

III.

62. E. Bandrowski: Ueber die Condensationsprodukte des valeriansauren und capronsauren Guanidins.

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

Das Verhalten des ameisensauren und essigsauren Guanidins in der Hitze liess auch in den höheren fettsauren Salzen eine Analogie erwarten. Die darauf bezüglichen Versuche habe ich auf Wunsch von Prof. Nencki übernommen und erzielte dabei folgende Resultate.

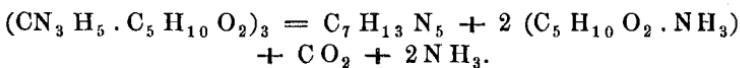
I. Butylenguanamin.

Je 50 Grm. kohlensauren Guanidins in Wasser gelöst, wurden mit der entsprechenden Menge Valeriansäure (aus Gährungsmethylalkohol bereitet) neutralisiert, die Lösung in einer Porzellanschale verdampft und die weisse, fest gewordene Masse in einem Kölbchen $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden bei 220 — 230° C. erhitzt. Diese Temperatur stellte sich als die der Reaction am meisten günstige heraus. Das Eintreten und Dauern der Reaction deuten reichlich sich entwickelnde und nach Ammoniak stark riechende Dämpfe an. Nach dem Erkalten wurde die Masse in verdünnter Salzsäure gelöst. Das Abheben der dabei in verhältnismässig beträchtlicher Menge abgeschiedenen Valeriansäure erwies sich als unzweckmässig, da selbe ziemlich viel der Base in Form des valeriansauren Salzes in Lösung enthält. Es wurde deshalb die Flüssigkeit direct mit einem Ueberschusse von Natronlauge versetzt. So lange die Lösung sauer reagirt, entsteht ein amorpher Niederschlag, der aber beim weiteren Zusatz der Lauge verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich langsam die Base in rhombischen Nadeln aus und wenn die Operation gut gelungen war, erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicklichen Krystallbrei. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen, auf Fliesspapier getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus den abfiltrirten Laugen kann noch etwas von der Base gewonnen werden.

Die so gereinigte Base krystallisiert in glänzenden, weissen Nadeln des rhombischen Systems, die namentlich beim raschen Abkühlen radialstrahlig oder längs der Hauptaxe zusammengewachsen erscheinen. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Der Schmelzpunkt lag jedesmal bei 172 — 173 (uncorr.) und der Erstarrungspunkt bei 127° . Schon bei 100° sublimierte sie theilweise. Die Krystalle sind wasserfrei. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

Gefunden.		Berechnet für C ₇ H ₁₂ N ₅ .	
C	49.96	C	50.29
H	8.18	H	7.78
N	41.88	N	41.91.

Demzufolge ist der erhaltene Körper ein weiterer Homologe des von Prof. Nencki entdeckten Formo- und Methylenguanamins. Die Zersetzung des valeriansauren Guanidins verlief also nach der Gleichung:



Daneben scheint die Reaction, gerade wie beim Erhitzen des essigsauren Guanidins, in etwas anderer Richtung zu gehen. Wird nämlich das Reactionsprodukt nach beendetem Erhitzen und Erkalten nur in Wasser gelöst, so bleibt auf dem Filter ein in Wasser vollständig unlöslicher und amorpher Rückstand. Der fragliche Körper löst sich in NaHO und starken Mineralsäuren, wird jedoch durch organische Säuren gefällt. Dieses Verhalten erklärt auch die erst beim Eintreten der alkalischen Reaction verschwindende Fällung, wenn man das in verdünnter Salzsäure gelöste Reactionsprodukt mit Natronlauge behandelt.

Was die Ausbeute anbetrifft, so würde man sie schwerlich als günstig betrachten. Wenigstens ist sie im Vergleiche mit der von Methylenguanamin bedeutend kleiner. Es gelang mir nie trotz der verschiedensten angestellten Versuche die Ausbeute über 4—5 Grm. aus 50 Grm. kohlensauren Guanidins zu erhöhen.

Der neue Körper ist eine sehr schwache Base, vermag deshalb nur mit starken Mineralsäuren Salze zu liefern. Das essigsäure Salz, das aus concentrirter Lösung in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiert, zersetzt sich schon an der Luft, was man an dem steten Essigsäuregeruch wahrnehmen konnte. Ueber einige andere Salze will ich Folgendes mittheilen.

Das salzaure Salz $C_7H_{13}N_5 \cdot HCl$ scheidet sich aus stark concentrirten Lösungen in schön ausgebildeten, lebhaft glänzenden oft radialstrahlig geordneten Nadeln ab, die äusserst leicht in Wasser löslich sind. Die Chlorbestimmung ergab gefunden: 17.08 pCt. Cl; berechnet für $C_7H_{13}N_5HCl = 17.44$ pCt. Cl.

Das schwefelsaure Salz $C_7H_{13}N_5 \cdot H_2SO_4$ krystallisiert aus concentrirter Lösung in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Aggregate erwiesen. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse ergab

gefunden: 18.15 pCt. SO_3 ;

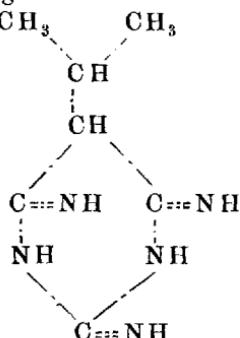
berechnet für $C_7H_{13}N_5H_2SO_4 = 18.53$ pCt. SO_3 .

Das Silberdoppelsalz $C_7H_{13}N_5 \cdot AgNO_3$ wurde erhalten durch Erwärmen und nachheriges Filtriren einer wässrigen Lösung äquivalenter Mengen der Base und salpetersauren Silbers und krystallisiert beim Erkalten in zarten, glitzernden Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Am Lichte bräunen sie sich. Die analytischen Zahlen sind:

Gefunden.	Berechnet für $C_7H_{13}N_5 \cdot AgNO_3$.
C —	C 24.92
H —	H 3.86
N 24.52	N 24.92
Ag 31.94	Ag 32.04
	O 14.26.

Da zufolge der gefundenen Thatsachen die Base dem Methylen-guanamin homolog ist, so muss auch ihre Constitution eine analoge sein und der Unterschied nur auf dem in der Base vorhandenen Kohlenwasserstoffreste C_4H_8 beruhen. Sie ist daher als Butylen-guanamin zu betrachten. In der That zeigten weitere Versuche, dass die Base auch beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, Einwirkung von Chlor, Brom etc. sich ganz analog verhält. Es gelang mir aus der durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Base entstehenden Masse mit Gewissheit ein Produkt zu isoliren, welches zufolge den bei der Verbrennung des Produktes als solchen oder als salzsauren Salzes erhaltenen Zahlen durch die Formel $C_7H_{11}N_3O_2$ auszudrücken und demgemäß als Butylenguanamid zu bezeichnen wäre. Weiter stellte es sich heraus, dass der Körper $C_7H_{11}N_3O_2$ mit Salpetersäure (1.3) oxydirt eine Säure liefert, die durch ihr Verhalten, namentlich durch Ausstossung der Cyansäuredämpfe beim Erhitzen am Platinblech, durch die Bildung des im überschüssigen Natronlauge unlöslichen Natronsalzes und zuletzt durch die violetten, schön geformten Krystalle, die sie mit einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung gab — unzweifelhaft als Cyanursäure charakterisiert wurde. Die Oxydation des Butylenguanamins vollzieht sich also im Wesentlichen auf gleiche Weise wie die des Methylen-guanamins. Als bemerkenswerthen Unterschied hebe ich den starken, widerlichen Geruch hervor, der sich beim Versetzen des Oxydationsproduktes mit Natronlauge entwickelte und unzweifelhaft das Vorhandensein eines Isonitrils — wahrscheinlich des Butylisonitrils — andeutete. Diese Thatsache erlangt bis jetzt einer Erklärung.

Die Constitution des Butylenguanamins wäre also analog den niederen Homologen ausgedrückt durch die Formel



Ich bin mit dem eingehenderen Studium der Oxydationsprodukte wie der verschiedenen Chlor- und Bromderivate beschäftigt. Hier will ich noch bemerken, dass durch Vertretung eines Wasserstoffs durch Brom im Butylenguanamid $C_7H_{11}N_3O_2$ und Ersetzen des Broms durch CN mittelst AgCN ein dem Thein wahrscheinlich isomerer Körper erhalten werden kann.

II. Amylenguanamin $C_8H_{15}N_5$.

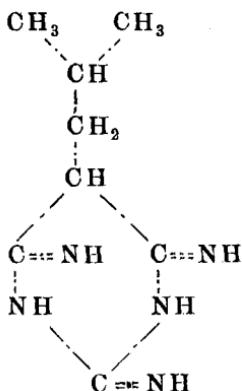
Die zu diesen Versuchen nötige Capronsäure wurde von C. A. F. Kahlbaum als „Capronsäure erhalten durch Gährung“ bezogen. Da von vornherein an der Reinheit der Säure zu zweifeln war, so unterwarf ich sie einer einmaligen Destillation. Die Säure siedete von 192—205°. Zur Darstellung des Amylenguanamins wurde die bei 192—200° übergehende Fraction angewandt. Die Reaction vollzog sich unter genau gleichen Bedingungen und Erscheinungen wie beim Butylenguanamin. Der durch Natronlauge gefällte Körper liess sich jedoch durch Umkristallisiren nicht rein erhalten. Es wurde deshalb die ganze Menge der unreinen Base in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und stark eingeengt. Die Flüssigkeit wird beim langsamen Erkalten von prachtvoll ausgebildeten, flachen Nadeln durchsetzt, welche abfiltrirt und auf Fliesspapier getrocknet wurden. In den Laugen schieden sich nach längerem Stehen kleine, drusig zusammen gewachsene, weisse Krystalle ab, welche nicht weiter untersucht wurden. — Die zuerst abgeschiedenen Krystalle, noch einmal aus Wasser umkristallisiert, stellen weisse, perlmutterglänzende, manchmal 1—2 Mm. lange Säulen dar und bilden überhaupt eins der schönsten Guanaminsalze. Sie sind äusserst leicht löslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden.		Berechnet für $C_8H_{15}N_5HCl$.	
C	43.81	C	44.13
H	7.87	H	7.36
N	31.61	N	32.17
Cl	16.17	Cl	16.32.

Diese Zahlen liessen keinen Zweifel; dass man es mit dem salzauren Salze des Amylenguanamins zu thun hatte. Es wurde deshalb das Salz, um die freie Base darzustellen, in Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Es setzte sich ein blendend weisser Niederschlag zu Boden, der nach vollständigem Auswaschen aus heissem Wasser umkristallisiert wurde. Die Base scheidet sich langsam, ohne jede Trübung in weissen Krystallen ab. Getrocknet bei 100° ergaben diese bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Gefunden.		Berechnet für $C_8H_{15}N_5$.	
C	53.19	C	53.04
H	8.49	H	8.28

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Reinheit der Base, welche aus kleinen, glitzernden Krystallen besteht, die unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, quadratische Pyramiden, zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft erscheinen. Manchmal sind die Krystalle dendritartig verwachsen und erinnern alsdann lebhaft an Salmiakkristallisationen. Oft bilden sie auch Zwillinge. Sie sind wasserfrei, sehr schwer löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol. Der Schmelzpunkt lag jedesmal bei $177 - 178^{\circ}$ (uncorr.). Der Erstarrungspunkt bei etwa 144° . Sonst lassen sich die der ganzen Reihe von Guanaminen gemeinschaftlichen Eigenschaften auch hier wiedererkennen, so dass ihr demnach die Formel



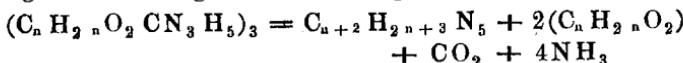
beigelegt werden darf.

IV.

63. M. Nencki: Ueber die Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.

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

Aus den vorangegangenen Mittheilungen ist ersichtlich, dass die Guanidinsalze der einbasischen Fettsäuren, auf höhere Temperaturen erhitzt, eine homologe Reihe der Guanaminbasen liefern, deren Entstehung durch die allgemeine Gleichung:



ausgedrückt wird. Ebenfalls wird dadurch die früher ausgesprochene Ansicht¹⁾, dass das von dem Formoguanamin nur durch die CH_2 -Gruppe verschiedene Acetoguanamin thatsächlich das Methylen ent-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1592.