

### Sulfoharnstoff und Trichloressigsäure.

Wie sich Chloressigsäure direct an den Sulfoharnstoff addirt und dieses Additionsprodukt durch weitere Zersetzung zum Thiohydantoin führt, so liess sich vermuthen, dass die Trichloressigsäure in analoger Weise zu gechlortem Thiohydantoin hinleiten könnte. Erhitzt man Trichloressigsäure mit Sulfoharnstoff zu gleichen Molekülen im Wasserbade, 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 Trichloressigsäure — 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 Schwefelverbindungen 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 Produkte bestehen im Wesentlichen aus Schwefelcyanäthyl, Aethylsulhydrat und Aethylsulfid und verdanken ihre Entstehung jedenfalls ganz analogen Reactionen, wie die von Volhard als Senfölessigsäure bezeichnete Verbindung, die unter Umständen so leicht aus dem Additionsprodukt 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.)

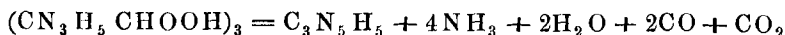
#### I.

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

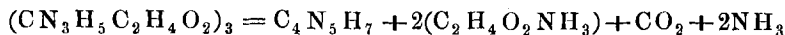
In meiner letzten Mittheilung über die beim Erhitzen des ameisensauren und des essigsauren Guanidins entstehenden Basen<sup>1)</sup>, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1591.

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

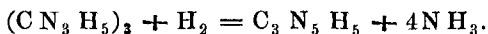


und die des essigsaurigen Guanidins nach der Gleichung:



vor sich geht.

Aus den obigen Gleichungen war auch zu ersehen, welchen Antheil 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  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ , 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.

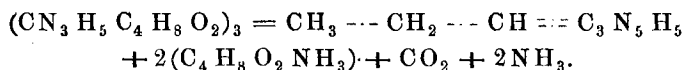
Schon die erste Probe in einem Reagensröhrchen zeigte, dass durch Erhitzen des buttersauren Guanidins bis zu starker Ammoniakentwicklung und Fällen der erkalteten Schmelze mit Natronlauge, ein krystallinischer Körper von basischen Eigenschaften abgeschieden werden konnte. Um die Base in grösseren Quantitäten darzustellen, wurden 320 Grm. normaler Buttersäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann bei  $153^\circ\text{C}$ . zu sieden und bis  $158^\circ\text{C}$ . gingen 45 Grm. über. Die zwischen  $157$ — $164$  siedende Fraction — 193 Grm. betragend — wurde als normale Buttersäure zur Darstellung der Base verwendet. Die zwischen  $164$ — $180^\circ\text{C}$ . 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 Ammoniakentwicklung die Zersetzung des Salzes anzeigte. 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 salzsaure Salz dargestellt, wobei sich in amorphen Flocken ein hartnäckig der Base anhängender, stickstoffreicher Körper abscheidet. Durch Umkrystallisiren des salzsauren 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  $C_6H_{11}N_5$  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 krystallisirt wasserfrei. Beim langsamen Erkalten oder Verdunsten der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade krystallisirt 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 salzsaure Salz  $C_6H_{11}N_5HCl$  krystallisirt 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.

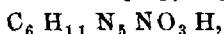
Ein schön krystallisirendes Argentonitrat der Base wird erhalten durch Erwärmen einer concentrirten wässrigen Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silber. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt es ziemlich vollständig aus. Das lufttrockene Salz ergab analysirt folgende Zahlen. Es wurde gefunden 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 wässrigen Lösung krystallisirt es in rhombischen Krystallen, über deren Form Hr. Prof. Bachmann die Freundlichkeit hatte, mir Folgendes mitzuthellen. „Die Base krystallisirt 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.“ 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