Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

163. Ueber das Guanidin.

Ein Beitrag zur Kenntnis seiner Acidylderivate.

Von Dr. Georg Korndörfer.

(Eingegangen den 1. VII. 1903.)

Die Literatur, welche bisher über das Guanidin und seine Derivate vorliegt, ist eine sehr umfangreiche. Umsomehr ist es auffallend, daß bis jetzt sich nur spärliche Angaben darüber vorfinden, wie sich dieser Körper gegen Säurechloride und Säureanhydride verhält¹⁾.

Das Guanidin enthält 2 Amido- und eine Imidogruppe, man muß daher, unter Berücksichtigung seines stark basischen Charakters, von vornherein erwarten, daß dasselbe mit Säurechloriden und -Anhydriden reagiert. Bei der Acidylierung des Guanidins können mehrere Körper entstehen, und zwar einestheils, je nach der Anzahl der eintretenden Säurereste (Acyle), ein mono-, di-, tri- und tetraacidyliertes Guanidin, andererseits ist auch die Möglichkeit gegeben, daß sich isomere Körper bilden, daß z. B. von einem diacetylierten Guanidin die beiden Formen

existieren.

Um diese Fragen zu entscheiden, sowie die Beziehungen dieser Acyllderivate des Guanidins zu den Kreatininen zu studieren, habe ich zunächst das Verhalten des Guanidins gegen Essigsäureanhydrid untersucht, und zwar ging ich bei diesen Versuchen von dem kohlensauerem Guanidin aus, welches ich mit Essigsäureanhydrid in einem mit langem Steigerrohr versehenen Rundkölbchen kochte. Im Anschluß hieran gelangte die Einwirkung des Propionsäureanhydrids auf Guanidinkarbonat, sowie die Einwirkung von Säurechloriden auf Guanidinhydrochlorid zur Untersuchung.

Ueber die Versuche, welche ich über das Glykocyamin, das Glykocyamidin und das Kreatinin anstellte²⁾, werde ich in einer zweiten Abhandlung berichten.

¹⁾ Nach D. Mc. Creath entsteht bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Guanidin Dibenzoylharnstoff (Ber. d. chem. Ges. VII, 1739).

²⁾ Inauguraldissertation, Marburg 1903.

I. Ueber die Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidinkarbonat.

A. Essigsäureanhydrid.

Anhydrodiacetylguanidin und Diacetylguanidin.

Die ersten Versuche über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Guanidinkarbonat, bei welchem ich 2 Mol. Anhydrid (= 11,5 g) auf 1 Mol. Karbonat (= 10 g) anwandte, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Ich erhielt dabei nur flockige Ausscheidungen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besaßen. Ich fand schließlich, daß man zur Erzielung einer glatten Reaktion das Essigsäureanhydrid in großem Ueberschusse anwenden muß, und daß dasselbe möglichst frei sein muß von Essigsäure. Man verwendet daher am besten ein Präparat, welches man vorher über CaCO_3 rektifiziert hat.

5 g Guanidinkarbonat wurden in einem Rundkölbchen, welches mit langem Steigrohr versehen war, mit 25 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Drahtnetze oder der Asbestplatte zum schwachen Sieden erhitzt. Wenn das Essigsäureanhydrid von guter Beschaffenheit ist, tritt beim Uebergießen des Guanidinkarbonates zunächst fast keine CO_2 -Entwicklung ein. Erst wenn das Erhitzen kurze Zeit stattgefunden hat, beginnt dieselbe und verläuft rasch und stürmisch. Darauf siedet der Inhalt des Kölbchens ruhig. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich nach und nach schwach gelblich. Nach einer Stunde wurde das Kölbchen von der Flamme genommen, und der Inhalt desselben in eine Krystallisierschale gegossen. Beim Erkalten erstarrte derselbe zu einem gelblichen Krystallbrei. Man saugt denselben alsdann mittelst der Wasserstrahlluftpumpe ab und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus heißem Wasser um. Das Umkrystallisieren muß eventuell wiederholt werden, bis die erhaltene Verbindung scharf bei 210° — 212° schmilzt. Das abgesaugte überschüssige Essigsäureanhydrid verjagt man hierauf in einem Schälchen auf dem Wasserbade und erhält dabei einen gelblichen krystallinischen Rückstand. Derselbe wird mit heißem Wasser aufgenommen. Es bleibt hierbei häufig ein gelblicher, flockiger Rückstand. Derselbe wird abfiltriert, und das Filtrat eingedampft. Es krystallisieren alsdann aus demselben farblose glänzende Nadeln, welche bei 152° schmelzen. Häufig scheidet sich mit denselben auch noch eine kleine Menge des Körpers vom Schmp. 210° — 212° in filzigen Nadelchen aus, welche sich aber leicht von jenen trennen lassen. Die Mutterlauge der 2. Krystallisation liefert in der Regel keine Krystallisation mehr; man erhält beim Eindampfen nur einen gelblichen, in Wasser fast unlöslichen Körper. In verdünnter Salzsäure löst sich dieser leicht; beim Eindampfen und Ausrückkrystallisieren erhält man etwas gelbliche Krystalle, welche das salzsaure Salz des Anhydrodiacetylguanidins sind. Daneben erhält man auch manchmal ganz kleine farblose Kryställchen, welche aus Chlorammonium bestehen und dafür sprechen, daß entweder der gelbe Körper bei der Behandlung mit Salzsäure, oder daß das Guanidin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine tiefergreifende Zersetzung erleidet.

1. Untersuchung des Körpers vom Schmp. 210—212° (Anhydrodiacetylguanidin).

Der Körper krystallisiert aus Wasser in ganz charakteristischer Form. Er bildet feine verfilzte Nadelchen, welche zuerst in Gruppen anschließen, die Schimmelpilzkolonien sehr ähnlich sehen. In trockenem Zustande bildet er ein weißes Pulver; seine wässrige Lösung reagiert schwach sauer.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,1902 g der bei 100° getrockneten Verbindung 0,3334 g CO₂ und 0,0942 g H₂O.

Berechnet für		
Diacetylguanidin	Diacetylguanidin — 1 Mol. H ₂ O	
C ₅ H ₉ N ₃ O ₂ :	C ₅ H ₇ N ₃ O:	
Mol.-Gew. 143,211	Mol.-Gew. 125,195	Gefunden:
C 41,91 %	C 47,94 %	C 47,81 %
H 6,33 „	H 5,64 „	H 5,54 „

0,1845 g lieferten 53,2 ccm N, t = 12,6°, B = 741 mm.

Berechnet für C ₅ H ₇ N ₃ O:	Gefunden:
N 33,65 %	N 33,41 %.

Ich habe auch versucht, den Stickstoff nach der Methode von Kjeldahl zu bestimmen, fand aber hierbei stets zu wenig Stickstoff und zwar ziemlich genau $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge¹⁾.

0,1708 g verbrauchten 2,83 ccm N·HCl zur Absättigung des gebildeten NH₃ = 0,0397 g N = 23,26 %.

0,1918 g = 3,15 ccm N·HCl = 0,0443 g N = 23,06 %.

Die vorstehenden analytischen Daten führen zu der Formel C₅H₇N₃O, d. h. zu der eines Anhydrodiacetylguanidins. Diese Formel findet eine Bestätigung durch die Analyse des Hydrochlorids, des Hydrobromids und des Platindoppelsalzes.

Salzsaures Anhydrodiacetylguanidin: C₅H₇N₃O, HCl + 2H₂O.

Das salzsaure Salz bildet sich, wenn man die wässrige Lösung des Anhydrokörpers mit HCl schwach ansäuert und die Lösung langsam verdunsten läßt. Dasselbe krystallisiert in kleinen Prismen, welche an der Luft sehr leicht verwittern. Bei 100° verlieren die Krystalle glatt ihr Krystallwasser; über 100° erhitzt, und zwar schon zwischen 105 und 110°, zersetzen sie sich unter Abspaltung von Salzsäure. In großen derben Krystallen habe ich das Salz erhalten beim Verdunsten der mit HCl angesäuerten Mutterlauge der Nadeln vom Schmp. 152°. Außer dem salzsauren Anhydrodiacetylguanidin krystallisierten jedoch

¹⁾ Aehnliche Beobachtungen sind in der jüngsten Zeit auch von F. Kutscher und H. Steudel bei anderen Guanidinderivaten gemacht worden (Ztschr. f. phys. Chem. 39, 12.)

aus dieser salzsauren Mutterlauge noch kleine, glänzende, farblose Kryställchen aus. Dieselben bestanden aus NH_4Cl ; sie enthielten 68,8% HCl , waren beim Erhitzen auf dem Platinblech flüchtig ohne vorher zu schmelzen und gaben mit H_2PtCl_6 sofort einen krystallinischen Niederschlag.

Die wässrige Lösung des salzsauren Anhydrodiacetylguanidins reagiert sauer und kann daher nicht direkt mit $\frac{n}{10}$ AgNO_3 -Lösung titriert werden. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt das Salz nicht.

0,1392 g des direkt aus dem Anhydrokörper dargestellten lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0244 g an Gewicht.

0,1148 g der getrockneten Verbindung verbrauchten nach der Methode von Volhard 7 ccm $\frac{n}{10}$ AgNO_3 -Lösung. Das gefällte AgCl wog 0,1015 g.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}$:	
maßanalytisch	HCl 22,23 %		HCl 22,55 %
gewichtsanalytisch	„ 22,48 „		für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$:
	H_2O 17,53 „		H_2O 18,23 %

0,2358 g der aus der salzsauren Mutterlauge der Nadeln vom Schmp. 152° erhaltenen Krystalle verloren bei 100° 0,0430 g an Gewicht = 18,23 %.

0,1928 g des getrockneten Salzes verbrauchten zur Ausfällung der HCl 11,9 ccm $\frac{n}{10}$ AgNO_3 -Lösung. Das ausgefällte AgCl wog 0,1696 g.

Gefunden:	maßanalytisch HCl 22,50 %
	gewichtsanalytisch „ 22,37 „

Bromwasserstoffsäures Anhydrodiacetylguanidin:

Das bromwasserstoffsäure Salz habe ich in derselben Weise dargestellt wie das salzsaure.

Das bromwasserstoffsäure Anhydrodiacetylguanidin sieht dem salzsauren sehr ähnlich; seine wässrige Lösung reagiert ebenfalls sauer. Einen scharfen Schmelzpunkt habe ich auch hier nicht feststellen können.

0,1860 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0154 g an Gewicht.

0,1706 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1558 g AgBr .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HBr}$:	
HBr	39,35 %	HBr	39,27 %
		für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$:	
H_2O	8,28 „	H_2O	8,04 %

Platindoppelsalz des Anhydrodiacetylguanidins:

Zur Darstellung desselben löste ich ca. 0,5 g des salzsauren Salzes in Wasser, fügte Platinchloridlösung (H_2PtCl_6) im Ueberschuß und einige Tropfen verdünnter HCl hinzu und ließ langsam verdunsten. Das Platindoppelsalz schied sich in durchsichtigen, roten, prismatischen Krystallen aus. Das Salz schmilzt bei 235° unter Zersetzung.

0,2056 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten beim Veraschen 0,0600 g Pt.

Gefunden: Pt 29,19 %

Berechnet: Pt 29,52 %.

Ein Golddoppelsalz habe ich nicht erhalten können. Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung des salzsauren Anhydrodiacetylguanidins mit Goldchloridlösung (HAuCl_4) trat beim Stehen der Lösung im Exsiccator Reduktion des Goldchlorids ein, während das unveränderte salzsaure Salz auskristallisierte.

Ueber die Konstitution dieses Anhydrodiacetylguanidins geben die nachstehenden Erwägungen einen Anhalt. Für ein Diacetylguanidin liegen bezüglich der Konstitution folgende Möglichkeiten vor:

Daß unter obigen Bedingungen eine Verbindung von der Konstitution I sich bilden würde, ist höchst unwahrscheinlich; wären die beiden H-Atome der NH_2 -Gruppen des Guanidins leicht durch Acetyl ersetzbar, dann müßte unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auch eine Tetraacetylverbindung entstanden sein, welche ich jedoch nie erhalten habe. Die beiden anderen Formeln bieten beide die Möglichkeit eines Wasseraustrittes, und zwar die Formel

zunächst in der Weise, daß die bezeichneten beiden H- und das O-Atom als H_2O austreten, wodurch folgender Körper (I):

¹⁾ Die zweite an sich wenig wahrscheinliche Möglichkeit des Wasseraustrittes:

bietet sogar zwei Möglichkeiten eines Wasseraustritts, je nachdem das O-Atom der Gruppe $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder das der Gruppe $= \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ mit den beiden H-Atomen der intakt gebliebenen NH_2 -Gruppe als H_2O zum Austritt gelangt. Bei letzterer Annahme resultiert die Verbindung

welche bezüglich ihrer Konstitution mit der oben abgeleiteten (I) identisch ist. Bei der ersten Annahme würde ein Körper der Formel (II):

gebildet werden.

Von den zwei in Frage kommenden Konstitutionsformeln erscheint die erste (I) als ziemlich unwahrscheinlich. Wie aus dem experimentellen Teil der Arbeit hervorgeht, ist die Verbindung vom Schmp. 152° ein Diacetylguanidin, welchem man nach seinem chemischen Verhalten mit hoher Wahrscheinlichkeit die Strukturformel

zuerteilen kann. Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid läßt sich dieses Diacetylguanidin jedoch nicht in das Anhydrodiacetylguanidin vom Schmp. 210° überführen, sondern dasselbe bleibt unverändert. Auch nach dem weiteren Verhalten des Körpers halte ich die Strukturformel

für das vorliegende Anhydrodiacetylguanidin für die wahrscheinlichere. Zur weiteren Charakterisierung dieses Anhydrodiacetylguanidin versuchte ich zunächst die Zahl der vorhandenen Acetylgruppen zu bestimmen. War obige Annahme richtig, so mußte in dem fraglichen Körper noch eine Acetylgruppe als solche enthalten sein.

kann hier nicht in Betracht kommen, da die hierbei resultierende Verbindung mit dem Imidomethyluracil (s. S. 464) identisch sein mußte, was jedoch nicht der Fall ist.

E. Schmidt.

1. Verseifung mit N.-Kalilauge.

0,4935 g des bei 100° getrockneten Anhydrodiacetylguanidins löste ich zu diesem Zwecke in 20 ccm Wasser, fügte dieser Lösung 9,9 ccm N.-Kalilauge zu und kochte diese Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler. Nach dieser Zeit roch die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak. Bei der Rücktitration mit N.-Schwefelsäure ergab sich ein Verbrauch von 4,3 ccm N.-Kalilauge.

Da 1 ccm N.-Kalilauge 0,04303 g Acetyl entspricht, so würden sich 37,29 % C_2H_3O ergeben, während sich für eine Acetylgruppe nur 34,37 % berechnen.

Durch den Geruch nach Ammoniak war bereits angedeutet, daß unter obigen Bedingungen eine tiefergreifende Zersetzung in gewissem Umfange stattgefunden hatte, bei welcher anscheinend ein Teil der angewendeten N.-Kalilauge verbraucht worden war. Zur Kontrolle des obigen Resultats versuchte ich in der titrierten Flüssigkeit die Menge der gebildeten Essigsäure noch direkt zu bestimmen. Ich unterwarf daher dieselbe, nach Zusatz von 10 ccm N.-Schwefelsäure solange der Destillation mit Wasserdämpfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Zur Titration der überdestillierten Essigsäure waren 43,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge = 4,34 ccm N.-Kalilauge erforderlich. Das erzielte Resultat weicht von dem bei der ersten Bestimmung erhaltenen kaum ab.

Zur Kennzeichnung der überdestillierten Säure als Essigsäure dampfte ich das neutralisierte Destillat auf ein kleines Volum ein, versetzte es mit Silbernitratlösung und ließ das Gemisch einige Stunden lang im Eisschranke stehen. Es schied sich hierbei Silberacetat in der charakteristischen Krystallform aus.

0,1239 g desselben lieferten 0,0796 g Ag = 64,24 %.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$: 64,64 %.

Da beim direkten Kochen mit N.-KHO eine Zersetzung des Körpers eintrat, führte ich einen zweiten Versuch aus, bei welchem ich weniger N.-Lauge anwandte und nur auf dem Wasserbad erhitzte. 0,5324 g der getrockneten Verbindung löste ich in ca. 20 ccm Wasser, fügte 6 ccm N.-KOH hinzu und erwärmte mit aufgesetztem Rückflußkühler eine halbe Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade. Die Flüssigkeit roch jetzt ebenfalls schwach nach NH_3 . Zum Zurücktiteren des überschüssigen Alkalis waren 12,2 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure erforderlich. Zur Verseifung waren somit verbraucht 4,78 ccm N.-Kalilauge, entsprechend 0,2057 g Acetyl oder 38,6 % C_2H_3O . Das Resultat war somit auch unter diesen Bedingungen ein zu hohes.

2. Verseifung durch N.-Schwefelsäure.

Nach den unbefriedigenden Resultaten, welche die Verseifung mit N.-Kalilauge geliefert hatte, studierte ich die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das Anhydrodiacetylguanidin.

0,4778 g der bei 100° getrockneten Verbindung löste ich zu diesem Zwecke in ca. 20 ccm Wasser, fügte 10 ccm N.-Schwefelsäure zu und unterwarf dann diese Flüssigkeit der Destillation im Wasserdampfstrom, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Zur Neutralisation des Destillats waren 48,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge erforderlich, entsprechend 0,1886 g Acetyl, oder 39,4 % C_2H_3O . Die gefundene Acetylmenge war somit auch hier gegen die berechnete (34,37 %) zu hoch. Da es den Anschein hatte, als würde unter diesen Bedingungen die zweite Acetylgruppe des Anhydrodiacetylguanidins durch Wasseraufnahme regeneriert, so fügte ich dem Destillationsrückstande weitere 10 ccm N.-Schwefelsäure zu und unterwarf das Gemisch von neuem der Destillation. Nach zweistündiger Wasserdampfdestillation erforderte jedoch das Destillat nur noch 2,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge zur Sättigung, so daß eine weitere Abspaltung von Essigsäure nur in geringem Umfange eingetreten sein konnte.

Zur Kennzeichnung der in dem Destillationsrückstande enthaltenen Verbindungen, führte ich denselben in ein Platindoppelsalz über. Neben Platinsalmiak resultierten hierbei große, gut ausgebildete Krystalle eines Doppelsalzes, welche bei 235° schmolzen.

0,1848 g enthielten 0,0546 g Pt = 29,54 %.

In der analysierten Verbindung lag somit nur das Platindoppelsalz des unveränderten Anhydrodiacetylguanidins vor.

Bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure scheint somit ein Teil des Anhydrodiacetylguanidins unter Abspaltung von Ammoniak tiefergreifend zersetzt zu werden, während ein anderer Teil desselben intakt bleibt.

3. Verseifung durch Magnesiumoxyd.

Ich arbeitete nach der Vorschrift von H. Schiff, verwandte aber statt frisch gefällten Magnesiumhydroxyds alkalifreie, gebrannte Magnesia.

0,5798 g der getrockneten Verbindung löste ich in Wasser, fügte eine Anreicherung von 3 g gebrannter Magnesia mit Wasser und noch soviel Wasser hinzu, daß die Gesamtmenge etwa 100 ccm betrug, und kochte dann 5–6 Stunden lang am Rückflußkühler. Darauf dampfte ich im Kölbchen direkt auf etwa 40 ccm ein, saugte alsdann mittelst der Wasserstrahlluftpumpe die überschüssige Magnesia ab und wusch

dieselbe mit wenig kaltem Wasser aus. Im Filtrat fällte ich schließlich nach Zusatz von NH_3 und NH_4Cl die gelöste Magnesia mit Natriumphosphatlösung.

Ich erhielt 0,2592 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Da ein Mol. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 2 Mol. $(\text{CH}_3\text{COO})^2\text{Mg}$ und dieses 4 CH_3 , CO-Gruppen entspricht, zeigen 0,2592 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,2002 g Acetyl an = 34,53%. Berechnet für eine Acetylgruppe 34,37%.

Ich hatte also nach dieser Methode scheinbar (vergl. S. 459) das Vorhandensein einer Acetylgruppe nachweisen können.

Da bei dem Kochen des Anhydrodiacetylguanidins mit Magnesiumoxyd nach der Bestimmung des in Lösung gegangenen Magnesiums eine Acetylgruppe glatt abgespalten zu werden schien, versuchte ich aus dem Filtrat von dem überschüssigen MgO den neu entstandenen Körper zu isolieren.

Ich kochte zu diesem Zwecke 3 g des Anhydrokörpers mit 6 g fein angeriebener gebrannter Magnesia und 100 ccm Wasser 6 Stunden lang und saugte alsdann die überschüssige Magnesia ab. Das alkalisch reagierende Filtrat wurde eingedampft. Beim ruhigen Erkalten schieden sich aus demselben zunächst in geringer Menge feine filzige Nadeln aus, während die Hauptkrystallisation aus durchsichtigen, blätterigen Krystallen bestand, welche sich mit einiger Vorsicht getrennt von den filzigen Nadeln sammeln ließen. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation schieden sich filzige Nadeln und Blättchen stets gemischt miteinander aus, so daß hier ein Auslesen nicht möglich war. Ich habe in reinem Zustande nur die Blättchen isolieren können.

Der Schmelzpunkt der Blättchen lag nach dem Austrocknen über Schwefelsäure bei 271° , während die Nadelchen bei $265\text{--}267^\circ$ unter Zersetzung schmolzen.

Zur Orientierung über die chemische Natur der vorliegenden Verbindungen führte ich die beiden Körper zunächst in ihre salzsauren Salze über, welche beide in gut ausgebildeten, ganz gleich aussehenden Krystallen erhalten wurden.

Salzsaures Salz der Blättchen.

0,1966 g verloren bei 100° 0,0364 g an Gewicht.

0,1603 g des getrockneten Salzes brauchten zur Ausfällung der HCl 9,9 ccm $\frac{1}{10}$ AgNO_3 -Lösung. Das ausgefällte AgCl wog 0,1404 g.

Gefunden: H_2O 18,51%.

Maßanalytisch	HCl 22,53%	} berechnet auf die getrocknete Substanz.
Gewichtsanalytisch	„ 22,30 „	

Die maßanalytische HCl -Bestimmung mußte nach Volhard ausgeführt werden, da die wässrige Lösung sauer reagierte.

Salzsaures Salz der filzigen Nadeln.

Ich benutzte zur Darstellung desselben den Teil der Nadeln, welchen ich gut von den Blättchen trennen konnte. Die Menge des salzsauren Salzes betrug jedoch nur 0,079 g. Dieselben verloren bei 100° 0,0142 g an Gewicht. 0,0648 g des getrockneten Salzes brauchten zur Ausfällung der HCl 3,95 ccm $\frac{n}{10}$ AgNO₃-Lösung.

Gefunden: H₂O 17,98 %,

HCl 22,25 „, berechnet auf die getrocknete Substanz.

Aus diesen Daten geht hervor, daß die beiden Salze identisch sind. Der Wasser- und Salzsäuregehalt stimmt mit dem des salzsauren Salzes des Anhydrodiacetylguanidins überein.

Bei der Ermittlung der Flüchtigkeit der Blättchen und Nadeln fand ich, daß beide beim Verbrennen auf dem Platinblech einen fixen Rückstand hinterließen, welcher aus MgO bestand. Ich nahm daher an, daß in den beiden Körpern vielleicht Magnesiumsalze des Anhydrokörpers vorlägen und bestimmte infolgedessen in beiden den Gehalt an Magnesium. Die dazu nötige Menge der Nadeln erhielt ich durch Kochen einer neuen Menge des Anhydrodiacetylguanidins mit MgO.

Magnesiumbestimmung in den Blättchen.

Die Blättchen wurden in verdünnter HCl gelöst und nach Zufügen von NH₄Cl und NH₃ wurde das Magnesium durch Natriumphosphat ausgefällt. An der Luft verwittern die Blättchen sehr leicht.

0,5075 g verloren bei 100° 0,1095 g an Gewicht = 21,57 %.

0,5380 g der getrockneten Substanz lieferten, in obiger Weise behandelt, 0,008 g Mg₃P₂O₇.

Gefunden: Berechnet für (C₅H₅N₃O)²Mg:

Mg 0,325 %

Mg 8,94 %.

Magnesiumbestimmung in den Nadelchen.

Ich führte diese einfach durch Veraschen im Platintiegel aus.

0,1760 g der getrockneten Verbindung hinterließen 0,004 g MgO = 1,37 % Mg.

Der Mg-Gehalt war in beiden Fällen also nur Verunreinigung.

Ich schritt nun zur Elementaranalyse der Blättchen. Beim Verbrennen im beiderseitig offenen Rohr erhielt ich Zahlen, welche mit keinem der theoretisch möglichen Körper übereinstimmten. Die Substanz sublimierte schon bei ganz niedriger Temperatur aus dem Schiffchen und setzte sich an den Rohrwandungen fest. Ich verbrannte dieselben daher im Schnabelrohr mit CuO gemischt.

0,2032 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,3104 g CO₂ und 0,1160 g H₂O.

Gefunden: Berechnet für Diacetylguanidin C₅H₉N₃O₂:

C 41,67 %

C 41,91 %

H 6,33 „

H 6,33 „.

Den Wassergehalt der Blättchen habe ich des öfteren noch bestimmt. Ich habe dabei gefunden, daß, wenn man dieselben analysiert, sobald sie zwischen Fließpapier trocken geworden sind, man Werte erhält, welche ungefähr auf 2 Mol. Krystallwasser stimmen.

Es verloren bei 100° an Gewicht:

0,1797 g 0,0397 g = 22,09%,

0,5075 „ 0,1095 „ = 21,57 „,

0,2310 „ 0,0485 „ = 21,00 „.

Berechnet für $(C_5H_9N_3O_2 + 2H_2O)$: H_2O 20,1%.

Beim Liegen an der Luft nimmt der Wassergehalt rasch ab; ich fand nach 2—4 tägigem Liegen der Blättchen an der Luft nur noch 13,79 resp. 10,6% H_2O .

Da die Elementaranalyse ergeben hatte, daß die Blättchen aus Diacetylguanidin bestehen, versuchte ich auch hier die Acetylgruppen durch Verseifen mit $Mg(OH)^2$, welches ich frisch fällte, zu bestimmen.

Ich kochte 0,2525 g der getrockneten Blättchen 8 Stunden lang mit überschüssigem $Mg(OH)^2$. Als ich das Filtrat von der überschüssigen Magnesia nach Zusatz von NH_4Cl und NH_3 mit Natriumphosphatlösung versetzte, trat aber keine Fällung ein, die Flüssigkeit blieb nach stundenlangem Stehen klar.

Die Acetylgruppen werden also aus dieser Verbindung durch $Mg(OH)^2$ nicht eliminiert.

Nach vorstehenden Versuchen ist es mir demnach nicht gelungen, den entacetylierten Anhydrokörper zu erhalten. Ich muß annehmen, daß durch die Einwirkung des MgO wieder Wasser aufgenommen wird, und so aus dem Anhydrodiacetylguanidin Diacetylguanidin entsteht. Für die Tatsache, daß hierbei Magnesium in Lösung geht, und zwar gerade die einer Acetylgruppe entsprechende Menge, fehlt mir vor der Hand eine bündige Erklärung. War jedoch die ausgesprochene Ansicht richtig, dann muß es möglich sein, dieses Diacetylguanidin durch erneutes Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in den Anhydrokörper zurückzuverwandeln.

Rückverwandlung

des Diacetylguanidins in Anhydrodiacetylguanidin.

Zur Orientierung kochte ich zunächst eine kleine Menge des Diacetylguanidins, ca. 0,3 g, mit Essigsäureanhydrid im Reagenzglas. Es fand zuerst Lösung statt, dann aber entstand ein Niederschlag, welcher beim weiteren minutenlangem Kochen nicht wieder in Lösung ging. Ich saugte denselben ab; das abgesaugte Säureanhydrid hinterließ nach dem Verdunsten noch eine kleine Menge eines weißen Rückstandes. Dieser sowohl, wie der entstandene Niederschlag lösten sich leicht in verdünnter Salzsäure. Aus der Lösung krystallisierte das

salzsaure Salz des Anhydrodiacetylguanidins; ich fand bei der Analyse desselben 18,09% H_2O und 22,6% HCl .

Wegen der Schwerlöslichkeit der erhaltenen Verbindung in Essigsäureanhydrid mußte ich zunächst annehmen, daß der erhaltene Körper nicht identisch sei mit dem Anhydrodiacetylguanidin. Es lag die Annahme nahe, daß derselbe ein Polymerisationsprodukt des Anhydrodiacetylguanidins sein könnte, zumal auch bei der direkten Acetylierung des Guanidinkarbonats in der Mutterlauge der zweiten Krystallisation häufig ein ähnlicher schwer löslicher Körper entstand, der mit HCl behandelt ebenfalls das salzsaure Salz des Anhydrokörpers lieferte.

Nach diesem Vorversuch kochte ich etwas mehr von den Blättchen, ca. 1,5 g, mit Essigsäureanhydrid, bis sich der unlösliche Körper gebildet hatte, und unterwarf diesen nach dem Trocknen bei 100° der Elementaranalyse. Ich fand jedoch zu wenig Kohlenstoff.

0,1892 g gaben 0,2972 g CO_2 und 0,0975 g H_2O .

Gefunden: Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ oder $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O})^n$:

C	42,84%	C	47,94%
H	5,76 „	H	5,64 „

Auch diese Verbindung sublimierte bei der Verbrennung leicht aus dem Schiffchen. Bei der Verbrennung im Schnabelrohr mit CuO gemischt gaben:

0,2074 g 0,3314 g $\text{CO}_2 = 43,58\%$ C und 0,1162 g $\text{H}_2\text{O} = 6,27\%$ H.

Bei einem neuen Versuch vermehrte ich die Menge des Essigsäureanhydrids bedeutend (auf 1 g Diacetylguanidin 10 g Säureanhydrid). Die Erscheinungen beim Kochen waren zunächst die gleichen, wie bei den früheren Versuchen, jedoch löste sich der ausgeschiedene Körper beim weiteren Kochen vollständig auf. Nach einer Stunde wurde das Kochen unterbrochen. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt, zunächst zwischen Fließpapier und dann über Aetzkalk getrocknet, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Der Schmelzpunkt dieser Krystallisation lag nicht ganz scharf bei 205° bis 210° .

0,1904 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben bei der Verbrennung mit CuO gemischt 0,3242 g CO_2 und 0,0946 g $\text{H}_2\text{O} = 46,45\%$ C und 5,56% H.

0,1978 g gaben 0,3394 g CO_2 und 0,969 g $\text{H}_2\text{O} = 46,8\%$ C und 5,48% H.

Die gefundenen Werte liegen den für das Anhydrodiacetylguanidin berechneten recht nahe. Ich krystallisierte daher den Rest der Verbindung aus Wasser um. Aus der Lösung schieden sich die charakteristischen, verfilzten Nadeln des Anhydrodiacetylguanidins aus; dieselben schmolzen nach dem Trocknen bei 210° bis 212° .

Es läßt sich also tatsächlich das durch Einwirkung von MgO aus dem Anhydrokörper entstehende Diacetylguanidin durch erneutes Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in diesen zurückverwandeln.

Den bei der direkten Acetylierung des Guanidins mit Essigsäureanhydrid erhaltenen schwerlöslichen, gelblichen Körper unterwarf ich nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° ebenfalls der Elementaranalyse.

0,1824 g lieferten 0,3023 g CO₂ und 0,0873 g H₂O = 45,20 % C und 5,36 % H. Der Wert für C liegt ziemlich in der Mitte zwischen dem C-Gehalt des Diacetylguanidins (41,91 % und dem des Anhydrokörpers 47,94 %).

Ich versuchte diesen Körper zunächst durch Umkrystallisieren aus Wasser zu reinigen. Er war jedoch auch beim mehrmaligen Kochen mit stets neuen Mengen Wassers nicht vollständig in Lösung zu bringen. Die vereinigten Lösungen ließ ich 24 Stunden im Eisschrank stehen, ohne jedoch eine Ausscheidung des Gelösten zu erhalten. Ich dampfte dieselben daher wieder ein, wobei ein schwacher Geruch nach Essigsäure auftrat. Bei genügender Konzentration schieden sich krystallinische, zum Teil noch etwas gelblich gefärbte Massen aus, welche aber nicht einheitlich aussahen. Ich dampfte daher diese Flüssigkeiten wieder ganz zur Trockne ein und kochte den Rückstand sowohl, wie den Anteil, der sich nicht in Wasser gelöst hatte, mit überschüssiger gebrannter Magnesia. Aus dem Filtrat von derselben erhielt ich dieselben Blättchen, welche bei analoger Behandlung des Anhydrodiacetylguanidins entstanden. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verhielten sich diese Blättchen genau wie jene.

Es läßt sich aus dem Verhalten dieses schwer löslichen Körpers gegen HCl und gegen MgO also der Schluß ziehen, daß er zu dem Anhydrodiacetylguanidin in naher Beziehung stehen muß, während mir für die Annahme, daß er ein Polymerisationsprodukt desselben sei, noch die direkten Beweise fehlen.

Silberverbindung des Anhydrodiacetylguanidins.

Da ich anfänglich vermutete, daß die beim Kochen des Anhydrokörpers mit MgO erhaltenen Blättchen des Mg-Salz desselben darstellten, so habe ich auch das Verhalten dieser Blättchen gegen AgNO₃ geprüft, und dabei gefunden, daß sie mit diesem Reagenz einen Niederschlag liefern.

Zur Gewinnung dieser Silberverbindung löste ich ca. ½ g der getrockneten Blättchen in Wasser auf und fügte dieser Lösung AgNO₃-Lösung (1 : 20) im Ueberschuß hinzu. Der Niederschlag wurde bald krystallinisch. Nach dem vollständigen Absetzen im Dunkeln

saugte ich ihn ab, wusch ihn mit wenig Wasser nach und trocknete ihn zwischen Fließpapier. Den Ag-Gehalt bestimmte ich durch Veraschen und ein zweitesmal zur Kontrolle in der Weise, daß ich die Ag-Verbindung mit konzentrierter HNO_3 eindampfte, den Rückstand mit Wasser aufnahm und das Ag durch HCl ausfällte.

1. 0,1952 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten beim Veraschen 0,0701 g Ag.

2. 0,2496 g gaben 0,1188 g AgCl .

Gefunden: nach 1. 35,91% Ag

" 2. 35,83 " "

Berechnet für

Silbersalz des Diacetyl-
guanidins $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Ag}$:

Ag 43,15%

Silbersalz des Anhydrodiacetyl-
guanidins $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{OAg}$:

Ag 46,50%.

Da der gefundene Ag-Gehalt auf keinen der berechneten Werte stimmte, stellte ich die Ag-Verbindung von neuem dar, und zwar durch direktes Fällern des durch Kochen des Anhydrokörpers mit MgO erhaltenen Filtrates. Den Niederschlag behandelte ich so wie oben angegeben. Die abgesaugte Flüssigkeit versetzte ich mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, wodurch sich noch ein geringer Niederschlag in Flocken abschied, welcher aber beim Stehen nicht mehr krystallinisch wurde.

0,2086 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,0796 g Ag = 38,16%.

Eine weitere Menge des obigen Filtrates vom MgO versetzte ich hierauf zunächst mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, fällte dann mit AgNO_3 -Lösung und fügte schließlich noch soviel NH_3 -Flüssigkeit hinzu, bis schwach alkalische Reaktion vorhanden war. Der so erhaltene Niederschlag wurde auch nach 12-stündigem Stehen nicht deutlich krystallinisch. Ich saugte ihn ab, wusch ihn mit wenig Wasser nach und trocknete ihn zwischen Tontellern.

0,1881 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten beim Veraschen 0,0877 g Ag = 46,62%.

Dieser Wert stimmt auf die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{OAg}$.

Ueberführung des Silbersalzes in Methyl- anhydrodiacetylguanidin.

2 g der Silber-Verbindung erhitze ich in einem Druckfläschchen mit 10 ccm CH_3J $\frac{3}{4}$ Stunden lang im kochenden Wasserbade. Da nach dieser Zeit die Zersetzung beendet zu sein schien, so destillierte ich nach dem Erkalten das überschüssige CH_3J ab und zog alsdann

den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Die Auszüge reagierten schwach alkalisch. Beim Eindampfen derselben schied sich ein weißer, undeutlich krystallinischer Körper aus, welchen ich absaugte. Sein Schmelzpunkt war nicht scharf, er sinterte bei 238° und war bei 255° geschmolzen. Die Mutterlauge der 1. Krystallisation lieferte nach dem Eindunsten noch eine kleine Menge desselben Körpers, so daß die Gesamtausbeute ca. 0,45 g betrug. Da die Menge des erhaltenen Reaktionsproduktes zur Umkrystallisation zu wenig erschien, so führte ich dasselbe in das salzsaure Salz und dieses zum Teil in das Platindoppelsalz über.

Die Lösung in verdünnter Salzsäure schied beim langsamen Verdunsten feine Nadeln aus. Da die Mutterlauge der 1. Krystallisation sich als etwas jodhaltig erwies, so behandelte ich sie zur Entfernung desselben mit AgCl. Nach dem Eindampfen schieden sich wieder Nadelchen aus, welche bei 265° noch nicht schmolzen.

Salzsaures Methylanhydrodiacetylguanidin:

0,1218 g der zwischen Fließpapier getrockneten Nadeln verloren bei 100° 0,0163 g an Gewicht.

0,1055 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0854 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}$:
HCl 20,58 %	HCl 20,75 %
	$\text{C}_5\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{O}, \text{HCl} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:
H ₂ O 13,38 %	H ₂ O 13,33 %.

Platindoppelsalz: $2 [\text{C}_5\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}]^2 \text{PtCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.
Dasselbe krystallisierte ebenfalls in Nadeln, welche bei 235° — 236° unter Zersetzung schmolzen.

0,1060 g verloren bei 100° 0,0040 g an Gewicht.

0,1020 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0290 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_6[\text{CH}_3]\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})^2 \text{PtCl}_4$:
Pt 28,43 %	Pt 28,32 %
	$(\text{C}_5\text{H}_6[\text{CH}_3]\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})^2 \text{PtCl}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:
H ₂ O 3,77 %	H ₂ O 3,77 %.

Aus der Existenz der im vorstehenden beschriebenen Silberverbindung des Anhydrodiacetylguanidins, welche sich durch Jodmethyl glatt in ein Methylderivat überführen läßt, sowie aus der Fähigkeit der Anhydroverbindung mit Chlor- und Bromwasserstoff durch Addition gut krystallisierender Salze zu liefern, glaube ich weiter schließen zu dürfen, daß von den beiden in Frage kommenden (s. S. 454) Konstitutionsformeln:

und

die letztere die wahrscheinlichere ist.

2. Untersuchung der Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. (Diacetylguanidin).

Bei der Elementaranalyse lieferten 0,2108 g derselben, nach dem Trocknen bei 100°, wobei kein Gewichtsverlust stattfand, 0,3250 g CO₂ und 0,1148 g H₂O.

Gefunden: Berechnet für Diacetylguanidin C₅H₅N₃O₂:

C 42,06%

C 41,91%

H 6,06 „

H 6,33 „

Die wässrige Lösung der Nadeln reagiert neutral.

¹⁾ Die zunächst als Anhydrodiacetylguanidin bezeichnete Verbindung ist isomer mit dem von R. Behrend (Ber. d. chem. Ges. 19, 220) und von J. Jaeger (Ann. d. Chem. 262, 365) durch Einwirkung von Acetessigäther auf Guanidin, bez. Guanidinkarbonat dargestellten Imidomethyluracil:

Guanidin.

Anhydrodiacetylguanidin.

Imidomethyluracil.

Wenn dem Anhydrodiacetylguanidin die vorstehende Strukturformel zukommt, wie es nach den bisher vorliegenden Beobachtungen den Anschein hat, so würde dasselbe als Methyl-, Acetylderivat der Verbindung C₂N₃H₃ (I) anzusprechen sein, eines Körpers, welcher isomer ist mit den als „Triazole“ bezeichneten Verbindungen:

I.

Osotriazol.

Triazol.

sym. Triazol.

Ob es gelingen wird, die Verbindung C₂H₃N (I) des Methenylguanidin, bez. deren Methylderivat aus dem Anhydrodiacetylguanidin zu isolieren, sollen weitere Versuche lehren.

E. Schmidt.

Bestimmung der Zahl der Acetylgruppen.

Ich bediente mich hierzu des Schiffschen Untersuchungsverfahrens unter Anwendung von $\text{Mg}(\text{OH})^2$. Bei dem ersten Versuch, wo ich nur 4 Stunden kochte und gebrannte alkalifreie Magnesia anwandte, erhielt ich zu niedrige Werte.

0,4844 g lieferten im Filtrat von der überschüssigen Magnesia 0,2994 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 48,1\%$ Acetyl.

Berechnet für 2 Acetylgruppen 60,01%.

Bei einem zweiten Versuche wandte ich frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd an und kochte 8 Stunden lang.

0,4776 g lieferten in diesem Falle 0,3660 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 59,36\%$ Acetyl.

Verhalten des Diacetylguanidins beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Um dieses Diacetylguanidin mit dem bereits früher beschriebenen (s. S. 459) zu vergleichen, kochte ich 1 g obiger Nadeln eine Stunde lang mit 5 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Nadeln aus, welche ich absaugte und trocknete. Sie schmolzen bei 152° , und erwiesen sich auch in ihrem sonstigen Verhalten als unverändertes Diacetylguanidin. Die vorliegende Verbindung wird somit, zum Unterschied von dem früher beschriebenen Diacetylguanidin, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Die Versuche, ein salzsaures Salz und ein Platindoppelsalz von diesem Diacetylguanidin zu erhalten, verliefen resultatlos. Beim Verdunsten der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung erhielt ich nur eine sirupöse, nicht krystallisierenden Masse. Die mit Platinchloridlösung (H_2PtCl_6) versetzte salzsaure Lösung wurde im Exsiccator zwar fest, jedoch zerfloß die Masse wieder beim Stehen an der Luft.

Daß das Diacetylguanidin vom Schmp. 152° kein salzsaures Salz mehr zu bilden vermag, geht auch daraus hervor, daß ich dasselbe einmal erhalten habe aus dem mit Salzsäure versetzten, von dem Anhydrokörper abgesaugten Essigsäureanhydrid. Ich hielt die Nadeln damals zuerst für das salzsaure Salz des durch die Einwirkung der Salzsäure entacetylierten Anhydrokörpers. Bei der Prüfung mit AgNO_3 erwiesen sie sich aber als chlorfrei, und durch ihren Schmp. bei 152° identifizierten sie sich mit dem Diacetylguanidin.

Aus der Tatsache, daß dieses Diacetylguanidin durch weitere Einwirkung von Essigsäureanhydrid kein Wasser abzuspalten vermag,

und daß es mit Säure keine gut charakterisierten Salze mehr bildet, kann man, unter Berücksichtigung der Eigenschaften des früher beschriebenen unsymmetrischen Diacetylguanidins, den Schluß ziehen, daß ihm die Konstitution

zukommt, dasselbe also als symmetrisches Diacetylguanidin anzusehen ist. Das Guanidin hat durch den Eintritt der beiden symmetrisch stehenden Acetylgruppen seine basischen Eigenschaften nahezu verloren.

Ein Silbersalz des symmetrischen Diacetylguanidins habe ich in normaler Zusammensetzung nicht erhalten können.

Bei dem 1. Versuch, die Silberverbindung darzustellen, löste ich 1 g des Diacetylguanidins in Wasser und fügte AgNO_3 -Lösung im Ueberschuß hinzu, wobei jedoch keine Fällung eintrat. Als ich aber NH_3 -Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaktion zusetzte, erhielt ich einen käsigen Niederschlag, welcher jedoch auch nach eintägigem Stehen keine krystallinische Beschaffenheit annahm. Er wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und im Dunkeln zwischen Tontellern getrocknet. Trotz des Schützens vor Licht trat eine Graufärbung ein. Beim Trocknen bei 100° war kein Gewichtsverlust zu konstatieren.

0,2308 g der getrockneten Verbindung lieferten beim Veraschen 0,1360 g Ag = 58,93 %.

0,1970 g gaben 0,1167 g Ag = 59,18 %.

Eine weitere Menge des Ag-Salzes wurde in der Weise hergestellt, daß die wässerige Lösung des Diacetylguanidins zuerst mit NH_3 -Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und dann mit AgNO_3 -Lösung gefällt wurde. In diesem Falle schied sich sofort ein Niederschlag aus, welcher im Aeussieren mit dem zuerst erhaltenen vollkommen übereinstimmte.

0,1778 g des bei 100° getrockneten Körpers hinterließen 0,1040 g Ag = 58,49 %.

Im Ag-Gehalt stimmen also die nach den beiden Methoden erhaltenen Ag-Verbindungen ziemlich überein.

Ein Ag-Salz von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Ag}$ verlangt 43,15 % Ag, kommt also nicht in Betracht. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}_2$ enthält 60,45 % Ag, und eine Verbindung von Diacetylguanidin mit Ag_2O : $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$, fordert 57,86 % Ag. Welche von diesen

beiden Verbindungen vorliegt, ist auf Grund der vorliegenden Ag-Bestimmungen nicht zu entscheiden.

Essigsäures Monoacetylguanidin: $\text{CN}_3\text{H}_4\cdot\text{COCH}_3$, CH_3COOH .]

Diese Verbindung habe ich nur zufällig erhalten. Nachdem ich die Bedingungen festgestellt hatte, unter welchen das Anhydrodiacetylguanidin und das symmetrische Diacetylguanidin in befriedigender Ausbeute entstehen, versuchte ich abermals die Menge des Essigsäureanhydrids zu verringern, und kochte zu diesem Zwecke 10 g Guanidinkarbonat mit 30 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang im Kölbchen mit Steigrohr. Beim Erkalten in der Krystallisierschale erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, jedoch zeigte derselbe ein anderes Aussehen als die unter den früheren Bedingungen ausgeschiedene Anhydroverbindung. Nach dem Absaugen des Säureanhydrids hinterblieb ein aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehender Kuchen, welcher aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die hierdurch erhaltenen nadelförmigen Krystalle schmolzen nach dem Trocknen im Exsiccator bei $177-178^\circ$. Beim Trocknen bei 100° verloren sie nichts an Gewicht.

0,2354 g gaben 0,3218 g CO_2 und 0,1436 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$:	
C	37,29%	C	37,23%
H	6,83 „	H	6,88 „

Um zu entscheiden, ob die entstandene Monoacetylverbindung identisch sei mit derjenigen, welche als Hydrochlorid entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf salzsaures Guanidin, löste ich eine kleine Menge dieses Acetates in wenig Wasser, fügte einige Tropfen verd. HCl und einige ccm absoluten Alkohols, der mit einigen Tropfen Essigäther versetzt war, hinzu und ließ langsam im Exsiccator verdunsten. Ich erhielt dabei rhombische Tafeln, welche bei 142° schmolzen. Krystallform und Schmelzpunkt stimmen mit dem Hydrochlorid, des im Nachstehenden beschriebenen Monoacetylguanidins überein.

Zur weiteren Charakterisierung führte ich das Acetat des Monoacetylguanidins durch Einwirkung von H_2PtCl_6 in das Platindoppelsalz über. Etwa 0,5 g der Nadeln löste ich zu diesem Zwecke in Wasser, setzte Platinchloridlösung hinzu und ließ langsam verdunsten. Es krystallisierte ein Platinsalz aus, welches im Aeusseren ebenfalls mit dem Platindoppelsalz des salzsauren Monoacetylguanidins von der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$ übereinstimmte.

0,1799 g des erhaltenen Platinsalzes verloren bei 100° 0,0107 g an Gewicht.

0,1692 g des getrockneten Salzes hinterließen 0,0539 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C_3H_7N_3O, HCl)^3PtCl_4$:	
Pt	31,86 %	Pt	31,80 %
		für $[(C_3H_7N_3O, HCl)^3PtCl_4 + 2H_2O]$:	
H ₂ O	5,95 „	H ₂ O	5,56 %.

Die Monoacetylverbindungen des Guanidins, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Acetylchlorid erhalten werden, sind demnach identisch.

Das essigsäure Monoacetylguanidin löst sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion; in Alkohol ist es unlöslich.

Um das Verhalten des Monoacetylguanidins beim erneuten Kochen mit Essigsäureanhydrid festzustellen, wurde 1 g desselben mit 5 g Anhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierten aus der Lösung Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 152° schmolzen. Das essigsäure Monoacetylguanidin war also in symmetrisches Diacetylguanidin verwandelt worden. Diese Umwandlung beweist ferner, daß die Acetylgruppe in einer NH₂-Gruppe eingetreten ist.

B. Propionsäureanhydrid.

Anschließend an die Untersuchungen, welche ich über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Guanidincarbonat ausführte, habe ich auch einige orientierende Versuche über das Verhalten des Anhydrids der Propionsäure gegen Guanidinkarbonat angestellt. In eingehender Weise werde ich diese Versuche gelegentlich fortsetzen. Ich fand, daß auch hier eine dem Anhydrodiacetylguanidin entsprechende Anhydrobase und ein Dipropionylguanidin gebildet wird, daß neben diesen beiden Verbindungen aber auch noch andere entstehen, welche ich noch nicht näher untersucht habe.

5 g Guanidinkarbonat wurden zu diesem Zwecke mit 25 g Propionsäureanhydrid genau in derselben Weise behandelt, wie es bei der Darstellung des Anhydrodiacetylguanidins (S. 450) angegeben ist. Beim Erkalten schied sich ein gelber, flockiger Körper aus, welchen ich absaugte (Krystallisation I). Das abgesaugte Säureanhydrid erstarrte nach dem Eindampfen krystallinisch (Krystallisation II). Beim Absaugen der als zweites Produkt ausgeschiedenen Kryställchen wurde die Mutterlauge bereits in der Saugflasche krystallinisch. Sie wurde daher mit wenig heißem Wasser aufgenommen. Beim Eindunsten erhielt ich aus dieser Lösung glänzende Nadelchen (Krystallisation III). Die Mutterlauge von diesen lieferte schließlich noch eine kleine Menge der gleichen Nadelchen.

Krystallisation I.

Eine kleine Probe wurde zunächst aus Wasser umkrystallisiert, die erhaltenen Kryställchen zwischen Fließpapier abgepreßt und über H_2SO_4 getrocknet. Sie schmolzen scharf bei 159° — 160° .

Beim Versuch, die ganze Menge aus Wasser umzukrystallisieren, blieb ein Teil in Gestalt weißer Flocken ungelöst. Das Filtrat von denselben schied zunächst sehr schöne kleine glänzende Nadeln aus, jedoch wurde die Flüssigkeit bald flockig trübe. Die in Wasser schwer löslichen Flocken lösten sich jedoch nach Zusatz von etwas Alkohol und lieferte dann die Lösung beim Erkalten einheitliche, glänzende Nadelchen, welche abermals bei 159° — 160° schmolzen. Ich löste daher auch die aus der wässrigen Lösung erhaltenen, mit der flockigen Ausscheidung verunreinigten Nadeln in verdünntem Alkohol und erhielt sie hierdurch rein vom Schmelzpunkt 159° — 160° . Die Mutterlauge der beiden Krystallisationen lieferte beim Eindunsten nur einen schmierigen, nicht mehr krystallisierenden Rückstand.

Beim Trocknen der Nadelchen bei 100° fand kein Gewichtsverlust statt. 0,1608 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,3144 g CO_2 und 0,1006 g H_2O .

0,1617 g gaben 0,3137 g CO_2 und 0,1006 g H_2O .

Gefunden:

I. C	53,32 %	II. C	52,92 %
H	6,99 „	H	6,96 „

Berechnet für

Dipropionylguanidin $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$: Anhydrodipropionylguanidin $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$:

C	49,07 %	C	54,83 %
H	7,65 „	H	7,42 „

Das erhaltene Analysenresultat spricht mehr für den letzten Körper. Wegen Mangels an Material habe ich bisher nicht feststellen können, ob die erhaltenen, zu niedrigen Werte durch ungenügende Reinheit bedingt gewesen sind.

Mit H_2PtCl_6 vereinigen sich die Nadeln zu einem gut krystallisierenden Doppelsalz. Dasselbe verliert bei 100° nichts an Gewicht und schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

0,1894 g lieferten beim Veraschen 0,0504 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$:
Pt 27,20 %	Pt 27,21 %.

Nach dem Verhalten gegen H_2PtCl_6 bestehen die Nadeln vom Schmp. 159 — 160° , also aus Anhydrodipropionylguanidin.

Krystallisation II.

Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser schmolz dieses Produkt zunächst zu öligen Tropfen, welche aber nach Zusatz von mehr Wasser in Lösung gingen. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer festen Masse, welche aus feinen, langen, verfilzten Nadeln bestand. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. In trockenem Zustande zeigten sie einen starken Seidenglanz. Ihr Schmelzpunkt lag bei $85-86^\circ$. Die Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen kleine glänzende Nadeln, welche ich mit Krystallisation III vereinigte.

0,1542 g gaben 0,2809 g CO_2 und 0,1070 g H_2O = 49,68% C und 7,76% H.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_2$:

C	49,07%
H	7,65 „

Die Verbindung vom Schmp. $85-86^\circ$ besteht also aus Di-propionylguanidin.

Krystallisation III.

Dieselbe habe ich noch nicht näher untersucht, da die erhaltenen Nadeln trotz öfteren Umkrystallisieren aus Wasser keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten.

II. Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf salzsaures Guanidin.

Die ersten Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf Guanidin führte ich mit Acetylchlorid und Guanidinkarbonat aus, fand jedoch hierbei, daß das Säurechlorid auf das kohlen saure Salz nur schwer reagiert, wogegen das salzsaure Guanidin sich leicht acidilieren läßt. Am glattesten läßt sich die Acidilierung erreichen, wenn man das Guanidinhydrochlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Säurechlorid in ein Rohr einschmilzt und auf eine geeignete Temperatur, welche bei den einzelnen Säurechloriden verschieden ist, erhitzt. Ich habe das Verhalten des Guanidinhydrochlorids gegen Acetylchlorid, Propionylchlorid, Chloracetylchlorid und Benzoylchlorid untersucht und dabei gefunden, daß stets nur ein Säurerest bei der angegebenen Behandlung in das Molekül des Guanidins eintritt; man erhält infolgedessen immer nur das salzsaure Salz eines mono-acidilierten Guanidins. Acetylchlorid liefert schon beim Kochen mit salzsaurem Guanidin ein Acetylderivat, während die anderen Säurechloride beim einfachen Kochen nicht einwirken.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid habe ich auch ein zweifach benzoiliertes Guanidin erhalten, wenn ich die Schotten-Baumannsche Methode des Benzoilierens anwandte. Das Dibenzoylguanidin bildet keine Salze mehr, wenigstens habe ich ein salzsaures Salz nicht erhalten können.

A. Acetylchlorid.

5 g salzsaures Guanidin kochte ich mit 20 g Acetylchlorid in einem Rundkölbchen am Rückflußkühler bis die Salzsäureentwicklung fast ganz aufgehört hatte. Das feste salzsaure Guanidin verschwand dabei, indem sich unter dem überschüssigen Acetylchlorid allmählich eine sirupöse Masse ansammelte. Das Säurechlorid wurde abdestilliert und der Sirup in ein Becherglas gegossen, wo er sofort krystallinisch erstarrte. Die Salzmasse krystallisierte ich aus absolutem Alkohol um, und erhielt hierbei sehr gut ausgebildete rhombische Tafeln eines salzsauren Salzes. Dieselben schmolzen nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei $140-142^\circ$. Sie lösten sich sehr leicht in Wasser. Beim Trocknen bei 100° verloren sie nichts an Gewicht.

0,1670 g brauchen zur Ausfällung des HCl 12,15 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 -Lösung das gefällte AgCl wog 0,1732 g.

0,1856 g sättigten bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl 39,9 ccm $\frac{n}{10}$ HCl .

0,2326 g gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2224 g CO_2 und 0,1270 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für
		salzs. Monoacetylguanidin $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$:
maßanalytisch	HCl 26,55 %	HCl 26,54 %
gewichtsanalytisch	" 26,38 "	N 30,5 "
	N 30,1 "	C 26,18 "
	C 26,08 "	H 5,81 "
	H 6,06 "	

Die rhombischen Tafeln bestehen also aus salzsaurem Monoacetylguanidin.

Die Bildung des salzsauren Monoacetylguanidins beim Kochen von Guanidinhydrochlorid mit Acetylchlorid scheint jedoch nicht immer glatt zu verlaufen. Bei einer zweiten Darstellung, welche ganz in derselben Weise wie vorher zur Ausführung gelangte, erhielt ich zwar auch zunächst rhombische Tafeln, als ich jedoch die Krystallisierschale zur weiteren Abscheidung von Krystallen an der Luft stehen ließ, lösten sich dieselben wieder auf, und ich konnte aus der entstandenen Lösung nicht mehr den Körper vom Schmp. 140° erhalten. Beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator erstarrte die Lösung zu einer krystallinischen Masse, welche zwischen Fließpapier abgepreßt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen Krystalle

schmolzen unscharf zwischen 90° und 100° , erlangten auch beim längeren Liegen im Exsiccator keinen scharfen Schmelzpunkt, hatten aber denselben HCl-Gehalt wie der Körper vom Schmp. 140° .

0,3130 g verbrauchten 9,7 ccm n_{10} -AgNO-Lösung; das gefällte AgCl wog 0,1390 g = 26,60 resp. 26,58% HCl.

In glatter Weise und in befriedigender Ausbeute erhielt ich dagegen stets das salzsaure Monoacetylguanidin bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Guanidinhydrochlorid im zugeschmolzenen Rohr bei der Temperatur des siedenden Wassers. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 5 g salzsaures Guanidin mit 5 g Acetylchlorid (etwas mehr als der berechneten Menge) solange in einer Volhard'schen Röhre im kochenden Wasserbade, bis das Salz verschwunden war, und sich am Boden des Rohres eine sirupöse Masse ansammelte, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Den Rohrinhalt löste ich in absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung lieferte alsdann 5 g (= 70% der theoretischen Ausbeute) Krystalle vom Schmp. 140 — 142° , welche 26,40% HCl enthielten.

Wie bereits S. 467 erörtert ist, ist dieses Monoacetylguanidin identisch mit dem, welches unter geeigneten Bedingungen bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Guanidinkarbonat gebildet wird. Demselben kommt die Formel

zu.

Platindoppelsalz: $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$. Ich erhielt dasselbe, indem ich die wässerige mit einer hinreichenden Menge H_2PtCl_6 versetzte Lösung des salzsauren Monoacetylguanidins langsam im Exsiccator verdunsten ließ. Es krystallisiert in Prismen.

0,2166 g verloren bei 100° 0,0122 g an Gewicht und lieferten 0,0650 g Pt.

Gefunden: Berechnet für $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$:

H_2O 5,63%	H_2O 5,56%
Pt 31,80 „	Pt 31,84 „ für wasserfreies Salz.

Goldsalz: $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$. Das Golddoppelsalz krystallisiert ebenfalls in Prismen und wurde wie das Platindoppelsalz dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170° — 171° .

0,2056 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nur 0,0006 g an Gewicht und hinterließen 0,0912 g Au.

Gefunden:	Berechnet:
Au 44,49%	Au 44,71%.

B. Chloracetylchlorid.

Bei der Darstellung eines Monochloracetylderivats des Guanidins leitete mich die Erwägung, daß es vielleicht, analog der Bildung des Hydantoins, aus Bromacetylharnstoff durch Entziehung von H Br, möglich sein werde, von dem Chloracetylguanidin durch Abspaltung von H Cl zu dem Glycocyamidin zu gelangen, dessen Beziehungen zum Kreatinin ich in dem 2. Teil der Arbeit, welche ich später publizieren werde, untersucht habe.

Ich habe versucht, diese Abspaltung von Salzsäure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch unter Druck bei höherer Temperatur zu bewirken. Es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, aus dem Reaktionsprodukt das Glycocyamidin oder einen anderen wohlcharakterisierten Körper zu erhalten. Auch durch Kochen mit Pyridin bin ich nicht zu dem gewünschten Ziele gekommen. Ich behalte mir indessen weitere Versuche in dieser Richtung vor.

Beim direkten Erhitzen von 1 g salzsaurem Guanidin mit etwa 4 g Chloracetylchlorid in einem mit Steigrohr versehenen Reagenzglas zum schwachen Sieden wirkte dieses nicht auf das Guanidinhydrochlorid ein. Der Inhalt des Reagenzglases färbte sich zwar braun, eine Lösung fand jedoch nicht statt. Das überschüssige Säurechlorid hinterließ beim Verdunsten nur einen geringen, dunkel gefärbten, krystallinischen Rückstand, welcher nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 nicht scharf zwischen 50° und 60° schmolz. Das ungelöste Salz krystallisierte ich aus Wasser um. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 181° und enthielten 38,26% H Cl, bestanden also aus unverändertem salzsauren Guanidin. (Schmp. 184° , 38,2% H Cl.)

Nach diesem negativen Resultate schmolz ich daher 1 g salzsaures Guanidin mit 4 g Chloracetylchlorid in ein Rohr ein, und erhitzte dasselbe 3 Stunden lang auf 100° — 105° (Siedepunkt des Chloracetylchlorids). Nach dem Erkalten war der Rohrinhalt krystallinisch erstarrt. Das überschüssige Säurechlorid wurde abgegossen und auf dem Wasserbade verjagt; es hinterließ nur einen geringen krystallinischen Rückstand. Denselben vereinigte ich mit den Krystallen, welche sich direkt im Rohr ausgeschieden hatten, und krystallisierte das Produkt aus absolutem Alkohol um. Ich erhielt dabei eine reichliche Aus-

scheidung kleiner Nadeln. Die Mutterlauge der 1. Krystallisation lieferte noch eine kleine Menge derselben Nadeln. Dieselben schmolzen nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 178° .

0,1394 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten beim Fällen mit AgNO_3 0,1173 g AgCl .

0,1954 g ergaben bei einer Gesamt-Cl-Bestimmung nach Carius 0,3246 g AgCl . Ich erhitzte auf $250\text{--}260^\circ$.

Gefunden:

HCl 21,39 %

Gesamt-Cl 41,07 „

Berechnet für salzs. Monochloracetylguanidin $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}, \text{HCl}$

HCl 21,19 %

Gesamt-Cl 41,22 „

Bei einer 2. Darstellung, wobei ich von 5 g salzsaurem Guanidin ausging, betrug die Menge des erhaltenen salzsauren Monochloracetylguanidins ca. 8 g = 88 % der theoretischen Ausbeute.

Platindoppelsalz: $[(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$. 1 g des salzsauren Salzes löste ich in wenig Wasser und fügte dieser Lösung Platinchloridlösung (H_2PtCl_6) im Ueberschuß zu. Bereits nach wenigen Minuten schieden sich Kryställchen aus, welche mit Platinsalmiak große Aehnlichkeit hatten. Ich goß daher die Flüssigkeit ab, um sie weiter im Exsiccator einzudunsten. Es resultierten hierbei etwas größere, würfelförmige, durchsichtige Krystalle eines Platinsalzes.

Würfelförmige Krystalle.

0,3340 g verl. bei 100° 0,0174 g an Gewicht.

Platinsalmiakähnl. Krystalle

Die Menge derselben betrug nur 0,0796 g; sie verl. bei 100° 0,0044 g an Gewicht.

0,3162 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0902 g Pt.

Gefunden:

H_2O 5,21 %

Pt 28,53 „

berechnet auf wasserfreies Salz.

0,0746 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,0214 g Pt.

Gefunden:

H_2O 5,53 %

Pt 28,68 „

berechnet auf wasserfreies Salz.

Die beiden Platinsalze sind demnach identisch.

Für $(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$ berechnen sich 28,63 % Pt, für $(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 5,03 %.

Das wasserfreie Doppelsalz schmilzt bei 225° .

Ein Gold doppelsalz liefert das salzsaure Monochloracetylguanidin nicht. Beim Zusammenbringen einer wässerigen Lösung desselben mit Goldchloridlösung (HAuCl_4) erhält man zwar sehr schöne, goldgelbe Nadeln, welche aber nur das Gold doppelsalz des salzsauren Guanidins sind.

0,1446 g der Nadeln verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0708 g Au = 48,96 % Au.

Berechnet für Guanidingoldchlorid $\text{CH}_5\text{N}_3, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$ 49,41 % Au.

C. Propionylchlorid.

5 g salzsaures Guanidin kochte ich mit 10 g Propionylchlorid 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Eine Lösung des Salzes fand hierbei nicht statt, auch entwickelte sich nur sehr wenig HCl-gas. Das Säurechlorid wurde abdestilliert und der Rückstand aus starkem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt des salzsauren Guanidins (185°) und gaben mit Goldchlorid sofort die charakteristischen Nadeln des Guanidinalgchlorids. Es hatte also unter diesen Bedingungen eine Einwirkung der beiden Körper aufeinander nicht stattgefunden.

Ich schmolz daher 2,5 g Guanidinhydrochlorid mit 5 g Propionylchlorid in ein Rohr ein und erhitze dieses im Wasserbade. Das salzsaure Guanidin veränderte sich sehr bald, indem es sich zu lösen schien, schließlich hatte sich unter dem überschüssigen Säurechlorid eine sirupöse Masse angesammelt. Bei diesem Punkte unterbrach ich das Erhitzen. Beim Erkalten erstarrte der Rohrinhalt zu einer festen, krystallinischen Masse. Nach dem Verjagen des überschüssigen Propionylchlorids wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt sehr schöne Nadeln; die Mutterlauge krystallisierte nicht mehr, ich versuchte sie daher zur Darstellung des Platindoppelsalzes zu verwenden.

Die erhaltenen Nadeln schmolzen nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei $170-171^{\circ}$.

0,1892 g des lufttrocknen Salzes verloren beim Trocknen bei 100° nur 0,0032 g an Gewicht; 0,1860 g des getrockneten Salzes lieferten $\frac{1}{2}$ 0,0764 g $\text{AgCl} = 24,12\%$ HCl.

Berechnet für salzsaures Monopropionylguanidin $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}$, 24,04% HCl.

Die Platindoppelsalze aus der Mutterlauge des salzsauren Monopropionylguanidins.

Da die Mutterlauge der 1. Krystallisation nicht mehr krystallisierte, löste ich den sirupösen Rückstand in Wasser und fügte Platinchloridlösung (H_2PtCl_6) hinzu. Beim Verdunsten schied sich ein Platinsalz aus, welches aber nicht einheitlich aussah. Ich sammelte die Krystalle und krystallisierte sie daher aus Wasser, dem etwas HCl und H_2PtCl_6 zugefügt war, um. Die zuerst anschließenden Krystalle bestanden aus langen, schmalen Prismen. Die Mutterlauge von diesen Krystallen und die Mutterlauge der 1. nicht einheitlichen Krystallisation lieferten beim Verdunsten ganz gleich aussehende, derbe Prismen.

I. Analyse der langen, schmalen Prismen.

Dieselben verloren bei 100° nichts an Gewicht; sie schmolzen bei 260° noch nicht.

0,2593 g des getrockneten Salzes gaben 0,0972 g Pt = 37,48 %.

Berechnet für Guanidinplatinchlorid $(\text{CH}_5\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ 36,91 %.

Die schmalen Prismen bestanden also aus Guanidinplatinchlorid.

II. Analyse der derben prismatischen Krystalle.

Beim Trocknen bei 100° fand kein Gewichtsverlust statt.

Das getrocknete Salz schmolz bei 205–206°.

0,1247 g desselben gaben 0,0422 g Pt = 33,84 %.

Berechnet für das Pt-Salz des Monopropionylguanidins $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ = 30,44 % Pt.

Die derben Krystalle, welche im Aeußeren dem Platinsalz des Monopropionylguanidins glichen, bestanden daher wohl im wesentlichen aus diesem Salz, welches aber mit Guanidinplatinchlorid verunreinigt war.

Durch die Bildung des Guanidinplatinchlorids ist erwiesen, daß trotz des Ueberschusses an Propionylchlorid eine quantitative Ueberführung des Guanidins in das Monopropionylderivat nicht stattgefunden hat. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß die bei der Acidilierung sich bildende Salzsäure einen Teil des Propionylguanidins wieder verseift.

Das Platindoppelsalz des Monopropionylguanidins: $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, erhielt ich in analoger Weise wie das Platindoppelsalz des Monoacetylguanidins. Es krystallisiert in Prismen, welche bei 207–208° schmelzen und bei 100° nichts an Gewicht verlieren.

0,1953 g lieferten 0,0596 g Pt = 30,51 %.

Berechnet 30,44 % Pt.

Golddoppelsalz: $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$. Dieses Salz bildet große, tafelförmige Krystalle, welche wasserfrei sind und bei 187° schmelzen.

0,2236 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und hinterließen 0,0962 g Au = 43,02 %.

Berechnet 43,33 % Au.

D. Benzoylchlorid.

1. Salzsäures Monobenzoylguanidin.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochte ich 1 g salzsäures Guanidin mit 4 g Benzoylchlorid in einem mit Steigrohr versehenen Reagensglase, bis Lösung eingetreten war. Beim Erkalten der Lösung

erhielt ich Krystalle, welche in Wasser leicht löslich waren und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 170° schmolzen.

0,1430 g der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,1970 g AgCl = 35,03%.

Die fraglichen Krystalle bestanden demnach zum größten Teil noch aus unverändertem Guanidinhydrochlorid, welches 38,2% HCl enthält und bei 184° schmilzt.

Da beim einfachen Kochen keine Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Guanidin stattgefunden hatte, schmolz ich 2 g salzsaures Guanidin mit 3 g Benzoylchlorid (etwas mehr als der berechneten Menge) in ein Rohr ein und erhitze 6 Stunden lang auf 150° . Nach dem Erkalten bildete der Rohrinhalt eine feste, trockene Masse, welche sich leicht herausnehmen und zerreiben ließ. In starkem Alkohol löste sie sich beim Kochen auf; beim Erkalten und langsamen Verdunsten der Lösung schieden sich Nadelchen aus, welche ich absaugte. Die Mutterlauge lieferte bei Verdunsten einen weißen, undeutlich krystallinischen Rückstand, welcher nach dem Trocknen über H_2SO_4 unscharf zwischen 150 und 160° schmolz, und nicht zu weiterer Untersuchung einlud.

Die Nadelchen schmolzen nach dem Trocknen im Exsiccator zwischen 212 und 215° . Sie lösten sich auch in heißem Wasser auf.

0,1912 g verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1302 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für salzs. Monobenzoylguanidin $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}$:
HCl 17,35%	HCl 18,26%.

Der Salzsäuregehalt war also für Monobenzoylguanidinhydrochlorid etwas zu niedrig. Ich krystallisierte daher das Reaktionsprodukt nochmals aus heißem, absolutem Alkohol um und sammelte zur Analyse nur die zuerst anschießenden Kryställchen. Dieselben schmolzen etwas niedriger als die früher erhaltenen, nämlich zwischen 210 und 212° .

0,1876 g verloren bei 100° ebenfalls nichts an Gewicht und lieferten 0,1344 g AgCl = 18,22%.

Diese Nadelchen bestanden demnach aus reinem salzsaurem Monobenzoylguanidin.

Platindoppelsalz: $[(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}), \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}]$. Zur Darstellung dieses Salzes verfuhr ich folgendermaßen: ca. 0,5 g salzsaures Monobenzoylguanidin löste ich in absolutem Alkohol und goß diese Lösung in eine alkoholische, im Ueberschuß befindliche Auflösung von krystallisierter Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Dabei fiel das Platindoppelsalz direkt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Diesen Niederschlag saugte ich ab, wusch ihn mit absolutem Alkohol aus und trocknete ihn zwischen Fließpapier.

0,1710 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0043 g an Gewicht.

0,1667 g des getrockneten Salzes gaben 0,0446 g Pt.

0,1406 g des lufttrocknen Salzes lieferten 0,0362 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_8H_9N_3O, HCl)^3 PtCl_4$:
Pt 26,75 %	Pt 26,47 %
im getrockneten Salz	$[(C_8H_9N_3O, HCl)^3 PtCl_4 + H^2O]$
Pt 25,75 %	Pt 25,87 %
im lufttrocknen Salz	
H ₂ O 2,51 %	H ₂ O 2,39 %.

2. Dibenzoylguanidin.

Diese Verbindung habe ich erhalten bei der Benzoylierung des Guanidinhydrochlorids nach der Methode von Schotten-Baumann.

1 g salzsaures Guanidin übergieß ich zu diesem Zwecke in einem Präparatenglas mit ca. 10 ccm 10%iger Natronlauge und fügte unter Umschütteln nach und nach soviel Benzoylchlorid hinzu, bis der Geruch danach bestehen blieb. Hierbei schied sich ein weißes Reaktionsprodukt in käsigen Flocken ab. Letzteres saugte ich ab und wusch es mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus. Nach dem Trocknen wurde es zerrieben, und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die erste Krystallisation bestand aus Nadeln; die Mutterlauge von denselben hinterließ dagegen einen weißen, kaum krystallinischen Rückstand.

Die Nadeln schmolzen nach dem Trocknen über H₂SO₄ bei 215°.

0,1660 g lieferten 0,3956 g CO₂ und 0,0678 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für Dibenzoylguanidin C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ :
C 67,44 %	C 67,36 %
H 4,74 „	H 4,90 „

Ein salzsaures Salz des Dibenzoylguanidins habe ich nicht erhalten. Als ich 0,5 g der Verbindung in absolutem Alkohol auflöste und der Lösung verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zufügte, erhielt ich beim Verdunsten derselben Nadeln, welche keine Reaktion auf HCl zeigten und wie die ursprüngliche Verbindung bei 215° schmolzen.