

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

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August.)

II.

Kohlensaures Guanidin und Brom.

Bringt man Guanidincarbonat und Brom, im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. genommen, zusammen, so findet unter Entwicklung von CO_2 eine energische Reaction statt. Uebergiesst man das resultirende Produkt mit Wasser, so scheidet sich am Boden des Gefässes ein gelbes, krystallinisches Pulver ab; giesst man viel Wasser hinzu, so krystallisirt nach einiger Zeit dieselbe Verbindung in schönen, seidenglänzenden, gelben Nadeln.

Der Körper löst sich in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether, so gut wie nicht in Petroläther. Im Capillarrohr erhitzt, verpufft er gegen 110° , ohne vorher zu schmelzen. Er ist bromhaltig, bildet aber, mit Silbernitrat versetzt in der Kälte kein Bromsilber, was erst beim Kochen geschieht. An der Luft zersetzt er sich allmählig unter Bromwasserstoffabspaltung, indem er sich immer dunkler färbt, bis er endlich zu einer braunen, amorphen Masse wird. In Lösung ist er noch zersetzlicher, als in trockenem Zustande, so dass er nur aus solchen Lösungsmitteln, welche ihn beim Erwärmen lösen und in der Kälte rasch abscheiden, wiedergewonnen werden kann. So krystallisirt er aus heissem Benzol in kleinen, verfilzten Nadeln, die nicht mehr glänzend sind und beim Abpressen leicht in Pulver zerfallen.

Die mit so gereinigter Substanz ausgeführten Analysen gaben mit der Formel eines Monobromguanidins doch nicht gut übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet nach $\text{CN}_3\text{H}_4\text{Br}$
C	9.58 pCt.	} Mittel aus 4 Ver-	8.70 pCt.
H	1.90 -		brennungen,
N	31.29 -	volumetrisch nach	30.43 -
		Dumas,	
Br	57.31 -	56.98 pCt.	57.96 -

Um die Bromwasserstoffabspaltung zu verhindern, wurde der Körper in wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst; nach dem Verdunsten der Flüssigkeit über Natronkalk krystallisirt, aber nicht die ursprüngliche Verbindung, sondern bromwasserstoffsäures Guanidin.

Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat in Berührung und fügt Wasser hinzu, so fällt ein schweres, röthlich braunes Oel zu Boden. Von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, erstarrt es zu grossen, dunkelrothen, prismatischen Krystallen, welche an der Luft Brom abdunsten und Guanidinbromhydrat hinterlassen. Rasch ge-

trocknete, gepulverte Substanz wurde in der Weise analysirt, dass sie in ein U-förmiges Röhrchen gebracht und durch dieses so lange ein trockner Luftstrom geleitet wurde, bis ein rein weisses Pulver im Rückstand blieb. Der Verlust an Brom war 52.72 pCt., ein Bibromadditionsprodukt verlangt 53.33 pCt. additionelles Brom. Dass der Körper wirklich ein Additionsprodukt ist, zeigt erstens die Leichtigkeit, mit welcher er zwei At. Brom verliert und zweitens seine Bildungsweise aus Brom und Guanidinbromhydrat, wenn molekulare Mengen beider Substanzen zusammengebracht werden.

Lässt man aber das Oel in der Flüssigkeit länger bleiben, und stellt das Gefäss ins Wasser, so fängt es an, mit kleinen gelben Krystallen zu durchwachsen, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Bringt man die so entstandenen Krystalle auf ein Filter und wäscht sie mit Aether, so färbt sich dieser tief roth, das Volumen der Krystallmasse vermindert sich dabei, bis die Waschlüssigkeit fast farblos abfliesst. Untersucht man den auf dem Filter gebliebenen Körper, so findet man denselben mit Monobromguanidin identisch. Offenbar liegt hier ein höchst unbeständiges Bromadditionsprodukt vor, welches aus dem anfangs in Lösung bleibenden Monobromguanidin und Brom des rothen Oeles sich bildet, welches letztere in Guanidinbromhydrat übergeht und in Lösung bleibt. Die Zusammensetzung des Körpers konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht ermittelt werden. Die bei der Darstellung des monobrombromten Guanidins von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt, welcher nur Brom entzog und eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisirt ein farbloser Körper, welcher durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt werden konnte. Er reagirte neutral, gab, mit Silbernitrat versetzt, einen Niederschlag von Bromsilber, entwickelte mit Kalilauge kein Ammoniak, was nur beim Kochen mit Alkali der Fall war. Die Analyse gab 57.57 pCt. Br. Alle diese Eigenschaften deuten auf bromwasserstoffsäures Guanidin hin, welches 57.14 pCt. Br enthält. Der Körper wurde noch mit dem aus Bromwasserstoff und Guanidincarbonat bereiteten Salze identificirt.

Das Salz bildet einige Centimeter lange, vierseitige, farblose Prismen, die in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich, in Aether aber vollkommen unlöslich sind. An der Luft zieht es viel Feuchtigkeit an, ohne aber dabei zu zerfliessen. In vollkommen trockenem Zustande spaltet es allmähig Bromwasserstoff ab und färbt sich dabei schwach röthlich.

Guanidincarbonat und Chlor.

Die Einwirkung von freiem Chlor auf kohlen-säures Guanidin gab immer ungünstige Resultate. Das Salz oder eine wässrige Lösung desselben färben sich in Berührung mit Chlor zuerst gelb, dann orange

und scheiden endlich in kleiner Menge einen amorphen, gelblich gefärbten Körper ab. Aus der Flüssigkeit konnte salzsaures Guanidin gewonnen werden.

In der Hoffnung ein dem Monobromguanidin analoges Chlorderivat darzustellen, liess ich eine wässrige Lösung von Bleichkalk auf Guanidincarbonat einwirken. Es findet eine sehr heftige Reaction statt; die Flüssigkeit färbte sich tief roth und es entwichen ätzende, chlorhaltige Gase. Nach der Beendigung der Reaction war die Flüssigkeit gelb und von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat trübe. Um die Bildung dieser Trübung zu verhindern, wurde Guanidincarbonat in Acetat verwandelt, indem es in einem kleinen Ueberschuss von Eisessig gelöst wurde. In der so entstandenen Flüssigkeit wurde eine klare, wässrige Lösung von Bleichkalk so lange eingegossen, bis sie sich dunkelroth färbte. Es wurde eine starke Gasentwicklung und Temperaturerhöhung wahrgenommen, so dass Abkühlung nöthig war.

Nach einiger Zeit schied die Flüssigkeit gelbe Nadeln ab, welche heller als das Monobromguanidin gefärbt, im Uebrigen aber dem letzteren ganz ähnlich waren.

Nach dem Trocknen wurden die Krystalle in heissem Benzol gelöst und daraus als blassgelbes, krystallinisches Pulver mit Petroläther gefällt.

Der so gereinigte Körper verpufft im Capillarrohr bei ungefähr 150° . Gegen Lösungsmittel verhält es sich dem gebromten Produkte ähnlich; nur in Wasser ist er leichter als dieses löslich.

Was die Beständigkeit des Körpers anbetrifft, so ändert er an der Luft sein äusseres Aussehen nicht so schnell wie das Monobromguanidin. Trotzdem gaben die Verbrennungsanalysen keine mit der Formel des Monochlorguanidins gut übereinstimmende Zahlen

	Gefunden		Berechn. nach CN_3H_4Cl
C	13.78 pCt.	—	12.83 pCt.
H	2.80 -	—	4.28 -
Cl	37.79 -	37.64 pCt.	37.97 -

Der Stickstoffgehalt ist wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt worden.

Wendet man zu der Lösung des Guanidincarbonats einen grossen Ueberschuss von Eisessig an, so verläuft die Reaction in ganz anderer Weise. Die Flüssigkeit färbt sich bei Zusatz von Bleichkalklösung nur schwach gelb, es entweichen kleinere Gasmengen, die Abscheidung der Krystalle geschieht gar nicht; es bildet sich aber ein röthliches Oel, das grösstentheils am Boden des Gefässes sich ansammelt.

Von der Flüssigkeit getrennt, riecht es stark nach Chlor, bildet höchst unbeständige Krystalle, die an der Luft bald salzsaures Guanidin hinterlassen. Ein kleiner Theil ($\frac{1}{2}$ g) von diesem Oele wurde im Exsiccator getrocknet. Nach einigen Stunden explodirte die Verbin-

dung mit ausserordentlicher Heftigkeit unter Zertrümmerung des Gefässes. Wahrscheinlich bildet sich hier als secundäres Zersetzungsprodukt Chlorstickstoff, der die Explosionsfähigkeit bedingt, denn das Oel kann unter Wasser lange unzersetzt aufbewahrt werden. Lässt man es aber in der Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hat, so verschwindet es nach einigen Tagen, während es wahrscheinlich eine dem Bromadditionsprodukte ähnliche Umwandlung erleidet.

Von anderen Guanidinsalzen habe ich in den Kreis der Untersuchungen das Acetat und das Nitrat gezogen. Die mit diesen Salzen angestellten Versuche will ich ganz kurz beschreiben, da sie wenig Interessantes darbieten. Brom wirkt auf Guanidinacetat weniger heftig, als auf Carbonat ein und giebt dieselben Produkte, welche aus kohlen-sauren Salze unter denselben Bedingungen entstehen.

Salpetersaures Guanidin mit Brom versetzt, bleibt unverändert, mit Bleichkalklösung aber reagirt es ziemlich heftig, anfangs entsteht eine weisse Trübung, welche bald verschwindet; die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an, es entweichen Gase und an der Oberfläche bildet sich nach einiger Zeit ein amorpher Körper, welcher wahrscheinlich ein durch die freiwerdende Salpetersäure verändertes Chlorsubstitutionsprodukt ist.

Zum Schluss halte ich mich für verpflichtet einen Fehler, welcher sich in meine erste Mittheilung eingeschlichen hat, zu berichtigen. Ich habe nämlich irrthümlicher Weise angegeben, dass das von mir dargestellte Polyjodid 54.04 pCt. Jod enthält, und dass ich 54.03 pCt. Jod gefunden habe. Diese beiden Zahlen haben mit der muthmaasslichen Zusammensetzung des Körpers nichts gemein. In Wirklichkeit verlangt $\text{CN}_3\text{H}_5\text{HJ} + \text{J}_2$ 86.39 pCt. Jod und fünf nach Carius ausgeführten Jodbestimmungen gaben im Mittel 82.66 pCt. Da ich in Folge Uebereinkommens mit Hrn. v. Rechenberg die Untersuchung der Einwirkung von Jod auf kohlen-saures Guanidin aufgegeben habe, so wird hoffentlich die Frage über die Constitution des Polyjodids von anderer Seite gelöst werden.

Bonn, 9. August 1878.

419. C. Liebermann u. P. Seidler: Ueber Chrysarobin und die angebliche Chrysophansäure im Goapulver.

(Eingegangen am 17. August.)

Seit einigen Jahren befindet sich unter dem Namen Goa- oder Arrarobapulver, auch Poh'di Bahia genannt, eine Drogue ¹⁾ im Handel, welcher besondere Heilkräfte, namentlich auch gegen „parasiti-

¹⁾ Ueber die Herkunft derselben findet sich Näheres Pharm. Journ. and Transact. 1875, S. 721, 723 u. 801.