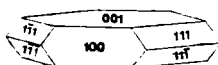


Unter Annahme der von Hjordahl¹⁾ berechneten Krystall-
elemente

$$a:b:c = 1.0614:1:1.5374$$

$$\text{und } \beta = 87^\circ 8'$$

sind die von Hjordahl berechneten mit den von mir gemessenen
Winkeln zusammengestellt:



| Gemessen | Berechnet |
|---------------------------|-------------|
| 001:100 = 87° 1' | 87° 8' |
| 001:111 = 63° 1' | 63° 3' |
| 001:111-bar = 66° 54' | * 66° 15' |
| 100:111 = 50° 48' | 50° 43' |
| 100:111-bar = 52° 40' | 52° 39' |
| 111:111-bar = 50° 36' | ** 50° 42' |
| 111:111 = 76° 37' | 76° 38' |
| 111:111-bar = 80° 50' | 80° 54' |
| 111-bar:111-bar = 83° 45' | *** 83° 32' |

Aus dem Angeführten geht die Identität der beiden Conyrynplatin-
salze vollkommen hervor.

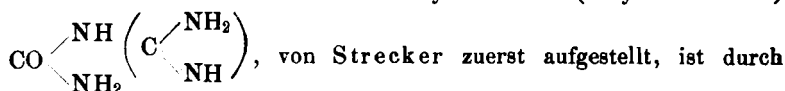
Kiel, im December 1886.

15. Eug. Bamberger: Neue Synthesen des Guanylharnstoffs.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die übliche Formel des Guanylharnstoffs (Dicyandiamidins²⁾)



Baumann's Synthese³⁾ dieser Base aus Harnstoff und kohlensaurem
Guanidin bewiesen worden. Ist in ihr in der That der richtige Aus-

¹⁾ Die Messungen sind eigentlich nicht von Hjordahl, sondern von dessen
Assistenten, Hrn. Wlengel, gemacht. Hr. Hjordahl theilte nur die Re-
sultate derselben Hrn. Prof. Ladenburg schriftlich mit.

* Hjordahl berechnet 65° 33' }
 ** " " 51° 24' } Diese Angaben beruhen aber auf
 *** " " 83° — } einem Irrthum.

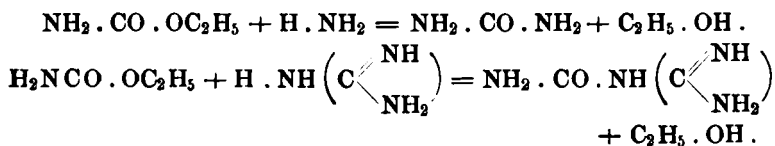
²⁾ Bamberger, diese Berichte XIII, 1581.

³⁾ Diese Berichte VII, 446.

druck seines chemischen Charakters gefunden, so durfte man hoffen, ihn nach einer der gewöhnlichen Harnstoffsynthese nachgebildeten Methode gewinnen zu können.

Der Versuch zeigte, dass sich verschiedene der bekannten Harnstoffsynthesen auf den Guanylharnstoff übertragen lassen, wenn man das Ammoniak durch guanylirtes Ammoniak d. i. Guanidin ersetzt.

Der Darstellung des Harnstoffs aus Urethan und Ammoniak entspricht diejenige des Guanylharnstoffs aus Urethan und Guanidin:



Die Reaction zwischen Urethan und Guanidin verläuft nicht genau im Sinne der angegebenen Gleichung; in Folge secundärer Processe, die auf einer von der Anwesenheit des Urethans unabhängigen und durch die hohe Temperatur bedingten Zersetzung des kohlensauren Guanidins beruhen, entweicht Ammoniak und mischen sich dem gebildeten Guanylharnstoff in Wasser schwer lösliche Producte von gleichzeitig basischem und saurem Charakter bei, welche stets bei stärkerem Erhitzen von Guanidincarbonat¹⁾ beobachtet werden — Körper, die ihrem Verhalten und physikalischen Eigenschaften nach in enger Beziehung zu Ammelin, Ammelid und Melanurensäure stehen; ihre Bildung lässt sich jedoch durch genaue Einhaltung der unten folgenden Vorschrift auf ein Minimum einschränken.

Zur Ausführung der Synthese erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Theil kohlensaurem Guanidin und 2 Theilen Urethan in einem Destillirkölbchen; sobald die Temperatur auf etwa 160° gestiegen ist, beginnt lebhafte Gasentwicklung; es destillirt Aethylalkohol über und im Abzugsrohr sowohl wie in der Vorlage bemerkt man weisse Nadeln, welche aus kohlensaurem Ammoniak bestehen; sobald die Reaction einmal eingeleitet ist, dauert sie auch bei niedriger Temperatur fort. Man erhitzt so lange auf 145—150°, bis kein Alkohol mehr übergeht, (bei Anwendung von 2 g Guanidincarbonat etwa 25 Minuten; längeres Erhitzen beeinträchtigt die Ausbeute) löst die Schmelze in Wasser, filtrirt von den oben erwähnten schwerlöslichen Zersetzungsproducten des Guanidins ab und fällt durch Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge den Kupferguanylharnstoff als voluminöse Flocken, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die Form zarter, rosarother Nadelchen annehmen. Dieselben sind in Wasser ganz unlöslich; denn die Anfangs zwiebelrothe Mutterlauge

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XVI, 1462.

wird bei längerem Stehen unter Abscheidung der geringen, in Lösung gewesenen Substanzmenge vollkommen farblos.

Zur Identificirung wurde eine Metall- und Stickstoffbestimmung mit der bei 120° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz ausgeführt:

0.1021 g gaben 38.1 ccm Stickstoff bei $b = 700$ mm und $t = 4^{\circ}$.

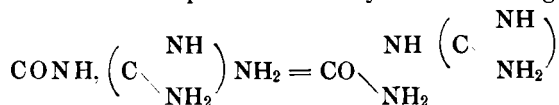
0.2545 g gaben 0.05962 Kupfer entsprechend 0.0746 Kupferoxyd.

| Ber. für $C_2N_4H_5Ocu$ | | Gefunden |
|-------------------------|-------|-----------|
| N | 42.15 | 42.2 pCt. |
| Cu | 23.97 | 23.4 » |

Die Synthese ist ganz ähnlich derjenigen von Baumann, welche am Eingang erwähnt wurde. Vergleichende Versuche ergaben auch hier — Baumann hat bei seiner Methode ähnliche Erfahrungen gemacht — dass das kohlen saure Salz des Guanidins nicht mit gleichem Erfolg durch andere Salze derselben Basis ersetzbar ist. —

Noch einfacher ist die folgende Synthese, welche ein Analogon zur Umlagerung von cyansaurem Ammoniak in Harnstoff darstellt.

Cyansaures Guanidin in Substanz darzustellen, wollte mir ebensowenig gelingen wie früheren Forschern, die sich mit dem gleichen Problem beschäftigt haben; dagegen gelang der Nachweis, dass sich dasselbe bei höherer Temperatur in Guanylharnstoff umlagert:



Baumann hat vergebens versucht, denselben durch Umsetzung von cyansaurem Kalium und schwefelsaurem Guanidin in wässriger Lösung zu erhalten; auch ich habe ihn unter diesen Bedingungen nicht in Substanz abscheiden können, obwohl ich glaube, dass er dabei — wenn auch nur spurenweis — entsteht; denn bei vorsichtigem Vermischen wässriger Lösungen von 1 Mol. Kaliumcyanat, 1 Mol. Guanidinsalz und 1 Mol. Salzsäure unter Eiskühlung liess sich bisweilen die Entstehung einer Substanz nachweisen, welcher die Kupferreaction des Guanylharnstoffs eigenthümlich ist; allein die Bildung derselben scheint von so schwierig einzuhaltenden Bedingungen abhängig, dass die Reaction oft ausblieb, obwohl man unter den gleichen Verhältnissen zu arbeiten schien.

Wohl aber gelingt der Nachweis, dass sich Guanidincyanat in Guanylharnstoff umlagert, wenn man cyansaures Kalium und salzsaures Guanidin in festem Zustand und innig gemischt zur Reaction bringt; werden beide, scharf getrocknet und fein gepulvert, erhitzt, so beobachtet man plötzlich — die Temperatur ist dabei ungefähr 180° — eine unter lebhafter Gasentwicklung verlaufende Einwirkung; in diesem Augenblick unterbricht man die Wärmezufuhr; die erkaltete Schmelze

wird in Wasser gelöst und die Base mit Hülfe der Kupferverbindung zur Abscheidung gebracht.

Auch bei dieser Reaction spielen sich secundäre, unter Ammoniakentwicklung verlaufende Prozesse ab.

Als Darstellungsmethode ist die letztgenannte Synthese schon deshalb nicht empfehlenswerth, weil ihr Gelingen von der subtilen Beobachtung der oben genannten Versuchsbedingungen abhängig ist; erhitzt man zu niedrig oder zu hoch oder unterbricht man die Operation nicht zur rechten Zeit, so erhält man wenig oder gar keine Ausbeute.

Was den

Nachweis des Guanidins

betrifft, so eignet sich am besten dazu die schon von Baumann empfohlene Ueberführung desselben in Form des Carbonats in Guanylharnstoff — mittels Harnstoff oder auch mittels Urethan; diese Methode ist jedenfalls empfindlicher und charakteristischer als die Abscheidung des Guanidins in Form des Nitrats oder Chloraurats; abgesehen davon, dass dieselbe den Besitz grösserer Substanzmengen voraussetzt, sind die entsprechenden Salze des Guanylharnstoffs — sie scheinen bisher nicht dargestellt zu sein — denen des Guanidins in Bezug auf Löslichkeit und Aussehen so ähnlich, dass Verwechslungen nicht ausgeschlossen sind. Das Nitrat des Guanylharnstoffs scheidet sich auf Zusatz von Salpeter zur concentrirten Lösung seiner Salze in weissen Nadeln aus und ist entsprechend der Formel $C_2N_4H_6O \cdot HNO_3$ zusammengesetzt:

0.1078 g gaben 40.6 ccm Stickstoff bei $b = 710$ mm und $t = 7.5^0$.

| Ber. für $C_2N_5H_7O_4$ | Gefunden |
|-------------------------|------------|
| N 42.42 | 42.55 pCt. |

Das Goldsalz bildet lange, schwerlösliche, goldgelbe Nadeln.

Ein charakteristisches Salz des Guanidins, das wohl auch gelegentlich zum Nachweis der Base verwendet werden kann wenn grössere Substanzmengen zur Verfügung stehen, ist das Cyanurat, welches durch Eintragen von Guanidincarbonat in kochende Cyanursäurelösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhalten wird; beim Erkalten scheidet es sich in seideglänzenden Nadeln ab, welche bei ungestörter Krystallisation die Länge mehrerer Centimeter erreichen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(CNOH)_3, CN_3H_5$; die Substanz wurde bei 110^0 bis zur Gewichtsconstanz getrocknet:

0.2465 g gaben 0.2322 g Kohlensäure und 0.0965 g Wasser.

0.1988 g gaben 0.1853 g Kohlensäure und 0.0735 g Wasser.

| Ber. für $C_4N_6O_3H_5$ | Gefunden | |
|-------------------------|----------|------------|
| | I. | II. |
| C 25.53 | 25.69 | 25.42 pCt. |
| H 4.26 | 4.35 | 4.12 „ |