

260. Regine Kapeller: Über Methyl-guanidin-Pikrat.

[Aus d. Med.-chem. Univers.-Laborat. zu Wien.]

(Eingegangen am 14. Juni 1926.)

Emil Alphonse Werner und James Bell¹⁾ beschreiben eine Darstellung von Methyl-guanidin und β , β -Dimethyl-guanidin durch Einwirkung von Dicyandiamid auf Methylamin-Chlorhydrat und Dimethylamin-Chlorhydrat. Da die Ausbeuten der im hiesigen Laboratorium durchgeführten Synthesen alkylierter Guanidine aus Natriumcyanamid und Alkylamin-Chlorhydraten²⁾ zu wünschen übrig ließen und Methyl-guanidin zu gewissen Versuchen benötigt wurde, versuchte man, das Methyl-guanidin nach dem Verfahren von Werner und Bell darzustellen. Die Reaktion verläuft auch ganz wie es jene Autoren beschrieben haben, man erhält auch entsprechend ihren Angaben ein Pikrat vom Zers.-Pkt. 285°. Dieses Pikrat ist indessen ganz bestimmt nicht das Pikrat des Methyl-guanidins, welches längst bekannt ist³⁾, bei 200° schmilzt und besonders durch das Auftreten zweier verschiedenfarbiger Modifikationen charakterisiert ist. Über diese ist in neuerer Zeit eine lebhafte Diskussion wegen der Frage, ob sie einander stereoisomer sind, entstanden.

Analysen des nach Werner und Bell dargestellten Pikrates ergaben Werte, welchen einen hypothetischen Pikrates des Dicyandiamids entsprechen.

0.0771 g Sbst.: 0.0871 g CO₂, 0.0262 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 33 ccm N (17°, 757 mm). — 0.0575 g Sbst.: 15.4 ccm N (23°, 751 mm).

C₈H₇N₇O₇. Ber. C 30.67, H 2.23, N 31.31. Gef. C 30.82, H 3.80, N 32.24, 30.52.

Dieses Pikrat ist trotz der Analyse doch wohl nicht das Dicyandiamid-Pikrat; denn man kann es aus Dicyandiamid und Pikrinsäure nicht erhalten. Der Niederschlag, welcher aus gesättigten Lösungen von Dicyandiamid und Pikrinsäure entsteht, ist ein Gemenge, in welchem bald Dicyandiamid, bald Pikrinsäure vorherrscht, und welches beim Versuch, es aus Wasser oder Pikrinsäure-Lösung umzukristallisieren, in das bereits bekannte Dicyandiamidin-Pikrat übergeht. Jedenfalls ist der Stoff, der nach dem Verfahren von E. A. Werner und J. Bell entsteht, nicht Methyl-guanidin, und sein Pikrat nicht das Methyl-guanidin-Pikrat.

¹⁾ Soc. 121, 1790.

²⁾ A. 442, 130, 447, 286.

³⁾ H. 47, 471; J. 1879, 333; B. 3, 896 [1870]; Journ. biol. Chem. 4, 111; Ar. 247, 470, 479.

Berichtigung:

Jahrg. 59, Heft 6, S. 1297, Zeile 11 von unten lies: „1-Benzyl-5-methyl-pyrazol-Pikrat“ statt „1-Benzyl-3-methyl-pyrazol-Pikrat“.