

Sulfoharnstoff und Trichloressigsäure.

Wie sich Chloressigsäure direct an den Sulfoharnstoff addirt und dieses Additionsprodukt durch weitere Zersetzung zum Thiohydantoin führt, so liess sich vermuten, dass die Trichloressigsäure in analoger Weise zu gechlortem Thiohydantoin hinleiten könnte. Erhitzt man Trichloressigsäure mit Sulfoharnstoff zu gleichen Molekülen im Was- serbade, so tritt sofort Zersetzung ein unter langsamer Entwicklung von Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregas. Unterbricht man die Reaction nach einiger Zeit, so findet man ausser einem Theil der unveränderten Materialien keine neue Verbindung vor; setzt man das Erhitzen längere Zeit fort, so wird die Kohlensäureentwicklung lebhafter und es tritt zugleich der Geruch nach Chloroform immer intensiver hervor. Auch wenn man die beiden Körper mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf verschiedene Temperaturen erhitzt, scheint eine Zersetzung im nämlichen Sinn zu erfolgen, insofern die Trichlor- essigsäure — ähnlich wie durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak — unter dem Einfluss des Sulfoharnstoffs in Kohlensäure und Chloroform zerfällt. Es scheint demnach im Grossen und Ganzen die gewünschte Umsetzung nicht zu erzielen zu sein; da wir jedoch in allen Fällen den charakteristischen Geruch nach flüchtigen Schwefel- verbindungen auftretend fanden, so haben wir das Studium dieser Reaction noch nicht vollständig aufgegeben. Und in gleicher Weise setzen wir die Untersuchung derjenigen Produkte fort, welche aus den Verbindungen von Bromäthyl, Jodäthyl u. s. w. mit Sulfoharnstoff, wie früher angegeben, erhalten werden. Diese penetrant riechenden Pro- dukte bestehen im Wesentlichen aus Schwefelcyanäthyl, Aethylsulf- hydrat und Aethylsulfid und verdanken ihre Entstehung jedenfalls ganz analogen Reactionen, wie die von Volhard als Senfölessigsäure be- zeichnete Verbindung, die unter Umständen so leicht aus dem Addi- tionsprodukt von Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff erhalten wird.

Freiburg, den 12. Februar 1876.

Untersuchungen über die Guanamine.

(Eingegangen am 14. Febr. 1876; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

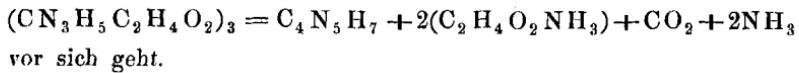
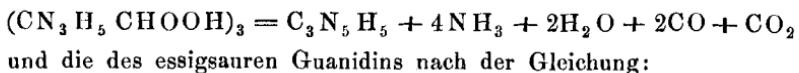
I.

60. M. Nencki: Ueber das Propylen- und das Isopropylenguanamin.

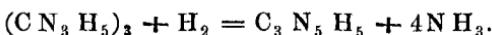
In meiner letzten Mittheilung über die beim Erhitzen des ame- sensauren und des essigsauren Guanidins entstehenden Basen¹), das

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1591.

Formo- und das Acetoguanamin habe ich angegeben, dass die Zersetzung des ameisensauren Guanidins nach der Gleichung:



Aus den obigen Gleichungen war auch zu ersehen, welchen Anteil die beiden Säuren an der Bildung des Formo- resp. Acetoguanamins hatten. So werden in der ersten Gleichung zwei Moleküle der Ameisensäure geradezu in Wasser und Kohlenoxyd gespalten, das dritte aber zerfällt in CO_2 und H_2 , indem die beiden Wasserstoffe zur vollständigen Ueberführung der Amidogruppen des Guanidins zu Ammoniak erforderlich sind.



Eine durchaus analoge Rolle hat die Essigsäure bei der Bildung des Acetoguanamins. Während zwei Moleküle der Säure unverändert als Ammoniaksalz auftreten, zerfällt das dritte in $\text{CO}_2 + \text{CH}_2 + \text{H}_2$.

Auch hier dienen die beiden Wasserstoffatome zur Ueberführung zweier Amidogruppen in Ammoniak; das gleichzeitig auftretende Methylen aber tritt in das Molekül der entstehenden Base selbst ein:



Diese auf genaue Untersuchung der Spaltungsprodukte gestützte Ansicht über den Entstehungsmodus der Guanamine liess erwarten, dass auch die anderen einbasischen, homologen Fettsäuren mit Guanidin erhitzt eine homologe Reihe basischer Körper liefern würden, deren Bildung nach dem angegebenen Schema des Formo- und des Acetoguanamins vor sich gehen würde. Der zunächst mit dem buttersauren Guanidin angestellte Versuche hat auch diese Erwartung vollkommen bestätigt.

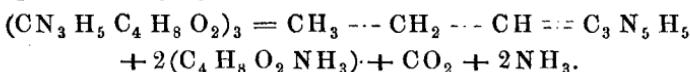
Schon die erste Probe in einem Reagensröhren zeigte, dass durch Erhitzen des buttersauren Guanidins bis zu starker Ammoniakentwicklung und Fällen der erkaltenen Schmelze mit Natronlauge, ein krystallinischer Körper von basischen Eigenschaften abgeschieden werden konnte. Um die Base in grösseren Quantitäten darzustellen, wurden 320 Grm. normaler Buttersäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann bei 153°C . zu sieden und bis 158°C . gingen 45 Grm. über. Die zwischen 157 — 164 siedende Fraction — 193 Grm. betragend — wurde als normale Buttersäure zur Darstellung der Base verwendet. Die zwischen 164 — 180°C . siedende Fraction — 50 Grm. — war nicht mehr vollständig in Wasser löslich. In der Retorte blieben etwa 30 Grm. eines in Wasser unlöslichen und darauf schwimmenden

Oeles zurück. Das buttersaure Guanidin, erhalten durch Zersetzen des reinen kohlensauren Salzes, wurde in einem Kolben allmählig bis auf 220—230° C. erhitzt, wobei reichliche Ammoniakentwickelung die Zersetzung des Salzes anzeigen. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 230° C. wurde die schwach gelb gefärbte Schmelze nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgezogen und von dem gleichzeitig gebildeten, unlöslichen, amorphen Rückstand heiss filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich nach Zusatz von concentrirter Natronlauge die neue Base als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach Verlauf von mehreren Stunden wird filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und der Niederschlag auf Fliesspapier getrocknet. Zur weiteren Reinigung der Base wird am zweckmässigsten durch Auflösen in möglichst wenig verdünnter Salzsäure das salzaure Salz dargestellt, wobei sich in amorphen Flocken ein hartnäckig der Base anhängender, stickstoffreicher Körper abscheidet. Durch Umkrystallisiren des salzauren Salzes aus Alkohol, Zersetzen mit Natronlauge und nochmaliges Umkrystallisiren der freien Base aus heissem Wasser wird sie in reinem Zustande erhalten. Die Elementaranalysen dieser Verbindung ergaben mit der Formel $C_6 H_{11} N_5$ übereinstimmende Zahlen.

Es wurde

	Gefunden.	Berechnet.
C	46.50 und 46.64 pCt.	C_6 47.05 pCt.
H	7.33 - 7.26 -	H_{11} 7.18 -
N	45.64 -	N_5 45.77 -

Diese Base, die ich Propylenguanamin nennen werde, ist demnach eine dem Formo- und dem Aceto- (Methylen-) Guanamin homologe und ihre Bildung aus dem buttersauren Guanidin beruht auf dem gleichen Vorgange:



Das Propylenguanamin krystallisiert wasserfrei. Beim langsamem Erkalten oder Verdunsten der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade krystallisiert es in viereckigen Tafeln, deren Winkel ein rechter ist. Rasch aus heisser Lösung abgeschieden, erhält man es in kugeligen Krystallen, oder in hemiedrischen Gestalten (Sphenoïden) mit krummen Flächen. Es löst sich in 53.7 Theilen Wasser bei 14.5° C. und in 7 Theilen siedend heissen Wassers. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von starker Natronlauge gefällt, worin es ziemlich unlöslich ist; durch Ammoniak wird es weder aus der sauren, noch neutralen Lösung gefällt. In Alkohol, namentlich in der Wärme ist es leicht löslich. Man erhält aus 50 Grm. kohlensaurem Guanidin 4—5 Grm. dieser Base. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, beginnt es bei etwa 210° C. zu sublimiren und bei 230° C. verflüchtigt es

sich grösstentheils ohne zu schmelzen, mit Hinterlassung eines geringen, gelben Rückstandes. In Säuren löst es sich leicht auf und bildet damit gut krystallisirende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Salze.

Das salzaure Salz $C_6H_{11}N_5HCl$ krystallisiert in glänzenden rhombischen Säulen und Blättchen. Das Salz enthält Krystallwasser, das es jedoch schon, an der Luft getrocknet, verliert. 0.6819 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110^0 C. getrocknet, 0.0932 Grm. an Gewicht, entsprechend 13.6 pCt. Die Formel



verlangt 13.4 pCt. H_2O . Ferner ergab das bei 110^0 getrocknete Salz bei der Analyse 18.34 pCt. Cl und 36.64 pCt. N. Die Formel $C_6H_{11}N_5HCl$ verlangt 18.73 pCt. Cl und 36.93 pCt. N.

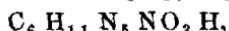
Ein schön krystallisirendes Argentonitrat der Base wird erhalten durch Erwärmen einer concentrirten wässerigen Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silber. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisiert es ziemlich vollständig aus. Das lufttrockene Salz ergab analysirt folgende Zahlen. Es wurde gefunden 33.56 pCt. Ag und 26.00 pCt. N. Die Formel $C_6H_{11}N_5NO_3Ag$, verlangt 33.45 pCt. Ag und 26.00 pCt. N.

Isopropylenguanamin. Es war für mich in mancher Hinsicht von Interesse diese Untersuchungen auch auf das isobuttersaure Guanidin auszudehnen. Ich erwartete, und der Versuch hat die Erwartung durchaus bestätigt, die Bildung einer dem Propylenguanamin isomeren Base, deren Verschiedenheit durch den gleichen Umstand bedingt wäre, wie die Isomerie der beiden Buttersäuren. Zu dem Zwecke wurden 280 Grm. der käuflichen Isobuttersäure destillirt und die zwischen 151—154 bei 720 Mm. Barometerstand siedende Fraction zur Darstellung der Base verwendet. Das isobuttersaure Guanidin wird ebenfalls am zweckmässigsten etwa eine Stunde lang auf 230^0 C. in einem Kolben erhitzt, hierauf die erkaltete Schmelze in der nöthigen Menge heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und die Base mit Natronlauge gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wird sie in reinem Zustande erhalten. Das Isopropylenguanamin löst sich in 48.6 Theilen siedend heissen Wassers und in 176.7 Theilen Wasser bei 18^0 C. In Alkohol löst es sich leichter auf, jedoch auch darin ist es schwerer löslich, als das normale Propylenguanamin. (Bei 17^0 C. löst sich die Isobase in 18 Theilen 90procentigen Alkohols). Aus der wässerigen Lösung krystallisiert es in rhombischen Krystallen, über deren Form Hr. Prof. Bachmann die Freundlichkeit hatte, mir Folgendes mitzutheilen. „Die Base krystallisiert in spitzen Rhomboëdern, sehr nahe stehend dem Rhomboëder des 2 R' des Calcits, oder in Prismen mit beiden Rhomboëdern zum Theil in reihenförmig gruppirten Aggregaten, sehr an

ähnliche Aggregate beim Quarz erinnernd.⁴ Ausser durch die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform unterscheidet sich die Iso-base 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 ₆	47.05 pCt.
H	7.22 -	H ₁₁	7.18 -
N	46.10 -	N ₅	45.77 -

Das salpetersaure Salz des Isopropylenguanamins



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

	Versuch.		Theorie.
C	32,80 pCt.	C ₆	33.33 pCt.
H	5.37 -	H ₁₂	5.55 -
N	38.94 -	N ₅	38.88 -
		O ₃	22.22 -

Das Argentonitrat C₆H₁₁N₅NO₃Ag ist in Wasser leichter löslich, als wie das des normalen Propylenguanamins und wird durch Auflösen der Base in der äquivalenten Menge einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber erhalten. Es krystallisiert beim Stehen des Filtrates über SO₄H₂ 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 eingereichten, gut charakterisierten 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