

455. W. Spring: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Lässt man zu gut abgekühltem chlorigsaurem Kali Phosphoroxychlorid tröpfeln, so entweicht ein gelbgrünes Gas, das durch Wasser oder Kalilauge reichlich absorbiert wird, aber keine Chlorigsäure oder chlorigsaures Kali dabei regeneriert, sondern Unterchlorigsäure oder unterchlorigsaures Kali; dass das Gas kein Chlor war, wurde mittelst der Wolters'schen Reaction ermittelt.

Auch $\text{Cl}_2 \text{O}_3$, über PCl_5 geleitet, liefert $\text{Cl}_2 \text{O}$, oft unter heftiger Explosion.

Wenn sich diese Resultate verallgemeinern, so werden sich vielleicht daraus theoretische Schlüsse in Betreff der Valenz des Chlors ergeben; auch bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung des PCl_5 oder POCl_3 auf die andern sauerstoffhaltigen Verbindungen des Chlors zu ermitteln und hoffe bald darüber berichten zu können.

Lüttich, den 19. November 1874.

456. M. Nencki: Ueber die Guanidinderivate.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In meiner ersten Mittheilung über das durch Erhitzen des essigsauren Guanidins entstehende Guanamin habe ich bemerkt, dass beim Erhitzen auch anderer Guanidinsalze ebenfalls neue Produkte auftreten. Es schien mir wünschenswerth, zunächst die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Substanzen festzustellen und erst später ihr Verhalten gegenüber den oxydirenden Agentien zu untersuchen. Die bis jetzt hierüber erzielten Resultate sollen der Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung sein.

Formoguanamin. Aehnlich wie das Guanamin und durch eine ebenso glatte Reaction entsteht beim trockenen Erhitzen des ameisensauren Guanidins eine neue Base, die ich Formoguanamin nennen werde. Zu ihrer Darstellung wird reines kohlen-saures Guanidin in concentrirter, wässriger Ameisensäure aufgelöst und auf dem Wasserbade getrocknet, bis die Flüssigkeit ein ziemlich dickliche Consistenz angenommen hat. Hierauf wird sie in einem offenen Kolben auf dem Sandbade erwärmt. Die Temperatur steigt allmähig bis auf 200°C ., wo dann die lebhaft Gasentwicklung und namentlich reichliche Bildung von Ammoniak die Zersetzung des ameisensauren Guanidins anzeigt. Man erhält die Temperatur der Schmelze genau auf 200°C . so lange, bis die Flüssigkeit sich trübt und die Ausscheidung

von Krystallen eintritt, deren Menge bei fortgesetztem Erwärmen sich noch vermehrt. Nach wenigen Minuten lässt man erkalten und versetzt die Schmelze mit dem gleichen Volumen kalten Wassers. Es scheidet sich dann die Base als gelbweisser, körniger Niederschlag aus, während das noch unzersetzte ameisensaure Guanidin in Lösung geht. Die abgeschiedene Base wird nun am zweckmässigsten in der nöthigen Menge heissen Wassers aufgelöst und durch Zusatz einer gesättigten Oxalsäurelösung in das in kaltem Wasser unlösliche oxalsaure Salz verwandelt. Aus diesem Salze wird durch Kali- oder Natronlauge die Base in weissen rhombischen Nadeln abgeschieden. Aus 56 gm. ameisensauren Guanidins wurden nach diesem Verfahren 17.32 gm. des oxalsauren Salzes oder 9.06 gm. der freien Base erhalten, was etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Das Formoguanamin hat die Zusammensetzung $C_3 H_5 N_5$ und ist in seinen Eigenschaften dem Guanamin, von dem es sich nur durch die CH_2 -Gruppe unterscheidet, ziemlich ähnlich. Es ist eine schwach alkalisch reagirende Base, leicht löslich in heissem Wasser und nur wenig in Alkohol und bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Salze. Trocken im Reagenzröhrchen erhitzt, schmilzt es und sublimirt, jedoch unter theilweiser Verkohlung. Im kapillaren Röhrchen im Schwefelsäurebade erhitzt, war die Substanz noch bei $350^\circ C.$ nicht geschmolzen. Das Guanamin aus dem essigsäuren Guanidin schmilzt bei $265^\circ C.$ (uncorrigirt). Das nach obigem Verfahren dargestellte und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirte Formoguanamin krystallisirt wasserfrei. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei $120^\circ C.$ im Luftbade Nichts an Gewicht.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

	Versuch.			Theorie.
	1.	2.	3.	
C	32.16 pCt.	32.51 pCt.	32.40 pCt.	C_3 32.43 pCt.
H	4.52 -	4.70 - -	4.66 -	H_5 4.51 -
N	62.8 -	62.8 -	—	N_5 63.06 -

Oben wurde erwähnt, dass das Formoguanamin sich aus der Schmelze zunächst als körniger Niederschlag abscheidet. In der Vermuthung, dass vielleicht erst durch die Einwirkung des Alkalis aus diesem Niederschlage das Formoguanamin entstehe, habe ich Analysen von verschiedenen Präparaten dieser Substanz ausgeführt, nachdem sie bloss aus Wasser umkrystallisirt worden, ohne vorheriges Erwärmen mit Natronlauge. Ich erhielt jedoch dabei stets Zahlen, die mit der Formel des Formoguanamins genau übereinstimmten. So wurde gefunden nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser:

C : 31.91 H : 4.7 N : 63.4 pCt.

Der gleiche körnige Niederschlag, von einer andern Darstellung

herrührend, ergab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei der Analyse:

C: 32.0 H: 4.87 N: 61.7 pCt.

In den charakteristischen rhombischen Nadeln habe ich das Formoguanamin erst nach dem Umkrystallisiren aus warmer Kali- oder Natronlösung erhalten, oder durch Auflösung des körnigen Niederschlages mit verdünnten Säuren und Fällen mit fixen Alkalien. Die Bildung dieser Base aus dem ameisensauren Guanidin eignet sich sehr zu einer Demonstration. Man kocht eine Auflösung von Guanidin in der nöthigen Quantität Ameisensäure in einem Reagenzröhrchen so lange ein, bis die Ammoniakentwicklung und beginnende Trübung die Entstehung der Base anzeigt. Die erkaltete Schmelze wird in der nöthigen Quantität verdünnter, heisser Natronlauge gelöst, worauf sich beim Erkalten die Base in schönen rhombischen Nadeln abscheidet.

Die Salze des Formoguanamins werden erhalten durch Auflösen der Base in überschüssiger, heisser Lösung der Säure und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch aus. Sie sind mit Ausnahme des oxalsauren Salzes in Wasser leicht löslich.

Folgende Salze des Formoguanamins habe ich dargestellt und analysirt:

Das salpetersaure Salz $C_3 N_5 H_5 NO_3 H$ krystallisirt in rhombischen Nadeln und Prismen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	20.34 pCt.	C_3	20.67 pCt.
H	3.63 -	H_6	3.45 -
N	48.39 -	N_6	48.27 -
		O_3	27.58 -

Das salzsaure Formoguanamin ist in Wasser leichter löslich, als das vorhergehende und krystallisirt wasserfrei in rhombischen Blättchen. Die Chlor- und Stickstoffbestimmung ergab darin 23.6 pCt. Cl und 47.38 pCt. N. Die Formel $C_3 N_5 H_5 H Cl$ verlangt 24.04 pCt. Cl und 47.40 pCt. N.

Ich habe nur ein einziges Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_3 N_5 H_5)_3 2 (H Cl) Pt Cl_4$ erhalten können. Dieses Salz krystallisirt in schönen rhombischen, zu Drusen vereinigten Säulen, wenn man eine warme alkoholische Lösung des salzsauren Guanamins mit concentrirter alkoholischer Platinchloridlösung im Ueberschusse versetzt. Die vollständige Analyse der über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Versuch.	Theorie.
C 14.06 pCt.	C ₉ 14.47 pCt.
H 2.11 -	H ₁₇ 2.27 -
N 27.5 -	N ₁₅ 28.02 -
Pt 26.3 u. 26.1 pCt.	Pt 26.3 -
—	Cl ₆ 29.21 -

Charakteristisch für die Base ist das nur wenig in heissem, in kaltem Wasser dagegen ganz unlösliche oxalsaure Salz. Es wird erhalten durch Vermischen warmer Lösungen der beiden Substanzen und scheidet sich als körnig-krySTALLINISCHER Niederschlag wasserfrei aus. Eine Oxalsäurebestimmung ergab darin 44.56 pCt. C₂ H₂ O₄. Die Formel C₃ N₅ H₅ · C₂ H₂ O₄ verlangt 44.77 pCt. C₂ H₂ O₄.

Chloressigsäures Guanidin. Es war mir von Interesse, das Verhalten des chloressigsäuren Guanidins beim trockenen Erhitzen zu prüfen. Man konnte erwarten, dass das bei der Condensation des Guanidins zu Guanamin freiwerdende Ammoniak das Chloratom der Chloressigsäure entziehen werde, unter welchen Verhältnissen ein Glycolylguanamin entstehen könnte.

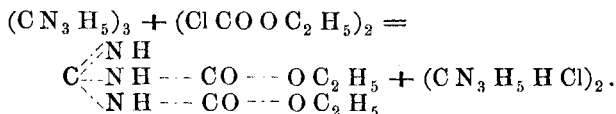
Meine Erwartung hat sich jedoch nicht bestätigt. Chloressigsäures Guanidin bis auf 170° C. erhitzt, zersetzt sich unter starker Verkohlungsung. Nach einem halbstündigen Erhitzen wurde die erkaltete Schmelze mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei sich Salmiak ausgeschieden hat. Nach Verdunsten des Alkohols verblieb ein gelblicher Syrup, der nach vielfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle schliesslich ziemlich farblos wurde. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich daraus zerfliessliche Krystalle aus, die vollständig das Aussehen des unveränderten chloressigsäuren Guanidins hatten.

Eine Probe der Substanz, mit verdünnter Salpetersäure versetzt, erzeugte einen krystallinischen Niederschlag, der ebenfalls das Aussehen des salpetersäuren Guanidins hatte. Es wurde nun auch die übrige Portion in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Die abgeschiedenen Krystalle, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt mit der Formel des salpetersäuren Guanidins übereinstimmende Zahlen:

Es wurde gefunden.	Nach der Formel CN ₃ H ₅ NO ₃ H berechnet.
C 9.97 pCt.	C 9.83 pCt.
H 5.12 -	H 4.98 -
N 45.75 -	N 45.9 -

Dass das oxalsaure und kohlen-säure Guanidin, auf höhere Temperaturen erhitzt, unter Ammoniakentwicklung ebenfalls Condensationsprodukte liefern, habe ich beobachtet; jedoch diese amorph, in heissem Wasser nur wenig löslichen Substanzen noch nicht näher

untersucht. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit derjenigen Substanz, die ich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Guanamins aus dem essigsäuren Guanidin bekommen habe, und mit deren genauerer Bearbeitung ich beschäftigt bin. Auch das ameisensaure Guanidin, höher als auf 200° C. oder lange bei dieser Temperatur erhitzt, liefert ebenfalls einen amorphen, in Wasser schwer löslichen Rückstand. Bei dieser Gelegenheit konnte ich nicht umhin, die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das Guanidin in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Die Aussicht, dass der bei dieser Reaction entstehende Guanidinkohlensäureäther eine geeignetere Substanz zur Realisirung meines ursprünglichen Planes sein könnte, nämlich zur Synthese von Verbindungen aus der Guanin- oder der Harnsäuregruppe, war die hauptsächlichste Anregung dazu. Um das freie Guanidin zu erhalten, habe ich das kohlensaure Salz in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Aetzkali versetzt und hierauf durch Zusatz von viel absolutem Alkohol das entstandene kohlensaure Kalium gefällt, während das Guanidin in die alkoholische Lösung überging, welche abgegossen und auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen verdunstet wurde. Zu der so erhaltenen, stark alkalischen Flüssigkeit setzte ich nun in einem Kölbchen allmählig Chlorkohlensäureäther hinzu. Es erfolgt sehr bald eine heftige Erwärmung, sodass es nothwendig wird zu kühlen, und es scheidet sich das neue Produkt in kleinen, weissen Nadeln aus, deren Menge nach dem Erkalten sich noch vermehrt. Die hier entstehende neue Substanz ist der Guanidodikohlensäureäther, und ihre Bildung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



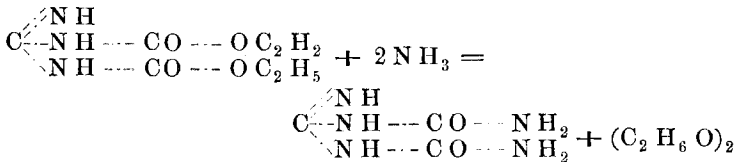
Ich habe in der That in einer glatt verlaufenen Reaction ausser dieser Substanz und dem salzsauren Guanidin keine anderen Spaltungsprodukte gefunden. Die von dem Guanidodikohlensäureäther abfiltrirte Lauge, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in das Platinsalz übergeführt wurden. 0.4687 grm. des über Schwefelsäure getrockneten Platinsalzes enthielten 0.1738 grm. oder 37.10 pCt. Pt. Die Formel $(\text{C N}_3 \text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{H Cl Pt Cl}_4$ verlangt 37.08 pCt. Pt.

Der Guanidodikohlensäureäther ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether; auch in verdünntem Weingeist ist er, namentlich in der Wärme, ziemlich löslich und lässt sich daraus am besten umkrystallisiren. Im kapillaren Röhrchen schmilzt er bei 162° C. (uncorrigirt). Es genügt, den so erhaltenen Guanido-

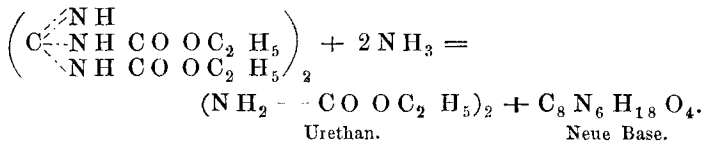
dikohlensäureäther nur einmal aus Weingeist umzukrystallisiren, um ihn in chemisch reinem Zustande zu erhalten. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Versuch.		Theorie.	
C	41.35 pCt.	C ₇	41.38 pCt.
H	6.58 -	H ₁₃	6.40 -
N	20.5 u. 20.7 pCt.	N ₃	20.68 -
	—	O ₄	31.54 -

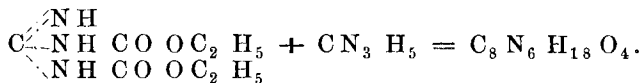
Von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird dieser Körper leicht zersetzt. Interessant ist sein Verhalten gegenüber Ammoniak. In der Absicht, aus dem Aether das Amid nach der Gleichung:



darzustellen, wurden 2 grm. der Substanz mit einer bei 15° C. gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak in zugeschmolzenem Rohre sechs Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Der Röhreninhalt, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess eine dickliche, stark alkalische Flüssigkeit, die nach Wasserzusatz zu einem Krystallbrei erstarrte. Die sowohl aus dem Wasser, als auch aus Alkohol durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz behielt stets ihre stark alkalische Reaction und liess durch die schön krystallisirenden Verbindungen mit den Säuren ihren basischen Charakter leicht erkennen. Die Analysen dieser Base und ihrer Salze gestatteten auch sehr bald Einblick in die Zersetzung des Guanidodikohlensäureäthers unter dem Einflusse von Ammoniak. Sie lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Die Entstehung dieser neuen Substanz, die ich Guanolin nennen werde, beruht demnach auf einer Addition des Guanidins zu Guanidodikohlensäureäther:



Das Guanolin krystallisirt aus wässrigen oder weingeistigen Lösungen in blättrigen Krystallen des rhombischen Systems, welche die Zusammensetzung: C₈N₆H₁₈O₄ + H₂O haben. Bei 100° C. ge-

trocknet, verliert die Substanz ihr Krystallwasser. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, nur sehr wenig in Aether. Das ein Molekül Wasser enthaltende Guanolin schmilzt im capillaren Röhrchen genau bei 100° C.; die wasserfreie Base aber schmolz zwischen 114 bis 115° C. Ich habe übrigens die Bildung dieser Base auch beobachtet, als ich, um freies Guanidin darzustellen, concentrirte wässrige Lösung des kohlensauren Salzes mit Aetzkalk unter gelinder Erwärmung digerirte. Es wird dabei stets etwas Guanidin unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Wird eine solche Flüssigkeit von dem Kaliumcarbonate abfiltrirt und mit Chlorkohlensäureäther versetzt, so erhält man nicht den Guanidodikohlensäureäther, sondern in Wasser lösliche, weisse Nadeln einer Substanz, die nach dem Umkrystallisiren sich als die Base $C_8 N_6 H_{18} O_4$ erkennen liess.

Bei der Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

Es wurde gefunden:		Die Formel $C_8 N_6 H_{18} O_4 + H_2 O$ verlangt:	
C	34.16 und 34.23 pCt.	C_8	34.28 pCt.
H	7.27 - 7.21 -	H_{20}	7.14 -
N	29.7	N_6	30.00 -
	—	O_5	28.6 -

Ferner verloren 0.7135 grm. desselbigen Präparates, bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet, 0.0477 grm. Wasser oder 6.68 pCt., und 0.2229 der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0.301 grm. CO_2 und 0.1372 grm. $H_2 O$ oder 36.80 pCt. C und 6.83 pCt. H. Die Formel $C_8 N_6 H_{18} O_4$ verlangt 36.64 pCt. C und 6.87 pCt. H. Der nach der Formel $C_8 N_6 H_{18} O_4 + H_2 O$ berechnete Krystallwassergehalt beträgt 6.43 pCt.

Charakteristisch für diese Base ist das in rhomboëdrischen Krystallen sich ausscheidende Salz aus einer Lösung der Base in wenig warmer, verdünnter Schwefelsäure.

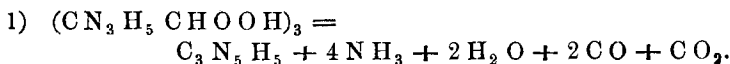
Das Salz hat die Zusammensetzung $C_8 N_6 H_{18} O_4 SO_4 H_2$, wie aus folgenden Analysen hervorgeht: 0.3307 grm. des lufttrocknen schwefelsauren Salzes gaben 0.2154 Ba SO_4 oder 27.36 pCt. $SO_4 H_2$, und 0.2206 grm. gaben 47 C. C.N-Gas bei 15° C. und 718 Brm. oder 23.48 pCt. N. Die obige Formel verlangt: 27.22 pCt. $SO_4 H_2$ und 23.33 pCt. N.

Das salpetersaure Salz des Guanolins krystallisirt in rhombischen Säulen und ist in Wasser weniger löslich, als das schwefelsaure Salz. Das Platindoppelsalz, gewonnen durch Fällung der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischem Platinchlorid, hat die Zusammensetzung $C_8 N_6 H_{18} O_4 2 HCl Pt Cl_4$. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 12.8 pCt. N und 29.28 pCt. Pt. Die obige Formel verlangt 12.44 pCt. N und 29.32 pCt. Pt.

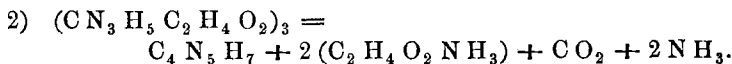
Betrachtet man nun die Bildungsweise des Formo- und des Acetoguanamins, so ist es nicht zu verkennen, dass ihre Entstehung aus dem Guanidin nur durch Abspaltung der Amidgruppen aus dem Letzteren möglich ist. Die dadurch freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten können sich dann gegenseitig binden, und so kommen diese Verbindungen zu Stande, welche kohlenstoffreicher sind, als das Guanidin.

Nachdem ich mich bei den Darstellungen des Formoguanamins überzeigte, dass dabei Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, also anscheinend Kohlenoxyd, als Spaltungsprodukte auftreten, habe ich in einem besonders angestellten Versuche die beim Erhitzen des ameisensauren Guanidins auf 200° C. gasförmig auftretenden Substanzen zunächst durch mit Bimsteinstückchen gefüllte Röhren, hierauf durch Aetzkalk- und Kaliröhren und schliesslich durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat passiren lassen. So wurde Wasser, Kohlensäure und Ammoniak vollständig zurückgehalten. Das aus dem Apparate entweichende, mit blauer Flamme brennende Gas, im Eudiometer über Quecksilber aufgefangen, wurde von concentrirtem Kupferchlorür vollständig absorhirt. Das Gas war demnach nur reines Kohlenoxyd.

Ohne Zweifel geschieht die Zersetzung des ameisensauren Guanidins bei 200° C. nach folgender Gleichung:



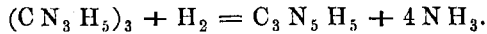
Die Zersetzung des essigsauren Guanidins aber bei 230° C., wo neben dem Acetoguanamin hauptsächlich essigsaures Ammoniak, Ammoniak und Kohlensäure gebildet werden, geht folgendermaassen vor sich:



Das in geringer Quantität bei der Bildung des Acetoguanamins auftretende Wasser gehört einer secundären Zersetzung an, indem bei der hohen Temperatur aus dem essigsauren Ammoniak Acetamid und Wasser sich bilden.

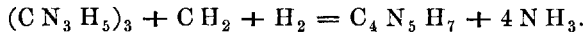
Noch habe ich zu erwähnen, dass ich beim Erhitzen des ameisen- und essigsauren Guanidins schon unter 200° C. das Entweichen der Ameisen-, resp. Essigsäure in geringer Quantität bemerkte, was mir auf theilweiser Dissociation der betreffenden Salze zu beruhen scheint. Aus den obigen Gleichungen ist es auch leicht zu erkennen, welchen Antheil die beiden Säuren an der Bildung des Formo-, resp. Acetoguanamins haben. So werden in der Gleichung 1) 2 Moleküle der Ameisensäure geradezu in Wasser und Kohlenoxyd gespalten. Das dritte aber zerfällt in CO_2 und H_2 , indem die beiden Wasserstoff-

atome zur vollständigen Umwandlung der Amidogruppen des Guanidins zu Ammoniak erforderlich sind:

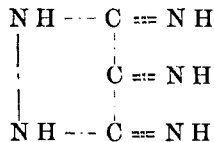


Eine durchaus analoge Rolle hat die Essigsäure bei der Bildung des Acetoguanamins. Während zwei Moleküle der Säure unverändert als Ammoniak Salz auftreten, zerfällt das dritte in $\text{CO}_2 + \text{CH}_2 + \text{H}_2$.

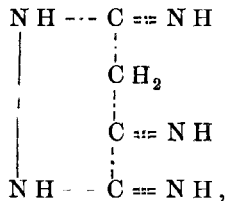
Auch hier dienen die beiden Wasserstoffatome zur Ueberführung zweier Amidogruppen in Ammoniak; das gleichzeitig auftretende Methylen aber tritt in das Molekül der entstehenden Base selbst ein:



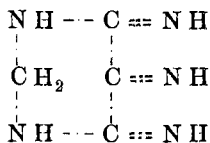
Es ist klar, dass, um die molekulare Struktur dieser Substanzen zu erkennen, ihr Verhalten gegen Reagentien und ihre Spaltungsprodukte nothwendig zuerst erforscht sein müssen. Gestützt indessen auf die eben entwickelte Entstehungsgleichung dieser Verbindungen, kann ich nicht umhin, hierüber schon jetzt meine Ansicht auszusprechen. So glaube ich, dass im Molekül des Formoguanamins die drei Kohlenstoffatome durch je eine Valenz aneinander gebunden sind, während die übrigen Valenzen durch die zweiwerthigen Imidreste vertreten sind, etwa nach folgendem Schema:



Das Acetoguanamin, welches sich von dem Formoguanamin nur durch die CH_2 -Gruppe unterscheidet, hat möglicherweise folgende Struktur:



oder auch, und was wahrscheinlicher ist, tritt das Methylen an die nach Art der Hydroazosubstanzen sich gegenseitig bindenden Imidogruppen. In dem Falle wäre die Constitution des Acetoguanamins folgende:



Nach allem Vorhergegangenen beruht die Entstehung dieser beiden Basen auf einer organischen Synthese, die unter den bekannten

synthetischen Methoden zur Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen kein Analogon hat. Aehnlich wie bei der so vielfach angewandten auf dem Wasseraustritt beruhenden Synthese von Kohlenstoffverbindungen, entstehen hier aus dem Guanidin, durch Austritt der Amidgruppen in Form von Ammoniak und der darauf folgenden gegenseitigen Bindung der freigewordenen Kohlenstoffvalenzen, kohlenstoffreichere Verbindungen, wie das Formoguanamin mit drei und das Acetoguanamin mit vier Kohlenstoffatomen im Molekül.

457. M. Nencki: Ueber die Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe und über die Pankreasverdauung.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die Beobachtung R. Maly's¹⁾, dass der Gallenfarbstoff, das Bilirubin, mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung behandelt, in ein anderes Pigment — das Hydrobilirubin, eine amorphe, braunrothe, in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe lösliche Substanz — übergeht, ist die Ursache der normalen gelben Färbung des Harnes erklärt. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese von Maly entdeckte Substanz mit dem von Jaffé als Urobilin bezeichneten Farbstoffe des Harnes, von welchem die gelbe Farbe desselben herrührt, identisch ist. Das Vorkommen dieses Farbstoffes im Harn lässt sich danach sehr einfach erklären. Der Wasserstoff der Darmgase reducirt das mit der Galle ergossene Bilirubin zu Hydrobilirubin, welches Letztere zum Theil mit den Excrementen entleert, zum Theil aber resorbirt und, ohne weitere Veränderungen im Blute zu erleiden, durch die Nieren ausgeschieden wird. Ausser dem Urobilin kann aus dem Harn noch ein zweiter Farbstoff isolirt werden, durch Erwärmen desselben mit Mineralsäuren. Es ist dies das Indigblau, welches nach den Untersuchungen Schunk's²⁾ aus dem normaler Weise im Harn vorkommenden Indican abgespalten wird. Bekanntlich giebt Schunk an, dass beim längeren Erwärmen des Indicans mit verdünnten Säuren ausser dem Indigblau auch noch andere Farbstoffe in geringer Menge, Indigroth und Indigbraun, daneben entstehen.

Auch aus dem Menschenharn, zumal in pathologischen Fällen, wurde ausser dem Indigblau noch ein in Alkohol mit violettrother Farbe löslicher Farbstoff erhalten, den man mit dem Namen Indigroth oder Indigkarmin bezeichnet. Mir selber wurde im Laufe dieses Sommers von der hiesigen medicinischen Klinik Harn von stark braunrother Farbe, herrührend von einer an Lähmung des Cervicalmarkes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 368.

²⁾ Chem. Centralblatt 1856 S. 50, 1857 S. 957, 1858 S. 225.