

## 182. J. Ossikovszky: Beitrag zur Kenntniss des Guanidins.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Um in Besitz grösserer Mengen der genannten Base zu gelangen, befolgte ich das Verfahren Bannow's, nach welchem Jodecyan mit seinem dreifachen Gewichte ( $10\frac{1}{2}$ ) alkoholischen Ammoniaks, in Röhren eingeschlossen, nach 3 stündiger Digestion bei  $100^{\circ}$  C. das jodwasserstoffsäure Salz in nahezu theoretischer Menge liefern soll.

Ich arbeitete genau nach der Vorschrift und wies nach, dass selbst nach 5 stündiger Digestion im Wasserbade die Reaction nicht glatt verläuft, dass somit sehr viel Jodammonium gebildet wird.

Der Röhreninhalt erstarrt beim Eindampfen zu einer dichten Krystallmasse.

Eine kleine Menge dieses Salzes in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem  $\text{Ag}_2\text{O}$  versetzt, entwickelt schon in der Kälte reichlich Ammoniak, mehr beim Erwärmen. Das von Jodsilber befreite Filtrat eingedampft hinterliess eine syrupartige, stark alkalisch reagirende Masse, die viel  $\text{Ag}_2\text{O}$  enthielt.

Um das schwefelsäure Salz zu gewinnen, wurde das Rohprodukt in Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr nachzuweisen war, und alles Jod als basisches Jodblei ausgefällt war, hierauf das Filtrat mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  neutralisirt, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd in reichlicher Menge ausschied. Das concentrirte Filtrat schied beim Stehen grosse prachtvolle, lange Prismen von schwefelsaurem Guanidin aus.

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde zur Ausfällung des noch gelöst gebliebenen schwefelsauren Guanidins mit absolutem Alkohol versetzt und etwa drei Wochen stehen gelassen. Als ich nach dieser Zeit den Kolbeninhalt zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade einengte, fing der syrupartige Rückstand an Ammoniak zu entwickeln; übergoss man denselben mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , so brausste die Masse auf, unter gleichzeitiger Entwicklung eines stechenden Geruches einer flüchtigen Fettsäure.

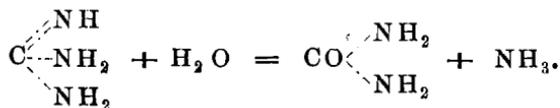
Das Auftreten dieser flüchtigen Fettsäure beweist, dass entweder während der Digestion des Jodecyans mit alkoholischem Ammoniak oder aber beim Stehen der Mutterlauge mit absolutem Alkohol eine flüssige Fettsäure, wahrscheinlich Propionsäure, gebildet worden war.

Vergeblich versuchte ich aus der wässerigen Lösung mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dieselbe zu isoliren. Es entwickelte sich hierbei  $\text{CO}_2$ .

Kocht man die Guanidin-Salze mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , so entwickelt sich  $\text{CO}_2$ , kocht man sie mit Basen, so tritt Ammoniakentwicklung ein.

Diese Reaction beweist, dass das Guanidin unter Aufnahme der

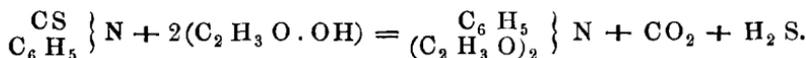
Elemente des Wassers sich in Harnstoff und Ammoniak spaltet; ersterer zerfällt unter weiterer Aufnahme von Wasser in  $\text{CO}_2$  und  $2\text{NH}_3$ .



### 183. E. A. Letts aus London: Neue Bildungsweisen der Amide und Nitrile.

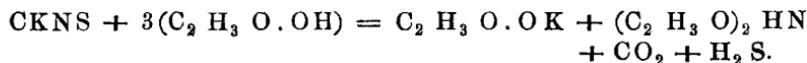
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXI; vorgef. in der Sitzung vom 24. Juni.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Prof. Hofmann\*) gezeigt, dass sich das Phenylsenföl durch die Einwirkung von Essigsäurehydrat in geschlossenen Röhren unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in Phenyldiacetamid verwandelt.



Angesichts dieses Ergebnisses warf sich die Frage auf, wie sich die Schwefelcyanmetalle unter ähnlichen Bedingungen verhalten würden. Ich habe, von Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, dieses Verhalten einer experimentalen Prüfung unterworfen.

*Einwirkung der Essigsäure auf Schwefelcyankalium.* Wenn die Einwirkung der Essigsäure auf Kaliumsulfocyanat in ähnlichem Sinne verlief, wie bei dem Senföl, so durfte man erwarten, dass sich aus 1 Mol. Sulfocyanat und 3 Mol. Essigsäure 1 Mol. Kaliumacetat und 1 Mol. Diacetamid unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden würde.



Die Reaction verläuft indessen in anderer Weise.

Als ich mich zuerst mit diesen Versuchen beschäftigte, liess ich die Essigsäure unter Druck auf das Schwefelcyankalium einwirken. Es zeigte sich jedoch alsbald, dass dieses nicht nöthig ist und dass längeres Kochen der Mischung in einem Kolben mit Rückflusskühler vollkommen ausreicht.

Gepulvertes Schwefelcyankalium löst sich mit Leichtigkeit in siedender Essigsäure. Augenblicklich erfolgt lebhaftere Entwicklung von Gas, in dem sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht nachweisen lässt. Die Reaction verläuft indessen, zumal in den späteren Stadien, nur langsam, und es bedurfte mehrtägigen Siedens, ehe aus

\*) Hofmann, Berichte 1870, S. 770.