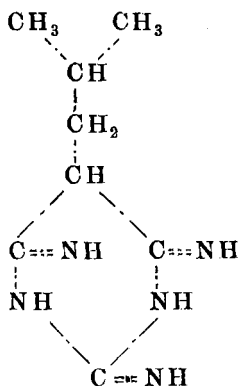


Aus diesen Zahlen ergibt sich die Reinheit der Base, welche aus kleinen, glitzernden Krystallen besteht, die unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, quadratische Pyramiden, zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft erscheinen. Manchmal sind die Krystalle dendritartig verwachsen und erinnern alsdann lebhaft an Salmiakkrystallisationen. 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



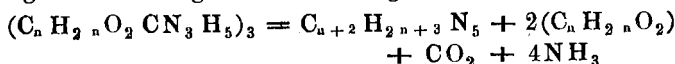
beigelegt werden darf.

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:

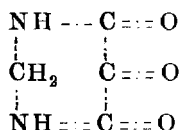


ausgedrückt wird. Ebenfalls wird dadurch die früher ausgesprochene Ansicht¹⁾, dass das von dem Formoguanamin nur durch die CH_2 -Gruppe verschiedene Acetoguanamin thatsächlich das Methylen ent-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1592.

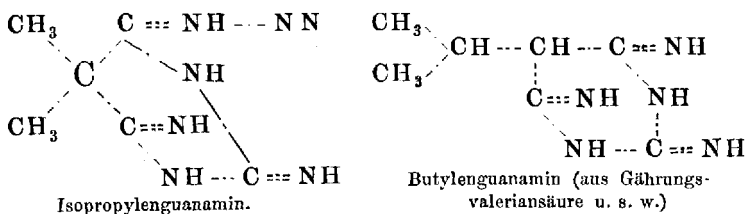
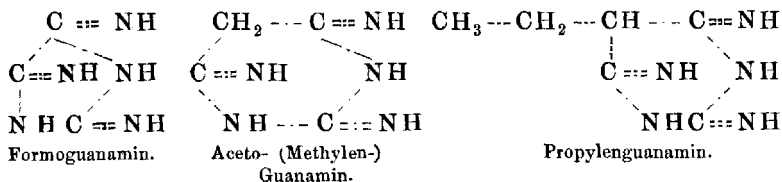
halte, bestätigt. Dagegen spricht das constante Auftreten der Cyanursäure, als das letzte Oxydationsprodukt der Guanamine, gegen die Annahme, dass die in Folge der ausgetretenen Amidogruppen bei der Condensation des Guanidins freigewordenen Kohlenstoffvalenzen, sich gegenseitig binden. Wäre diese Annahme richtig, so müsste das Acetoguanamin bei fortgesetzter Oxydation nicht Cyanursäure und Kohlensäure, sondern substituierte Harnstoffe liefern.

Ich habe in der That erwartet, aus dem Guanamid durch Ersetzen noch eines NH-Restes durch O einen der Barbitursäure isomeren Körper, etwa von folgender Structur:

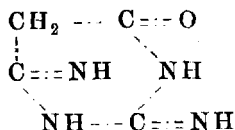


zu erhalten.

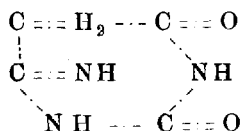
Indessen lässt das Auftreten der Cyanursäure beim Behandeln des Guanamids mit Salpetersäure und beim Kochen des gechlorten oder des gebromten Derivates des letzteren mit Wasser, keinen Zweifel, dass in den Guanaminen die Verkettung der drei, von dem Guanidin herrührenden Kohlenstoffatome nicht durch die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffvalenzen, sondern durch die NH-Reste geschieht. Danach scheint mir die folgende Struktur die wahrscheinlichste dieser Basen zu sein:



Das aus dem Methylguanamin entstehende Guanid würde folgende Struktur haben:

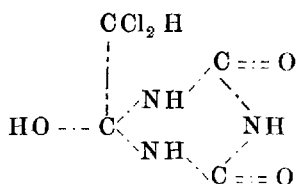


das Guanamid aber folgende:

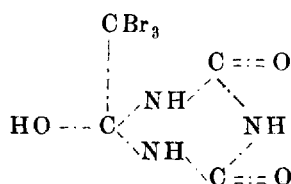


Die Entstehung des Guanids und des Guanamids aus dem Methylenguanamin geschieht durch Aufnahme von einem und zwei Molekülen Wasser und Austritt von einem resp. zwei Ammoniakmolekülen. In der Regel werden Amidokörper, mit Säuren oder Alkalien behandelt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak, in Hydroxylderivate übergeführt. Bei der Einwirkung auf Imidokörper sind aber die beiden Wasserstoffe des Wassermoleküls zur Ueberführung der NH-Gruppe in NH_3 erforderlich und an Stelle der Imidogruppe wird der Sauerstoff des Wassers mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden.

Die beiden, durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das Guanamid entstehenden Derivate haben wahrscheinlich folgende Struktur:

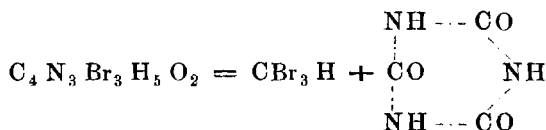


Bichlorguanamidin.

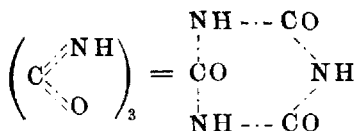


Tribromguanamidin.

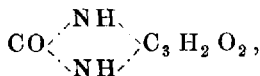
In diesen beiden Körpern wird die bis dahin geschlossene Kette unter Aufnahme von Wasser in eine offene verwandelt, und es bedarf nur einer gelinden Einwirkung, um das locker gewordene Molekül zum Zerfall in seine Komponenten zu bringen. Das Tribromguanamidin mit Wasser erwärmt, zerfällt in Bromoform und Cyanursäure, ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



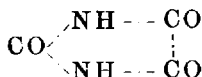
Die sich hieraus ergebende Strukturformel der Cyanursäure erklärt auch am einfachsten die Beziehungen dieses Körpers zur Cyansäure und überhaupt zu der ganzen Cyangruppe. Wie alle Polymerisationen in der Cyangruppe, beruht der Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure auf einer Verschiebung der Atome im Molekül, wie aus folgender Formel ersichtlich:



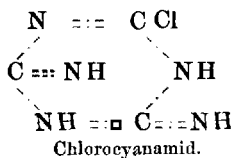
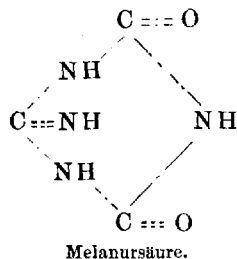
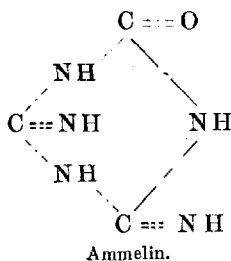
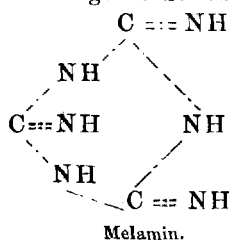
und es würde schwer sein, eine einfachere Vorstellung zu finden, um den Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure und die Rückverwandlung der letzteren in Cyansäure zu erklären. Die durch Metalle vertretbaren Wasserstoffe der Cyanursäure sind die Imidowasserstoffe, ähnlich wie in der Cyansäure und den zahlreichen Derivaten der Harnsäure, wie z. B. in der zweibasischen Barbitursäure:



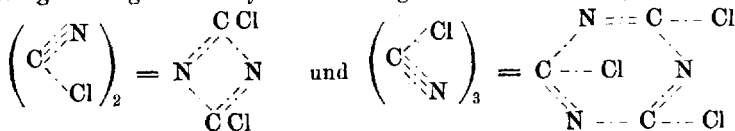
oder der Parabansäure:



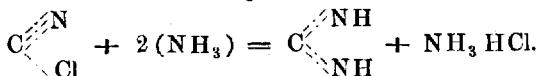
Nach der für die Guanamine und die Cyanursäure aufgestellten Formel haben das Melamin, die Melanurensäure und das Chlorcyanamid folgende Struktur:



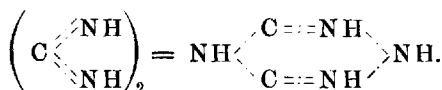
Auf einer Atomverschiebung im Molekül beruht die Umwandlung des gasförmigen Chlorcyans zu flüssigem oder festem:



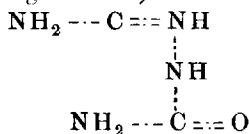
und ebenfalls seine Umwandlung durch Ammoniak in Cyanamid



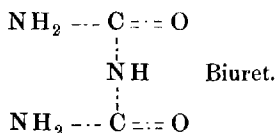
Auch der Uebergang des Cyanamids in Dicyanamid ergibt sich hieraus sehr einfach:



Diese Strukturformel hat bereits Hr. Mulder¹⁾ von anderen Gesichtspunkten ausgehend für das Dicyanamid aufgestellt. Das Dicyanamid geht unter Aufnahme von Wasser in das Dicyandiamidin über, dessen Struktur folgende ist²⁾:

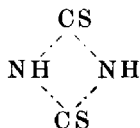


Die geschlossene Kette des Dicyanamids wird durch Aufnahme von Wasser in eine offene verwandelt und das Dicyandiamidin entspricht dem Biuret, in welchem der zweierthige NH-Rest einen O vertritt.

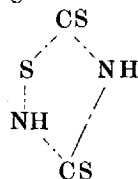


Ebenso einfach lässt sich von diesen Gesichtspunkten aus die Konstitution der besser studirten Sulfoeyanverbindungen erklären. Nach den Mittheilungen des Hrn. Fleischer³⁾ wird die Persulfoeyansäure durch alkoholisches Kali in Dithioeyansäure und Schwefel zerlegt.

$\text{C}_2 \text{N}_2 \text{S}_3 \text{H}_2 + 2\text{KHO} = \text{C}_2 \text{N}_2 \text{S}_2 \text{K}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2 \text{O}$
und die Struktur dieser beiden Körper ist folgende:



Dithioeyansäure.



Persulfoeyansäure.

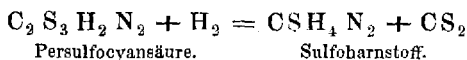
Diese Constitutionsformel erklärt auch sehr einfach das Verhalten der Perusulfosäure gegen Reductionsmittel. Glutz⁴⁾ machte die Beobachtung, dass Persulfoeyansäure durch nascirende Jodwasserstoffsäure oder Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure im Sinne folgender Gleichung zersetzt wird:

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 657.

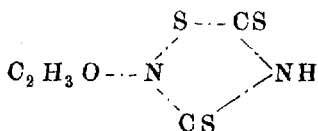
²⁾ E. Baumann, diese Ber. VII, S. 1766.

³⁾ Annal. Chem. Pharm. Bd. 179, S. 208.

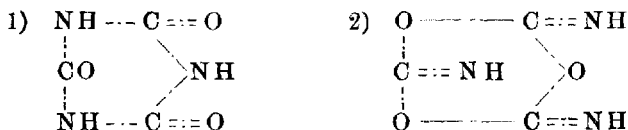
⁴⁾ Annal. Chem. Pharm. Bd. 154, S. 41.



Auch die von mir und Leppert ¹⁾ erhaltene Acetylpersulfocycansäure

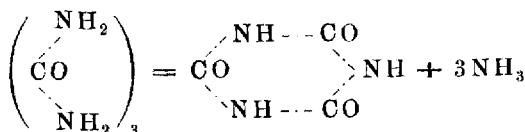
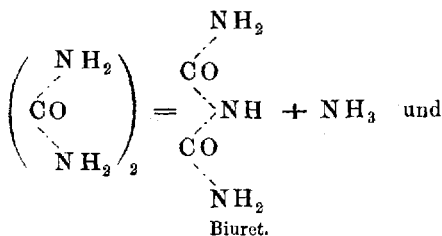


liefert mit nascirendem Wasserstoff, in saurer Lösung behandelt, ebenfalls Sulfoharnstoff. Bei dieser Reaction werden die beiden Imidoreste der Persulfocycansäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in Amidogruppen verwandelt. Hier ist die Bildung des Sulfoharnstoffs noch insofern interessant, als sie für die Annahme spricht, dass der Schwefel resp. Sauerstoff in den polymeren Cyanverbindungen mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, dass also von den beiden möglichen Formeln der Cyanursäure



die erste die wahrscheinlichere ist.

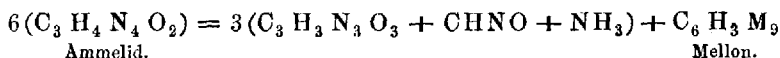
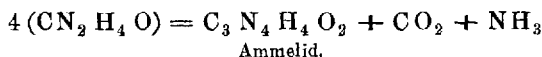
Die Entstehung der Guanamine beim Erhitzen der Guanidinsalze hat übrigens ihr vollkommenes Analogon in der Bildung des Biurets und der Cyanursäure beim Erhitzen des Harnstoffes für sich.



Im ersten Falle liefern zwei Amidogruppen der beiden Harnstoffmoleküle unter Austritt von NH_3 den zweiwerthigen, verbindenden NH-Rest. Im zweiten Falle werden die beiden Amidogruppen in jedem der drei Harnstoffmoleküle in NH-Rest und NH_3 übergeführt. Durch weiteres Erhitzen entstehen aus dem Harnstoff das Ammelid

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 902.

und das Mellon. Dabei wird ausser Ammoniak noch Kohlensäure entwickelt. Wenn auch die Molekularformel der beiden letzten Substanzen nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so ergibt sich doch aus den von Laurent und Gerhardt¹⁾ dafür gegebenen Bildungsgleichungen:



und aus dem Verhalten dieser Substanzen gegen Säuren und Alkalien, dass ihre molekulare Struktur durch das gleiche Condensationsgesetz bedingt ist, d. h. dass die Kohlenstoffatome im Molekül nicht durch gegenseitige Bindung, sondern durch die Stickstoffaffinitäten verkettet werden.

Bern, im Februar 1876.

64. Emanuele Paternò u. Giovanni Briosi: Ueber Hesperidin.
(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der Mittheilungen des Hrn. Hilger über das Hesperidin, die wir in diesen Berichten (1. Heft dieses Jahres) lasen, sehen wir uns veranlasst, über einige Untersuchungen, die mit demselben Körper im hiesigen Universitäts-Laboratorium vorgenommen wurden, zu berichten.

Schon im vorigen Jahre hatten wir uns vorgenommen, die krystallisirte Substanz, welche Lebreton zuerst aus der Apfelsine gewonnen hatte, und welche noch so unvollkommen bekannt war, etwas näher zu studiren. Nach verschiedenen Vorproben, um den fraglichen Stoff auszuschneiden, entschieden wir uns schliesslich für die Methode, die Pfeffer in der „Botanischen Zeitung“ (Jahrgang 1874, No. 32) angiebt, und welche in Folgendem besteht.

Die zerschnittenen und zerquetschten Früchte werden mit verdünntem Alkohol übergossen (1 Theil Alkohol auf 3 Theile Wasser), Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt, nach einem oder besser einigen Tagen abfiltrirt und aus dem Filtrate das unreine Hesperidin, durch Uebersättigen mit Salzsäure, in Form von Sphärökrystallen ausgeschieden. Das Hesperidin, mit dessen Untersuchung wir uns beschäftigen, wurde aus den Früchten des gewöhnlichen Baumes *Citrus aurantium* Risso extrahirt; wir haben aber auch Hesperidin in den reifen Früchten des *Citrus limonum*, des *Citrus*

¹⁾ Annales de Chim. et Phys. T. 19, p. 95, 1847.