

# Über einen Fall von wahrscheinlicher Stereoisomerie beim Guanidin

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Anlässlich der Beschreibung einer quantitativen Bestimmungsmethode des Guanidins durch Fällen mit Pikrinsäure<sup>1</sup> erwähnt Prof. Emich das Vorhandensein zweier Kristallmodifikationen des Pikrates,<sup>2</sup> von denen die eine ungleich häufiger und leichter zu erhalten ist als die andere. Während die erstere, hackenförmige oder gezähnte, durch fortgesetzte Zwillingbildung zu stande kommende Platten, die in Fig. 1 nochmals abgebildet wurden, bei der Fällung jedes wasserlöslichen Guanidinsalzes mit Pikrinsäure und aus Guanidin der verschiedensten Herkunft entsteht, ist die Bildung der anderen Modifikation, rosetten- oder kugelförmig angeordnete Nadeln (Fig. 2), nur aus der Base bekannt, die durch Spaltung des sauren Methylbiguanidsulfats mit Barythydrat gewonnen wird. In der Folge sollen des kürzeren Ausdruckes wegen die Platten stets »erste«, die kugelförmigen Gebilde »zweite Form« Pikrat genannt werden. Mögen die Bedingungen der Guanidinbildung noch so sehr variiert, die Verhältnisse auf noch so verschiedene Weise abgeändert werden, immer war es nur der eine eben

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 12 (1891), 23 ff.

<sup>2</sup> Ebenda, Fußnote.

genannte Weg, der zur zweiten Form führte, so daß die erste Form als der allgemeine, die zweite aber nur als spezieller

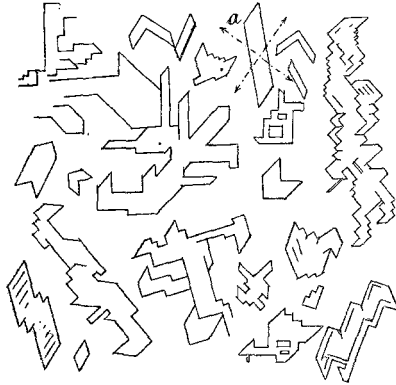


Fig. 1.

Fall angesehen werden muß. Die Beantwortung der Frage, wieso diese beiden so ganz verschiedenen Kristallformen mit



Fig. 2.

merkwürdiger Konsequenz auftreten und worin der Grund dafür zu suchen ist, läßt Prof. Emich dort offen, so daß ich sie zum Gegenstand der nachstehenden Untersuchungen machen konnte.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vergl. die vorläufige Mitteilung im Akad. Anzeiger vom 2. April 1903.

Zunächst glaubte ich, diesen Grund in einer Art von Dimorphismus suchen zu müssen und ging daher darauf aus, die verschiedenen Konstanten der beiden Pikratformen, wie Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w. zu bestimmen, da, wie später erwähnt wird, das bloße Umkristallisieren derselben aus den verschiedensten Lösungsmitteln und unter den verschiedensten Bedingungen nicht die Möglichkeit bot, die eine in die andere Form überzuführen. Schon daraus folgt mit ziemlicher Sicherheit, daß unter solchen Umständen an einen Fall von Dimorphismus kaum mehr gedacht werden kann, sondern der Grund der Erscheinung in etwas anderem liegen muß. In der Hoffnung, durch einen eventuell bestehenden Unterschied dieser Konstanten den Schlüssel zur Lösung der Frage zu finden, wurde ich aber getäuscht, indem alle gefundenen Zahlenwerte mit Ausnahme der die Löslichkeit der beiden Formen betreffenden befriedigend übereinstimmen. Die kleinen Abweichungen jener Werte voneinander dürften bloß durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bedingt sein. Durch all diese Versuche ist also, weil, wie eben erwähnt, nur die Löslichkeitskurven für die zwei Formen sich nicht decken, mit anderen Worten, die zweite Form in Wasser leichter löslich ist,<sup>1</sup> bloß das einzige konstatiert, daß die erste Form die stabilere Modifikation darstellt.

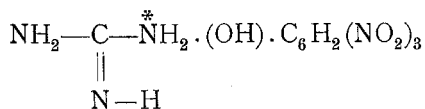
Das Nächstliegende war, den Fall durch Isomerieverhältnisse zu erklären. Da infolge der sicher feststehenden planar Konfiguration des Guanidinpikratmoleküls an eine Stellungsisomerie o. dergl., mit einem Wort, an eine Isomerie in der Ebene nicht zu denken ist, so käme lediglich die Raumisomerie in Betracht. Diese in das Pikrinsäuremolekül zu verlegen, geht deshalb nicht an, weil es sich bei allen in der Folge zu erwähnenden Versuchen, bei denen das Guanidin von der Pikrinsäure getrennt, dann wieder damit zusammengebracht, oder dasselbe nach den unterschiedlichsten Darstellungsmethoden erhalten worden war, zeigte, daß das Vermögen, je nach Umständen erste oder zweite Form Pikrat zu geben, eng

---

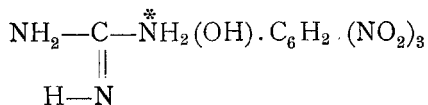
<sup>1</sup> Durch diese Tatsache ist es von vornherein ausgeschlossen, daß die eine Form eine Pseudomorphose der anderen darstellt.

mit der Base verknüpft ist und nur ihr zukommt. Außerdem ist eine verschiedene sterische Anordnung der Atomgruppen in der Pikrinsäure wohl ausgeschlossen und wenigstens bisher noch nie versinnbildlicht worden. So bleibt denn nichts anderes übrig, als die Stereoisomerie dem Guanidin zuzuschreiben. Dies kann nun theoretisch auf zwei Arten geschehen: entweder indem der doppelt gebundene Imid- oder der fünfwertige Amidstickstoff in Betracht gezogen wird.

In diesem Sinne bedingte die Überlegung, ob nicht noch andere Salze oder Doppelverbindungen des Guanidins mit Mineralsäuren, anorganischen Salzen, respektive analog der Pikrinsäure konstituierten organischen Körpern verschieden zu kristallisieren vermögen, einen weiteren Schritt in der Reihe der vorzunehmenden Versuche. Daß hiebei auch einige optisch aktive Säuren in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurden, ist infolge der Vermutung geschehen, es könne beim Guanidinpikrat eine Stereoisomerie, bedingt durch eine Asymmetrie des doppelt gebundenen Imidstickstoffes, analog derjenigen bei Aldoximen, vorliegen. Möglicherweise konnte der Einfluß, den der asymmetrische Stickstoff auf die wechselnde Kristallform zweifellos ausübt, durch Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen noch gesteigert werden. Wie man sich diese erwähnte Cis-Transisomerie hier zu denken hätte, zeigen die beiden folgenden Formelbilder:



und



Die zweite Möglichkeit einer stereochemischen Isomerie besteht beim Guanidin darin, daß der fünfwertige, in obigen Formeln mit einem \* bezeichnete Amidstickstoff, durch verschiedene Anordnung der seine fünf Valenzen absättigenden Atome, respektive Atomgruppen im Raum als asymmetrisch angenommen wird. Bei all den Salzen und Doppelverbindungen,

die zur Entscheidung dieser Frage dargestellt worden waren, konnte aber kein Unterschied, sondern im Gegenteil eine gute Übereinstimmung der mikroskopischen Bilder konstatiert werden, soweit sie sich eben auf diese einfache Weise konstatieren läßt. Auf diesem Wege war also die Entscheidung kaum zu erwarten.

Deshalb war es von Interesse und Wichtigkeit, festzustellen, ob und wie sich etwa die eine in die andere Form überführen läßt, wie dies bekanntlich bei Isomeren von der Art der Aldoxime oder Ketoxime der Fall ist. Es wurden denn auch die verschiedensten Wege eingeschlagen, um zu diesem Ziele zu gelangen, leider mit wenig positivem Erfolge. Denn ebenso wie das zu erwähnende fraktionierte Umkristallisieren unter Variation der Bedingungen keine Änderung in den beiden Modifikationen herbeiführte, ebenso verliefen alle anderen Parallelversuche mit den beiden Formen erfolglos, sofern durch dieselben nicht eine Änderung der molekularen Zusammensetzung überhaupt veranlaßt wurde. War von der ersten Form ausgegangen worden, sei es, daß das Pikrat selbst, sei es, daß das Carbonat, das die entsprechende Form bei der Fällung mit Pikrinsäure gibt, in Arbeit genommen wurde, so resultierte schließlich nach Ablauf des betreffenden Prozesses immer wieder dieselbe Kristallform. So wurde z. B. Guanidinpikrat (erste Form) in das Carbonat verwandelt, dieses umkristallisiert, mit Glycocoll die Doppelverbindung hergestellt, diese mit Salzsäure zerlegt und wieder mit Pikrinsäure gefällt. Darnach kristallisierte das Salz wieder unverändert als erste Form aus. Ebenso verhielt sich die zweite Form.

Bei diesen Parallelversuchen, wie auch bei den gleich zu erwähnenden Guanidinsynthesen wurde hauptsächlich auf jene Prozesse Gewicht gelegt, die in alkalischer Lösung vor sich gehen, da ja auch bei der Bildung der zweiten Form über das Methylbiguanid die basische Reaktion die vorherrschende ist. Die Resultate dieser Versuche gaben wenig Hoffnung, daß es gelingen würde, die eine in die andere Form zu verwandeln. Nur durch Zufall gelang es mir schließlich doch. Durch äußere Umstände veranlaßt, wurden Guanidincarbonat, das auf noch näher zu beschreibendem Wege aus dem Pikrat der zweiten Form

dargestellt worden war und gleich nach der Darstellung mit Pikrinsäure wieder zweite Form gab, sowie dessen Glycinverbindung 8 Wochen stehen gelassen. Als nach dieser Zeit die Base abermals als Pikrat gefällt wurde, erhielt ich aus beiden die Platten, d. h. also die erste Form, und eine Wiederholung des Versuches, bei dem nur 4 Wochen zwischen der Darstellung und Fällung verstrichen, hatte dasselbe Ergebnis. So war denn die Möglichkeit, die zweite in die erste Form zu verwandeln, erreicht und dieser Vorgang, als in längerer Zeit von selbst vor sich gehend, dargetan; der entgegengesetzte Prozeß konnte aber experimentell nicht verwirklicht werden; daraus folgt auch wieder, daß die erste Form die stabilere ist.

Wenn auch die Anstellung der folgenden Versuche im wesentlichen auf dasselbe hinausläuft, wie die der eben besprochenen, so war ihr Hauptzweck doch der, zu erfahren, ob nur auf dem einen Weg, nämlich durch Spaltung des sauren Methylbiguanidsulfats mittels Ätzbaryt die zweite Form zu erhalten ist oder ob nicht eine von den ziemlich zahlreichen Guanidinsynthesen auch die zweite Form Pikrat liefert. So probierte ich denn sämtliche Darstellungsweisen dieser Base durch, insoweit sie nicht zu demselben Zwecke schon von Prof. Emich ausgeführt worden waren, konnte aber durchwegs nur die Bildung der ersten Modifikation konstatieren. Auch E. Fischer, welcher bekanntlich, wie später noch erwähnt werden wird, bei Spaltungen von Purinkörpern Guanidin erhielt und dieses mit Pikrinsäure identifizierte, erwähnte immer nur die erste Form.

Daraus, wie auch aus den Versuchen, die durch Spaltung, respektive Reduktion von komplizierteren Verbindungen, wie Biguanid, Guanin, Dicyandiamidin u. s. w. Guanidin lieferten, das mit Pikrinsäure gefällt, auch immer die »Platten« bildete, geht unzweifelhaft hervor, daß nicht nur bei Synthesen, sondern auch bei Spaltungsvorgängen die Tendenz zur Bildung der ersten Modifikation entschieden eine ausgeprägtere ist. Auffallend bleibt dabei nur, daß auch das gewöhnliche Biguanid, bei dem doch die Verhältnisse der Darstellung analog denjenigen des Methylbiguanids sind, bei der Spaltung mit Ätzbaryt ausschließlich erste Form liefert und daß keiner der

aufzuzählenden Versuche die Bedingungen für die künstliche Überführung der zweiten in die erste Form bot.

Nach all dem hier kurz Skizzierten scheint es, als ob man sich für eine Stereoisomerie des doppelt gebundenen Imidstickstoffes aussprechen müßte. Im Fall einer Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffes wäre voraussichtlich ein häufigeres Auftreten der zweiten Modifikation zu erwarten. Dies ist aber, wie aus dem ziemlich umfangreichen Tatsachenmaterial zu ersehen ist, keineswegs der Fall, es müßte denn sein, daß die günstigsten Bedingungen für das Entstehen der Nadeln doch noch nicht aufgefunden wurden.

---

## I. Vergleichende Untersuchungen der beiden Guanidinpikrate.

### A. Bestimmung chemischer und physikalischer Konstanten derselben.

Um zu allen folgenden Versuchen gleichartiges Ausgangsmaterial verwenden zu können, wurde zunächst erste und zweite Form Pikrat in größeren Mengen dargestellt.

Die erste Form gewann ich auf die einfachste Weise durch Fällen eines in Wasser leicht löslichen Guanidinsalzes — hier käufliches Guanidincarbonat (von Gebrüder Kunert, Türmitz bei Aussig a. E.) — mit einer nicht zu konzentrierten Lösung zweimal umkristallisierter Pikrinsäure. Sowohl gleich nach dem Fällen als auch nach öfterem Umkristallisieren des gelben Niederschlages erwies sich dieses Präparat als vollkommen gleichförmig, zum Unterschiede von einem vor Jahren auf die gleiche Weise hergestellten, bei dem sich in den letzten Mutterlaugen vom Umkristallisieren eine allerdings nicht große Menge von Kristallen der zweiten Form einheitlich anreicherte. Ob diese der Hauptkristallisation (erste Form) von Haus aus beigemischt war oder ob sie im Laufe der Jahre durch Umwandlung entstanden ist, kann jetzt nicht mehr festgestellt werden. Die beiden so getrennten Modifikationen wurden ohneweiters den betreffenden Hauptmengen zugesondert.

Nicht so rasch und einfach gestaltete sich die Darstellung der zweiten Form Pikrat, da zunächst aus Dicyandiamid — aus Thioharnstoff durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd<sup>1</sup> und nachheriges Polymerisieren mit Ammoniak gewonnen (Natriumcyanamid war zur Zeit noch nicht Handelsprodukt) — und überschüssigem 33prozentigen Methylamin nach Reibenschuh<sup>2</sup> das Methylbiguanidkupfersulfat dargestellt und daraus durch Entkupfern mit Schwefelwasserstoff, Konzentrieren und Fällen des Filtrates davon mit Alkohol das saure Methylbiguanidsulfat synthetisiert werden mußte. Dies nach Emich<sup>3</sup> mit Baryumhydroxyd gespalten, mit Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, eventuell unzersetztes Biguanid mit Kupfervitriollösung entfernt, mit Schwefelwasserstoff das Kupfer abgeschieden und das Filtrat eingeengt, gab, mit Pikrinsäure im Überschusse versetzt, durchwegs die kugelförmigen Nadelaggregate als feinkörnigen, gelben Niederschlag. Die Farbe dieses Salzes war im Vergleiche zu der der ersten Form ungleich heller. Auch hiebei war nach mehrmaligem Umkristallisieren keine Veränderung im Habitus und in der Einheitlichkeit der Kristalle zu bemerken. Daß diesem Produkte kein pikrinsaures Methylguanidin beigemischt war, das in langen, gelben Nadeln kristallisiert,<sup>4</sup> davon überzeugte ich mich durch die Isonitrilreaktion, die gänzlich versagte, während sie deutlich auftrat, sobald dem Guanidinpikrat kleine Mengen pikrinsaures Salz der Methylverbindung zugesetzt wurden, die nach Erlenmeyer<sup>5</sup> aus Cyanamid und Methylaminchlorhydrat durch Erhitzen auf 110 bis 120° C. in der Bombe erhalten worden war. Beide Modifikationen verhielten sich beim Erhitzen im Röhrchen gleich, indem sie bei 280° C. noch nicht schmolzen, sich höchstens dunkler färbten. Ebenso erwiesen sich beide als kristallwasserfrei.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas, sowohl an den frisch gefällten als auch an den über 10 Jahre gestandenen

<sup>1</sup> Vergl. Volhard, Journal für prakt. Chemie, 9, 24 ff. (1874).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 4, 388 ff. (1883).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 14 und 15 (1891).

<sup>4</sup> Vergl. Brieger, Ptomaine, 3, 33.

<sup>5</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 3, 396.



und nun getrennten Präparaten beider Formen angestellt, ergaben Werte, die untereinander und mit der Theorie befriedigend übereinstimmen. Es lieferten nämlich:

1. 0·2359 *g* Guanidinpikrat (erste Form), bei 110° getrocknet, aus dem alten Präparate durch fraktioniertes Umkristallisieren gewonnen, gaben 76 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 736 *mm* und 20·5° C., über Kalilauge von der Tension 16·63 *mm* abgelesen.
2. 0·1542 *g* Pikrat (zweite Form) derselben Provenienz, bei 110° C. getrocknet, gaben 40·6 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 739 *mm* und 19° C., über Kalilauge von der Tension 15·39 *mm* abgelesen.
3. 0·1715 *g* Guanidinpikrat (erste Form), frisch dargestellt, bei 110° C. getrocknet, gaben 45·5 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 732·6 *mm* und 15·5° C., über Kalilauge von der Tension 12·18 *mm* abgelesen.
4. 0·2397 *g* Substanz (zweite Form), frisch dargestellt, bei 110° C. getrocknet, gaben 63·6 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 734 *mm* und 18·5° C., über Kalilauge von der Tension 13·88 *mm* abgelesen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{OH} \cdot (\text{NO}_2)_3$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
N .....	29·20	29·39	29·43	29·80	29·38

In dieser Hinsicht ist also kein Unterschied zwischen den beiden Formen zu konstatieren.

Von Interesse war es nun, zu erfahren, wie sich die beiden Modifikationen Guanidinpikrat, das wie alle Guanidinsalze nach Emich<sup>1</sup> zwei Drittel des Gesamtstickstoffes — nämlich den der beiden Amidogruppen — mit Knop'scher Bromlauge<sup>2</sup> als solchen abgibt, dieser gegenüber verhalten, ob, mit anderen Worten, in beiden Fällen der ganze Amidstickstoff frei und nicht der eine durch eine vielleicht in stereochemischer Hinsicht geänderte Lagerung im Molekül zurückgehalten wird. Um dies festzustellen, wurde die Zersetzung mit Bromlauge im Hüfner's Apparate<sup>3</sup> vorgenommen.

Dieser Versuch gestaltete sich aber infolge der Schwerlöslichkeit des Pikrates und in Anbetracht des verhältnismäßig ziemlich beschränkten Zersetzungsraumes einigermaßen umständlich, da in diesem Raum eine nur äußerst

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Fresenius, Zeitschr. für anal. Chemie, 9, 225.

<sup>3</sup> Journal für prakt. Chemie, [2], 3, 7.

geringe Menge des Pikrates in Lösung hätte gebracht werden können und das Beschicken des Apparates mit festem Salze deshalb nicht anging, weil bei der ziemlich stürmischen Stickstoffentwicklung Pikratteilchen bis ins Meßrohr hinauf mitgerissen werden, wo sie sich der weiteren Zersetzung entziehen. Daher wurde vor dem Versuche die Pikrinsäure teilweise entfernt. Dies geschah mit Akridinchlorhydrat nach Anschütz.<sup>1</sup> Der Punkt, wo gerade alle Pikrinsäure ausgefällt ist, kann aber wegen des sehr voluminösen Akridinpikratniederschlages nur schwer erkannt werden und ein geringer Überschuß von Akridinchlorhydrat ist infolge der mit der Bromlauge sich bildenden Akridinflocken, die in die Meßröhre hinaufsteigen und hier die Ablesung stören würden, auch mißlich. Deshalb darf die Pikrinsäure nicht ganz gefällt werden, worauf von der Fällung in eine Glasschale abgesaugt und das Filtrat nach dem Einengen auf das gewünschte kleine Volumen quantitativ in den Zersetzungsraum des Hüfner'schen Apparates gespült wird. Trotzdem konnten nur Quantitäten zur Untersuchung gelangen, die im allgemeinen bei gewichtsanalytischen Bestimmungen als zu klein angenommen werden. Um aber die Zulässigkeit so geringer Mengen, bei dieser Methode wenigstens, zu erweisen, wurde mit Harnstoff in ebenso minimaler Quantität eine Zersetzung vorgenommen, deren Resultat, wie die der Spaltungen meiner Substanzen, im folgendem mitgeteilt werden. Nach dem teilweisen Fällen der Pikrinsäure mit Akridinchlorhydrat gaben:

## Erste Form.

1. 0·1572 g bei 110° C. getrocknetes Pikrat 12·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 734 mm und 19·5° C., über Wasser abgelesen.
2. 0·0838 g bei 105° C. getrocknetes Pikrat 7 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 733 mm und 17° C., über Wasser abgelesen.
3. 0·0376 g bei 105° C. getrocknete Substanz 3·3 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 725·5 mm und 17° C., über Wasser abgelesen.

## Zweite Form.

4. 0·0425 g bei 110° C. getrocknetes Pikrat 3·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 730 mm und 20·5° C., über Wasser abgelesen.
5. 0·0425 g bei 110° C. getrocknete Substanz 3·7 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 725·6 mm und 13·5° C., über Wasser abgelesen.
6. 0·0313 g bei 105° C. getrocknete Substanz 3·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 734·5 mm und 18° C., über Wasser abgelesen.

In 100 Teilen:

Berechnet für 2N aus $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{OH} \cdot (\text{NO}_2)_3$	Gefunden					
9·72	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	8·87	9·27	9·70	8·77	9·79	9·18

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 17, 438.

0·0110 g Harnstoff, bei 100° C. getrocknet, gaben 4·55 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 735 mm und 18° C., über Wasser abgelesen.

In 100 Teilen:

Berechnet für 2N aus CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
46·6	46·14

Wie man sieht, ist der Fehler, der bei Anwendung so kleiner Mengen zur Geltung kommt, auch ein eben noch zu vernachlässigender.

Um dem Übelstande, nur so geringe Mengen Substanz zur Zersetzung bringen zu können, abzuhelfen, verwendete ich V. Meyer's Dampflichteapparat zu demselben Zweck, füllte in die Birne die nötige Menge Bromlauge, ließ die in ein kleines Röhrchen abgewogene Pikratmenge in fester Form in die Lauge fallen und bestimmte durch Luftverdrängung den freierwendenden Stickstoff, der über Wasser aufgefangen und gemessen wurde. Diese Versuchsanordnung wurde viel früher und daher unabhängig von der vor einigen Jahren erfolgten Publikation von Mai und Silberberg, betitelt: »Gasanalytische Methoden mit dem V. Meyer'schen Dampflichteapparat«,<sup>1</sup> zur Anwendung gebracht und lieferte die folgenden, im allgemeinen einwandfreien Daten. Hiedurch will ich auf keinem Falle die Priorität des Gedankens für mich in Anspruch nehmen, erwähne es bloß, weil die auf diesem Wege gefundenen Werte mir verlässlicher vorkommen als die eben mitgeteilten. Ich fand nämlich aus:

Erste Form.

1. 0·1602 g Pikrat bei 105° C. getrocknet, 13 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 727·5 mm und 21° C.
2. 0·1696 g Pikrat bei 105° C. getrocknet, 14·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 732·5 mm und 12° C.

Zweite Form.

3. 0·1541 g Pikrat bei 105° C. getrocknet, 12·9 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 730·7 mm und 16° C.
4. 0·1518 g Pikrat bei 105° C. getrocknet, 12·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 723 mm und 15° C., alles über Wasser abgelesen.

In 100 Teilen:

Berechnet für 2N aus CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ·OH(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
9·7	8·82	9·57	9·37	9·25

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 35, 4229 bis 4238 (1902).  
Vorläufige Mitteilung: Köthener, Chem. Zeitg., 1902, 26, Nr. 75.

Endlich wurden noch Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff in beiden Pikraten vorgenommen, deren Resultate ebensowenig wie die bisher mitgeteilten irgend welche Differenzen aufweisen. Hiezu wurden, wie zu den vorigen Versuchen, die von mir frisch dargestellten Präparate verwendet. Es gaben:

1. 0·1736 g bei 110° C. getrocknete Substanz (erste Form) 0·1848 g CO<sub>2</sub> und 0·0428 g H<sub>2</sub>O.
2. 0·1950 g bei 110° C. getrocknete Substanz (zweite Form) 0·2079 g CO<sub>2</sub> und 0·0467 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{NO}_2)_3$	1.	2.
C .....	29·16	29·01	29·07
H .....	2·80	2·71	2·66

Nachdem bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktmethode mit Aceton und Wasser als Lösungsmittel keine einwandfreien Resultate erhalten worden waren, wurden dieselben nach der Gefrierpunktmethode in wässriger Lösung ausgeführt. Wie bei den Stickstoffbestimmungen nach Hüfner, entfernte ich zunächst die Pikrinsäure und stellte ein in Wasser leicht lösliches Guanidinsalz her, indem mit Akridinchlorhydrat oder -sulfat die Säure vollständig gefällt, das überschüssige Akridin mit Barythydrat, dieses dann mit Kohlensäure niedergeschlagen, hiedurch das Guanidin gleichzeitig in das kohlen-saure Salz übergeführt und das Filtrat von Baryumcarbonat bis zur Kristallisation eingeengt wurde. Diesen etwas zeitraubenden Prozeß führte ich nur bei der zweiten Form durch, da Guanidincarbonat, das die erste Form gibt, selbstverständlich zu Gebote stand. Das Carbonat, das nötigenfalls nochmals umkristallisiert wurde, gab, zur Probe wieder mit Pikrinsäure versetzt, unverändert die Nadeln. Mit den beiden Arten von Carbonaten wurden nun, wie schon erwähnt, nach der Gefrierpunktmethode die Molekulargewichte in Wasser als Lösungsmittel bestimmt. Die in Tabelle I zusammengestellten Resultate weisen eine befriedigende Übereinstimmung untereinander (und eine annähernde, mit dem

zweiten bis dritten Teil des für das Molekulargewicht berechneten Wertes) auf.

Tabelle I.

	Substanzmenge	Depression	Molekulargewicht		Lösungsmittel
			gef.	ber.	
Erste Form	0·7142 g	0·571°	86		
	1·7124	1·155	101	180	Wasser
	2·9640	1·750	116		
	0·8527	0·755	77		
	1·7144	1·426	82	180	Wasser
	3·2417	2·428	91		
Zweite Form	0·3568	0·330	73		
	0·7931	0·635	85	180	Wasser
	1·1584	0·850	94		
	0·3876	0·355	74		
	0·8029	0·620	88	180	Wasser
	1·1811	0·826	97		

Noch viel deutlicher zeigte sich diese Gleichmäßigkeit in Bezug auf die Dissoziation bei den gleich zu besprechenden Leitfähigkeitsbestimmungen. Diese wurden nach Kohlrausch's Methode in  $\frac{1}{500}$ -,  $\frac{1}{1000}$ - und  $\frac{1}{2000}$ -normalen Guanidin-pikratlösungen beider Formen bei 20° C. ausgeführt.

Das Gefäß, in dem dieselben vorgenommen wurden, war ein Becher aus Porzellan von zirka 100  $cm^3$  Inhalt. In diesen tauchten die beiden Elektroden, platinerte, kreisrunde Platinblechscheiben von 20  $mm$  Durchmesser und 21  $mm$  gegenseitigen Abstand. Die Kapazität wurde mit  $\frac{n}{10}$ - und  $\frac{n}{100}$ -KCl-Lösung bestimmt und im Mittel zu 0·2311 gefunden.

Bei Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen zeigte es sich, daß die Widerstände ( $w'$ ) der Flüssigkeiten ziemlich stark variierten, wie aus Tabelle II zu entnehmen ist; dies liegt wohl

darin, daß das Tonminimum im Telephon bei größeren Vergleichswiderständen ( $w$ ) ziemlich unscharf wurde. Darauf dürften auch die zwar nicht erheblichen Differenzen in den Werten für das spezifische und molekulare Leitvermögen der entsprechenden Guanidinpikratlösungen, das nach Nernst berechnet wurde, zurückzuführen sein. Jedenfalls sieht man, daß diese Werte mit steigender Verdünnung untereinander immer besser übereinstimmen, mit anderen Worten, daß in verdünnten Lösungen die Dissoziation bei beiden Formen eine gleich weit vorgeschrittene ist, daß sich also auch in dieser Beziehung die zwei Modifikationen konform verhalten.

Tabelle II.

	Normalität der Pikratlösung	$w$	$w'$	$\lambda_{20^\circ}$	Mittel	$\mu_{20^\circ}$
Erste Form	$\frac{1}{500}$ -normal	1000	1611	0·000143	0·000141	0·0706
		100	1654	0·000139		
	$\frac{1}{1000}$ -normal	1000	2868	0·000080	0·000078	0·0781
		100	3025	0·000076		
	$\frac{1}{2000}$ -normal	2000	5604	0·000041	0·0000415	0·0828
		1000	5536	0·000042		
Zweite Form	$\frac{1}{500}$ -normal	1000	1754	0·000131	0·0001302	0·0651
		100	1784	0·000129		
	$\frac{1}{1000}$ -normal	1000	2937	0·000078	0·0000770	0·0770
		100	3025	0·000076		
	$\frac{1}{2000}$ -normal	10000	5625	0·0000410	0·0000412	0·0824
		8000	5502	0·0000415		
		6000	5538	0·0000412		
		4000	5524	0·0000413		
		2000	5547	0·0000411		
		1000	5601	0·0000412		

$$\lambda_{20^\circ} = c_{20^\circ} \frac{a}{b \cdot w}; \quad \mu_{20^\circ} = \frac{\lambda_{20^\circ}}{\text{Normalität}}$$

$a$  und  $b$  = Brückenablesungen.

$w$  = Vergleichswiderstand in  $\Omega$ .

$w'$  = Widerstand der Lösung bei  $20^\circ$  in  $\Omega$ .

$\lambda_{20^\circ}$  = Spezifische Leitfähigkeit bei  $20^\circ$  C.

$\mu_{20^\circ}$  = Molekulare Leitfähigkeit bei  $20^\circ$  C., nach Nernst berechnet.

Mit diesen Beobachtungen hängen jene innig zusammen, die anlässlich der Ausführung von Löslichkeitsbestimmungen der beiden Formen in Wasser gemacht wurden. Die Temperaturen, bei denen ich diese Versuche ausführte, waren  $0^\circ$ ,  $9^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $80^\circ$  C. Die Konstanz derselben wurde im ersten Falle durch schmelzendes Eis, im zweiten durch kontinuierlich fließendes Wasserleitungswasser und in den übrigen Fällen durch Einstellung eines Thermostaten erzielt. Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so ließ ich die Salze beider Formen in Stöpselgläsern mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers übergossen, gleichzeitig und gleich lang, gewöhnlich 24 bis 48 Stunden in dem betreffenden Bade, unter oftmaligem Umschütteln eingesenkt. Hierauf wurde die filtrierte Lösung gewogen, auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand bei  $110^\circ$  C. getrocknet und wieder gewogen. Hierbei stellte es sich nun heraus, daß bei niederen Temperaturen, also dann, wenn nur verdünnte Lösungen zustande kommen können, die Löslichkeit der beiden Salze ziemlich gleich ist, daß sie aber für die zweite Form erheblich wächst, sobald bei höheren Temperaturen gearbeitet wird. Dies kann man aus der Tabelle III ersehen.

Wenn man von den kleinen Differenzen absieht, die die Werte des Leitvermögens aufweisen, so ist dies der einzige bisher konstatierte Unterschied zwischen den beiden Formen, der darauf hinausläuft, was schon eingangs erwähnt wurde, daß nämlich die Platten schwerer löslich, d. h. also stabiler sind als die Nadeln.

Diese weitgehende Übereinstimmung in den Konstanten der beiden Modifikationen zeigt sich auch noch beim spezifischen Gewichte der Lösungen wie der festen Substanzen.

Tabelle III.

Temperatur	Gewicht der Lösung in Gramm	Salz daraus in Gramm	Ein Teil Salz löst sich in — Teilen H <sub>2</sub> O	100 Teile H <sub>2</sub> O lösen — Teile Salz
Erste Form				
0°	9·7582	0·0037	2630	0·037
9	9·6076	0·0037	2595	0·038
20	6·4335	0·0039	1650	0·061
40	11·6078	0·0170	682	0·146
60	8·8967	0·0278	319	0·313
80	10·3897	0·0595	174	0·574
Zweite Form				
0°	8·8098	0·0038	2317	0·043
9	14·1941	0·0071	1998	0·050
20	9·7105	0·0061	1590	0·063
40	8·1387	0·0135	602	0·166
60	8·3987	0·0311	270	0·370
80	7·6626	0·0606	125	0·800

Die Bestimmungen desselben, die auch durchwegs bei 20° C. ausgeführt wurden, erstreckten sich auf die bei den Leitfähigkeitsmessungen verwendeten  $\frac{1}{500}$ -normalen, bei 20° C. gesättigte Lösungen der Pikrate, auf die festen Pikrate und die daraus gewonnenen Carbonate. Bei denjenigen der festen pikrinsauren Salze benützte ich eine bei der Versuchstemperatur mit der betreffenden Form Pikrat gesättigte Lösung als Piktometerflüssigkeit, während bei den festen Carbonaten nach



Schröder<sup>1</sup> Petroläther (vom spezifischen Gewichte 0·642) zur Anwendung kam. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle IV übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle IV.

	Pikrat				Carbonat	
	$\frac{1}{500}$ -normale Lösung	bei 20° C. gesättigte Lösung	fest	Mol.-Vol.	fest	Mol.-Vol.
Erste Form..	1·00029	1·00042	1·663	173	1·243	145
Zweite » ..	1·00036	1·00047	1·652	174	1·239	145

Auch eine Untersuchung der Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Pikratformen ließ, wie die ihrer Zersetzungsgeschwindigkeiten, keine wesentlichen Unterschiede erkennen.

Diffusionsversuch. Je 0·35 g der beiden Formen wurden in je 1000  $cm^3$  Wasser gelöst und diese Lösungen in Pergamentbeutel gegossen, die je von  $\frac{1}{2}$  l destilliertem Wasser umgeben waren. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen parallel ausgeführt. Damit ein Verdunsten des Wassers unmöglich sei, standen die Diffusionsgefäße mit einer Glocke bedeckt, in einer Schale über Wasser. Nach 48-, 120-, respektive 168stündigem Stehen wurden von dem Außenwasser je 50, respektive 100  $cm^3$  (letzter Versuch) herauspipettiert, zur Trockene eingedampft und gewogen. Bei dem zweiten und dritten Versuche wurden überdies die Pergamentsäcke vertauscht. Die Gewichte der Rückstände sind fast die gleichen, die Diffusionsgeschwindigkeiten also übereinstimmend, was nach den gleichen Molekulargewichten vorauszusehen war. Auch nach dem Diffundieren blieben die Kristallformen unverändert.

<sup>1</sup> Schröder fand das spezifische Gewicht des Guanidincarbonats gleich 1·238 bis 1·251. — Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 13, 1072.

## I. Versuch: Diffusionsdauer 120 Stunden.

	Erste Form	Zweite Form
50 $cm^3$ Lösung geben Rückstand . . . . .	0·0117 g	0·0152 g

## II. Versuch: Diffusionsdauer 48 Stunden. Vertauschte Membranen.

	Erste Form	Zweite Form
50 $cm^3$ Lösung geben Rückstand. . . . .	0·0090 g	0·0088 g

## III. Versuch: Diffusionsdauer 168 Stunden.

	Erste Form	Zweite Form
100 $cm^3$ Lösung geben Rückstand. . . . .	0·0145 g	0·0160 g

Zersetzungsversuch. Nach Baumann<sup>1</sup> wurden die beiden Pikratformen mit Barytwasser gespalten. Annähernd gleiche Mengen der Formen wurden in einem gemeinschaftlichen Ölbade bei 110° C. mit vorgelegtem Kühler mit Baryumhydroxyd gekocht [ungefähr auf 0·5 g Pikrat 5 g Ba(OH)<sub>2</sub>]. Das Destillat wurde in je 50  $cm^3$   $n/_{10}$ -Salzsäure aufgefangen und mit  $n/_{10}$ -Ammoniak unter Anwendung von Lakmus als Indikator zurücktitriert. Die Zersetzung ein und derselben Portion wurde stufenweise vorgenommen in Zeiträumen von 10, 20 und 30 Minuten.

## I. Versuch:

	Erste Form 0·4157 g	
	$n/_{10}$ -HCl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 10 Minuten . . . . .	9·4 $cm^3$	43·90/0
» 20 » . . . . .	5·7	26·6
» 30 » . . . . .	5·3	24·3
Summe . . . . .	20·4 $cm^3$	94·80/0
	Zweite Form 0·4863 g	
	$n/_{10}$ -HCl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 10 Minuten . . . . .	10·7 $cm^3$	42·80/0
» 20 » . . . . .	7·1	28·2
» 30 » . . . . .	6·3	25·0
Summe . . . . .	24·1 $cm^3$	96·10/0

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 6, 1376.

II. Versuch: Die Zersetzungskolben und Kühler wurden vertauscht und die Zersetzung in einem Zug (45 Minuten) vor sich gehen gelassen.

Erste Form 0·5089 g	
$n_{10}^{\prime}$ -HCl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 45 Minuten.....	25·6 cm <sup>3</sup> 97·20/0
Zweite Form 0·4197 g	
$n_{10}^{\prime}$ -HCl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 45 Minuten.....	20·8 cm <sup>3</sup> 96·40/0

Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, daß weder Diffusions- noch Zersetzungsgeschwindigkeit bei den beiden Formen verschieden sind.

Gleichzeitig konnte beim Zersetzungsversuche beobachtet werden, daß bei 20 Minuten langem Kochen mit Ba(OH)<sub>2</sub> keine Veränderung zu Gunsten der einen oder anderen Pikratform und bei anhaltendem Erhitzen beiderseits der schon von Baumann<sup>1</sup> beschriebene Zerfall in Harnstoff eintritt, der durch seine und seines Nitrates Kristallform und durch den Schmelzpunkt (131°, respektive 131·5° statt 132°) identifiziert werden konnte. Die den Pikraten entsprechenden Carbonate verhielten sich bei gleicher Behandlung ebenso.

Anhangsweise möge hier noch bemerkt werden, daß ein optisches Drehungsvermögen bei der Lösung des Guanidincarbonats aus der zweiten Form Pikrat nicht zu bemerken war. Da aber nach Bodewig<sup>2</sup> rechts- und linksdrehende Kristalle des Guanidincarbonats auftreten, so wäre es denkbar, daß in dieser Erscheinung der Schlüssel für die akute Frage zu finden ist. Von diesem Gesichtspunkt aus soll dann der Gegenstand auch noch weiter verfolgt werden. Leider war es bisher nicht möglich, gut meßbare Kristalle des Carbonats der zweiten Form zu erhalten.

### B. Vergleichende Untersuchungen von Guanidinsalzen und Doppelsalzen in gestaltlicher Hinsicht.

Da die im Vorstehenden mitgeteilten Versuche, die die Eigenschaften und Zusammensetzung der beiden Formen aus-

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Pogg. Ann., 157, 122.

schließlich messend verfolgt, keine sichere Handhabe für die Erklärung der so merkwürdigen Erscheinung boten, so hoffte ich durch die Darstellung der verschiedensten Salze und Doppelverbindungen Körper zu finden, die wie das Pikrat auf zwei Arten zu kristallisieren vermögen, um dann an diesen mit dem gewünschten Erfolge dieselben Bestimmungen und Messungen zu wiederholen.

Als Ausgangsmaterial erschien das in Wasser leicht lösliche Carbonat am zweckmäßigsten, und zwar für die erste Form ein von Kahlbaum bezogenes, für die zweite Form das kohlen saure Salz, das aus einer neu dargestellten Portion Pikrat (zweite Form) gewonnen wurde. Um dieses letztere zu erhalten, war in diesem Falle Dicyandiamid (von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.) in Arbeit genommen und dieses nach der früher erwähnten Methode von Reibenschuh in das saure Methylbiguanidsulfat verwandelt worden. Die Identität desselben wurde durch eine Schwefelsäurebestimmung festgestellt:

- I. 0·4156 *g* Substanz gaben 0·4512 *g* BaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0·3157 *g* Substanz gaben 0·3412 *g* BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
SO <sub>4</sub> .....	45·07	44·72	44·53

Dieses Salz wurde nun, wie früher nach Emich mit Ba(OH)<sub>2</sub> gespalten und mit Pikrinsäure das Guanidinpikrat gefällt, welches mit Bromlauge nach Hüfner folgende Stickstoffwerte ergab:

- I. 0·1632 *g* Substanz lieferten 14·1 *cm*<sup>3</sup> N bei 17·5° C. und 731·5 *mm* Barometerstand.  
 II. 0·1575 *g* Substanz lieferten 14·4 *cm*<sup>3</sup> N bei 17·5° C. und 734·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·OH·(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
2 N.....	9·7	9·2	10·0

Um auf eine bequemere Weise als durch Fällung mit Akridinchlorhydrat u. s. w. vom Pikrat zum Carbonat zu gelangen, wurden einige Methoden durchprobiert, von denen die folgende sich als brauchbar erwies. Die heiße wässrige Pikratlösung wurde mit Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt — die beim Abkühlen auskristallisierende Pikrinsäure wurde abgesaugt — und nun mit einer konzentrierten Lösung von Naphthalin in Benzol ausgeschüttelt. Ein drei- bis viermaliges Ausschütteln genügte, um die wässrige Schicht farblos werden zu lassen. Diese wurde abgehoben, die Schwefelsäure mit Barythydrat, das überschüssige Baryum mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat eventuell noch mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Natürlich können auch die beiden Methoden kombiniert, d. h. zuerst ein Teil der Pikrinsäure mit Akridinchlorhydrat gefällt und dann der Rest in der angegebenen Weise ausgeschüttelt werden.

Bei der Analyse der erhaltenen farblosen Kristalle wurden folgende Resultate erzielt:

- I. 0·3446 g Carbonat (erste Form) gaben durch direkte Wägung 0·0840 g CO<sub>2</sub>.
- II. 0·1772 g Carbonat (zweite Form) gaben durch direkte Wägung 0·0425 g CO<sub>2</sub>.
- III. 0·2979 g Carbonat (zweite Form) gaben durch direkte Wägung 0·0723 g CO<sub>2</sub>.
- IV. 0·2826 g Carbonat (zweite Form) gaben durch direkte Wägung 0·0686 g CO<sub>2</sub>.
- V. 0·2138 g Carbonat (zweite Form) gaben, mit Bromlauge zersetzt, 58·9 cm<sup>3</sup> N bei 21·5° C. und 732·1 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$	Gefunden				
		Erste F.	Zweite Form			
		I.	II.	III.	IV.	V.
CO <sub>2</sub> .....	24·44	24·38	23·94	24·27	24·33	—
N .....	31·10	—	—	—	—	31·46

Hiedurch ist die Übereinstimmung der beiden Carbonate bezüglich ihrer quantitativen Zusammensetzung erwiesen. Gleichzeitig sei hier nochmals hervorgehoben, daß die beiden

Carbonate die entsprechenden Formen Pikrat unverändert lieferten.

Die Ausführung genauer Messungen, um die Herr Prof. R. Scharizer in dankenswerter Weise freundlichst sich bemühte, scheiterte aber an der Unmöglichkeit, in kurzer Zeit gut charakterisierte Kristalle der zweiten Form zu ziehen, während bei langsamem Wachstume derselben dieses Carbonat, wie später noch erwähnt wird, das ursprünglich zweite Form gab, sich dann in die erste Form umwandelt.

Alle anderen Salze und Doppelverbindungen wurden nur im Kleinen dargestellt, da infolge ihrer geringeren Kristallisationsfähigkeit die Aussicht auf Erfolg bei ähnlichen Messungsversuchen von vornherein eine geringe war. So brachte ich denn zumeist am Objektträger die nicht zu konzentrierten Lösungen der beiden Arten Carbonat mit den betreffenden Verbindungen zusammen und erhielt durchwegs dasselbe mikroskopische Bild von den betreffenden Kristallisationen.

Mit Salpetersäure bildeten sich beiderseits die großen Rhomboeder<sup>1</sup> des Guanidinnitrats, mit Salzsäure die regulären Kristalle des Hydrochlorats,<sup>2</sup> mit neutralem Kaliumchromat das in orangen Prismen, die treppenförmig angeordnet sind, kristallisierende Chromat,<sup>3</sup> mit Rhodan ammonium die großen Blättchen des Rhodanids und mit benzolsulfonsaurem Natron beiderseits die Nadeln des benzolsulfonsauren Salzes. Die von Remsen und Garner<sup>4</sup> beschriebenen, neben den Nadeln auch noch auftretenden Blättchen dieser Verbindung konnten aber nicht beobachtet werden. Ebenso stimmten die Doppelsalze der beiden Guanidinchlorhydrate mit Goldchlorid (sattgelbe Nadeln von  $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ )<sup>5</sup> und Platinchlorid [gelbe Nadeln von  $(\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ ]<sup>5</sup> sowie die aus den Nitraten mit Silbernitrat entstehenden langen, farblosen Spieße von  $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ <sup>5</sup> im Aussehen überein. Mit Pikrinsäure entstanden aber nach wie vor die beiden verschiedenen Formen.

Einige optisch aktive und solche Säuren, die infolge einer Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen stereomer sind, wie Fleischmilchsäure, Wein-, Schleim-, Äpfel-, Malein- und Fumarsäure, die aus dem schon eingangs auseinandergesetzten Grund auch mit den zwei Guanidincarbonaten zusammen-

<sup>1</sup> Vergl. A. W. v. Hofmann, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 1, 146; und Strecker, Annalen der Chemie, 118, 163.

<sup>2</sup> Vergl. Strecker, l. c.

<sup>3</sup> Vergl. Delitsch, Journal für prakt. Chemie [2], 9, 6.

<sup>4</sup> Vergl. Remsen und Garner, Amer. Chem. Journ., 25 (1901), 177.

<sup>5</sup> Vergl. A. W. v. Hofmann, l. c.

gebracht wurden, verhielten sich in den beiden Fällen auch gleich, sei es, daß sie beiderseits mit den Guanidinen überhaupt keine Fällung oder Kristallisation geben, sei es, daß beiderseits dieselben Formen, wie z. B. bei der Weinsäure radial angeordnete feine Nadeln ausfielen. Ebenso unwirksam, wie die angeführten Säuren, waren in Bezug auf die Bildung von kristallisierten Verbindungen folgende Nitro- und dem sym. Trinitrophenol ähnlich konstituierte Körper, von denen ich ein analoges Verhalten, wie bei der Pikrinsäure, erhoffte. Denn *o*- und *p*-Nitrophenol, *o*-Nitrozimtsäure, Aurantia, Dinitrokressol, sym.-Tribromphenol (Schmelzpunkt 94° C.) nach Körner<sup>1</sup> dargestellt, gaben mit Carbonaten weder eine Fällung noch eine Kristallisation, gleichgültig, ob in wässriger oder alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Mit *m*-Nitrophenol (Schmelzpunkt 95° C.), aus *m*-Nitranilin (Schmelzpunkt 111·5° C.) nach Bantlin<sup>2</sup> dargestellt, erhielt ich zwar Kristalle, fächer- oder büschelförmig angeordnete Nadeln, die aber beiderseits identisch waren. Ähnlich verhielt sich Dinitronaphthol,<sup>3</sup> das in Form seines Kalksalzes angewendet, in den Lösungen der beiden Guanidine denselben voluminösen, orangegelben Niederschlag hervorrief, der aus langen, haarfeinen, verfilzten Nadeln bestand.

Da diese Verbindung leicht in etwas größerer Menge und in der nötigen Reinheit zu beschaffen war, so wurden mit ihr einige Parallelversuche angestellt. Sowohl im Trockenschrank bei 105 bis 110° C., wobei die Farbe der Präparate etwas dunkler wird, als auch im Schmelzpunktsröhrchen war das Verhalten derselben ein gleiches. Die Substanz aus der ersten Form schwärzte sich bei 255° C. (unkorr.) und zersetzte sich bei 261° C. (unkorr.), während diejenige aus der zweiten Form bei 258° C. (unkorr.) Schwärzung und bei 265° C. (unkorr.) Zersetzung zeigte. Desgleichen wurde das Färbevermögen dieser Verbindungen verglichen. Zu diesem Behufe wurden auf Probetuch Färbungen mit den gleich stark konzentrierten Salzlösungen unter Einhaltung der gleichen Bedingungen vorgenommen. Ebenso mit Martiusgelb selbst. Alle die Färbeproben waren zuerst gleich intensiv gelb gefärbt, blaßten in gleichem Maß ab, erwiesen sich also auch in gleichem Grade lichtunecht.

Schließlich seien noch negative Versuche mit Verbindungen erwähnt, die ein asymmetrisches Kohlenstoff- oder Stickstoffatom enthalten. Es wurden wieder jedesmal die zwei verschiedenen Guanidincarbonate mit den betreffenden Körpern am Objektträger zusammengebracht und doch konnten niemals entsprechend verschiedene Kristallisationen beobachtet werden. Glycocholsäure, Hippursäure, *d*-Kampfersäure (von E. Merck bezogen) gaben beiderseits entweder gar keine Fällung oder nach dem Eindampfen einen Sirup. 8-Oxychinolin, nach Skraup<sup>4</sup> hergestellt (Schmelzpunkt 73° C.), wurde nach Lippmann und Fleißner<sup>5</sup> ins Jodmethylat verwandelt (Zersetzungspunkt 142·5° C.)

<sup>1</sup> Liebig's Ann. der Chemie, 137, 209.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 11, 2100.

<sup>3</sup> Identitätsreaktion: Salzsäure erzeugte einen gelben, in Äther leicht löslichen Niederschlag.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 536.

<sup>5</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 665.

und dieses mit den Carbonaten zusammengebracht. In beiden Fällen trat intensive Rotfärbung, aber keine Fällung ein. Freies Jod konnte nicht nachgewiesen werden.

## II. Versuche, die eine in die andere Form überzuführen.

Alle bisher ausgeführten Versuche hatten gezeigt, daß die beiden Pikratformen eine weitgehende Übereinstimmung aufweisen, die es von vornherein nicht allzu schwer erscheinen ließ, unter gewissen günstigen Bedingungen die eine in die andere Modifikation verwandeln zu können, was sich aber, da die erste als die stabilere erkannt worden ist, darauf beschränken würde, aus der zweiten die erste Form zu gewinnen. Bei der Anstellung der im folgenden aufzuzählenden Parallelversuche mit den beiden Formen hatte ich denn auch ausschließlich dieses Ziel vor Augen.

Wie schon erwähnt, fruchtete ein oftmaliges fraktioniertes Umkristallisieren der frisch gewonnenen Salze in dieser Hinsicht nichts, indem bis zur letzten Mutterlauge die betreffenden Kristallisationen einheitlich und der allerersten gleich blieben. Nur bei dem mehr als 10 Jahre alten Präparate der ersten Form fand ich in den letzten Mutterlaugen auch die Nadeln, deren Zustandekommen heute nicht mehr erklärt werden kann. Auch aus anderen Lösungsmitteln wie Wasser, z. B. Alkohol oder Eisessig (Benzol, Äther und Chloroform sind als Lösungsmittel nicht zu verwenden, da die Pikrate darin sehr schwer löslich sind), die die Platten wie die Nadeln verhältnismäßig viel leichter lösen, fielen sie unverändert wieder aus.

Übersättigungsversuche, mit den beiden Formen unter denselben Bedingungen angestellt, ergaben gar kein positives Resultat, da die Herstellung einer übersättigten Lösung an dem Umstande scheiterte, daß der metastabile Zustand derselben nur zwischen sehr engen Temperaturgrenzen zu liegen scheint, infolgedessen schon bei der geringsten Abkühlung spontane Kristallisation, natürlich in der ursprünglichen Stammform, eintrat.

Anschließend daran führte ich mit den beiden Formen folgenden Versuch aus: Auf tarierten Filtern wurden bestimmte Mengen der beiden Pikrate in eine gesättigte Lösung der ersten



Form eingehängt und eine Woche lang stehen gelassen. Dann wurden die bei 105° C. getrockneten Pikratmengen wieder gewogen. Es zeigten sich darnach beiderseits keine bemerkenswerten Gewichtsab- oder -zunahmen.

0·5052 g Pikrat erste Form verloren nach einwöchentlichem Stehen 0·0000 g.  
 0·2553 g » zweite » » » » » » 0·0004 g.

Wären die beiden Pikrate als dimorphe Modifikationen anzusehen, so müßte unbedingt die eine auf Kosten der anderen an Gewicht wesentlich zunehmen. Da aber eine solche Gewichtszu-, respektive -abnahme nicht zu beobachten war, so glaube ich darin eine wichtige Stütze für meine Anschauung suchen zu dürfen, es seien die beiden Pikrate stereomere Körper.

Daß Lösungen der Pikrate in Wasser 4 Wochen dem diffusen und womöglich auch dem direkten Sonnen-, sowie für Stunden dem an ultravioletten Strahlen so reichen Licht einer Uviolampe ausgesetzt waren, änderte an den gestaltlichen Eigenschaften der Salze ebenfalls nichts. Die Kristalle blieben sich gleich, auch nach dem Umkristallisieren. Analog verhielten sich die festen Pikrate.

Ebenso unverändert blieben die beiden Modifikationen, als energisichere Mittel zur Anwendung kamen. So wurden sowohl die wässrigen Lösungen für sich als auch mit Salzsäure schwach angesäuert, 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann eventuell bis zur Kristallisation eingeeengt. Hierauf fielen die Salze in zwei Fraktionen unverändert wieder aus. War mit einer durch Ammoniak oder Natronlauge schwach alkalischen Lösung ähnlich verfahren worden, so blieb auch der Hauptanteil der beiden Modifikationen in seiner gestaltlichen Ausbildung gleich, während sich nebenher in kleinen Mengen Ammonium- oder Natriumpikrat gebildet hatte, das leicht Anlaß zu Täuschungen geben konnte. Eine ähnliche Bildung von Ammoniumpikrat, aber in größerer Menge, konnte ich beobachten, als die wässrige Pikratlösung der ersten Form in der Bombe 6 Stunden auf 150 bis 160° C. erhitzt wurde. Nach dem Erkalten schied sich nämlich feine, lange Nadeln aus, die sich aber als pikrinsaures Ammon herausstellten. Es war fast die ganze Menge erste Form in dieses umgewandelt worden. Deshalb stellte ich den Parallelversuch mit der verhältnismäßig kostbaren zweiten Form gar nicht an. Etwas anders verlief der Prozeß, als der Bombeninhalte vor dem Erhitzen mit Essigsäure schwach angesäuert, im übrigen aber gleich dem früheren behandelt worden war. Hierbei kristallisierten die Modifikationen wieder makro- und mikroskopisch unverändert aus.

Daß die in Rede stehenden Guanidinarten auch in fester Form als Pikrate oder Carbonate höhere Temperaturen unbeschadet ihrer Konstitution und Kristallform vertragen und sich nicht ineinander umwandeln, beweisen die zwei folgenden Versuche.

Die Pikrate wurden 4 Stunden im Trockenschrank auf 220 bis 230° C. erhitzt. Darnach schienen sie dem Äußeren nach verändert — die Farbe war etwas dunkler geworden — nach dem Umkristallisieren zeigten sich aber unter dem Mikroskope wieder einheitlich die Platten, respektive Nadeln. Ebenso verhielten sich die Carbonate, die die erste, respektive zweite Form gaben, nach 48 Stunden langem Erhitzen auf 100° C. und nach dem Fällen mit Pikrinsäure.

Auch gewaltiger mechanischer Druck ist von keinem Einfluß auf die gestaltliche Entwicklung der betreffenden Kristallisationen, da die beiden Formen, nach 15stündigem höchstmöglichen Pressen im Schraubstock umkristallisiert, in keiner Weise sich geändert hatten.

Daß das Verhalten der Pikrate und Carbonate beim Kochen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ein gleiches ist, wurde schon an früherer Stelle erwähnt.

Nun glaubte ich, daß vielleicht der Harnstoff, der auch mit in dem mit Pikrinsäure zu fällendem Filtrate von der Barythydratspaltung enthalten ist, bestimmend auf die Bildung der zweiten Modifikation einwirken konnte. Deshalb verrieb ich Guanidincarbonat, das erste Form gibt, mit einer kleinen Menge Harnstoff, fällte die Lösung beider mit Pikrinsäure, erhielt aber auch jetzt nur die Platten. Nicht anders ging es, als ich demselben Carbonat Methylguanidin — auf die schon erwähnte Weise dargestellt — im Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 1 beimengte und nun mit Pikrinsäure niederschlug. Die Platten und die langen, gelben Nadeln des Methylguanidinpikrates<sup>1</sup> kristallisierten unabhängig voneinander und ohne Einfluß aufeinander. Obwohl bei der Darstellung des Guanidins aus dem Methylbiguanid kein Methylguanidin, das sich durch die Isonitrilreaktion hätte nachweisen lassen müssen, entsteht, stellte ich diesen Versuch doch an, weil ja ganz geringe Quantitäten davon, die sich dem Nachweis überhaupt entziehen, unter Umständen doch die Kristallform beeinflussen konnten. In praxi ist dies aber nicht der Fall.

Mit dem gleichen negativen Resultate verliefen die nächsten Versuche, bei denen kompliziertere Verbindungen aus Guanidin von bekannter Form aufgebaut und dann dieses durch Spaltung zurückgenommen wurde. Eine solche Verbindung ist der Phenylguanylthioharnstoff. Er wurde durch Erhitzen von 2 Teilen Guanidincarbonat, der Stammsubstanz der ersten, respektive zweiten Form Pikrat, und 3 Teilen Phenylsenföl auf 100° C. nach Bamberger<sup>2</sup> gewonnen. Mit Salzsäure zersetzt, entsteht daraus bekanntlich neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Phenylsenföl auch Guanidin, das mit Pikrinsäure wieder je nach dem Ausgangsmaterial erste oder zweite Modifikation gab.

<sup>1</sup> Brieger, Ptomaine, III., 33.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 13, 1581.

Aus molekularen Mengen von Guanidinchlorhydrat (aus einem Carbonat, das erste Form gibt) und käuflichem Sarkosin (von E. Merck, Schmelzpunkt  $100^{\circ}$  C.) stellte ich nach Baumann<sup>1</sup> durch Zusammenschmelzen und nachheriges Umkristallisieren aus Wasser das salzsaure Guanidinsarkosin her, wobei die beschriebenen tafelförmigen Kristalle erhalten wurden. Aus diesem konnte durch Oxydation mit aufgeschlemmtem Quecksilberoxyd nach dem Fällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff das Guanidin zurückerhalten werden. Dieses nun wieder ins Pikrat verwandelt, hatte die ursprüngliche Form desselben beibehalten. Ein gleicher Versuch mit einem Chlorhydrat aus der zweiten Form Carbonat ergab das analoge Resultat, d. h. das in Nadeln kristallisierende Pikrat, obwohl die Doppelverbindung mit Methylglycocoll denselben Kristallhabitus wie früher zeigte.

Ganz die gleichen Erfahrungen mußte ich machen, als aus dem Glycoeyamin oder der Guanidoessigsäure das Guanidin wieder abgespalten wurde. Diese Verbindung, durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat und Glycocoll am Sandbad und nachheriges Fällen mit Wasser nach der Vorschrift von Nencki und Sieber<sup>2</sup> dargestellt, gab nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure auch wieder diejenige Form Pikrat, die aus dem hiezu verwendeten Carbonate zu erhalten war. Eine zweite Verbindung, die aus denselben Körpern, Guanidincarbonat und Glycocoll, nach den beiden letztgenannten Forschern durch einfaches Auskristallisierenlassen der Lösung von molekularen Mengen der Komponenten entsteht, nämlich das Glycinguanidincarbonat,<sup>2</sup> verhielt sich gleich nach der Darstellung gegen Pikrinsäure auch nicht anders. Die Additionsprodukte mit den beiden verschiedenen Carbonaten kristallisierten zwar übereinstimmend beiderseits in großen rhombischen Blättchen, aber die Pikrate, daraus nach dem Zersetzen mit Salzsäure wiedergewonnen, zeigten nicht die Spur einer Veränderung zu Gunsten der einen oder anderen Form. Nicht ohne Grund hebe ich eben die Worte: »gleich nach der Darstellung« besonders hervor, weil ich nach achtwöchentlichem Stehen der Glycinverbindung desjenigen Carbonats, das ursprünglich ausgesprochen die zweite Form Pikrat lieferte, und nach abermaligem Zerlegen mit Salzsäure nun mit Pikrinsäure zunächst allerdings

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 7, 1151 ff.

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie (1878), 17, 478 ff.

nadelförmige Gebilde, die sich bei genügender Vergrößerung als aus lauter Blättchen bestehend erwiesen, dann aber nach dem Umkristallisieren lediglich die Platten in ihren charakteristischen Zwillingsbildungen beobachten konnte. Es war also in dieser Zeit eine Umwandlung im Guanidinmolekül vor sich gegangen, die sich ebenso an eingetrockneten Resten des Guanidincarbonats (zweite Form) selbst äußerte. Denn auch dieses gab nach dem Verstreichen der erwähnten Zeit mit Pikrinsäure nur die erste Form.

Daß diese Umwandlung nur im Guanidinmolekül vor sich gegangen sein kann, geht daraus hervor, weil ich zum Fällen der Base immer, namentlich bei Parallelversuchen, dieselbe Lösung der Pikrinsäure verwendete.

Im Anschlusse daran will ich das schon öfters Erwähnte hier einschaltend wiederholen, daß Guanidincarbonat, mochte es aus der ersten oder der zweiten Form Pikrat durch Fällen mit Akridinsulfat, respektive -chlorhydrat oder durch Ausschütteln mit der Naphthalin-Benzollösung gewonnen worden sein, hernach immer auf sein Verhalten gegen Pikrinsäure geprüft wurde und immer wieder die Ausgangsform gab. Diese Umwandlung wiederholte ich, diesmal aber nur 4 Wochen zwischen der Darstellung und dem Zersetzen, respektive Fällen verstreichen lassend. Guanidincarbonat und Glycinguanidincarbonat, die wieder beide die zweite Form Pikrat gaben, nach den angeführten Methoden frisch dargestellt, lieferten auch schon nach einem Monat nur die Platten. Die Glycinverbindung war behufs Kristallisation diese Frist über in wässriger Lösung über Schwefelsäure, das Carbonat trocken im Exsikkator gestanden. Obwohl schon beim Fällen die Veränderung in der Kristallform deutlich zu erkennen ist, erscheint ein Umkristallisieren dennoch geboten, da das Auftreten von Pseudomorphosen leicht zu Täuschungen Anlaß geben kann. Guanidinpikrat (zweite Form), trocken oder mit der Mutterlauge unter den gleichen Verhältnissen ebensolang aufbewahrt, änderte seine Kristallgestalt nicht. Möglich, daß bei anderen Guanidinsalzen, z. B. Nitrat oder Rhodanid, die den beiden Pikratformen entsprechen, mit der Zeit auch eine ähnliche spontane Umwand-

lung zu beobachten sein würde. Sobald es mir die Verhältnisse erlauben, sollen auch in dieser Hinsicht noch Versuche angestellt werden.

Aus obigen Tatsachen folgt, daß es sich hier aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Cis-Transisomerie handelt, da ja die ganz außerordentlich ausgeprägte Konsequenz, mit der die beiden Formen aus aufgebauten komplizierteren Verbindungen bei deren Spaltung wieder auftreten, für einen Fall von Stereoisomerie zu sprechen scheint und eine Überführung von stereoisomeren Antipoden — als solche wären dann die beiden Formen im Sinne von Syn- und Antialdoximen aufzufassen — ineinander verhältnismäßig leicht durchführbar ist.

### III. Versuche, noch auf einem anderen Wege die zweite Form zu bekommen.

Nun handelte es sich mir darum, ob nicht auf irgend eine, vielleicht einfachere Art auch noch die zweite Form entsteht oder ob der ziemlich umständliche Weg über das Methylbiguanid der einzige ist, auf dem man zu dieser Modifikation gelangen kann. Es war mir, mit anderen Worten, darum zu tun, eventuell neue Bedingungen für das Zustandekommen der Nadeln aufzufinden, damit für die Beurteilung der ganzen Frage weiteres Tatsachenmaterial zu Gebote stünde. Die einzige Möglichkeit, dies zu erreichen, war die, eben alle Methoden der Guanidindarstellung durchzuarbeiten und jedesmal die erhaltene Base auf ihr Verhalten gegen Pikrinsäure zu prüfen. Prof. Emich<sup>1</sup> hat schon aus denselben Gründen Guanidin aus Rhodanammonium, Chlorpikrin und Cyanamid nach den bekannten Vorschriften dargestellt und beim Versetzen mit der Säure in allen drei Fällen die erste Form Pikrat erhalten. Auch E. Fischer<sup>2</sup> gewann unter anderem gelegentlich der Spaltung von 2-Amino-6, 8-Dioxyypurin mit Salzsäure und Kaliumchlorat ein Guanidinchlorhydrat, das nur die charakteristischen Kristalle, d. h. die der ersten Form gab. Unsere Kenntnisse in

---

<sup>1</sup> L. c., Fußnote.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 30, 1, 572.

dieser Beziehung ergänzend, führte ich nun die im Nachstehenden aufgeführten Guanidindarstellungen durch; doch war das Resultat überall das gleiche, indem immer die Guanidinpikratplatten auftraten; es wurde Guanidin gewonnen

1. nach Millot<sup>1</sup> durch Elektrolyse von Ammoniak,
2. aus Phosgen,<sup>2</sup>
3. aus Guanin nach Strecker<sup>3</sup> sowie Neubauer und Kerner,<sup>4</sup>
4. aus Thioharnstoff,
5. aus Dicyandiamidin nach Baumann,<sup>5</sup>
6. aus Nitroguanidin,
7. aus Cyanamid nach Erlenmeyer,<sup>6</sup>
8. aus Dicyandiamid nach Rathke,<sup>7</sup>
9. aus Guanidoessig- und  $\alpha$ -Guanidopropionsäure nach Strecker<sup>8</sup> und Baumann,<sup>9</sup> und
10. aus Biguanid nach Bamberger und Dieckmann<sup>10</sup> oder Smolka und Friedreich<sup>11</sup> oder Herth.<sup>12</sup>

Kein positives Resultat erhielt ich, als das Oxyguanidin<sup>13</sup> aus Cyanamid und salzsaurem Hydroxylamin in absolut-alkoholischer Lösung dargestellt und seine Überführung in Guanidin durch die verschiedensten Reduktionsmittel versucht wurde.

---

<sup>1</sup> Bull. de la société chim. (1886), 46, 242 ff.

<sup>2</sup> Vergl. Regnault, Pharm. Zentralbl. (1839), 265; — Bouchardat, Compt. rend., 69, 961 ff.; Ann. der Chemie (1870), 154, 354 ff.; Zeitschr. für Chemie (1870), 13, 58 — und Natanson, Ann. der Chemie (1856), 98, 289.

<sup>3</sup> Ann. der Chemie (1861), 118, 152.

<sup>4</sup> Ann. der Chemie (1857), 101, 319 ff.

<sup>5</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 7, 1771 und 1768.

<sup>6</sup> Ann. der Chemie, 146, 258.

<sup>7</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 13, 3701.

<sup>8</sup> Jahresber. der Chemie (1861), 530.

<sup>9</sup> Ann. der Chemie (1873), 167, 83. — Vergl. auch Strecker, Compt. rend., 52, 1216, und Solkowsky (»Isokreatin«), Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 6, 535.

<sup>10</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 25, 1, 543.

<sup>11</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 228, und 10, 86.

<sup>12</sup> Monatshefte für Chemie (1880), 1, 94 ff.

<sup>13</sup> Vergl. Prätorius-Seidler, Journal für prakt. Chemie (1880), 21, 133.

Auch die von Tanatar<sup>1</sup> für die Reduktion von Hydroxylamin angegebene Methode mit schwefeliger Säure versagte. Nie konnte irgend eine von den beiden Pikratformen erkannt werden. Es scheint, daß entweder auf diese Weise die OH-Gruppe nicht eliminiert werden kann oder aber totaler Zerfall des Guanidinmoleküls eintritt. Desgleichen blieb ich über die Form des aus Phenylbiguanid (Sammlungspräparat) durch Spaltung mit Barythydrat<sup>2</sup> zu gewinnenden Guanidinpikrates im Ungewissen. Hier dürfte der Grund für das Fehlschlagen des Versuches darin zu suchen sein, daß, wie Prof. Emich angibt, nur ganz geringe Mengen Guanidin bei diesem Prozeß gebildet werden.

Nach dem Verlauf und den Resultaten aller dieser im Vorstehenden besprochenen Versuche scheint es, als ob die in der Einleitung aufgeworfene Frage, worin der Grund für die Erscheinung des in doppelter Kristallform auftretenden Pikrats zu suchen ist, sich zu Gunsten der andeutungsweise mitgeteilten Vermutung einer Cis-Transisomerie<sup>3</sup> infolge des doppelt gebundenen Imidstickstoffes entscheiden würde.

Dabei ist es unschwer einzusehen, daß es ganz gleichgültig ist, ob durch die Pikrinsäure oder durch die Kohlensäure oder durch irgend einen anderen Rest, z. B. durch Hydroxyl bei den Lösungen der freien Guanidine, die eine Amidogruppe des Guanidins mehr belastet wird als die andere. Überraschend und auffällig bleibt dabei jedenfalls, daß andere, den zwei Formen Pikrat entsprechende Salze, wie Rhodanid, Chlorhydrat, Nitrat u. s. w. in ihrer Kristallform, allerdings nur unter dem Mikroskope, sich nicht zu unterscheiden scheinen.

Daß bei all den mit den beiden Formen vorgenommenen Prozessen keine der Beckmann'schen Umlagerung analoge Erscheinung beobachtet werden konnte, ist, ihre Stereoisomerie für einen Augenblick für feststehend angenommen, auch nicht

---

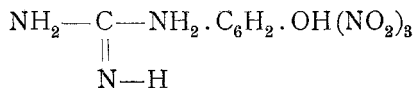
<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 32, 1, 242.

<sup>2</sup> Vergl. Emich, l. c.

<sup>3</sup> Ich habe hier die leichte Überführbarkeit des Syn- in das Antialdoxim und der beiden Ketoxime vor Augen. Vergl. Beckmann, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 24, 23, und Hantzsch und Werner, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 23, 1.

als Beweis gegen die gemachte Annahme anzusehen, weil bei stereomeren Aldoximen diese Eigenschaft, sich umlagern zu können, auch nicht bekannt ist. Es wären daher die beiden Formen Pikrat, respektive die beiden freien Basen mit den Syn- und Antialdoximen in Parallele zu stellen.

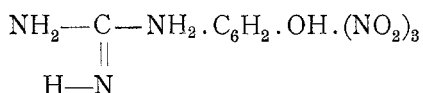
Eine Entscheidung der Frage, welches der eingangs aufgestellten Formelbilder dem einen, welches dem anderen Guanidin zuzuschreiben ist, könnte vielleicht z. B. in folgender Überlegung gefunden werden. Das Wasserstoffatom der Imidgruppe besitzt entschieden basischen Charakter, wird also von einer Gruppe mit ausgesprochen sauren Eigenschaften, wie die Pikrinsäure, gewiß stärker angezogen als von einer, deren Basizität ungeschwächt ist, wie die der unbesetzten Amidogruppe. Man könnte sich also vorstellen, daß, wenn der Imidwasserstoff bei seinen Schwingungen in die Anziehungssphäre des Pikrinsäuremoleküls gelangt, er mit größerer Kraft festgehalten wird und die stabile erste (Platten-) Form entsteht. Bei dem unbesetzten Amidrest würde diese Anziehungskraft nur eine viel geringere sein, sie daher leichter überwunden werden können, ein Zustand, der mit dem Verhalten der zweiten (Nadel-) Form in Einklang stünde. Mit dieser Hypothese wäre der spontane Übergang des Carbonats der zweiten in das der ersten Form auch in Übereinstimmung, da die im Vergleiche zur Pikrinsäure schwächere Kohlensäure infolge ihrer geringeren Anziehungskraft auf das basische Imidwasserstoffatom eine Herabsetzung der Starrheit des ganzen Systems (Moleküls) bewirken könnte, so daß es nicht als bloßer Zufall angesehen werden dürfte, daß gerade beim Carbonat die Umwandlung der zweiten in die erste Form hat beobachtet werden können. Die Richtigkeit dieser Hypothese, deren Wert nicht zu hoch angeschlagen werden soll, vorausgesetzt, würden den zwei Modifikationen die folgenden Formelbilder zuzuweisen sein:



Erste oder Synform (Platten)

und





Zweite oder Antiform (Nadeln).

Die Bezeichnung »Syn-« und »Antiform« für die stabile, respektive labile Modifikation gebrauchte ich im Einklange mit der in ähnlichen Fällen üblichen Bezeichnungsweise, wie sie z. B. auch bei den Thiosemicarbaziden<sup>1</sup> gebräuchlich ist.

Die Erklärung für diese Erscheinung in einer Isomerie, verursacht durch eine Asymmetrie des Stickstoffes, wobei also ein fünfwertiger Amidstickstoff in Betracht käme, zu suchen, ist meiner Meinung nach ausgeschlossen, da stereomere Antipoden solcher Art nach Le Bel<sup>2</sup> zwar in verschiedenen Gestalten zu kristallisieren vermögen, sich aber auch meistens in zwei entgegengesetzt optisch aktive Komponenten spalten lassen.<sup>3</sup> Im vorliegenden Falle würden die zwei Formen Pikrat die schon voneinander getrennten Antipoden vorstellen. Da aber keine davon ein optisches Drehungsvermögen besitzt, ist man kaum berechtigt, hier eine derartige Isomerie anzunehmen. Durch Überlegung all des Vorgebrachten und bestärkt durch den von van t'Hoff herrührenden Satz:<sup>4</sup> »Bei Stickstoffverbindungen treten dann Isomerien auf, wenn zwischen Stickstoff und Kohlenstoff Doppelbindung besteht und die beiden an letzteren gebundenen Gruppen verschieden sind«, wird man zu der Annahme förmlich gedrängt, auch die beiden Guanidinpikrate seien die sichtbare Äußerung einer den Sinnen verborgenen, durch den wechselnden Aufbau der Atome zum Moleküle bewirkten Verschiedenheit in der Atomgruppierung, genannt Stereoisomerie des doppelt gebundenen Stickstoffes.

<sup>1</sup> Vergl. Marckwald, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 25, 3098, und 32, 1, 1081.

<sup>2</sup> Le Bel studierte diese Isomerieverhältnisse am Trimethylisobutylammoniumchlorid. Compt. rend., 110, 144.

<sup>3</sup> Le Bel wies diese Eigenschaft am Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid nach. Compt. rend., 112, 724.

<sup>4</sup> W. Meyerhoffer, Stereochemie, 1892, p. 118. Nach J. H. van t'Hoff's »Dix années dans l'histoire d'une théorie«.