

ort wieder wesentlich andere Zahlen, und beziehungsweise 2,25 Proc. und 4,07 Proc. Thonerde angegeben (s. Rammelsberg, Mineralchemie, S. 464). Bei Damour ist, nach Abrechnung der kleinen Thonerdemenge, das Sauerstoffverhältniß von R : Si = 1 : 1,88; es würde sich 1 : 2 weit mehr nähern, wenn man eine meinen Zahlen etwa entsprechende Partie des Eisens als Oxyd annähme. Uebrigens lassen die Resultate der bisherigen Analysen dieses Hypersthenvorkommens, wenn sie auch nicht alle großes Vertrauen verdienen, keinen Zweifel übrig, daß bei diesem Minerale, selbst an einem und dem nämlichen Fundorte, die relativen Mengen der Bestandtheile innerhalb des Rahmens der allgemeinen Formel beträchtlich schwanken können.

48. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Guanidins.

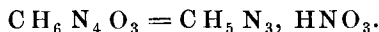
Vor einiger Zeit habe ich der Akademie der Wissenschaften zu Berlin *) über die Bildung des Guanidins aus dem Aethylorthocarbonat und zumal aus dem Chlorpikrin Mittheilungen gemacht. Ich hatte damals kaum gehofft, größere Mengen der gedachten Base auf diesem Wege zu erhalten; bei einer Wiederholung der Versuche hat es sich indessen herausgestellt, daß man sich das Guanidin mit Leichtigkeit aus dem Chlorpikrin verschaffen kann, wenn man diesen Körper mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei der größte Theil des gebildeten Salmiaks zurückbleibt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, so bleibt noch etwas Salmiak zurück, und man hat bereits eine nahezu reine Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Guanidin. Will man eine völlig reine Verbindung, so braucht man nur dasselbe Verfahren nochmals zu wiederholen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, etwa 500 Gramm des reinen Salzes zu erhalten, was mir erlaubt hat, eine größere Reihe von Derivaten dieses merkwürdigen Körpers darzustellen.

Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schön krystallisirbare Salze erzeugt. Von diesen sollen hier nur einige erwähnt werden, welche für diese Base charakteristisch sind.

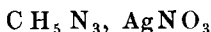
Zunächst verdient das in kaltem Wasser schwerlösliche salpetersaure Guanidin angeführt zu werden; es fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsauerm Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden großblättrige Krystalle er-

*) Monatsberichte der Berliner Akademie. 1866. S. 148.

halten, welche ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel



Versetzt man die Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, eine Verbindung von Guanidin mit salpetersaurem Silber, in ihrer Zusammensetzung



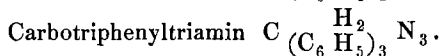
dem vorhergehenden Salze entsprechend.

Ganz besonders characteristisch noch ist das Golddoppelsalz des Guanidins, welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als ein Centimeter langen Nadeln ausschiesft, wenn man mäfsig concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurer Guanidin mit Goldchlorid vermischt. Ich habe dieses Salz, welches



enthält, häufig dargestellt, wenn es sich darum handelte, selbst kleine Mengen von Guanidin in einer Flüssigkeit zu erkennen. Indessen verdient bemerkt zu werden, daß auch andere der Guanidingruppe angehörige oder nahe stehende Basen durch schönkrystallisirte Golddoppelsalze ausgezeichnet sind. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Goldverbindung, welche indessen viel löslicher ist, als das entsprechende Guanidinsalz.

Betrachtungen*), auf die ich hier nicht mehr zurückzukommen brauche, hatten mich schon früher zu der Ansicht geführt, daß die durch die Einwirkung beziehungsweise des Chlorcyans und des Kohlenstofftetrachlorids auf das Anilin entstehenden Basen Melanilin und Carbotriphenyltriamin als phenylirte Guanidine aufzufassen seien.



Im Besitze einer größeren Menge von Guanidin glaubte ich für obige Auffassung eine directe Bestätigung in der Phenylirung dieser Base suchen zu müssen. Ein Weg zur Einführung der Phenylgruppe in das Guanidinmolecül schien in der Verwandlung des Anilinroths in Anilinblau angedeutet. Schon früher hatte ich gezeigt, daß das von den Herren Girard und de Laire entdeckte Anilinblau nichts anderes ist, als triphenylirtes Rosanilin; eine ganz analoge tritoluylirte Verbindung hatte ich bei der Einwirkung von Toluidin auf Rosanilin erhalten; endlich habe ich durch noch nicht veröffentlichte Versuche festgestellt, daß die neben dem Anilinblau entstehenden violetten

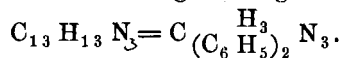
*) Vergl. loc. cit.

Farbstoffe das monophenylirte und das diphenylirte Rosanilin darstellen. Hr. Baeyer hat andererseits darauf hingewiesen, daß diese Phenylirungsmethode keineswegs ausschliesslich auf die Farbammoniake anwendbar ist, insofern sich, wie er gefunden hat, der Harnstoff durch einfache Behandlung mit Anilin ohne Schwierigkeit in diphenylirten Harnstoff verwandeln läßt.

Der Gedanke lag daher nahe, das Anilin auf das Guanidin einwirken zu lassen.

Trocknes chlorwasserstoffsäures Guanidin löst sich mit Leichtigkeit schon beim gelindesten Erwärmen in Anilin auf. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak. Läßt man, sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse, welcher Wasser chlorwasserstoffsäures Anilin entzieht. Wird der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren noch Alkalien löslichen Körpers aus.

Die Analyse dieser Verbindung führte genau zu der Formel



Dies ist aber die Zusammensetzung des Melanilins, von welchem sich der neue Körper in seinem ganzen Verhalten auf das bestimmteste unterscheidet.

Es findet also hier eine unerwartete Isomerie statt.

Bei der Einwirkung des Toluidins auf das salzsaure Guanidin zeigen sich vollkommen ähnliche Erscheinungen. Auch hier tritt unter Ammoniakentwicklung ein schönkrystallisirter weißer, völlig indifferenten Stoff auf, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich mit derjenigen des Metoluidins identisch ist, während die Eigenschaften beider Körper vollkommen von einander abweichen.

Ich begnüge mich, diese Isomerien angedeutet zu haben, unterlasse aber, da ich die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu verfolgen gedenke, schon jetzt irgend welche Betrachtungen über die Natur dieser Isomerie anzustellen.

Angesichts der beschriebenen Ergebnisse mußten für einen Augenblick Zweifel über die Identität der durch die Einwirkung des Anilins auf den Harnstoff entstehenden diphenylirten Verbindung mit dem in anderen Reactionen sich bildenden Diphenylharnstoffe in mir aufsteigen. Vergleichende Versuche haben indessen dargethan, daß die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen diphenylirten Harnstoffe vollkommen identisch sind.