

# Über die Einwirkung von Bromlauge auf Harnstoff- und Guanidinderivate<sup>1</sup>

(III. Mitteilung)

Von

Dr. Viktor Cordier

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1926)

Kurze Zeit vor Ausbruch des Weltkrieges hat mir die Akademie der Wissenschaften in Wien aus dem Legate Scholz eine Subvention zur Fortsetzung meiner Untersuchungen<sup>1</sup> zukommen lassen, wofür an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen sei.

Äußere Hindernisse, die sich in der Folge noch immer mehr häuften, sind die Ursache, daß die Arbeit zunächst überhaupt nicht und dann nicht in dem Ausmaß fortgesetzt werden konnte, wie es ursprünglich beabsichtigt war. Z. B. gingen bei der bei Kriegsausbruch durchgeführten Räumung meines Laboratoriums mehrere für die Untersuchung bestimmte Präparate verloren.

Die in der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Resultate sind in den drei Tabellen zusammengefaßt, die den Schluß der Abhandlung bilden. Ich glaube die Darstellung am übersichtlichsten zu gestalten, wenn ich sie unter Hinweis auf die Tabellen gebe.

## I. Durch Säurereste substituierte Harnstoffe und Guanidine.

Von den 47 hier untersuchten Substanzen verhalten sich die durch saure Reste substituierten Harnstoffe und Guanidine (Tabelle I) mit wenigen Ausnahmen auch so, wie es die schon in der I. Mitteilung ausgesprochene Erfahrung<sup>2</sup> verlangt, d. h. es wird innerhalb der Fehlergrenzen nur ein Atom N abgegeben, wenn der Wasserstoff nur einer Amidogruppe ersetzt ist (z. B. Acetyl- und Butyrylguanidinpicrat). Ebenso bekommt man ein Atom N aus Harnstoff- und Guanidinderivaten, in denen durch einen zweibasischen Säurerest unter zyklischer Bindung beide Amidogruppen angegriffen sind (z. B. Dialursäure, Kreatinin usw.), entsprechend der seinerzeitigen Auffassung:<sup>2</sup> »daß aus dem Ureid die zugehörige Ursäure (durch einseitige hydrolytische Spaltung) sich bildet, dadurch die eine Amidogruppe regeneriert wird und deshalb ihren Stickstoff elementar abgeben kann.« Diese Anschauung findet

---

<sup>1</sup> Vgl. hierzu Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 759 bis 796 und 35 (1914), 9 bis 45.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 765 und 766.

noch eine Stütze darin, daß Cyansäure<sup>1</sup> in die der Stickstoff der substituierten Amidogruppe bei der Spaltung mit Bromlauge höchstwahrscheinlich übergeht, kein Gas meßbar abscheidet. Nebenbei bemerkt verhalten sich die Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze ebenso. Abweichungen von dieser Regel zeigen merkwürdigerweise die Amalinsäure, das allophanylmethansulfosaure (carbamid-sulfonessigsäure) Kalium<sup>2</sup> und das Acetylguanidinacetat<sup>3</sup> (Nr. 4, 6 und 7). Während die erstere, in Anbetracht des normalen Verhaltens des Methyl- und Dimethylalloxans (Nr. 2 und 3), die ein Atom Stickstoff — hier ist ein öfters beobachteter störender Einfluß der vorhandenen Methylgruppen einmal nicht zu bemerken — quantitativ abgeben, zu wenig, nämlich auch nur ein Atom liefert, geben die beiden anderen Körper mehr ab, als dem einen zu erwartenden Stickstoffatom entspricht. Beim Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) könnte man sich diese Anomalie vielleicht durch die Tatsache erklären, daß es ja bekanntlich bei der Oxydation in Dimethylloxan übergeht, das, wie nachgewiesen, eben nur ein Stickstoffatom zu messen erlaubt. Überhaupt glaube ich, daß in anderen Fällen analoge Vorgänge oder Verhältnisse die Ursache von unerwarteten Resultaten sind. Nach dem jüngst veröffentlichten Befund von Maxwell Bruce Donald,<sup>4</sup> verläuft die Reaktion, wie schon längst bekannt, zwischen Harnstoff und Bromlauge nicht quantitativ, sondern bleibt bei 90% stehen, infolgedessen Stickstoff, Soda und zersetztes Hypobromit zu wenig gefunden werden,<sup>5</sup> woran das gebildete Natriumcyanat die Schuld trägt. Wenn also schon beim freien Harnstoff derartiges zu konstatieren ist, um wie viel eher ist dann bei kompliziert zusammengesetzten Carbamidabkömmlingen eine Abweichung von der Theorie zu erwarten und erklärlich. Vergleicht man aber das Verhalten des allophanylmethansulfosauren (carbamid-sulfonessigsäuren) Kaliums mit dem des in der Amidogruppe noch einfach methylierten Salzes,<sup>6</sup> das sich in der Bromlauge nur sehr rasch auflöst, aber sonst erwarteterweise gar nicht weiter unter Gasentwicklung reagiert, so ist diese Mehrabgabe von Stickstoff jedenfalls auffallend. Dasselbe gilt vom Acetylguanidinacetat, von dem nicht erwartet wurde, daß es mehr als ein Atom Stickstoff abgibt, um so mehr als das Acetylguanidinpikrat (Nr. 7) sich so ziemlich regelmäßig verhält. Hinzuzufügen wäre noch, daß das untersuchte Acetat von zwei ganz gesonderten Darstellungen<sup>7</sup> stammte

<sup>1</sup> Emich, Monatshefte für Chemie, 12 (1891), 27.

<sup>2</sup> Andreasch, Monatshefte für Chemie, 1 (1880), 446.

<sup>3</sup> Korndörfer, Arch. für Pharm., 241 (1903), 440 bis 478 und Chem. Zentrabl., 1903, II, 988.

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc., London, 127, 2255 bis 2259 und Chem. Zentrabl., 1926, I, 891.

<sup>5</sup> Dieses Manko stellte er quantitativ fest, was bisher noch nicht geschehen war.

<sup>6</sup> D. i. methylallophanylmethansulfosaures (methylcarbamid-sulfonessigsäures) Kalium. Andreasch, Monatshefte für Chemie, 43 (1922), 487.

<sup>7</sup> Vgl. Tabelle I, Nr. 7.

und selbstverständlich vorher, wie alle Präparate, auf Reinheit geprüft wurde. Bei den Körpern, die hierher gehören und gar keinen Stickstoff abspalten, war das vorauszusehen, da sie entweder schwefelhaltige Verbindungen sind, die im allgemeinen Stickstoff mit Bromlauge nicht entwickeln, oder solche die Wasserstoffatome der Amidogruppen substituiert enthalten, was erfahrungsgemäß meistens hindernd auf die Stickstoffabgabe wirkt.

## II. Sonstige Harnstoff- und Guanidinderivate.

In der Tabelle II sind sonstige Harnstoff- und Guanidinabkömmlinge zusammengefaßt, von denen einige überraschende Resultate insofern lieferten, als wie z. B. die beiden Thioharnstoffderivate (Nr. 15 und 16), entgegen der sonstigen Reaktionsweise solcher Körper mit Bromlauge, nicht zu vernachlässigende Gasquantitäten allerdings nicht in konstanten, sondern in sehr wechselnden Mengen abgaben; daß das Gas Stickstoff ist, stellte ich nach der in der II. Mitteilung<sup>1</sup> beschriebenen Methode fest. Im allgemeinen zeigen nämlich die Thioharnstoffe gar keine, oder höchstens nur eine minimale Gasentwicklung. Daß hier aber Gas auftritt, dafür mache ich die substituierenden Methylgruppen verantwortlich, die ja auch sonst bei vielen früher untersuchten Körpern Unregelmäßigkeiten (manchmal die Stickstoffabgabe begünstigend, manchmal sie verhindernd) veranlaßten und die bei der Reaktion mit Hypobromit gewiß als  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  abgespalten werden, das dann wahrscheinlich nach der Hoffmann'schen Nitrilreaktion,<sup>2</sup> teilweise, wie Nr. 39 zeigt, unter variabler, in keinem stöchiometrischen Verhältnis stehender Stickstoffabspaltung reagiert. Äthylamin (Nr. 40) verhält sich, nebenbei bemerkt, scheinbar ganz ähnlich. Anilin reagiert dagegen bekanntlich nicht unter Gasentwicklung, wodurch die vergeblichen Versuche der früheren Abhandlungen, aus ein- oder mehrfach phenylierten Harnstoffen und Guanidinen mit Bromlauge Stickstoff abzuspalten, zu erklären sind. Auch das Verhalten des *o*-Phenylbiguanids<sup>3</sup> (Nr. 20) dürfte darauf zurückzuführen sein, indem sich vermutlich bei der Spaltung des Körper sehr wechselnde Mengen von Anilin bilden, dadurch den Austritt von verschieden viel Stickstoff verhindern und so die derart inkonstanten Stickstoffwerte bedingen.

Die eben besprochenen Befunde bei Methylthio- und Dimethylphenylthioharnstoff veranlaßten mich, auf einen ähnlichen, auffallenden, schon in der II. Mitteilung<sup>4</sup> ausführlich behandelten Fall

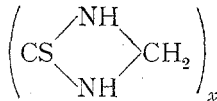
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 22 ff.

<sup>2</sup> Hofmann weist ja selbst darauf hin, daß die Überführung der Amine in Nitrile mittels Hypobromit nur bei den höheren Gliedern der Reihe glatt, d. h. ohne Nebenreaktion verläuft.

<sup>3</sup> Ziegelbauer, Monatshefte für Chemie, XVII (1896), 648 ff.

<sup>4</sup> l. c.

zurückzukommen. Ich meine das Verhalten des Methylenthioharnstoffs. Über dieses selbst ist gar nichts Neues hinzuzufügen, nur die dort gezogenen theoretischen Folgerungen möchte ich auf Grund neuerer, teils eigener, teils anderweitiger Beobachtungen und Überlegungen vielleicht etwas modifizieren. Vor allem spricht seine Schwerlöslichkeit gegen eine monomolekulare, einfache Zusammensetzung, vielmehr dafür, daß es ein polymeres:

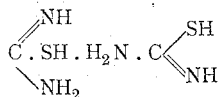


oder dgl. sei. Diese Vermutung wurde dann auch bis zu einem gewissen Grade bestätigt, indem ich eine beiläufige Molekulargewichtsbestimmung zustande brachte. Allerdings versagte die Rast'sche Methode,<sup>1</sup> wie alle anderen auch, weil die Substanz im geschmolzenen Kampfer ebenfalls unlöslich ist. Aber das von Zinke<sup>2</sup> für seine Zwecke abgeänderte Rast'sche Verfahren, das Perylen  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$  statt Kampfer verwendet, bot Aussicht auf Erfolg, da sich darin der Methylenthioharnstoff scheinbar auflöst. Ein ideales Lösungsmittel ist zwar das geschmolzene Perylen auch nicht, denn infolge der tiefdunkelbraunen Farbe der Schmelze ist die Auflösung des zu untersuchenden Körpers sehr schwer zu beobachten und man ist nie sicher, ob auch wirklich alles gelöst ist. Die diesbezüglichen Versuche lieferten unter den von Zinke<sup>2</sup> angegebenen Kautelen folgende Resultate:

Schmelzpunkt des Perylens:  $274 \cdot 2^\circ \text{C}$ . (unkorr.). Molekulardepression:  $25 \cdot 7^\circ$ .  
 0·2060 g Perylen und 0·0222 g Methylenthioharnstoff gemischt: Schmelzpunkte a)  $272 \cdot 5^\circ \text{C}$ . (unkorr.) und b)  $272 \cdot 3^\circ \text{C}$ . (unkorr.); Depression: a)  $\Delta_1 = 1 \cdot 7^\circ$  und b)  $\Delta_2 = 1 \cdot 9^\circ$ . Gefundene Molekulargewichte: a) 164 und b) 145. Molekulargewicht berechnet = 88. Es scheint der Körper also bimolekular zu sein.

Das würde mit der jüngst von A. Hugershoff<sup>3</sup> geäußerten Ansicht über die Konstitution des Thioharnstoffes übereinstimmen. Dann entspricht aber die Menge des abgespaltenen Stickstoffs nicht einem Atom, sondern zwei Atomen.

Hugershoff nimmt nämlich auf Grund seiner Acetylierungsversuche, bei welchen sofort ein Triacetylthioharnstoff, aber kein Mono- oder Diderivat entsteht, die bimolekulare Konstitutionsformel:



an, ohne aber eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt zu haben. Wie man sich dann darnach die Zusammensetzung des Methylenthioharnstoffs vorzustellen

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 55 (1922), 1051, 3727.

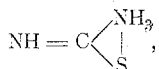
<sup>2</sup> » » » » » 58 (1925), II, 2391.

<sup>3</sup> » » » » » 58 (1925), II, 2477 bis 2487.

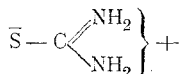
hätte, ist natürlich eine offene Frage. Es stehen dabei ja so viele verschiedene Substitutionsmöglichkeiten zur Verfügung, die wahrscheinlich bei den einzelnen Derivaten tatsächlich verifiziert sein können, unter denen man mit der Bromlauge-reaktion allein eben keine Auswahl für einen speziellen Fall treffen kann.

Dafür spricht z. B. auch das Verhalten des *o*-Phenylthioharnstoffs (Nr. 33), der, wie man von vornherein vermutet, wohl denselben Molekülbau wie die Methylverbindungen aufweist, aber zum Unterschied von dieser gar keinen Stickstoff abgibt, also daher doch eine andere Konstitution haben dürfte. Wahrscheinlich ist dabei die  $C_6H_4$ -Gruppe, gleich dem  $C_6H_5$ -Rest in anderen Verbindungen, das Hindernis für die Stickstoffabgabe, die ja wahrscheinlich auch im *o*-Phenylbiguanid (Nr. 20), wie schon früher erwähnt, die Ursache der soweit auseinanderliegenden Stickstoffwerte sein dürfte. Jedenfalls ist im Sulfoharnstoff und seinen Derivaten, worauf ich schon seinerzeit hingewiesen habe (siehe II. Mitteilung) eine unsymmetrische Konstitution anzunehmen, die für die zwei Gruppen der Thioharnstoffabkömmlinge — die Stickstoff abgebenden und die Stickstoff nicht abgebenden — erst wieder verschieden angenommen werden müßte. Ist nun der Thioharnstoff tatsächlich bimolekular, was ich aber noch nicht für völlig bewiesen erachte, so wäre meine l. c. gegebene, wie ich damals glaubte, ziemlich ungewundene Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Thioharnstoffe gegenüber Bromlauge nicht mehr aufrecht zu erhalten möglich, eine andere an ihre Stelle zu setzen, derzeit aber unter diesen Umständen eine vollkommen vage Spekulation.

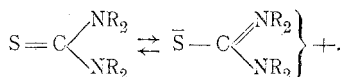
Eher vielleicht ließe sich die Ansicht von H. Lecher<sup>1</sup> zu einer diesbezüglichen Erklärung heranziehen, der dem Sulfoharnstoff einerseits die schon von E. A. Werner<sup>2</sup> vermutete ammoniumartige:



andererseits eine auch unsymmetrische, durch eine Zwitterionformel:



ausgedrückte Konstitution zuschreibt, welche letztere ihn in Form seiner Alkylderivate noch außerdem tautomere zu reagieren befähigen soll:



Aber ich glaube, daß auch da noch zu wenig Klarheit und sichere Grundlage geschaffen ist, um eine Erklärung zu versuchen, die Anspruch auf eine gewisse Berechtigung haben würde.

Das Oxamid und die Oxaminsäure (Nr. 21 und 22) fallen mit ihren Stickstoffwerten merkwürdigerweise ganz aus der Regel, indem nicht einzusehen ist, warum das erstere bei seinem symmetrischen Bau nur ein Atom Stickstoff abgibt, um so mehr als die letztere, deren Bildung bei der Oxamidzersetzung wohl angenommen werden kann, mit Bromlauge auch noch unter Stickstoffabgabe reagiert.

Beim Cyamelid  $(CNOH)_x$  (Nr. 23) hoffte ich durch die Hypobromitreaktion vielleicht eine kleine Andeutung über die Konstitution des Körpers, oder mit anderen Worten über die Größe des  $x$  zu

<sup>1</sup> Ann. d. Chem., 445, 77 bis 82 und Chem. Zentralbl., 1926, I, 359.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc., London, 101, 2180 und 2191 und Chem. Zentralbl., 1913, I, 793.

erhalten, aber die gefundenen Werte lassen wohl keinen nennenswerten diesbezüglichen Schluß zu, außer vielleicht den, — wenn man dabei nicht an einen Zufall denken will —, daß die Formel  $C_3N_3O_3H_3$  nach Hantzsch<sup>1</sup> möglicherweise zu verdoppeln wäre, da der Mittelwert meiner Analysenresultate ( $5.21\%$  N) gerade die Hälfte des nach der genannten Formel für ein Atom berechneten ( $10.85\%$  N) ist. Es wäre demnach, wenn man die  $5.21\%$  N als einem Atom Stickstoff entsprechend annimmt,  $x=6$  zu setzen. Diese Ausführungen beanspruchen natürlich absolut nicht den Grad irgendeiner definitiven Behauptung.

Anschließend daran wurde nun auch die Wirkungsweise der Cyanursäure  $C_3N_3O_3H_3$  (Nr. 24) mit Bromlauge untersucht und dabei die Tatsache festgestellt, daß sie, sowohl als feste Substanz, als auch in möglichst wenig Kalilauge gelöst zur Zersetzung gebracht, mit Hypobromit, zum Unterschied von Cyansäure, die bekanntlich gar keinen Stickstoff abgibt, genau ein Atom des Gases abspaltet und außerdem einen in Lauge schwer, in Wasser leicht löslichen, in feinen Nadeln und Stäbchen krystallisierenden, weißen Körper ausfallen läßt. Diese Verhältnisse und ebenso das Verhalten von Cyanamid gegen Bromlauge, näher zu untersuchen, behalte ich mir bis auf weiteres vor. Nebenbei bemerkt scheint das Cyamelid, wenn es ebenfalls zuerst mit Kalilauge und dann mit Hypobromit behandelt wird, auch denselben Körper neben Stickstoff abzuscheiden, der mit Amelin bestimmt nicht identisch ist.

### III. Körper, die eventuell als Spaltprodukte von Harnstoffen und Guanidinen auftreten könnten.

In der III. Tabelle sind schließlich solche Verbindungen zusammengefaßt, die entweder in ihrer Konstitution einigermaßen an Harnstoffderivate erinnern — Glycinanhydrid (Nr. 41) — oder die bei der Zersetzung von Guanidinen und Harnstoffen als Spaltungsprodukte auftreten könnten. Die Kenntnis des Verhaltens mancher dieser letzteren gegenüber Bromlauge (wie schon z. B. bei Methylamin, Anilin usw. erwähnt worden ist) leistet öfters für das Verständnis einer nicht nach der Regel verlaufenden Zersetzungsreaktion gute Dienste. Was noch das Glycinanhydrid anbelangt, so ist bei diesem erwähnenswert, daß es ziemlich lebhaft fast seinen ganzen Stickstoff abzugeben imstande ist, während das Glykokoll selbst, wie ich in der I. Mitteilung<sup>2</sup> und Stuchetz<sup>3</sup> noch früher, schon gezeigt haben, mit Bromlauge sehr träge und höchst unvollständig reagiert. Das gleiche wurde von ihm dort auch für Alanin, Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure festgestellt. Es ist vielleicht nicht überflüssig bei dieser Gelegenheit an den Fall:

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1905), 38, I, 1016.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 770 ff.

<sup>3</sup> » » » » 27 (1906), 601 ff.

freies Glycin—Glycinguanidinkarbonat (I. Mitteilung)<sup>1</sup> zu erinnern, wobei nachgewiesen werden konnte, daß die Aminosäure ihren Gesamtstickstoff abgibt, sobald sie mit dem Guanidincarbonat additionell verbunden ist, nicht aber, wenn sie in richtigem molekularem Verhältnis dem Salz bloß mechanisch beigemischt wurde.

### Experimentelles.

Zu den Versuchen wurde derselbe Zersetzungsapparat und eine Bromlauge von ganz gleicher Konzentration und in ganz gleicher Menge (immer 50 cm<sup>3</sup> pro Versuch), wie früher verwendet. Eventuelle besondere Versuchsbedingungen sind in den Tabellen vermerkt. Die Bezeichnungen »Substanz im Röhrchen« und »Substanz frei« bedeuten hier wieder, daß die gewogene Menge mit einem Wägeröhrchen in die Bromlauge fallen gelassen — dies geschah hauptsächlich dann, wenn die Stickstoffentwicklung sehr stürmisch verlief —, respektive der zu untersuchende Körper in den Zersetzungsraum des Apparats früher eingewogen wurde und dann erst aus dem Reservoir die Lauge zufließ, was bei träge reagierenden Verbindungen das Zweckmäßigere ist. Manchmal bildeten sich dabei Substanzklumpen, die dann die Gasentwicklung sehr verlangsamen. In solchen Fällen wurde nach dem Einwiegen die Substanz in möglichst wenig Wasser aufgeschlemmt, respektive gelöst. Diese ganz geringe Verdünnung hatte auf die Reaktionsfähigkeit der Lauge gar keinen Einfluß, bis auf den einen Fall der Oxaminsäure, bei der unter diesen Bedingungen jede Stickstoffbindung ausblieb. Einmal — Cyanursäure (Nr. 24) — wurde zu dem besprochenen Zweck und weil sich nach der Zersetzung derselben ein fester, in Lauge schwer löslicher Körper ausgeschieden hatte, der noch unzersetzte Säure eventuell eingeschlossen enthalten konnte, zur Lösung verdünnte Kalilauge verwendet, die aber natürlich die Reaktion weiter gar nicht störte.

Bei dieser Gelegenheit sei über die Wirksamkeit und Haltbarkeit der Bromlauge im allgemeinen eine kurze Bemerkung erlaubt. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, waren manchmal extrem lange Versuchsdauern — bis zu 500<sup>h</sup> — anzuwenden erforderlich; trotzdem nahm während dieser Zeit die Reaktionsfähigkeit der Lauge nicht wesentlich ab, wie ich mich wiederholt darnach durch etwas hineingeworfenen Harnstoff überzeugen konnte. Überhaupt kann man Bromlauge wochen-, ja monatelang fast unverändert wirksam vorrätig halten, vorausgesetzt, daß man sie genau nach der Vorschrift von Knop<sup>2</sup> hergestellt, speziell den Bromzusatz zur Natriumhydroxydlösung unter steter, guter Kühlung langsam, eventuell durch Zutropfenlassen aus einer Bürette, vorgenommen hat und sie dann sehr gut verschlossen, kühl aufbewahrt. So ist die Hypobromitlösung haltbar, höchstens daß sich bei allzulänglichem Stehen kleine Mengen von Bromat krystallisiert ausscheiden, wodurch aber die Wirksamkeit derselben auch noch nicht besonders merklich verändert wird.

Die Praxis der Versuche war allgemein wie früher die, daß stets erst dann die entstandene Gasmenge abgelesen wurde, bis in jedem einzelnen Fall keine Gasentwicklung mehr, auch beim leichten Schütteln des Zersetzungsgefäßes zu bemerken war. Diese Versuchsdauern konnten sehr stark von Substanz zu Substanz variieren, da manche Körper sich ziemlich stürmisch und rasch, andere wieder erst in längerer Zeit und sehr langsam zersetzen. Die angewandten Substanzmengen variierten zwischen den Grenzen 0·07 bis 0·3 g. Die Versuchstemperatur war gewöhnlich die des Arbeitsraumes. Eventuelle Kühlung ist in den Tabellen eigens angegeben.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß trotz peinlicher Einhaltung der Versuchsbedingungen in einzelnen Fällen eine absolut sichere Reproduzierbarkeit der Versuche nicht zu erreichen möglich war.

Was schließlich die Rubrik »Provenienz« in den Tabellen anbelangt, so bedeutet die Notiz »Sammlung«, daß das betreffende

<sup>1</sup> l. c.

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

Tabelle I. Durch Säurereste substituierte Harnstoffe und Guanidine.

Nr.	Substanz, Provenienz, Formel	Gef. N %	Ber. % f. 1 N	Atome N	Dauer	Anmerkungen
1	Diäursäure, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}-\text{CO} \\ \quad \quad \quad \text{CH.OH} \end{array}$	7·9 11·8 10·5 12·5 8·3	9·72 9·72 9·72 9·72 9·72	1 1 1 1 1	23 <sup>h</sup> 48 <sup>h</sup> 18 <sup>h</sup> 18 <sup>h</sup> 19 <sup>h</sup>	Substanz frei. Frische Lauge. » » » » Wasserkühlung (9—10° C.) » » » » » » » » » » » im Röhrchen. Frische Lauge. Wasserkühlung
2	Methylalloxan, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_3\text{)-CO} \end{array}$	6·3 5·7 5·4 10·8 5·1	8·97 8·97 8·97 8·97 8·97	1 1 1 1 1	51 <sup>h</sup> 48 <sup>h</sup> 25 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup> 21 <sup>1/2</sup> <sup>h</sup>	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » » » » » » » » » frei. Frische Lauge » » » in Wasser aufgeschlemmt. Wasserkühlung. Frische + gebrauchte Lauge
3	Dimethylalloxan, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{N (CH}_3\text{)-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_3\text{)-CO} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$	5·7 6·0	6·79 6·79	1 1	20 <sup>h</sup> 25 <sup>h</sup>	Substanz frei. Frische Lauge » » » » »
4	Amalinsäure, Schuchardt. $\left[ \begin{array}{c} \text{N (CH}_3\text{)-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_3\text{)-CO} \end{array} \text{C (OH)-} \right]_2$	5·7 5·2 4·5	4·09 4·09 4·09	1 1 1	1 <sup>h</sup> 50 <sup>h</sup> 24 <sup>h</sup>	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » frei. Gebrauchte + frische Lauge » im Röhrchen. Um 1/4 mit H <sub>2</sub> O verdünnte Lauge





Tabelle II. Sonstige Harnstoff- und Guanidinderivate.

Nr.	Substanz, Provenienz, Formel	Gef. N % <sub>10</sub>	Ber. % <sub>10</sub> f. 1 N	Atome N	Dauer	Anmerkungen
15	Methylthioharnstoff, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	12.4 11.3 8.9 6.7	15.55 15.55 15.55 15.55	1 1 1? 1/2?	70 <sup>h</sup> 65 1/2 <sup>h</sup> 115 <sup>h</sup> 115 <sup>h</sup>	Subst. im Röhren. Frische Lauge. Lauge wurde nachgefüllt » » » » » » » » » » » frei. Frische Lauge. Lauge wurde nachgefüllt » » » » » » » » » »
16	Dimethylphenylthioharnstoff, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$	3.7 12.8	6.19 6.19	1/2? 2	66 <sup>h</sup> 500 <sup>h</sup>	Substanz frei. Frische Lauge. Verharzt » » » » » » » » » »
17	Sauerer Diäthylguanidsulfat. <sup>1</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N.C.NH.C.NH <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array}$	8.8 10.7 8.8	6.15 6.15 6.15	1 1? 1	30 <sup>h</sup> 66 <sup>h</sup> 25 <sup>h</sup>	Substanz im Röhren. Frische Lauge »
18	Benzylbiguanidchlorhydrat. <sup>2</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> ).NH.C.NH.C.NH <sub>2</sub> .HCl $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array}$	3.6 0	6.15 6.15	1/2? 0	74 <sup>h</sup> 18 <sup>h</sup>	Substanz frei. Frische Lauge » » » » » » » » » »
19	<i>p</i> -Tolylbiguanidchlorhydrat. <sup>2</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ).NH.C.NH.C.NH <sub>2</sub> .HCl $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} + 1/2 \text{H}_2\text{O} \end{array}$	6.2 4.1	5.92 5.92	1 1	117 <sup>h</sup> 25 <sup>h</sup>	Substanz als Krystalle im Röhren. Frische Lauge. Verharzt » » » » » » » » » » » frei, fein gepulvert. Gebrachte » » » »

20	<p><i>o</i>-Phenylbiguanid.<sup>3</sup></p> $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C} = \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{C} = \text{NH} \end{array}$	4·5 13·8	8·00 8·00	1/2? 1 1/2?	19h 20h	Substanz frei. Frische Lauge » » » » » »
21	<p>Oxamid. Sammlung.</p> $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	12·8 17·9 15·4	15·91 15·91 15·91	1 1 1	48h 30m 30m	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » frei, in Wasser aufgeschlemmt. Frische Lauge » » » » » »
22	<p>Oxaminsäure. Sammlung.</p> $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	6·4 5·6	15·73 15·73	1/2? 1/3?	23h 45m	Substanz frei. Frische Lauge » » » » » »
23	<p>Cyamelid, Schuchardt.</p> $(\text{CNOH})_x$	4·8 5·3 4·5 6·1 4·8 5·7	32·55 32·55 32·55 32·55 32·55 32·55	? ? ? ? ? ?	120h 24h 24h 90h 46 1/2 h 46 1/2 h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge. » frei. Frische Lauge » » » » » » » » » » » » » » » » » »
24	<p>Cyanursäure. Sammlung.</p> $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} + 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$	8·0 9·3 8·5	8·48 8·48 8·48	1 1 1	20m 3h 10m	Substanz frei. Frische Lauge. Wasserkühlung (9--10° C.) » » » » » » (9--10° C.) » in wenig KOH gelöst. » (9--10° C.) Frische Lauge

1 Emich, Monatshefte für Chemie, XII (1891), 17 ff. } Darnach selbst hergestellt.  
 2 Beutel, Dissertation, Gießen 1899.  
 3 Selbst hergestellt nach Ziegelbauer; Monatshefte für Chemie, XVII (1896), 648.

Tabelle III. Körper, die eventuell als Spaltprodukte von Harnstoffen und Guanidinen auftreten könnten.

Nr.	Substanz, Provenienz, Formel	Gef. N % <sub>0</sub>	Ber. % <sub>0</sub> f. 1 N	Atome N	Dauer	Anmerkungen
39	Methylaminchlorhydrat, Andreasch. CH <sub>3</sub> .NH <sub>2</sub> .HCl	11.4 12.6	20.74 20.74	1/2 1/2 ?	24 <sup>h</sup> 23 <sup>h</sup>	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.) Substanz im Röhrchen. Frische+gebrauchte Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.). Lauge wurde noch nachgefüllt
40	Äthylaminchlorhydrat, Kahlbaum. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> .HCl	4.2 5.6	17.17 17.17	? ?	23 <sup>h</sup> 25 <sup>h</sup>	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » » » Gebrauchte Lauge
41	Glyzinanhydrid, Andreasch. $\begin{array}{c} \text{CO.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{NH.CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	18.8 21.4	12.28 12.28	1? 2?	23 <sup>h</sup> 48 <sup>h</sup>	Substanz frei. Frische Lauge » » » » » +gebrauchte Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.)

Keinen Stickstoff geben ab:

- Zu Tabelle I gehörige Substanzen.  
 11. Methylallophanylmethansulfosaures Kalium (Andreasch).  
 12. Carbanthioglykolsäure (Andreasch).  
 13. Thiohydantoin (Andreasch).  
 14. Methylcarbaminsäureäther (Schuchardt).  
 Zu Tabelle II gehörige Substanzen.  
 25. s-Dimethyldiphenylharnstoff (Schuchardt).  
 26. s-Diphenylharnstoff (Schuchardt).  
 27. as-Diphenylharnstoff, verkohlt (Schuchardt).  
 28. Methyläthylidiphenylharnstoff (Schuchardt).  
 29. s-Diäthylidiphenylharnstoff (Kahlbaum).  
 30. s-Diäthylthioharnstoff (Schuchardt).  
 31. Triäthylthioharnstoff (Schuchardt).  
 32. s-Diisobexylthioharnstoff (Andreasch).  
 33. o-Phenylthioharnstoff (selbst dargestellt).<sup>1</sup>  
 34. o-Oxyphenylthioharnstoff (selbst dargestellt).<sup>2</sup>  
 35. o-Anisidinthioharnstoff (Andreasch).  
 36. p-Anisidinthioharnstoff (Andreasch).  
 37. Dianisidinthioharnstoff (Andreasch).  
 38. Diphenylcarbazonid (Kahlbaum).  
 Zu Tabelle III gehörige Substanzen.  
 42. Anilinnitrat (Sammlung).  
 43. Urotropin (Sammlung).  
 44. Taurin (Andreasch).  
 45. α-Naphthylsenfö (Andreasch).  
 46. β-Naphthylsenfö (Andreasch).  
 47. Rhodankalium (Sammlung).

<sup>1</sup> LeUmann, Ann. d. Chem., 221, 9.

<sup>2</sup> Bendix, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1878), II, 2264.

Präparat der Sammlung des hiesigen Instituts entnommen wurde und der so oft vorkommende Name »Andreasch«, daß Herr Hofrat Prof. R. Andreasch die große Liebenswürdigkeit hatte, mir die einzelnen Verbindungen, die zumeist seinen wissenschaftlichen Arbeiten entstammen, freundlichst zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Ebenso möchte ich auch Herrn Prof. Dr. F. Emich vielmals dafür danken, daß mir durch seine Güte die Möglichkeit geboten wurde, in seinem Laboratorium als Gast vorstehende Abhandlung ausarbeiten zu können.

---