

dem Erkalten wurde essigsauer gemacht und der Niederschlag aus Aceton umkrystallisiert. Er bildete danach hellgelbe Nadelchen, die sich bei 187—188° unter Bräunung und Gas-Entwicklung verflüssigten; Misch-Schmp. mit Iso-methysticin aus Methysticin unverändert.

Durch äthylalkoholische Salzsäure wird der Ester zu Allo-methysticin hydrolysiert: 1 g davon wurde mit 20 ccm 2½-proz. alkoholischer Salzsäure 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur digeriert, dann auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis es eben klar gelöst war, und sogleich wieder auf Zimmer-Temperatur abgekühlt. Nach einigen Minuten begannen gelbe Nadeln von Allo-methysticin auszukrystallisieren. Sie schmolzen nach 1-maligem Umkrystallisieren für sich und mit synthetischem Allo-methysticin gemischt bei 133—134° und gaben, in Aceton gelöst, beim Schütteln mit Kupferacetat-Lösung die charakteristische, gegen 220° schmelzende Cu-Verbindung dieses Stoffes.

### 378. E. Philippi und K. Morsch: Notiz über die Darstellung von Methyl-guanidin nach Werner-Bell.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 5. September 1927.)

Nach Werner-Bell<sup>1)</sup> erhält man reines Methyl-guanidin, wenn man Dicyandiamid (4.2 g) und Methyl-ammoniumchlorid (6.75 g) zusammenschmilzt und 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Platinsalz des so erhaltenen Methyl-guanidins soll allerdings bei 175° schmelzen, während Schenck<sup>2)</sup> 194—195° angibt. Die Werner-Bellsche Darstellungsart wurde nun in letzter Zeit von R. Kapeller<sup>3)</sup> angezweifelt. Besagte Autorin behauptet, daß zwar die Reaktion ganz so, wie es Werner-Bell beschreiben, verläuft, daß man auch wie diese ein Pikrat vom Schmp. 285° erhält, daß dieses Pikrat aber ganz bestimmt nicht Methyl-guanidin-Pikrat ist, da dieses ja, längst bekannt, bei 200° schmilzt. Kapellers Analysen weisen nun annähernd auf ein Dicyandiamid-Pikrat hin, doch sagt sie selbst, daß auch dieser Körper ausgeschlossen sei, klärt die Natur ihres Produktes aber nicht auf, sondern begnügt sich mit der Feststellung, daß der Stoff, der nach dem Verfahren von Werner-Bell entsteht, jedenfalls nicht Methyl-guanidin und sein Pikrat nicht das Methyl-guanidin-Pikrat sei.

Wir haben es nun unternommen, festzustellen, was denn dann eigentlich beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid und Methyl-ammoniumchlorid bei 180° entstehe, und zwar haben wir zu diesem Zweck sowohl die Chloroplatinate als auch die Pikrate einer Fraktionierung unterzogen. Das Platindoppelsalz wurde in 8 Fraktionen zerlegt. Die beiden ersten, schwerst-löslichen Fraktionen, etwa 8% der Gesamtmenge betragend, erwiesen sich als fast reines Methylamin-Chloroplatinat.

1. Fraktion: 0.1312 g Sbst.: 0.0555 g Pt. — 2.520 mg Sbst.: 0.169 ccm N (26°, 712 mm). — 2. Fraktion: 0.1741 g Sbst.: 0.0712 g Pt.

$C_2H_{12}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 41.35, N 5.93. Gef. Pt 42.27, 41.24, N 7.17.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 1790.

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **250**, 306.

<sup>3)</sup> B. **59**, 1652 [1926].

Dann folgte eine geringe Fraktion von Methyl-guanidin-Chloroplatinat, das noch mit etwas Methylamin-Salz verunreinigt war.

3. Fraktion: 0.2246 g Subst.: 0.0810 g Pt.

$C_2H_{12}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 41.35.

$C_4H_{16}N_6PtCl_6$ . „ „ 35.11. Gef. Pt 36.06.

Die Fraktionen 4—7 (Hauptmenge etwa 80%) bestanden aus reinem Methyl-guanidin-Chloroplatinat.

4. Fraktion: 0.1970 g Subst.: 0.0686 g Pt. — 5. Fraktion: 0.1658 g Subst.: 0.0582 g Pt. — 3.695 mg Subst.: 0.5204 ccm N (20°, 700 mm). — 6. Fraktion: 0.1761 g Subst.: 0.0612 g Pt. — 7. Fraktion: 0.1629 g Subst.: 0.0568 g Pt. — 14.703 mg Subst.: 5.050 mg  $CO_2$ , 3.892 mg  $H_2O$ .

$C_4H_{16}N_6PtCl_6$ . Ber. C 8.63, H 2.90, N 15.11, Pt 35.10.

Gef. „ 9.37, „ 2.96, „ 15.11, „ 34.82, 35.10, 34.75, 34.86.

Der letzte Rest, wieder etwa 10%, war unreines, nicht näher definierbares Produkt. Der Schmp. des Methyl-guanidin-Chloroplatinats lag in Übereinstimmung mit Werner-Bell bei 175°.

Als wesentlich günstiger für das Studium der Nebenprodukte, die bei der Fraktionierung der Platindoppelsalze sich mit Ausnahme des schwer löslichen Methylamin-Salzes in die Mutterlaugen verkriechen, erwies sich die Fraktionierung der Pikrate. Hier gingen wir in der Weise vor, daß wir die nach Werner-Bell erhaltene Schmelze in Wasser aufnahmen und zur Gänze mit Pikrinsäure fällten. Der erhaltene Pikrat-Niederschlag wurde dann aus viel Wasser unkrystallisiert und durch Eindunsten der Mutterlaugen die einzelnen Fraktionen gewonnen. In dieser Weise konnten wir — eventuell nach nochmaligem Umkrystallisieren der von der Hauptmenge abgetrennten Fraktion — folgende Körper fassen:

1. Fraktion: Schwerlösliches Pikrat, amorph, schwefelgelb, zersetzt sich bei 267—268°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, sehr leichte, gelbgrüne Nadeln. Die Analyse weist auf Methyl-biguanid-Pikrat hin.

2.963 mg Subst.: 3.382 mg  $CO_2$ , 0.789 mg  $H_2O$ . — 1.630 mg Subst.: 0.495 ccm N (24°, 710 mm).

$C_8H_{12}O_7N_8$ . Ber. C 31.39, H 3.52, N 32.56. Gef. C 31.13, H 2.98, N 32.61.

2. Fraktion: Eigelbes bis orangegelbes Pikrat, rundlich gelappte Blätter, rosettenförmig angeordnet, Schmp. 310° unt. Zers. Aus Wasser nochmals unkrystallisiert und dabei die erste schwerst lösliche geringe Ausscheidung verworfen. Analyse ergibt Guanidin-Pikrat.

3.744 mg Subst.: 4.047 mg  $CO_2$ , 0.970 mg  $H_2O$ . — 3.450 mg Subst.: 0.929 ccm N (24°, 710 mm).

$C_7H_8O_7N_8$ . Ber. C 29.16, H 2.80, N 29.17. Gef. C 29.48, H 2.90, N 28.92.

3. Fraktion: Überwiegende Hauptmenge, eigelbe, rhomboedrische Tafeln, deren Winkel stumpfer als beim Guanidin-Pikrat sind. Schmp. 198.5—199.5°: Methyl-guanidin-Pikrat.

2.441 mg Subst.: 2.878 mg  $CO_2$ , 0.825 mg  $H_2O$ . — 3.542 mg Subst.: 4.169 mg  $CO_2$ , 1.171 mg  $H_2O$ . — 4.905 mg Subst.: 1.217 ccm N (17°, 722 mm).

$C_8H_{10}O_7N_8$ . Ber. C 31.80, H 3.34, N 27.81. Gef. C 32.15, 32.10, H 3.78, 3.70, N 27.75.

Hiermit glauben wir erwiesen zu haben, daß nach dem Verfahren von Werner-Bell tatsächlich Methyl-guanidin entsteht, aber nicht als einziges Produkt, sondern als Hauptprodukt in etwa 80—90-proz. Reinheit. Es

läßt sich sowohl als Chloroplatinat als auch als Pikrat rein darstellen. In ersterem Falle muß man zuerst das schwer lösliche Methylamin-Chloroplatinat entfernen und behält die anderen Nebenprodukte (Methyl-biguanid und Guanidin) in der letzten Mutterlauge, im zweiten Falle trennt man zuerst die schwer löslichen Pikrate von Methyl-biguanid und Guanidin ab und läßt das Methylamin in der Mutterlauge. Es lassen sich aber nun auch die Schmelzpunkts-Divergenzen von Werner-Bell und die Analyse von Kapeller erklären:

Werner-Bells Angabe: das Methyl-guanidin-Pikrat ist blaßgelb, von kugelförmiger Gestalt und zersetzt sich bei 285<sup>o</sup>, ohne zu schmelzen, bezieht sich auf die schwer löslichen Pikrate 1 und 2 und nicht auf das wirkliche, leichter lösliche Methyl-guanidin-Pikrat, desgleichen die Analysen-Ergebnisse von Kapeller.

### 379. K. v. Auwers: Vermischte spektrochemische Beobachtungen.

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Aus der Fülle spektrochemischen Materials, das sich im Laufe der Jahre aus verschiedenen Anlässen angesammelt hat, veröffentliche ich im Folgenden einen Teil. Einige Untersuchungen beschäftigten sich mit Fragen der Strukturchemie und lassen den Nutzen, aber zugleich auch die Grenzen der Spektrochemie auf diesem Gebiet erkennen. Andere dienen zur Feststellung der spektrochemischen „Normalwerte“ bestimmter Verbindungs-Typen; wieder andere zur Ergänzung und Kontrolle früherer Beobachtungen oder zur Nachprüfung auffallender Literatur-Angaben.

Was den letzten Punkt betrifft, so ist eine kurze Bemerkung vielleicht nicht überflüssig. Nur selten findet man heute in der Literatur eine Schmelzpunkts- oder Siedepunkts-Angabe, deren Unrichtigkeit ohne weiteres ersichtlich ist, weil für die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit der Höhe eines Schmelz- oder Siedepunktes ein gewisses Gefühl vorhanden zu sein pflegt. Bei den weit später in die Wissenschaft eingeführten und sich erst allmählich einbürgernden optischen Daten sind wir noch nicht so weit, und so kommt es, daß manche Zahl veröffentlicht wird, die im Widerspruch zu spektrochemischen Regeln steht. Nur in wenigen Fällen pflegt es sich um wirkliche Ausnahmen zu handeln; meist beruhen jene Zahlen auf fehlerhaften Bestimmungen oder mangelhafter Beschaffenheit der Präparate. Schärfere Selbstkontrolle wäre hier erwünscht, damit nicht durch unrichtige Daten ein falsches Bild von der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode, im besonderen für die Zwecke der Konstitutions-Ermittelung, hervorgerufen wird.

Der Anteil meiner verschiedenen Mitarbeiter an diesen Untersuchungen ist aus den Tabellen am Schluß dieser Arbeit zu ersehen. Besonders verdient gemacht hat sich Hr. Dr. Heimke, der nicht nur zahlreiche Beobachtungen ausgeführt, sondern auch einen Teil der erforderlichen Substanzen dargestellt hat. Ihm und den anderen Herren sage ich für ihre wertvolle Unterstützung besten Dank. Desgleichen danke ich verbindlichst den HHrn. W. Borsche,