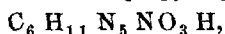


ähnliche Aggregate beim Quarz erinnernd.“ Ausser durch die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform unterscheidet sich die Isobase von dem normalen Propylenguanamin noch dadurch, dass sie aus ihren Lösungen, auch in starken Mineralsäuren durch Ammoniak gefällt wird. Aus 50 Grm. kohlensauren Guanidins wurden 7 Grm. Isopropylenguanamin erhalten. Die Analysen der freien Base ergaben folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	46.71 pCt.	C <sub>6</sub>	47.05 pCt.
H	7.22 -	H <sub>11</sub>	7.18 -
N	46.10 -	N <sub>5</sub>	45.77 -

Das salpetersaure Salz des Isopropylenguanamins



erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter, warmer Salpetersäure, krystallisirte beim Erkalten in kleinen, aus concentrischen Nadeln bestehenden Drusen. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde aus absolutem Alkohol auskrystallisirt und ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	32,80 pCt.	C <sub>6</sub>	33.33 pCt.
H	5.37 -	H <sub>12</sub>	5.55 -
N	38.94 -	N <sub>6</sub>	38.88 -
		O <sub>3</sub>	22.22 -

Das Argentonitrat  $\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{N}_5 \text{NO}_3 \text{Ag}$  ist in Wasser leichter löslich, als wie das des normalen Propylenguanamins und wird durch Auflösen der Base in der äquivalenten Menge einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber erhalten. Es krystallisirt beim Stehen des Filtrates über  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  in prismatischen Krystallen. Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes wurde gefunden: 33.70 pCt. Ag und 25.56 pCt. N. Nach der obigen Formel berechnet: Ag 33.45 pCt. und N 26.00 pCt.

## II.

### 61. M. Nencki: Ueber die Spaltungsprodukte des Aceto-(Methylen-) Guanamins.

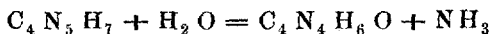
(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um die Beziehung der Guanamine zu andern, dem System eingereihten, gut charakterisirten Körpern festzustellen und ihre Constitution zu erforschen, wurde zunächst das Verhalten des Formoguanamins gegenüber oxydirenden Agentien geprüft. Die dabei gesammelten Erfahrungen waren jedoch nicht geeignet, einen Aufschluss über die

Constitution dieser Verbindung zu geben. Das gegen Säuren und Alkalien sehr beständige Formoguanamin wurde entweder davon nicht angegriffen, oder bei anhaltender Einwirkung der oxydirenden Substanz vollständig zerstört. Mit concentrirter Schwefelsäure kann Formoguanamin mehrere Stunden bis auf 200° C. erhitzt werden, ohne ganz verändert zu sein. Wurde das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Natronlauge keine Fällung von unverändertem Formoguanamin mehr gab, so konnte aus der schwefelsauren Lösung ausser  $\text{NH}_3$  kein anderes Spaltungsprodukt isolirt werden. Ebenso verhielt sich die Base gegen concentrirte Kalilauge oder Barytlösung. Anhaltend damit gekocht, zerfällt sie vollständig in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Formoguanamin nicht ein, oder zerstören es bei erhöhter Temperatur und längerer Behandlung gänzlich. Durchaus andere Resultate wurden dagegen mit dem Acetoguanamin erhalten. Ich konnte hier zwischen dem Acetoguanamin und dessen letzten Spaltungsprodukte — die Cyanursäure — mehrere Zwischenprodukte erhalten, deren Zusammensetzung und Verhalten gegen Oxydationsmittel ein helles Licht auf die molekulare Struktur der Guanamine, namentlich aber auf ihre Beziehung zu der Cyanursäuregruppe wirft.

#### Das Guanid $\text{C}_4 \text{N}_4 \text{H}_6 \text{O}$ .

Dieser Körper wird aus dem Acetoguanamin durch Einwirkung concentrirter Alkalien nach der Gleichung:



gebildet. Zu seiner Darstellung wird am zweckmässigsten ein Theil der Base mit 2 Theilen Aetzkali, das in 4 Theilen Wasser gelöst worden, am Rückflusskühler etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der die Kaliverbindung des neuen Körpers ist. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Essigsäure. Das Guanidin scheidet sich als ein kreideweisser, krystallinischer Niederschlag aus. Rein wird die Substanz erhalten, indem man durch Auflösen in der nöthigen Quantität Salzsäure das salzsaure Salz mit essigsaurem Kali zersetzt. Die Ausbeute ist stets sehr reichlich. Man erhält aus 10 Gr. Guanamin 8 Gr. der neuen Verbindung. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	38.27 pCt.	$\text{C}_4$	38.09
H	4.94 pCt.	$\text{H}_6$	4.76
N	44.29 pCt.	$\text{N}_4$	44.44
		O	12.70

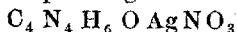
Dies Guanid ist in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und  $\text{NH}_3$  so gut wie unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren, womit es leicht lösliche, krystallisirende Salze bildet. In fixen Alkalien ist es ebenfalls leicht löslich und giebt mit dem Alkalihydrat in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindungen. Es erinnert daher in seinem chemischen Verhalten an das Guanin, das man sich als Guanid, in dem ein Wasserstoff durch CN ersetzt wird, denken kann.

Das salzsaure Salz  $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_6\text{OHCl}$  krystallisirt beim Erkalten aus einer Auflösung der Base in wenig reiner, heisser Salzsäure in rhombischen Nadeln. Das Salz enthielt 21.23 pCt. Chlor, die obige Formel verlangt 21.43 pCt. Cl.

Die oben erwähnte Verbindung mit Kalihydrat hat die Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_6\text{OKOH})_2 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz bei  $110^\circ$  getrocknet, verlor 6.82 pCt. Wasser und enthielt 21.58 pCt. K. Kalium; berechnet für  $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_6\text{OKOH} = 21.47$  pCt.

Das durch Auflösen des Guanidins in Natronlauge und Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Natronsalz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_4\text{ONaOH}, \text{H}_2\text{O}$ . Nach der Formel berechnet 12.5 pCt. Na, gefunden 12.6 pCt.

Eine Auflösung des Guanidins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silber versetzt einen krystallinischen Niederschlag, der, an der Luft getrocknet, 36.14 pCt. Ag enthielt. Die Formel



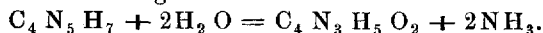
verlangt 36.47 pCt. Ag.

Das Guanamid  $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_2$ .

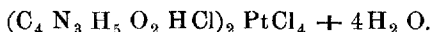
Ein Theil Acetoguanamin wird unter Temperaturerhöhung, von zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst. Erwärmt man dann auf dem Sandbade bis auf  $150^\circ\text{C}$ ., so findet eine lebhafte Einwirkung statt, wobei die Temperatur bis auf  $180^\circ$  steigt. Man entfernt die Flüssigkeit von dem Sandbade und versetzt die erkaltete Masse mit kaltem, absoluten Alkohol, wodurch ein voluminöser Niederschlag entsteht. Derselbe wird abfiltrirt, auf Fliesspapier getrocknet, dann in Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit essigsaurem Blei ausgefällt, im Filtrate das Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit reiner concentrirter Salzsäure versetzt, erstarrt zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln, die abfiltrirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt, mit der Formel  $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{HCl}$  übereinstimmende Zahlen ergaben:

Es wurde gefunden.			Berechnet.	
C	29.34	pCt.	$\text{C}_4$	29.35
H	4.01	-	$\text{H}_5$	3.67
N	25.26	-	$\text{N}_3$	25.69
Cl	21.38	-	Cl	21.70
			$\text{O}_2$	28.59

Die Entstehung dieser Verbindung, die ich Guanamid nenne, erfolgt nach der Gleichung:



Das Guanamid ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, nur wenig löslich in Alkohol und krystallisirt aus einer heissen, alkoholischen Lösung in kleinen, rhombischen Nadeln. Die Ausbeute von Guanamid ist nicht gross, man erhält nur 20 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Ein schön krystallisirendes Platinsalz dieser Verbindung wird erhalten durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssiger, alkoholischer Platinchloridlösung. Beim Verdunsten über Schwefelsäure im Exsiccator krystallisirt das Chloroplatinat in gelben Drusen, die aus concentrischen Nadeln bestehen. Das Salz hat die Zusammensetzung:



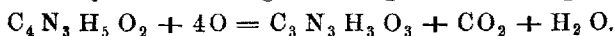
0.3148 Gr. des über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Salzes, verloren im Luftbade bei  $110^\circ$  0.0314 Gr.  $\text{H}_2 \text{O}$  oder 9.97 pCt.  $\text{H}_2 \text{O}$ . Die obige Formel verlangt 9.74 pCt.  $\text{H}_2 \text{O}$ . Ferner enthielten 0.2834 Gr. des bei  $110^\circ$  getrockneten Salzes 0.0832 Gr. Pt, oder 29.33 pCt. Die Formel



verlangt 29.63 pCt. Pt. Wird Guanamid mit dem 5–6fachen Gewichte Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. gelöst, so tritt beim gelinden Erwärmen eine heftige Reaction ein. Nach dem Erkalten krystallisirt reine Cyanursäure aus, durch Wasserzusatz scheidet sich noch mehr davon ab. Das auf dem Filter ausgewaschene und einmal aus heissem Wasser umkrystallisirte Produkt ergab folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Die Formel $\text{C}_3 \text{N}_3 \text{O}_3 \text{H}_3$ verlangt.	
C	27.61 pCt.	C	27.91 pCt.
H	2.76 -	H	2.33 -
N	31.86 -	N	32.5 -
		O	37.26 -

Dass diese Substanz wirklich Cyanursäure ist, wurde constatirt durch die Bildung von Cyansäuredämpfen beim trocknen Erhitzen, Darstellen des charakteristischen, violetten Kupfersalzes, namentlich aber durch die Darstellung des in concentrirter Natronlauge unlöslichen Natriumcyanurates  $\text{C}_3 \text{N}_3 \text{O}_3 \text{Na}_3$ . Diese letzte von Hrn. Hofmann<sup>1)</sup> angegebene Reaction auf Cyanursäure muss ich auf Grund meiner Erfahrung, wo ich zum Oeftern der Cyanursäure bei der Zersetzung der Guanamine begegnete, für geringe Quantitäten als sehr empfindlich und charakteristisch bezeichnen. Die Oxydation des Guanamids durch Salpetersäure erfolgt nach folgender Gleichung:

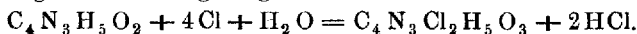


<sup>1)</sup> Diese Ber. III, S. 771.

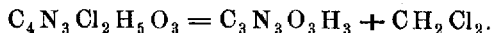
Einwirkung von Chlor und Brom auf das Guanamid. Wird Guanamid in wenig Wasser gelöst und durch die Flüssigkeit ein langsamer Chlorstrom geleitet, so erwärmt sie sich merklich und nach kurzer Zeit scheidet sich ein glänzend weisser, chlorhaltiger Körper krystallinisch ab. Die von den Krystallen abfiltrirte, stark salzsaure Lauge hinterliess eingedampft nur wenig salzsaures Guanamid. Die chlorhaltige, in kaltem Wasser unlösliche Substanz lässt sich aus vielem heissen umkrystallisiren, jedoch entwickelt die heisse Lösung einen schwachen Chloroformgeruch. In verdünnter, kalter Natronlauge gelöst, wird sie durch Salzsäure zum grössten Theil unverändert daraus abgeschieden. Längere Zeit mit Wasser gekocht, zersetzt sich der Körper langsam, wobei der oben bezeichnete Chloroformgeruch auftritt und gleichzeitig in der Lösung Cyanursäure nachweisbar ist. Viel rascher wird die Zersetzung in obigem Sinne durch Erwärmen mit Alkalien bewirkt. Auch nascirender Wasserstoff, aus Natriumamalgam entwickelt, bildet daraus ebenfalls Cyanursäure und den nach Chloroform riechenden Körper. Ich muss jedoch bemerken, dass darin durch die Isonitrilreaction kein Chloroform nachgewiesen werden konnte. Auch wird zum geringen Theil durch Wasserstoff das Guanamid wieder regenerirt. Die Substanz krystallisirt wasserfrei. Im Luftbade bei  $110^{\circ}$  getrocknet, verliert sie nichts an Gewicht. Bis auf  $140^{\circ}$  erhitzt, zersetzt sie sich vollständig. Zur Elementaranalyse wurden Präparate, von verschiedener Darstellung herrührend, verwendet und ergaben folgende Zahlen:

1. aus siedendem Wasser umkrystallisirt.	2. gelöst in Kali und mit HCl gefällt.	3. direkt analysirt und nur mit kaltem $\text{OH}_2$ gewaschen.
C 23.00 pCt.	C 23.17 pCt.	C 22.89 pCt.
H 2.79 -	H 2.79 -	H 2.83 -
N 19.76 -	N —	N 19.58 -
	Cl 31.83 -	Cl 32.58 -

Am besten stimmen die erhaltenen Zahlen auf die Formel  $\text{C}_4\text{N}_3\text{Cl}_2\text{H}_5\text{O}_3$ , welche C 22.43, H 2.33, N 19.16 und Cl 33.36 pCt. verlangt. Man ersieht auch, dass die aus dem nicht weiter gereinigten Produkt erhaltenen Zahlen dieser Formel am nächsten stehen. Die Einwirkung von Chlor auf das Guanamid wird dem entsprechend durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Zersetzung aber dieses Körpers, den ich Bichlorguanamidin nennen will, durch Alkalien, erfolgt wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

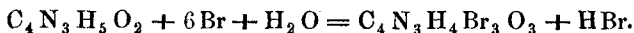


Wird zu einer, auf dem Wasserbade gelinde erwärmten, wässrigen Guanamidlösung Brom allmählig zugesetzt, so verschwindet das Brom augenblicklich und sobald kein Brom mehr aufgenommen wird,

scheidet sich in mikroskopischen Krystallen ein neues, bromhaltiges Produkt aus, das in heissem und kaltem Wasser, Alkohol und Aether vollständig unlöslich ist und mit Wasser gekocht, rasch in Bromoform und Cyanursäure zerfällt. Die letzte Beobachtung machte es sehr wahrscheinlich, dass auch das directe, durch Einwirkung von Brom auf das Guanamid erhaltene Produkt, nicht ganz frei von Cyanursäure sein würde. Zur Elementaranalyse wurden zwei von verschiedener Darstellung herrührende Präparate verwendet und zwar wurde das Präparat No. 1 mit warmem, das No. 2 nur mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	1.		2.
C	13.75 pCt.	C	13.43 pCt.
H	1.52 -	H	1.49 -
Br	61.03 -	Br	61.08 -
		N	10.89 -

Die erhaltenen Zahlen stimmen untereinander und am nächsten auf die Formel  $C_3N_2Br_2O_2$ , welche 13.89 pCt. C, 1.16 pCt. H, 10.81 pCt. N und 61.79 pCt. Br verlangt. Wahrscheinlicher ist es mir jedoch, namentlich auf Grund der Zersetzung mit heissem Wasser, dass die gebromte Substanz etwas Cyanursäure enthält, und dass ihre richtige Zusammensetzung durch die Formel  $C_4N_3Br_3O_3H_4$ , welche 12.57 pCt. C, 1.05 pCt. H, 10.99 pCt. N und 62.7 pCt. Br verlangt, ausgedrückt wird. Die grosse Zersetzbarkeit dieser Substanz jedoch macht die Entscheidung der Frage auf analytischem Wege unmöglich. Ihre Entstehung aus dem Guanamid würde der des Bichlorguanamids analog sein, mit dem Unterschied, dass ein Wasserstoff mehr durch Brom ersetzt werde:



Wie schon erwähnt zerfällt diese Substanz, die man als Tribromguanamidin bezeichnen könnte, mit Wasser gekocht, leicht in Cyanursäure und Bromoform. Das erhaltene Bromoform wurde durch Erwärmen mit Anilin und alkoholischem Kali durch die Isonitrilbildung charakterisirt, und die Cyanursäure, als solche durch die oben erwähnten Reactionen erkannt. Zum Ueberflusse wurde noch eine Elementaranalyse ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	27.98 pCt.	C <sub>3</sub>	27.91 pCt.
H	2.52 -	H <sub>3</sub>	2.33 -
		N <sub>2</sub>	32.51 -
		O <sub>3</sub>	37.26 -

#### Bichlorguanamin.

Aus einer wässerigen, heiss gesättigten Lösung scheidet sich das Acetoguanamin zum grössten Theil wieder aus. Wird dann die Masse mit so viel Wasser versetzt, dass sie nur einen dünnen Brei bildet,

und einem langsamen Chlorstrome ausgesetzt, so nimmt die Flüssigkeit anfangs eine dickliche Consistenz an, die beim fortgesetzten Durchleiten wieder verschwindet, während sich ein körniger Niederschlag zu Boden setzt. Dieser Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Filtrate ausgewaschen, zunächst auf Fliesspapier, dann über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet ergab mit  $\text{PbCrO}_4$  verbrannt, folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Die Formel $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_5\text{Cl}_2$ verlangt:	
C	24.70 pCt.	C	24.74 pCt.
H	2.81 -	H	2.58 -
N	36.61 -	N	36.08 -
Cl	37.02 -	Cl	36.59 -

Der in Wasser gänzlich unlösliche Körper löst sich sehr leicht in Alkalien und kann daraus, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung durch Zusatz von Salz- oder Essigsäure abgeschieden werden. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, löst er sich darin auf, wobei gleichzeitig Chlor in Strömen entweicht und aus der klaren, salzsauren Lösung fällt durch Zusatz von Natron oder Ammoniak ein schwer löslicher, krystallinischer Körper aus, der, wenn mit Ammoniak gefällt unter dem Mikroskop durch seine dendritisch verwachsenen Krystallformen dem Salmiak täuschend ähnlich erscheint. Die gefällte Substanz besitzt, obgleich in sehr abgeschwächtem Grade, noch immer basische Eigenschaften, indem sie in Mineralsäuren sehr leicht löslich ist und auch von concentrirten, organischen Säuren gelöst wird; jedoch beim Eindampfen, auch aus der oxalsauren Lösung, sich unverändert abscheidet. Wie schon erwähnt wird sie aus den sauren Lösungen durch Alkalien gefällt. Am besten wird sie durch Umkrystallisiren aus verdünnter, heisser Essigsäure gereinigt, woraus sie sich beim Erkalten in schönen, rhombischen Nadeln abscheidet. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ergab sie bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Nach der Formel $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_5\text{Cl}_2$ berechnet.	
C	24.99 pCt.	C	24.74 pCt.
H	2.88 -	H	2.58 -
N	36.25 -	N	36.09 -
Cl	36.51 -	Cl	36.59 -

Ein Platinsalz dieser gechlorten Base wurde erhalten durch Auflösen der Substanz in möglichst wenig, mit Salzsäure angesäuerten Alkohol, Vermischen der Lösung mit concentrirtem, alkoholischem Platinchlorid und Verdunsten im Exiccator. Das auskrystallisirte Salz, durch Waschen mit wasserfreiem Aether von überschüssigem  $\text{PtCl}_4$  befreit, über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Aetzkalk bis zu constantem Gewichte getrocknet, enthielt 24.80 pCt. Pt.

Die Formel  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_5)_2 \cdot 2\text{HClPtCl}_4$  verlangt 24.65 pCt Pt. Beim Auflösen der Base in einer warmen, überschüssigen Lösung von

salpetersaurem Silber krystallisirt nach dem Erkalten ein Argentonitrat von der Zusammensetzung  $C_4N_5H_5Cl_2NO_3$  Ag. Das lufttrockne Salz enthält 29.67 Ag, die obige Formel verlangt 29.90 pCt. Ag. Man ersieht, dass hier ein merkwürdiger Fall von Isomerie oder wahrscheinlicher Polymerie vorliegt. Das ursprünglich durch Einwirkung von Chlor auf Guanamin erhaltene Produkt besitzt entschieden saure Eigenschaften und geht durch Einwirkung von Säure in einen basischen Körper von gleicher Zusammensetzung über, welcher Letzterer jedenfalls als das Guanamin, in welchem die zwei Methylenwasserstoffe durch  $Cl_2$  ersetzt sind, zu betrachten ist.

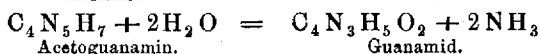
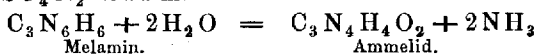
Wird Acetoguanamin sehr lange der Chloreinwirkung ausgesetzt, so ist die Ausbeute an dem ursprünglichen, unlöslichen Chlorprodukt geringer; dagegen findet sich in der abfiltrirten, stark salzsauren Lauge neben Acetoguanamin und Ammoniak auch das basische Bichlorguanamin gelöst. Die gleiche Zersetzung des ursprünglichen Produktes wird ebenso wie durch Salzsäure, durch Schwefel- oder verdünnte Salpetersäure bewirkt. Merkwürdigerweise entwickelt das Rohprodukt mit Bromwasserstoffsäure erwärmt Brom, so dass eine Zersetzung der Wasserstoffsäure dabei stattzufinden scheint. Man erhält etwa die Hälfte Bichlorguanamin von dem Gewichte des ursprünglichen Produktes. Hoffentlich wird die fortgesetzte Untersuchung der zahlreichen Derivate des Acetoguanamins, deren Reihe hiermit noch nicht abgeschlossen ist, auch über diesen Punkt befriedigende Aufklärung verschaffen.

Zum Schluss möchte ich noch die Analogie hervorheben, welche in der Zersetzung des Acetoguanamins und des Melamins durch Säuren und Alkalien besteht.

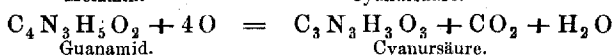
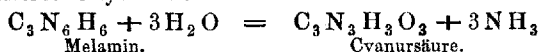
So giebt mit Kali gekocht:



ferner mit  $SO_4H_2$  erwärmt:



und bei weiterer Oxydation.



Auch bei dieser Untersuchung hatte ich das Vergnügen von Hrn. J. H. Jäger unterstützt zu werden und benutze die Gelegenheit an dieser Stelle, ihm dafür meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.