Die Analyse lieferte: 32,66 % C und 2,96 % H.

Berechnet: 32,76 % C und 2,73 % H für $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_2$.
 OC_2H_5
 J

m-Nitro-p-jodphenylacetat ist das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Nitroiodphenol nach halbstündigem Kochen am Rückflusskühler. Die erhaltene Lösung erstarrt auf Zugabe von Wasser zu einem festen Kuchen, der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schwach gelblich gefärbte Nadeln liefert, die bei $107,5^\circ$ schmelzen und bei 260° unter starker Zersetzung zu sieden beginnen.

Der Ester löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und ist flüchtig mit Wasserdämpfen, doch in schwächerem Maasse als der Aethyläther.

Sowohl durch Kochen mit Natronlauge als auch durch Erhitzen mit 20procent. oder concentrirter Salzsäure lässt er sich in glatter Weise verseifen.

Die Verbrennung ergab: 31,54 % C und 2,56 % H.

OCOCH_3
 $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_2$ verlangt 31,27 % C und 1,95 % H.
 J

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

I. Zur Kenntniss der Guanamine;

von

Carl Haaf.

In den Berichten der d. chem. Gesellsch. zu Berlin¹⁾ hat M. Nencki eine homologe Reihe basischer Körper — der Guanamine — beschrieben, die durch Erhitzen der Guanidinsalze mit den einbasischen Fettsäuren auf 220° — 230° entstehen und deren Bildung durch die allgemeine Gleichung:

$(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2\text{CN}_3\text{H}_5)_3 = \text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+3}\text{N}_5 + 4\text{NH}_3 + 2(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2) + \text{CO}_2$,
 ausgedrückt wird.

¹⁾ Bd. 7, 776 u. 1584; 9, 228.

Bei dem ersten Gliede dieser Reihe, dem Formoguanamin $C_3N_5H_5$, entsteht noch in Folge secundärer Spaltung der Ameisensäure Kohlenoxyd, so dass die Zersetzung des ameisen-sauren Guanidins bei 220^0 — 230^0 sich in folgender Weise formuliren lässt:

Von Nencki wurden so die Guanamine der Ameisensäure, der Essigsäure, der normalen und Isobuttersäure und von Bandrowski¹⁾ die der Isovaleriansäure und der normalen Capronsäure dargestellt.

Die Guanamine sind leicht krystallisirende schwache Basen, die mit Säuren und mit Metallsalzen, wie Silbernitrat, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, schön krystallisirende Verbindungen eingehen. In Wasser sind sie wenig löslich, und im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit ab, je höher der Kohlenstoffgehalt dieser Basen ist. Nencki hat das Verhalten, speciell des Acetoguanamins, gegenüber oxydirenden und hydrolytischen Agentien näher untersucht und dabei eine Reihe Umwandlungsprodukte erhalten, die die Aufklärung der chemischen Natur dieser Basen ermöglichten. Von Weith²⁾ wurde dann ihre Constitution richtig erkannt. Sie entsprechen den von A. W. Hofmann entdeckten Basen, welche durch Einwirkung von primären Aminen auf Säuren sich bilden.

Die Entstehung des Acetoguanamins z. B. wird von Weith durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

Essigsäure + 2 Guanidinmoleküle

Durch Abspaltung von Ammoniak aus dem zunächst entstandenen Reactionsprodukt bildet sich das Acetoguanamin:

¹⁾ Ber. 9, 240.

²⁾ Das. 1876, S. 458.

Nach diesen beiden Gleichungen entstehen neben Acetoguanamin zwei Moleküle Wasser und ein Molekül Ammoniak. Bei der hohen Hitze wirkt sodann das Wasser auf ein drittes Guanidinmolekül im Sinne folgender Gleichung:

wodurch dann die Bildung der Kohlensäure erklärt und der Verlauf der obengenannten Gleichung:

entspricht.

Wie das Acetoguanamin das Radikal $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{array} = \text{Aethenyl}$ enthält, so findet sich in dem Formoguanamin das Radikal $\text{CH} = \text{Methenyl}$ und die entsprechenden Radikale in den kohlenstoffreicheren Homologen der Guanamine.

Wie schon erwähnt, sind die Guanamine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, und ist die Krystallform der einzelnen Basen verschieden; ihre Bildung geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Es genügen 1—2 Grm. eines Guanidinsalzes einer flüchtigen Fettsäure, um das entsprechende Guanamin zu erhalten. Diese charakteristischen Eigenschaften gestatten daher durch Ueberführung einer flüchtigen Fettsäure in ihr Guanamin dieselbe sofort zu erkennen. In seinen Arbeiten über die Gährung hat Nencki wiederholt von dieser Reaction Gebrauch gemacht und gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente hat Brieger¹⁾ mittelst dieser Methode die Gegenwart der Isobuttersäure darin nachgewiesen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 17, 126. (1878).

Das Guanamin der normalen Buttersäure ist in 7 Theilen heissen Wassers und in 53,7 Theilen bei $14,5^{\circ}$ löslich. Rasch aus heisser Lösung abgeschieden, erhält man es in kugeligen Gebilden, während beim langsamen Erkalten oder Verdunsten der wässrigen Lösung es in viereckigen Tafeln krystallisirt.

Das Guanamin der Isobuttersäure dagegen ist erst in 48,6 Theilen siedend heissen Wassers und in 176,6 Theilen Wasser bei 18° löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in spitzen Rhomboëdern oder Prismen, so dass eine einzige mikroskopische Besichtigung der Krystalle genügt, um festzustellen, ob das Guanamin der normalen oder der Isobuttersäure vorliegt.

Es schien daher von Werth, die noch fehlenden Guanamine der übrigen, flüchtigen Fettsäuren darzustellen, ihre Krystallform zu bestimmen und abzubilden, sowie zu untersuchen, inwiefern diese einfache Methode zur Auffindung und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren sich verwerthen lässt. Um die homologe Reihe dieser Basen zu vervollständigen, habe ich das Guanamin der Propionsäure und der Oenanthsäure dargestellt. Wie die Versuche mit der Caprylsäure und Caprinsäure ausfielen, darauf werde ich am Schluss dieser Arbeit zurückkommen.

Um das Propioguanamin in grösseren Quantitäten darzustellen, wurden 250 Grm. Propionsäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) durch fractionirte Destillation gereinigt und nur die zwischen 140° — 142° bei 710 Mm. Barometerstand siedende Fraction zur Darstellung der Base verwendet. Das propionsaure Salz, erhalten durch Zersetzen des reinen Guanidincarbonates mit Propionsäure, wurde in einem Kolben auf dem Sandbade allmählich bis auf 220° — 230° erhitzt, wobei eine reichliche Ammoniakentwicklung die Zersetzung des Salzes anzeigte. Nach einstündigem Erhitzen auf 230° wurde die schwach gelb gefärbte Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen und von einem gleichzeitig gebildeten amorphen Rückstand heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich nach Zusatz von concentrirter Natronlauge die neue Base als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach Verlauf von mehreren Stunden wurde filtrirt, mit destillirtem, kalten Wasser nachgewaschen und der erhaltene Niederschlag zwischen Fliesspapier getrocknet.

Hierauf wurde die Base in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und so das salzsaure Salz dargestellt. Letzteres wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten.

Das salzsaure Propioguanamin enthält kein Krystallwasser. Es ergab das bei 110° getrocknete Salz 40,21 % Stickstoff. Die Formel $C_5H_9N_5HCl$ verlangt 39,89 %.

Ein Theil des salzsauren Salzes wurde mit Natronlauge zersetzt und die freie Base durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Die Elementaranalysen dieser Verbindung lieferten folgende Zahlen:

0,2565 Grm. gaben 0,404 Grm. CO_2 und 0,1551 Grm. H_2O oder 42,95 % C und 6,70 % H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_5H_9N_5$ überein, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Gefunden:		Berechnet:
C	42,95	C_5	43,19 %
H	6,70	H_9	6,47 „
N	50,11	N_5	50,55 „

Das Propioguanamin krystallisirt wasserfrei, löst sich gut in heissem Wasser, leichter in Alkohol; aus der wässrigen Lösung wird es durch Zusatz von starker Natronlauge gefällt, nicht durch Ammoniak. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, bräunt es sich gegen 300° , jedoch ohne zu schmelzen. Das Propioguanamin löst sich in Mineralsäuren leicht auf und bildet damit gut krystallisirende Salze, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das Propioguanamin aus Natronlauge auskrystallisirt, erscheint unter dem Mikroskop als rundliche Körner, die den Hefepilzen ähnlich sind (Fig. 3a S. 84). Aus Wasser umkrystallisirt, erhält man äusserst wohl ausgebildete Pyramiden von quadratischem Habitus (Fig. 3b S. 84).

Zur Herstellung von Oenanthoguanamin unterwarf ich 100 Grm. Oenanthsäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) der fractionirten Destillation. Zur Darstellung der Base verwendete man die zwischen 220° — 221° bei 713 Mm. Barometerstand siedende Fraction. Die Menge des Produktes von diesem Siedepunkt betrug ca. 72 Grm. Die so erhaltene

Oenanthsäure ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 220° bis 221° und erstarrt, in eine Kältemischung gebracht, krystallinisch.

Es wurden 50 Grm. kohlensaures Guanidin mit Oenanthsäure neutralisirt, die Entwicklung der Kohlensäure erfolgt erst bei Dampfbadwärme. Analog dem Propioguanamin wurde das gebildete önanthsaure Guanidin eine Stunde lang auf 236° erhitzt. Während der Ammoniakentwicklung verflüchtigen sich Dämpfe, deren Geruch sehr an Zimmt erinnert.

Nachdem man eine Stunde lang auf 236° erhitzt hat, lässt man die Schmelze sich abkühlen und verdünnt hierauf dieselbe mit etwas destillirtem Wasser. Nach Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, zugleich bildet sich eine ölige Schicht, die mittelst Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt wird. In viel Wasser jedoch löst sich das ölige Produkt und beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, ganz analog denjenigen, die sich direct mit Lauge abscheiden lassen.

Das Oenanthoguanamin wird zweckmässiger aus Wasser, als aus Alkohol umkrystallisirt. Die Elementaranalysen der wiederholt aus Wasser umkrystallisirten Substanz lieferten folgende Zahlen:

2,2861 Grm. Substanz gaben 0,5825 Grm. CO_2 und 0,2297 Grm. H_2O oder 55,51 % C und 8,92 % H.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben im Mittel 35,58 % Stickstoff. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5$ vollkommen überein, was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Gefunden:		Berechnet:
C	55,51	C_9	55,39 %
H	8,92	H_{17}	8,71 „
N	35,58	N_5	35,90 „.

Das Oenanthoguanamin krystallisirt wasserfrei; in Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung wird es durch concentrirte Natronlauge abgeschieden. Aus 50 Grm. Guanidincarbonat erhält man 4–5 Grm. der reinen Base. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, schmilzt dasselbe bei 130° . In Säuren ist es leicht löslich und bildet damit gut krystallisirende Salze; diese lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Das Oenanthoguanamin (aus Natronlauge oder aus Wasser umkrystallisirt) krystallisirt in rhom-

bischen Tafeln und Stäbchen, welche oft zu federförmigen Aggregaten zusammentreten (s. Fig. 8a u. 8b S. 85).

Während aus den Guanidinsalzen der Fettsäuren, bis zu einem Gehalt von 7 Kohlenstoffatomen als das Hauptprodukt die zugehörigen Guanamine erhalten werden, ist dies bei den nächst höheren Fettsäuren, bei der Capryl- und der Caprinsäure, nicht mehr der Fall.

Nachdem die reine, von Kahlbaum bezogene Caprylsäure als Guanidinsalz auf analoge Weise wie bei der Darstellung der anderen Guanamine erhitzt wurde, gelang es mir nicht, trotz wiederholter Versuche, wobei ich die Temperatur und die Dauer des Erhitzens variirte, das Guanamin zu erhalten. Das erhaltene Produkt, das nicht mehr basische Eigenschaften besass, hatte einen viel niedrigeren Stickstoff- und weit höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Eine Aufklärung über die hier stattfindende Reaction erhielt ich, als ich das Guanamin der Caprinsäure = $C_{10}H_{20}O_2$ darstellen wollte.

30 Grm. der reinen, bei 30° schmelzenden, von Trommsdorff bezogenen Caprinsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit kohlensaurem Guanidin bis zur alkalischen Reaction neutralisirt. Das erhaltene Guanadinsalz wurde dann zuerst in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet und hierauf in einem offenen Kolben auf dem Sandbade erhitzt.

Die Temperatur der Schmelze betrug hier 230° — 240° , wobei neben Ammoniak wieder jene eigenthümlichen, stark an Zimmtöl erinnernden Dämpfe auftraten. Nach etwa dreiviertelstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen, und die Schmelze mit viel Wasser ausgekocht; dabei zeigte sich, dass die Auszüge auffälliger Weise nicht alkalische, sondern saure Reaction hatten.

Von heissem Wasser wurde nur eine geringe Menge eines weissen, krystallinischen Körpers aufgenommen, der keine basischen Eigenschaften mehr hatte und dessen Menge zur Analyse nicht mehr ausreichte.

Die Hauptmasse des Reactionsproduktes war nicht mehr in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich. Dieses Produkt wurde zunächst aus Ligroin, hierauf aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt. Die Elementaranalysen dieses Produktes ergaben

Zahlen, welche der Formel $C_9H_{19}NO$ entsprechen. Es ist dies die Formel des Pelargonsäureamids, das zuerst von Schalfejeff¹⁾ gelegentlich seiner Arbeit über das Rautenöl dargestellt worden ist.

Schalfejeff giebt an, dass das Pelargonamid in dünnen, rechteckigen Blättchen krystallisirt, die bei 92° — 93° schmelzen. Das von mir aus caprinsaurem Guanidin erhaltene Produkt schmolz bei 93° und ergab bei der Elementaranalyse:

68,81% C, 12,15% H und 9,21% N. Die Formel $CH_3(CH_2)_7CONH_2$ verlangt $C_p = 68,78\%$, $H_p = 12,10\%$, $N = 8,91\%$.

Es ist gewiss sehr auffällig, dass als Hauptprodukt einer jedenfalls ziemlich complicirten Reaction aus dem caprinsauren Guanidin das Amid einer um einen Kohlenstoff ärmeren Säure entstanden ist, und es wird das Verhalten der Guanidinsalze höherer Fettsäuren beim trocknen Erhitzen im hiesigen Laboratorium näher untersucht. Soviel ist sicher, dass dabei keine Guanamine mehr entstehen und die Anwendung des Guanidins zur Erkennung der Fettsäuren würde daher nur bei den eigentlichen flüchtigen Fettsäuren bis zu sieben Kohlenstoffatomen, gerade wie sie bei der Gährung der Eiweissstoffe auftreten, möglich sein.

Obgleich nun jetzt die Guanamine der homologen Reihe von Ameisensäure bis zur Oenanthylsäure incl. dargestellt sind, so sind von den zahlreichen Isomeren nur die der beiden Buttersäuren bekannt. Voraussichtlich werden bei den 4 isomeren Valeriansäuren, 8 Capronsäuren und 17 Heptylsäuren die entsprechenden Guanamine, ähnlich wie bei den isomeren Buttersäuren durch ihre Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. von einander verschieden sein. Es wäre daher wünschenswerth, dass diejenigen Chemiker, die bei ihren Arbeiten auf die isomeren Fettsäuren mit 5, 6 und 7 Kohlenstoffatomen stossen, auch die Guanamine dieser Säuren darstellen würden.

Auf den folgenden Seiten (S. 83 u. f.) habe ich die Krystallformen der bis jetzt bekannten Guanamine abgebildet und möchte zur Erläuterung derselben Folgendes bemerken.

Das Formoguanamin (Fig. 1a) krystallisirt aus Natronlauge in dünnen, an den Enden zugespitzten, geraden oder

¹⁾ Ber. 1873, S. 1252.

schwach gekrümmten Nadeln, die an den Spitzen oft büschelig verzweigt sind.

Aus Wasser umkrystallisirt (Fig. 1 b) bildet es vierseitige, gestreifte Pyramiden, die zu sternförmigen Krystallgruppen in der Weise zusammentreten, dass die Spitzen der Pyramiden gegen ein gemeinsames Centrum gerichtet sind.

Fig. 1a. Formoguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

Fig. 1b. Formoguanamin aus H_2O auskrystallisirt.

Fig. 2a. Acetoguanamin aus NaOH langsam auskrystallisirt.

Das Acetoguanamin (Fig. 2a), langsam aus Natronlauge krystallisirt, bildet sechsseitige, längliche Tafeln; die zwei längeren Seiten sind oft unregelmässig. Schnell aus Natronlauge krystallisirt, verlieren die Tafeln noch mehr an ihrer Form (Fig. 2b). Aus Wasser um-

Fig. 2b. Acetoguanamin aus NaOH schnell auskrystallisirt.

krystallisirt, erhält man sehr schön ausgebildete, glänzende, dem Cholesterin ähnliche, rhombische Tafeln (Fig. 2c).

Fig. 2c. Acetoguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Fig. 3a. Propioguanamin aus $NaOH$ auskrystallisirt.

Fig. 3b. Propioguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Das Butyroguanamin krystallisirt beim langsamen Erkalten ohne Verdunsten der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade in viereckigen Tafeln, deren Winkel rechte sind. Rasch aus Natronlauge oder heisser Lösung abgeschieden, erhält man es in kugeligen Krystallen oder in hemiëdrischen Gestalten (Sphenoiden) mit krummen Flächen (Fig. 4).

Fig. 4. Butyroguanamin au $NaOH$ auskrystallisirt.

Fig. 5. Isobutyroguanamin aus $NaOH$ auskrystallisirt.

Das Iso-Butyroguanamin krystallisirt in spitzen Rhomboëdern, sehr nahe stehend dem Rhomboëder des $2R'$ des Calcits, oder in Prismen mit beiden Rhomboëdern zum Theil in reihenförmig gruppirten Aggregaten, sehr an ähnliche Aggregate beim Quarz erinnernd (Fig. 5).

Das Isovaleroguanamin aus Isopropylessigsäure, aus Wasser umkrystallisirt, bildet glänzende, weisse Nadeln des rhombischen

Fig. 6a. Valeroguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

Fig. 6b. Valeroguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Systems, die namentlich beim raschen Abkühlen radial oder längs der Hauptaxe zusammengewachsen erscheinen; aus Natronlauge krystallisirt, scheidet es sich in fein gestreiften, schmalen, gegen das Ende sich verjüngenden Nadeln ab (Fig. 6a und 6b).

Fig. 7. Caproguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

Fig. 8a. Oenanthoguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

Fig. 8b. Oenanthoguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Das Caproguanamin (Fig. 7), sei es aus Wasser oder aus Natronlauge umkrystallisirt, besteht immer aus kleinen, glitzernden Krystallen, die unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, quadratische Pyramiden, zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft, erscheinen; oft bilden sie auch Zwillinge.