

58. W. Marckwald und F. Struwe: Über einige Guanidoniumsalze.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1921.)

Im Jahre 1915 hat der eine von uns¹⁾ gezeigt, daß die Chlorate und Perchlorate gewisser Basen der Harnstoff-Gruppe, besonders des Guanidoniums, sehr wirksame Sprengstoffe darstellen.

Das Guanidoniumchlorat, $CN_2H_5, HClO_3$, durch Umsetzung von Guanidoniumsulfat mit Bariumchlorat erhalten, bildet weiße, leicht lösliche Krystalle, die schon bei 98—100° schmelzen. Das Salz ist für ein Chlorat recht wenig schlagempfindlich, kommt an Sprengwirkung der Pikrinsäure gleich, ist aber zur Verwendung als Sprengstoff weniger geeignet, weil es nicht genügend lagerbeständig ist.

In dieser Hinsicht ist ihm das Guanidoniumperchlorat, $CN_2H_5, HClO_4$, überlegen, das ihm in bezug auf Stoßempfindlichkeit und Sprengwirkung etwa gleich kommt. Außer durch Umsetzung geeigneter Guanidoniumsalze mit Perchloraten läßt sich dieses Salz auch durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Dicyandiamid mit Ammoniumperchlorat bei 160° fast glatt gewinnen. Es löst sich bei 0° in der etwa achtfachen, bei 50° in der gleichen Gewichtsmenge Wasser und bildet weiße, gegen 250° schmelzende Krystalle.

Im Jahre 1917 haben C. Manuelli und L. Bernardini²⁾ die vorgenannten Salze in einer englischen Patentschrift beschrieben. Die Darstellung des Guanidoniumperchlorates ist die gleiche wie die oben angegebene. Merkwürdigerweise wollen die Autoren auch das Guanidoniumchlorat durch Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Ammoniumchlorat erhalten haben. Dem steht der Umstand entgegen, daß bekanntlich Ammoniumchlorat bereits bei 100° explodiert.

Da uns im Guanidoniumperchlorat ein bequemes Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Guanidins zur Verfügung stand, haben wir es benutzt, um diese Base etwas genauer zu untersuchen und vor allem gewisse Unstimmigkeiten aufzuklären, die sich in der Literatur über die Stärke der Base vorfinden. Obwohl die bekannte Beständigkeit des Guanidoniumcarbonats darauf hinweist, daß das Guanidoniumhydroxyd zu den starken Basen gehört, ist in den

¹⁾ vergl. D. R. P. 309297 und 309298. Diese Patente, die der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron erteilt sind, wurden von mir am 10. Februar bzw. 9. April 1915 angemeldet.

W. Marckwald.

²⁾ Engl. Patent 155627.

Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen für die Dissoziationskonstante der niedrige Wert $k = 1.1 \cdot 10^{-8}$ verzeichnet, der sich auf eine Angabe von Veley¹⁾ stützt. Dieser hat die Affinitätsgröße einer Anzahl organischer Basen nach einer an sich einwandfreien Methode — Messen der zur Hervorrufung einer gewissen Farbintensität geeigneter Indicatoren notwendigen Basenmengen — bestimmt. Bei der Untersuchung des Guanidins muß ein Versehen vorgekommen sein, das nicht aufzuklären ist. Denn diese Base kommt, wie schon lange vorher Ostwald²⁾ aus der Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung ermittelte, an Stärke den Alkalihydroxyden nahe. Diese Beobachtung haben Morell und Bellars³⁾ bestätigt und erweitert, indem sie zeigten, daß die katalytische Wirkung des Guanidins auf die Racemisierungsgeschwindigkeit von Hyoscyamin und auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats derjenigen des Natriumhydroxyds nahe kommt und daß dementsprechend aus der Gefrierpunktserniedrigung einer wäßrigen $\frac{1}{2}$ -n. Guanidoniumhydroxyd-Lösung sich ein Dissoziationsgrad von 81% berechnet. Wir fanden denn auch im Gegensatz zu den Angaben Veleys, daß sich Guanidin nicht nur mit Methylorange, sondern auch mit Phenol-phthalein als Indicator scharf titrieren läßt.

Zur Darstellung des freien Guanidins vermischten wir alkoholische Lösungen von Guanidoniumperchlorat und Kaliumhydroxyd in äquivalenten Mengen, filtrierten vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab und engten das Filtrat im Vakuum bei 30—35° ein. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd erstarrte der Rückstand zu einem Krystallbrei, der, auf Ton gestrichen, weiße, äußerst zerfließliche Krystalle hinterließ.

Festes Guanidin hat bereits Matignon⁴⁾ als gelbliche, etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltende Krystallmasse beschrieben. Wir erwarteten daher, daß unsere Krystalle sich nicht als freies Guanidin, sondern als Guanidoniumhydroxyd erweisen würden. Das ist aber nicht der Fall. Der Gehalt der Krystalle an Guanidin wurde titrimetrisch ermittelt. Dabei ergab sich in einer größeren Beobachtungsreihe der Gehalt an freiem Guanidin zwischen 92.73 und 99.55%. Nimmt man an, daß der Rest ausschließlich Wasser war, was bei der großen Begierde des Guanidins, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, sicher nicht zutrifft, so enthielten also die Krystalle im höchsten Falle auf 1 Mol. Guanidin 0.26 Mol. Wasser.

¹⁾ Ph. Ch. 57, 147; Soc. 93, 652 [1908].

²⁾ J. pr. [2] 33, 367 [1886]. ³⁾ Soc. 91, 1012 [1907].

⁴⁾ A. ch. [6] 23, 88 [1893].

I. 0.3805 g Guanidin verbrauchten	64.11 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. HCl,	entspr. 99.55 %,
II. 0.2050 »	»	»	» 95.69 %,
III. 0.2880 »	»	»	» 95.64 %,
IV. 0.1959 »	»	»	» 92.91 %,
V. 0.1594 »	»	»	» 92.73 %.

Der Schmelzpunkt der Krystalle ist unscharf und liegt bei etwa 50°. Beim Erhitzen über freier Flamme erstarrt die Schmelze unter Bildung von Melamin. Die starke Alkalität der wäßrigen Guanidin-Lösungen ist nur so zu erklären, daß diese Lösung im wesentlichen Guanidoniumhydroxyd enthält. Im Gegensatz zu allen übrigen organischen Basen mit Ausnahme der quaternären ist also das Guanidoniumhydroxyd in wäßriger Lösung beständig, während das Ammoniumhydroxyd und seine Substitutionsprodukte auch in wäßriger Lösung weitgehend in Ammoniak bzw. Amine und Wasser zerfallen sind und dadurch als schwache Basen erscheinen. Entsprechend seinen stark basischen Eigenschaften verhält sich die Guanidoniumhydroxyd-Lösung Metallsalzlösungen gegenüber wie die fixen Alkalien. Beispielsweise fällt die Lösung aus Calciumsalz-Lösungen Calciumhydroxyd. Die Fällbarkeit des Magnesiumhydroxyds wird sich vielleicht gelegentlich analytisch verwerten lassen. Die aus den Lösungen der Aluminium-, Chromi-, Blei- und Stannosalze gefällten Hydroxyde lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels auf.

Versuche, aus alkoholischen Guanidoniumsalz-Lösungen elektrolytisch an der Quecksilberkathode bei tiefer Temperatur Guanidonium-amalgam abzuscheiden, blieben erfolglos.

Die starke Alkalität des Guanidoniumhydroxyds mußte sich auch dadurch bestätigen lassen, daß die Base mit äußerst schwachen Säuren beständige Salze bildet. Einige solche Salze, sowie auch einige neu dargestellte Guanidoniumsalze stärkerer Säuren sind im Folgenden kurz beschrieben. Zur Analyse dieser Salze sei Folgendes bemerkt. Der Guanidingehalt wurde bei den Salzen schwacher Säuren titrimetrisch gegen $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator bestimmt, in anderen Fällen durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl oder durch Fällung des Guanidinpikrats nach Vozarik¹⁾. Letztere Methode gibt um 1—3% zu niedrige Resultate, reicht für den vorliegenden Zweck aber aus.

Guanidonium-thiosulfat, $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$: In Alkohol gelöstes Guanidoniumperchlorat wurde mit der berechneten Menge einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Kaliumthiosulfat vermischt, vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit absol. Alkohol verrieben. Das Salz

¹⁾ Z. Ang. 15, 670 [1902].

ist in diesem schwer, in Wasser sehr leicht löslich und enthält ein Mol. Wasser, das es bei 100° nicht verliert.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes dieses und einiger weiter unten zu beschreibenden Salze wurde die Lösung mit Natriumsuperoxyd versetzt und eingedampft. Höheres Erhitzen des Rückstandes ist unnötig, da der gesamte Schwefel schon in der Lösung zu Schwefelsäure oxydiert wird und aus der angesäuerten Lösung als Bariumsulfat gefällt werden kann.

0.1481 g Sbst.: 0.2796 g BaSO₄. — 0.1638 g Sbst.: 0.3644 g Guanidionumpikrat.

(CN₃H₆)₂S₂O₃ + H₂O. Ber. S 25.60, CN₃H₅ 47.20.
Gef. » 25.91, 45.63.

Guanidoniumsulfid, (CN₃H₆)₂SO₃: Das Salz fällt beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die absolut alkoholische Lösung der Base als weißer, krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Niederschlag aus.

0.1100 g Sbst.: 0.1276 g BaSO₄. — 0.3180 g Sbst., nach Kjeldahl aufgeschlossen, verbrauchten 95.5 ccm ¹/₁₀-n. Säure.

(CN₃H₆)₂SO₃. Ber. S 16.00, CN₃H₅ 59.00.
Gef. » 15.92, » 59.35.

Guanidoniumhydrosulfid, CN₃H₆.SH + ¹/₂ H₂O: Das Hydrosulfid fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der gelben Base in gelblichen Blättchen aus.

0.1145 g Sbst.: 0.2607 g BaSO₄. — 0.0501 g Sbst.: 0.1132 g BaSO₄. — 0.1008 g bzw. 0.0920 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 9.91 ccm bzw. 9.16 ccm ¹/₁₀-n. Säure.

CN₃H₆.SH + ¹/₂ H₂O. Ber. S 31.38, CN₃H₅ 57.83.
Gef. » 31.27, 31.03, » 58.08, 58.23.

Guanidoniumxanthogenat, CN₃H₆.S.CS.OC₂H₅: Während Aminbasen mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung bekanntlich unter Bildung thiocarbaminsaurer Salze zu reagieren pflegen, bildet Guanidin, wie fixe Alkalien, ein Xanthogenat, das sich aus einer konzentrierten, alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff nach dem Reiben der Gefäßwände in schwach gelben Krystallen abscheidet, die bei 113° schmelzen und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzen.

0.1268 g Sbst.: 0.3226 g BaSO₄. — 0.2159 g Sbst.: 0.3464 g Guanidionumpikrat.

CN₃H₆.S.CS.OC₂H₅. Ber. S 35.37, CN₃H₅ 32.60.
Gef. » 34.94, » 32.90.

Guanidoniumborat, (CN₃H₆)₂B₄O₇ + 5H₂O: Dieses Salz, das in seiner Zusammensetzung völlig dem über 60° beständigen oktaedrischen Borax entspricht, scheidet sich aus der heißen, wäßrigen Lösung des Guanidins nach Zusatz der berechneten Menge Borsäure

beim Erkalten in weißen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslichen Krystallen aus.

0.1531 g Sbst.: 0.0581 g B_2O_3 . — 0.1474 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 8.18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$(CN_3H_6)_2B_4O_7 + 5H_2O$. Ber. B_2O_3 38.23, CN_3H_5 32.26.

Gef. » 37.95, » 32.77.

Guanidoniumstannat, $(CN_3H_6)_2SnO_3 + 3H_2O$: Dieses Salz wurde durch Sättigen einer wäßrigen Guanidoniumhydroxyd-Lösung mit frisch gefällter Zinnsäure und Eindunsten der Lösung im Vakuum-Exsiccator in millimeterlangen, glänzenden Kryställchen gewonnen. Es wird beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Zinnsäure hydrolysiert und entspricht in seiner Zusammensetzung völlig dem Natriummetastannat (sogen. Präpariersalz).

0.2350 g Sbst.: 0.1028 g SnO_2 . — 0.1600 g Sbst.: 9.27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$(CN_3H_6)_2SnO_3 + 3H_2O$. Ber. SnO_2 44.20, CN_3H_5 34.66.

Gef. » 43.74, » 34.22.

Guanidoniummetasilicat, $(CN_3H_6)_2SiO_3 + xH_2O$: Guanidin-Lösung wurde mit frisch gefällter Kieselsäure im Überschuß geschüttelt und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Aus dem zähflüssigen Rückstand schieden sich bisweilen lange, spießige Krystalle aus, die jedoch auch beim Aufstreichen auf Ton nicht völlig von der Mutterlauge befreit werden konnten. In anderen Fällen gelatinierter Rückstand. Nur die ersteren Produkte, die sich in Wasser klar lösten, wurden analysiert. In allen Fällen war das Verhältnis von Guanidin:Kieselsäure 2:1. Der Wassergehalt war sehr wechselnd und erreichte in einem Falle über 70%.

I. 0.1021 g Sbst.: 3.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure; 0.1140 g Sbst.: 0.0097 g SiO_2 .
— II. 0.6580 g Sbst.: 16.66 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure, 0.0487 g SiO_2 . — III. 0.5498 g Sbst.: 42.48 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure, 0.1225 g SiO_2 . — IV. 0.3919 g Sbst.: 33.57 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure, 0.0953 mg SiO_2 .

I. CN_3H_5 18.22, SiO_2 8.51, $CN_3H_5 : SiO_2 = 2.26$,

II. » 14.96, » 7.40, » = 2.06,

III. » 45.69, » 22.28, » = 2.09,

IV. » 50.61, » 24.32, » = 2.12.

Guanidoniumformiat, $CN_3H_6.CO_2H$, erhielt Nencki¹⁾ aus dem Guanidoniumcarbonat und Ameisensäure als ein nicht krystallisierendes Öl. Wir erhielten es auf dem gleichen Wege zunächst auch nur ölig. Als wir das Salz aber durch Umsetzung von Guanidoniumperchlorat mit Kaliumformiat darstellten, erstarrte der nach dem Abdampfen der Lösung hinterbleibende Rückstand zu einem strahligen

¹⁾ B. 7, 1584 [1874].

Krystallkuchen. Das erklärt sich aus der Isomorphie des Guanidonium- und Kaliumformiats. Auch das oben erwähnte Öl erstarrte, sobald es mit einem Kaliumformiat-Krystall berührt wurde. Das Salz schmilzt bei 70—75°.

Guanidin-Nitro-methan, $\text{CN}_3\text{H}_5, \text{CH}_3.\text{NO}_2$: Bringt man festes Guanidin mit der äquivalenten Menge Nitro-methan zusammen und fügt etwas absol. Alkohol zu, so erwärmt sich die Masse, und es scheiden sich kleine weiße Nadeln ab, die sich beim Trocknen auf Ton schnell gelb färben. Die Verbindung stellt das Guanidoniumsalz des Isonitro-methans dar, wie es nach den Untersuchungen von Hantzsch und Veit¹⁾ zu erwarten war. Es ließ sich nämlich direkt mit Methylorange als Indicator nicht titrieren, weil das Isonitro-methan eine starke Säure ist, die sich erst langsam in das neutrale Nitro-methan umwandelt. Die Titration gelingt aber, wie aus den Beobachtungen der genannten Autoren zu entnehmen war, wenn man das Salz mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt und diesen mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung zurücktitriert.

0.1245 g Sbst.: 10.22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{CN}_3\text{H}_5, \text{CH}_3\text{NO}_2$. Ber. CN_3H_5 49.18. Gef. CN_3H_5 48.51.

Guanidonium-phenolat, $\text{CN}_3\text{H}_6.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$: Das Salz hinterbleibt nach dem Abdunsten der alkoholischen Lösung als Öl, das beim Verreiben mit Äther zu weißen, bei 67° schmelzenden Krystallen erstarrt.

0.1078 g Sbst.: 7.01 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{CN}_3\text{H}_6.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. CN_3H_5 38.57. Gef. CN_3H_5 38.44.

Guanidonium-*p*-kresolat, $\text{CN}_3\text{H}_6.\text{O}.\text{C}_7\text{H}_7$, ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Äther unlöslich und schmilzt bei 147—150°.

0.1150 g Sbst.: 6.84 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{CN}_3\text{H}_6.\text{O}.\text{C}_7\text{H}_7$. Ber. CN_3H_5 35.34. Gef. CN_3H_5 35.12.

Guanidin-Benzolsulfamid, $\text{CN}_3\text{H}_5, \text{NH}_2.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$: In absolut alkoholischer Guanidin-Lösung löst sich Benzolsulfamid unter Erwärmung auf. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert die Verbindung in glänzenden Schüppchen aus, die bei 133° unter Zersetzung schmelzen.

0.1587 g Sbst.: 0.1715 g BaSO_4 ; 0.1527 g Sbst.: 6.99 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{CN}_3\text{H}_5, \text{NH}_2.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. S 14.83, CN_3H_5 27.32.

Gef. » 14.84, » 27.05.

Guanidin-Phthalimid, $\text{CN}_3\text{H}_5, \text{NH} < [\text{CO}]_2 > \text{C}_6\text{H}_4$: Die Verbindung wird beim Eintragen von Phthalimid in die zur Vermeidung

¹⁾ B. 36, 607 [1899].

der Bildung phthalaminsäuren Salzes gekühlte alkoholische Guanidin-Lösung gebildet. Auf Zusatz von Äther zu dieser Lösung fällt das Salz in weißen, bei 176—179° unter Zersetzung schmelzenden Kristallen aus.

0.1589 g Subst.: 7.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{CN}_2\text{H}_5, \text{NH}(\text{CO})_2, \text{C}_6\text{H}_4$. Ber. CN_2H_5 28.65. Gef. CN_2H_5 28.89.

54. A. W. K. de Jong: Über die Einwirkung des Lichtes auf die Zimtsäuren und über die Konstitution der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 17. August 1921.)

In diesen »Berichten« sind innerhalb der letzten Jahre mehrere Mitteilungen von H. Stobbe¹⁾ und R. Störmer²⁾ über die Einwirkung des Lichtes auf die Zimtsäuren und über die Konstitution der Truxillsäuren erschienen. Diese Untersuchungen berühren mein Arbeitsgebiet, tragen aber in den meisten Fällen den von mir schon einige Jahre früher erzielten Resultaten nicht Rechnung. Die Ergebnisse meiner Arbeiten habe ich größtenteils in kurzen, in den »Abhandlungen der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam« publizierten Veröffentlichungen niedergelegt, welche vor dem Kriege regelmäßig im Chemischen Zentralblatt referiert worden sind; leider ist dies aber in den Jahren 1916, 1917 und 1918, wie ich festgestellt habe, nicht mehr geschehen, während Referate über physikalisch-chemische Arbeiten aus obigen »Abhandlungen« ohne Unterbrechung gebracht worden sind. Teilweise mag es auf das Fehlen der betreffenden Referate zurückzuführen sein, daß die eingangs genannten Autoren auch ihrerseits Untersuchungen angestellt haben, die ich bereits einige Jahre vorher ausgeführt hatte, und über welche schon von meiner Seite Veröffentlichungen vorlagen. Da jedoch meine Resultate nicht immer mit denen der HHrn. Stobbe und Störmer übereinstimmen und es mir auch notwendig erscheint, unsere Arbeitsgebiete gegeneinander abzugrenzen, so teile ich meine Ergebnisse, die bisher, wie erwähnt, nur kurz publiziert worden sind, an dieser Stelle ausführlicher mit.

¹⁾ H. Stobbe, B. 52, 666, 1021 [1919].

²⁾ R. Störmer und G. Förster, B. 52; 1255 [1919]; R. Störmer und E. Emmel, B. 53, 497 [1920]; R. Störmer und E. Lange, B. 54, 77, 96 [1921]; R. Störmer und F. Scholtz, B. 54, 85 [1921].