

und vielleicht werden die von Otto und von Gruber beobachteten Produkte anderen Gliedern der von Fremy und von Claus studirten Gruppe der Schwefelstickstoffkörper an die Seite zu stellen sein. So hat denn die Analogie zwischen schwefliger Säure und Sulfinssäuren, auf welche Kolbe schon vor langer Zeit aufmerksam machte, durch das analoge Verhalten gegen Diazoverbindungen und gegen salpetrige Säure weitere Bestätigung gefunden.

Mit dem Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfinssäuren unter verschiedenen Bedingungen bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

154. Iwan Kamenski: Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

I.

Da über das Verhalten der Guanidinsalze gegen Halogene bisher noch nichts bekannt geworden, scheint mir die Mittheilung einiger in dieser Richtung angestellter, allerdings noch wesentlicher Ergänzungen bedürftiger Versuche nicht ohne Interesse.

Brom wirkt auf Guanidincarbonat in wässriger Lösung lebhaft ein; anfangs verschwindet die Farbe des Broms sehr rasch, bei weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann roth, und scheidet endlich — bei Anwendung von mindestens 3 Molekülen Brom auf 1 Mol. Guanidincarbonat, — ein röthlich-braunes Oel aus. Dieses erstarrt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, zu grossen, rothen, wohl ausgebildeten Prismen, die, in der Mutterlauge einige Zeit beständig, nach dem Entfernen derselben und Trocknen, rasch Brom abdunsten und dabei schliesslich ein weisses, in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Guanidinbromhydrat übereinstimmendes Salz hinterlassen. Diese Eigenschaften gestatten keine genauen Analysen des Körpers; der Bromgehalt frisch dargestellter, rasch getrockneter Substanzen ergab sich stets zu hoch im Vergleich zu der muthmasslichen Zusammensetzung des Körpers als eines Dibromids des Guanidinbromhydrats $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{BrH} + \text{Br}_2$.

Ein analoges Chloradditionsprodukt konnte bis jetzt nicht gewonnen werden, wohl aber eine entsprechende Jodverbindung. Bei der Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf Guanidincarbonat erhält man, namentlich bei längerem Stehen an der Luft, einen prismatisch, mit der Farbe des Jods krystallisirenden, ziemlich beständigen Körper, dessen Analyse (Gef. 54.03 pCt. Jod anstatt 54.04 pCt.) keinen Zweifel an seiner Zusammensetzung $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HI} + \text{I}_2$ lässt.

Ueber Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung eines anderen gebromten Guanidinderivates, welches sich durch relative Beständigkeit von dem Polybromid unterscheidet, sei in Kürze Folgendes erwähnt.

Sein Auftreten wurde gelegentlich beobachtet, als Guanidincarbonat (1 Mol.) mit 1 Molekül Brom versetzt und die so resultirende gelbe Lösung einige Zeit sich selbst überlassen wurde; alsdann schieden sich kleine Krystalle von gelber Farbe aus, die, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, durch längeres Auswaschen leicht von anhaftendem Guanidensalz befreit werden konnten. In etwas grösserer Menge — bis zu 5 pCt. des angewandten Carbonats — gewinnt man den Körper durch Zusatz von Brom zu trockenem Guanidincarbonat und nachheriges Versetzen mit Wasser, wobei sich nach einigem Stehen die Verbindung als gelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Die Eigenschaften dieses Produktes sind folgende. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Es ist bromhaltig, scheidet aber auf Zusatz von Silbernitrat in der Kälte kein Bromsilber ab. Beim Erhitzen im Capillarrohr verpufft es bei einer wenige Grade über 100° liegender Temperatur. Die Analysen der mit Wasser gut ausgewaschenen Substanz scheinen, mit Ausnahme des stets zu niedrig gefundenen Wasserstoffs, auf die Formel $\text{CN}_3\text{H}_4\text{Br}$ — eines monogebromten Guanidins hinzudeuten.

Gleichfalls ist es mir gelungen, ein analoges Chlorderivat darzustellen, welches dieselbe Krystallform zeigt, bei 147° verpufft, heller gelb gefärbt und im Wesentlichen beständiger ist wie die gebromte Verbindung. Der Chlorgehalt dieses Produktes (gefunden 37.94 pCt. statt 37.97 pCt.) stimmt mit demjenigen eines Monochlorguanidins $\text{CN}_3\text{H}_4\text{Cl}$ überein.

Ich beabsichtige das Verhalten des Guanidins und einiger Salze desselben gegen Halogene näher zu untersuchen und hoffe die Resultate meiner Arbeit in einer späteren Abhandlung der Gesellschaft mittheilen zu können.

Bonn, den 26. März 1878.

155. L. Claisen und J. Shadwell: Ueberführung des Acetylcyanids in die zugehörige Ketonensäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher sich Benzoylcyanid unter dem Einflusse concentrirter Salzsäure in Salmiak und die zugehörige Ketonensäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ spaltet, schien es von Interesse, auch das Verhalten anderer Säurecyanide gegen Salzsäure kennen zu lernen. Unter