

der Salpetersäure mit Wasser eine völlig continuirliche, der obigen Formel entsprechende Funktion ist, und dass demnach durchaus keine Andeutung eines Hydrats von der Zusammensetzung  $\text{NO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$  aus der Wärmetönung abzuleiten ist.

Wenn Hr. Berthelot dennoch eine Curve mit Sprüngen erhält, ist die Ursache entweder in einer weniger genauen Untersuchung oder in der willkürlichen Interpolation zu suchen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

### 230. M. Nencki: Ueber das Guanamin.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von nicht geringerem Interesse als die Reynoldsche Entdeckung, dass das trockene Rhodanammonium auf  $170^{\circ}\text{C}$ . erhitzt, in den isomeren Sulfoharnstoff übergeht, ist die Beobachtung von Volhard und Delitsch, dass es nur längeren Erhitzens oder etwas höherer Temperatur bedarf, um aus dem Sulfoharnstoff das Guanidin zu gewinnen. Ohne Zweifel wird durch diese Untersuchungen die Bildungsweise der zuerst von Liebig aus dem Rhodanammonium gewonnenen Condensationsproducte des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff aufgeklärt; wenn auch zwischen dem Sulfoharnstoff und dem letzten Condensationsproducte — dem Melam — ausser dem Guanidin noch eine Reihe intermediärer Substanzen gebildet werden, wie sie zum Theil vor Kurzem Claus<sup>1)</sup> beschrieben hat. Es scheint, als ob die nächste Umwandlung, die das rhodanwasserstoffsäure Guanidin erleidet, zur Bildung des Melamin's führe. Wenigstens habe ich beobachtet, dass beim Durchleiten trockenen Chlorgases, während kurzer Zeit, durch das auf  $200\text{--}210^{\circ}\text{C}$ . erhitzte Rhodanammonium neben Salmiak reichlich salzsaures Melamin gebildet wird. Auch lässt sich aus den Claus'schen Substanzen leicht das Melamin abspalten. Da nun sowohl Volhard als auch andere Forscher eingehendere Mittheilungen über die hierbei noch offenen Fragen in Aussicht stellten, so habe ich meine schon früher nach dieser Richtung hin angestellten Versuche aufgegeben und suchte hauptsächlich durch die Beziehungen des Guanidins zu den thierischen Stoffwechselproducten angeregt, von dem Ersteren ausgehend, auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, die namentlich dem Guanin oder der Harnsäuregruppe näher stehen könnten. — Gern hätte ich die Veröffentlichung der in obigem Sinne angedeuteten Versuche bis zu ihrer Vollendung verschoben, allein da die hierbei entstehenden Substanzen sehr zahlreich und verschiedenartig sind und deren Bearbeitung einen längeren Zeitraum erfordert, so will

<sup>1)</sup> Ad. Claus, d. B. VII. Jahrg., No. 4., S. 233.

ich zunächst über die mit dem essigsauren Guanidin erzielten Resultate berichten und mir die Untersuchung der beim Erhitzen anderer Guanidinsalze auftretenden Producte vorbehalten.

Das aus dem reinen kohlen-sauren Guanidin dargestellte essigsaure Salz wurde auf dem Wasserbade getrocknet und in einem Fractionir-kölbchen auf dem Sandbade erbitzt. Das Salz schmilzt zunächst zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit und unter allmäliger Steigerung der Temperatur destilliren zuerst etwas Wasser und Essigsäure über. Später wird reichlich Ammoniak entwickelt. Sobald die kochende Flüssigkeit 228—230° C. erreicht hat, bleibt die Temperatur constant und zugleich zeigt ein im Halse des Kolbens befindliches Thermometer die Temperatur der übergelenden Dämpfe auf 170° C. constant an. Man erhält die siedende Flüssigkeit noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde bei dieser Temperatur, lässt hierauf erkalten und zieht die Schmelze mit wenig heissem Wasser aus. So erhält man in geringer Quantität einen im Wasser unlöslichen amorphen Rückstand, während die grösste Masse sich im Wasser leicht auflöst und beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Diese Gallerte ist die essigsaure Verbindung eines neuen basischen Körpers, den ich Guanamin nennen will und man braucht nur das abfiltrirte und von der Lauge abgepresste Salz durch verdünnte Kali- oder Natronlauge zu zersetzen, um die Base in freiem Zustande zu isoliren. Bei gut gelungener Operation erhielt ich aus 50 Grm. kohlen-sauren Guanidins 10 Grm. der neuen Substanz.

Das Guanamin hat die Zusammensetzung  $C_4N_5H_7$  und ist eine sehr schwach alkalisch reagirende Base, die mit Säuren und Salzen leicht und schön krystallisirende Salze liefert. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, sehr leicht dagegen in heissem, auch in Alkohol löst sie sich gut auf. Aus der wässrigen Lösung rasch abgekühlt krystallisirt sie in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Beim langsamen Erkalten bilden sich öfters mehrere Centimeter grosse blättrige Krystalle oder auch Nadeln des rhombischen Systems. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das sie jedoch schon an der Luft getrocknet verlieren. Die Analysen des bei 115° C. getrockneten Guanamins ergaben folgende Zahlen:

0.2357 Grm. der Substanz gaben 0,333 Grm.  $CO_2$  und 0.1196  $H_2O$

0.2577 Grm. der Substanz gaben 0.3606 Grm.  $CO_2$  und 0.1387.

$H_2O$

0.1846 Grm. der Substanz gaben 92.5 CC. N bei 12°5 und

715. Bst.

oder in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.
C	38.53 pCt. und 38.18 pCt.	$C_4$ 38.4 pCt.
H	5.72 - - 5.97 -	$H_7$ 5.6 -
N	55.73 -	$N_5$ 56.0 -

Salzsaures Guanamin. Zur Darstellung dieses Salzes löst man reines Guanamin in der nöthigen Menge verdünnter heisser Salzsäure. Aus der erkalteten Lauge krystallisirt das Salz in klinorhombischen Prismen und Tafelu, die sich leicht in heissem Wasser wieder lösen. Der Analyse zufolge entspricht ihre Zusammensetzung der Formel:  $C_4 N_5 H_7 HCl + 2H_2 O$ .

0.8297 der lufttrockenen Substanz verloren bei  $110^{\circ} C$ . getrocknet 0.154 Grm. entsprechend 18.06 pCt. Wasser

0.2356 Grm. bei  $110^{\circ} C$ . getrockneter Substanz gaben 0.3344 Grm. Ag Cl oder 21.68 pCt. Cl.

0.2492 Grm. bei  $110^{\circ} C$ . getrocknet gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 100.5 C. C. feuchten N bei  $18.5^{\circ} C$ . und 716<sup>mm</sup> Bst. oder 43.45 pCt. N.

Die Formel:  $C_4 N_5 H_7 HCl$  verlangt: 21.96 pCt. Cl und 43.45 pCt. N. Ausserdem berechnet sich der Gehalt an Krystallwasser zu 18.22 pCt.

Das Platindoppelsalz:  $(C_4 N_5 H_7)_2 2HCl. Pt Cl_4$  wurde erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung der Base und Verdunsten des Alkohols über concentrirter Schwefelsäure. Es bildet einen gelben, im Wasser leicht löslichen krystallinischen Niederschlag. Die Platin- und Stickstoffbestimmung ergab: 29.66 pCt. Pt und 21.13 pCt. N.

Salpetersaures Guanamin:  $C_4 N_5 H_7 NO_3 H$  erhalten durch Auflösen von Guanamin in verdünnter warmer Salpetersäure. Krystallisirt beim Erkalten der Lösung in dicken klinorhombischen Prismen, die im Wasser leicht löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Trocken erhitzt zersetzt sich das Salz mit schwacher Verpuffung. Die vorsichtig ausgeführte Verbrennung des lufttrockenen Salzes mit chromsaurem Blei ergab folgende Zahlen:

0.2736 Grm. der Substanz gaben 0.2566 Grm.  $CO_2$  und 0.1142 Grm.  $H_2 O$ .

0.1954 Grm. der Substanz gaben 80. C.C. N. bei  $17^{\circ} C$ . und 715<sup>mm</sup> Bst.

oder in pCt.:

	Versuch.		Theorie.
C	25.61 pCt.	$C_4$	25.53 pCt.
H	4.64 -	$H_8$	4.25 -
N	44.55 -	$N_6$	44.62 -
		$O_3$	25.60 -

Beim Vermischen warmer wässriger Lösung von Guanamin mit salpetersaurem Silber, erhielt ich zunächst einen weissen amorphen Niederschlag, der sich in der Wärme zum grössten Theile wieder löste. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich nach dem Erkalten kleine

rhombische Tafeln einer Verbindung aus, die über  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  getrocknet und analysirt 25.74 pCt. Ag. und 36.36 pCt. N. enthielt. Danach ist die Zusammensetzung des Satzes:  $(\text{C}_4 \text{N}_5 \text{H}_7)_2 \text{NO}_3 \text{Ag}$ , welche Formel 25.71 pCt. Ag und 36.66 pCt. N verlangt.

Schwefelsaures Guanamin.  $(\text{C}_4 \text{N}_5 \text{H}_7)_2 \text{SO}_4 \text{H}_2 + 2\text{H}_2 \text{O}$ . Aehnlich wie das salzsaure Salz dargestellt. Krystallisirt aus der warmen sauren Lösung in rhombischen Blättchen, die im  $\text{H}_2 \text{O}$  sehr leicht löslich sind. 0.8357 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei  $110^\circ \text{C}$ . 0.076 Grm. Wasser oder 9.03 pCt. Die obige Formel verlangt 9.37 pCt. Wasser. Ferner 0.302 Grm. der bei  $110^\circ \text{C}$ . getrockneten Substanz gaben 0.1968 Grm.  $\text{SO}_4 \text{Ba}$  oder 22.37 pCt.  $\text{SO}_3$ . Nach der Formel  $(\text{C}_4 \text{N}_5 \text{H}_7)_2 \text{SO}_4 \text{H}_2$  berechnet sich der Gehalt an  $\text{SO}_3$  zu 22.98 pCt.

Das essigsaurer Guanamin, wie es durch Erhitzen des essigsaurer Guanidin's erhalten wurde, habe ich nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kurz über  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  getrocknet und darin den Stickstoffgehalt zu 45.1 pCt. gefunden. Diese Zahlen stimmen auf die Formel eines basischen Salzes von der Zusammensetzung:  $(\text{C}_4 \text{N}_5 \text{H}_7)_2 \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$ , die 45.16 pCt. N. verlangt. Das essigsaurer Guanamin verliert übrigens bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet, Essigsäure und die Identität des aus der Schmelze gewonnenen, mit dem durch Auflösen des Guanamins in verdünnter Essigsäure dargestellten Salzes, wurde nur durch die Uebereinstimmung der sämtlichen Eigenschaften festgestellt. — Der empirischen Zusammensetzung nach enthält das Guanamin 4mal die Elemente des Cyanwasserstoffs + Ammoniak:  $(\text{CNH})_4 + \text{NH}_3 = \text{C}_4 \text{N}_5 \text{H}_7$  und unterscheidet sich von dem Guanin durch ein Minus der Elemente der Cyansäure und ein Plus der des Ammoniaks.  $\text{C}_4 \text{N}_5 \text{H}_7 + \text{CNOH} = \text{C}_5 \text{N}_5 \text{H}_5 \text{O} + \text{NH}_3$ . Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht oxydirt; concentrirte Säure giebt damit ein tief gelb gefärbtes Product, das aus der verdünnten Lösung durch  $\text{NH}_3$  in amorphen Flocken gefällt wird. Mit starker Kalilauge gekocht zersetzt er sich sehr langsam unter Entwicklung von Ammoniak. Trocken erhitzt schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit und sublimirt zum Theil unverändert. Das Guanamin ist geschmack- und geruchlos, auch ist es nicht giftig. Zwei Gramm der Substanz verzehrte ein Hund von 10 Kilo Körpergewicht mit seiner übrigen Nahrung ohne jede darauf folgende toxische Erscheinung. Der darauf gelassene Harn mit basischem Bleiacetat genau ausgefällt, filtrirt und von überschüssigem Blei durch  $\text{SH}_2$  befreit, setzte beim langsamen Verdunsten auf dem Wasserbade Krystalle ab, die in verdünnter Natronlauge gelöst durch die Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform als Guanamin erkannt wurden. Danach passirt das Guanamin, wenigstens zum grössten Theil, den Thierkörper unverändert. — Der beim Erhitzen des essigsaurer Guanidin's erhaltene, in heissem Was-

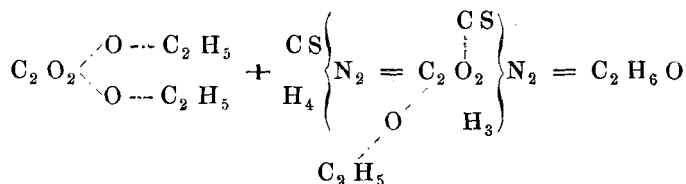
ser unlösliche Rückstand ist leicht löslich in fixen Alkalien und Mineralsäuren; aus den letzteren Lösungen kann er durch Ammoniak und aus den ersteren durch Essigsäure in weissen amorphen Flocken gefällt werden. In diesem Verhalten hat die Substanz grosse Aehnlichkeit mit dem Ammelin<sup>1)</sup>, unterscheidet sich aber von dem Letzteren wesentlich durch den Umstand, dass sie sich aus der schwefelsauren oder salpetersauren Lösung amorph ausscheidet und schon mit verdünnter Salpetersäure erwärmt unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen wird. Nur beim Verdunsten der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade konnte ich eine in Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten.

Aus dem dickflüssigen Destillat, das hauptsächlich aus essigsau-rem Ammoniak besteht, scheiden sich schon während des Erhitzens und noch mehr nach dem Abkühlen der Flüssigkeit rhombische Kry- stalle eines neuen Körpers aus, der mit Kali erwärmt unter Ammo- niakentwicklung in das Guanamin übergeht. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der beiden Substanzen werde ich demnächst ausführlich beschreiben.

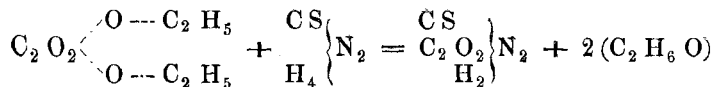
### 231. M. Nencki: Ueber Sulfoharnstoff-Oxalsäureäther.

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Wasserstoffatome des Sulfo- harnstoffs durch andere organische Radicale ersetzen lassen, veran- lasste mich, die Einwirkung des Oxalsäureäthers auf den Sulfoharnstoff zu untersuchen. Es war zu erwarten, dass beim trocknen Erhitzen dieser beiden Substanzen unter Bildung von einem oder zwei Alko- holmolekülen der Aethyläther der Sulfoxalursäure



respective die Sulfoarabansäure



entstehen würde.

<sup>1)</sup> Liebig, Ann. Chem. Pharm. Bd. 10, S. 24.