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Nadelchen des Chlorhydrates aus, die bei 207° schmelzen. Körndörfer fand den Schmelzpunkt des, wie erwähnt, auf anderem Wege gewonnenen Chlorhydrates bei 210—212°.

Das aus *m*-nitrobenzoesaurem Methyl und alkoholischem Guanidin dargestellte *m*-Nitrobenzoyl-guanidin krystallisierte aus heißem Alkohol in sternförmig angeordneten, bei 195—197° schmelzenden Nadelchen.

0.1582 g Sbst.: 0.2681 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.1497 g Sbst.: 34.5 ccm N (20°, 766 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 46.09, H 3.84, N 26.89.

Gef. » 46.22, » 3.81, » 26.74.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. E. Appenzeller unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

**554. Th. Zerewitnoff: Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Magnesiumjodmethyls.**

[3. Mitt.; aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1910.)

Durch unsere früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die »magnesium-organische« Methode für Zwecke der quantitativen Bestimmung der OH-, SH-, NH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen in den mannigfaltigsten organischen Verbindungen mit Vorteil benutzt werden kann; selbst bei so komplizierten Verbindungen, wie Zucker und Flavon, erhält man hier genügend genaue Resultate.

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die erwähnte Methode auch im Gebiete der noch komplizierteren Verbindungen, und zwar der Alkaloide, ebenso anwendbar ist. Außerdem ist von uns das Verhalten einiger tautomeren Pseudo-säuren zum Magnesiumjodmethyl untersucht worden. Was die Ausführung der Methode anbetrifft, so wurde erwiesen, daß außer den bis jetzt angewandten Lösungsmitteln (Amyläther und Pyridin) auch noch Xylol, Mesitylen und Anisol zur Anwendung gebracht werden können.

Ein Teil der Versuche wurde von Hrn. D. Kleiner mann ausgeführt.

**1. Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in Alkaloiden.**

Die Alkaloide — gewöhnlich tertiäre aliphatische Amine — sind meistens als Derivate der folgenden Verbindungen zu betrachten:

1. des Pyrrolidins, 2. Pyridins, 3. Chinolins, 4. Isochinolins und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908].