

des Jods vollends verschwunden war, d. h. nach einigen Minuten¹⁾, die zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure der Rechnung nach erforderliche Menge von Kalilauge eintrug. Es wurde sodann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Alkohol im Wasserbade verflüchtigt. Auch so aber trat ein starker Geruch nach Phenylsenföl auf, und es gelang mir nicht, ausser diesem etwas Anderes aufzufinden als Triphenylguanidin und ein wenig unverändertes Sulfo-carbanilid. Es scheint demnach ein Additionsprodukt von Triphenylguanidin und Phenylsenföl wirklich nicht existenzfähig zu sein.

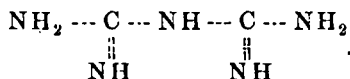
Halle, chem. Institut d. Universität.

207. B. Rathke: Ueber Biguanid.

(Eingegangen am 26. April 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XI, 967) habe ich über eine neue Base berichtet, welche ich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfoharnstoff in sehr geringer Menge als Nebenprodukt erhalten hatte. Es wurde damals aus Mangel an Material weder die Base selbst noch eines ihrer Salze, sondern nur eine Kupferverbindung derselben untersucht, und es war mir damals noch nicht gelungen, die Natur der Verbindung über allen Zweifel sicher zu stellen. Immerhin aber durfte ich sie bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit als eine Base ansprechen, welche in gleicher Beziehung zu dem Guanidin steht, wie das Biuret zu dem Harnstoff, was mich veranlasste, ihr den Namen Biguanid zu geben.

Ich habe mir seitdem eine zu eingehenderer Untersuchung ausreichende Quantität der Verbindung beschafft und meine ursprüngliche Annahme vollkommen bestätigt gefunden. Die neue Base hat die Zusammensetzung $C_2N_5H_7$, sie sättigt 2 Moleküle Salzsäure oder 1 Molekül Schwefelsäure und es kommt ihr unzweifelhaft folgende Formel zu:



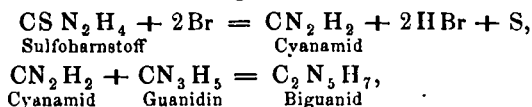
Sie kann betrachtet werden als aus der Vereinigung gleicher Moleküle Guanidin und Cyanamid hervorgegangen, und in der That kommen die von mir aufgefundenen Darstellungsweisen sämmtlich auf diesen Vorgang hinaus. Immer ist die Ausbeute eine ausserordentlich geringe.

¹⁾ Die Anwendung von Wärme lässt sich nicht vermeiden, sie ist zur Einleitung der Reaction erforderlich. Bemerkenswerth ist, dass auch die Anwesenheit von etwas Wasser nothwendig ist. In absolutalkoholischer oder Benzollösung ist das Jod ganz ohne Wirkung.

Es wurde eine wässrige Lösung von Cyanamid durch Entschwefelung von Schwefelharnstoff mittelst rothen Quecksilberoxyds dargestellt. Die filtrirte Lösung wurde in vier gleiche Theile getheilt und zu diesen ein Ueberschuss hinzugemischt 1) von freiem Guanidin, 2) von kohlen-saurem, 3) von sulfo-cyansaurem, 4) von bromwasserstoffsau-rem Guanidin, von welchem ich gerade von anderen Versuchen her eine reine wohlkrystallisirte Probe zur Verfügung hatte. Die vier Mischungen wurden in Porzellanschalen mehrere Stunden im Wasserbade digerirt und schliesslich zur Trockne gebracht, endlich das erzeugte Biguanid als schwefelsaures Kupferbiguanid in später noch zu besprechender Weise abgeschieden.

Die beste Ausbeute gab das sulfo-cyansäure, demnächst das kohlen-säure Guanidin, während aus dem bromwasserstoffsau-rem Salz und der freien Base nur Spuren erhalten wurden. Aber auch die beiden ersteren liefern zu wenig Biguanid, als dass man diese Reaction zu seiner Darstellung benutzen konnte.

Das einzige brauchbare Verfahren, welches ich aufgefunden habe, ist das, ein Gemisch von Schwefelharnstoff und sulfo-cyansaurem Guanidin mit Phosphorchlorid oder mit Brom zu digeriren. Das erwähnte Guanidinsalz erhält man nach Volhard bekanntlich leicht und in reichlicher Menge, wenn man Rhodanammonium einige Stunden auf 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde gepulvert und unmittelbar verwendet. Es wurden 3 Theile des Guanidinsalzes, 2 Theile Sulfo-harnstoff und 3 Theile Phosphorpentachlorid (d. i. ungefähr 1, 1 und $\frac{1}{2}$ Molekül) in einer grossen Reibschale schnell zusammengerieben; nach wenigen Secunden tritt eine heftige Erhitzung und Dampfentwicklung ein, während die Masse erweicht und sich röthlich gelb färbt. Die Ausbeute scheint ein wenig erhöht zu werden, wenn man die wieder erstarrte Masse gröblich pulvert, in einen Kolben schüttet und noch 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzt, indem man diesen in kochendes Wasser einsenkt. Um den äusserst lästigen Dämpfen zu entgehen, deren plötzliches und massenhaftes Auftreten die Anwendung des Phosphorchlorids mit sich führt, habe ich dann später dieses durch Brom ersetzt und bin bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, welches diese Gleichungen zu realisiren strebt:



eine Reaction, die freilich durch Nebenreactionen stark überwuchert wird.

4 Theile Brom werden in dem mehrfachen Volum Schwefelkohlenstoff gelöst und ein feingepulvertes Gemisch von 3 Theilen sulfo-cyansaurem Guanidin und 2 Theilen Sulfoharnstoff eingetragen, welches

vor Feuchtigkeit sorgfältig behütet worden war. Es tritt lebhaftere Erwärmung ein, so dass gekühlt werden muss. Es muss jetzt noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht werden, wo dann das Brom verbraucht ist und der Schwefelkohlenstoff nur noch eine ziemlich hellrothe Farbe besitzt, die bedingt ist durch ein wenig eines gelösten, festen, rothen Körpers. Als ich es versuchsweise einmal nur in der Kälte einige Stunden stehen liess, wurde gar kein Biguanid gewonnen; ebenso aber auch, als ich bei einem anderen Versuche im verschlossenen Rohr 2 Stunden auf 115° erhitzte. — Nach Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs bleibt eine zusammengeballte, gelbe, rothe Masse, ganz ähnlich wie sie bei Anwendung von Phosphorchlorid erhalten wird.

Noch muss ich bemerken, dass ich bei einem Versuche aus Guanidinsalz allein und Phosphorchlorid ebensoviel Biguanid erhielt, wie sonst bei Anwesenheit von Sulfoharnstoff. Ich glaube das aber auf einen Gehalt des rohen sulfocycansäuren Guanidins an Sulfoharnstoff zurückführen zu dürfen, der nur sehr gering zu sein braucht, um für die — hier wie immer — ziemlich minimale Menge des auftretenden Biguanids das Material zu liefern. Da man indess keine Sicherheit hat, dass das durch Erhitzen von Rhodanammonium gewonnene rohe Guanidinsalz immer die erforderliche Quantität des Harnstoffs enthält, so habe ich es vorgezogen, auch bei allen ferneren Operationen eine reichliche Menge desselben hinzuzuthun, wie oben angeführt.

Auf denselben Process kommt diejenige Bildungsweise des Biguanids hinaus, welche mich zu seiner Entdeckung führte, Erhitzen von Schwefelharnstoff mit Phosphorpentachlorid oder PCl_5 ; denn das hier als Hauptprodukt auftretende Thiodicyandiamin verwandelt sich, wie ich früher gezeigt habe, in der Wärme theilweise in das isomere sulfocycansäure Guanidin (vgl. diese Berichte XI, 962).

Die Anwendung von Antimonpentachlorid statt des Phosphorchlorids ergab ein durchaus negatives Resultat. — Auch habe ich versucht, die Einwirkung des Broms unter mehrfach abgeänderten Bedingungen in wässriger Lösung vorzunehmen, doch immer mit wenig günstigem Erfolge.

Schon vor Publication meiner vorläufigen Mittheilung hatte Nenck sich bemüht, den von mir jetzt als Biguanid bezeichneten Körper darzustellen, indem er die Bildung des Biurets aus Harnstoff nachahmte; er erhitzte kohlen-säures Guanidin, erhielt aber statt des gehofften Produkts nur Melamin. Auch ich hatte diesen Versuch damals bereits angestellt und das etwa gebildete Biguanid, wie immer, als schwefelsäure Kupferverbindung abzuscheiden versucht. Aber auch durch diese äusserst empfindliche Reaction konnte kein Biguanid entdeckt werden. Denselben negativen Erfolg hatte das Erhitzen von freiem Guanidin.

Ich kehre zurück zu der gelbrothen Masse, wie sie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Brom auf ein Gemisch von

sulfocyanisaurem Guanidin und Schwefelharnstoff erhalten wurde, um deren weitere Verarbeitung zu besprechen. Sie wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht und die nach dem Erkalten filtrirten Auszüge eingedampft, zuletzt im Wasserbade möglichst concentrirt, um Chlor- oder Bromwasserstoff thunlichst zu verflüchtigen. Ein allzulange fortgesetztes Erhitzen der sehr sauren Masse ist jedoch zu vermeiden, da das Biguanid dadurch in nicht unerheblichem Maasse zersetzt wird. Man nimmt sodann mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt von einem dadurch ausgeschiedenen, schleimigen Niederschlage und bringt zur Krystallisation, saugt die Mutterlauge ab, concentrirt sie von Neuem und trennt wiederum von den beim Erkalten sich auscheidenden Salzen. Die Krystallisationen enthalten Schwefelharnstoff und, je nachdem Phosphorpentachlorid oder Brom angewendet worden, phosphorsaures Ammoniak und Chlorammonium, bromwasserstoffsaurer Guanidin in schönen Säulen u. A. Die sehr leicht löslichen Salze des Biguanids sammeln sich in den letzten Laugen. Ich bin immer nur diesem als dem mich zunächst interessirenden Körper nachgegangen und habe auf die Isolirung der sonstigen Produkte, obgleich diese in weit überwiegender Menge entstehen müssen, verzichtet, weil dadurch die obnehin sehr mühselige Arbeit noch bedeutend erschwert und das Biguanid selbst sicherlich theilweise, vielleicht ganz meinen Händen entronnen wäre. Zu dessen Abscheidung bin ich immer so verfahren, wie ich es in meiner vorläufigen Mittheilung bereits kurz angegeben habe. Die das Biguanid enthaltende Flüssigkeit wird mit Ammoniak stark übersättigt und zum Kochen erhitzt, sodann eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd allmählig unter fortwährendem Kochen hinzugefügt, solange bis die Flüssigkeit über dem schwarzen, aus Schwefelkupfer, Cyanamidkupfer und Rhodankupfer bestehenden Niederschlage tiefblau geworden ist. Aus der durch ein Faltenfilter kochend filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein in der Kälte äusserst schwer, aber auch in der Hitze keineswegs leicht lösliches Salz in schön rosenrothen, sehr feinen Nadelchen aus, welchem die Zusammensetzung $(C_2N_3H_6Cu)_2, H_2SO_4 + aq$ zukommt, die Schwefelsäureverbindung eines Biguanids, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Kupfer vertreten ist. War die Lösung ziemlich concentrirt, so kann es leicht geschehen, dass ein Theil dieses rosenrothen Salzes schon in der Hitze mit dem Schwefelkupfer etc. niederfällt; es empfiehlt sich dann, durch partielle Fällung erst den grössten Theil der unlöslichen Kupferverbindungen auszuscheiden und den durch weiteren Zusatz von Kupfervitriol erfolgenden, geringeren Niederschlag (Cyanamidkupfer nebst etwas des rosenrothen Salzes) in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure nochmals aufzulösen und wiederum kochend mit Ammoniak zu übersättigen und heiss zu filtriren. — Die durch Kupferammoniaksalze tief blauen Mutterlaugen enthalten noch soviel rothes-

Salz gelöst, dass man dasselbe nicht verloren geben mag. Die Mutterlaugen von sämtlichen Darstellungen werden vereinigt und im Wasserbade eingedampft, bis die rückständige Salzmasse kaum mehr nach Ammoniak riecht. Man wäscht dann nach völligem Erkalten alle leicht löslichen Salze mit kaltem Wasser fort, löst den Rückstand in heisser, verdünnter Schwefelsäure und übersättigt mit Ammoniak; nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat, scheidet sich beim Erkalten noch eine nennenswerthe Menge des rosenrothen Salzes aus. Bei einigen sehr wenig ergiebigen Darstellungen von Biguanid blieb dieses sogar bei der ersten Behandlung mit Kupfervitriol und Ammoniak ganz in Lösung und wurde erst nach dem Abdampfen etc. gefällt, offenbar weil die Löslichkeit des rothen Salzes durch die Anwesenheit von Ammoniaksalzen wesentlich erhöht wird.

Das schwefelsaure Kupferbiguanid, dem oft noch etwas Cyanamidkupfer, auch wohl etwas einer weisslichen Substanz beigemischt ist, wird zu seiner Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und zwar am besten in der Kälte, wo dann die letztgenannte Substanz zurückbleibt. Man filtrirt davon ab, verdünnt stark mit kochendem Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten lässt man zweckmässig noch 24 Stunden bedeckt stehen, in welcher Zeit sich die Ausscheidung erst ganz vollendet, sammelt auf einem Saugfilter und wäscht einige Male mit kaltem Wasser nach. — Die geringe Menge Cyanamidkupfer wird hier durch Ammoniak und Ammoniaksalze in Lösung gehalten.

Ich gebe einige Zahlen als Beispiele für die Grösse der Ausbeute. Aus 60 g sulfocyanurem Guanidin, 40 g Schwefelharnstoff und 60 g Phosphorpentachlorid wurden erhalten 0.8 g lufttrockenes Kupfersalz; aus 150 g Guanidinsalz, 100 g Schwefelharnstoff und 150 g Phosphorpentachlorid erhalten 2.3 g. Das beste Resultat, zu dem ich jemals gelangt bin, war dieses: aus 24 g Guanidinsalz, 16 g Schwefelharnstoff und 32 g Brom (in Schwefelkohlenstofflösung) 0.7 Kupfersalz, d. i. im Verhältniss nahezu das Doppelte wie bei dem vorigen Versuche. Bei Operationen in grösserem Massstabe wurden aber mit Brom auch keine wesentlich höheren Ausbeuten erzielt, als mit Phosphorpentachlorid, aus 100 Th. des Gemisches von Schwefelharnstoff und Guanidinsalz etwa 1 Th. des Kupfersalzes, entsprechend weniger als einem halben Theile Biguanid. Ich habe mich unter diesen Umständen mit der Darstellung weniger Gramme begnügt, welche für die Durchführung der Untersuchung genügen.

Um zu den Salzen des Biguanids selbst zu gelangen, wurde das mehrerwähnte Kupfersalz in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, welche dasselbe in schwefelsaures Biguanid und schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Auch wenn man

von ganz reinem Material ausgegangen ist, enthält diese Lösung etwas schwefelsaures Ammoniak, entstanden durch Zersetzung von Biguanid, welches selbst in der Kälte der mebrtägigen Einwirkung freier Säuren nicht ganz widersteht. Man vermeide deshalb, bei dem Auflösen des Kupfersalzes mehr Schwefelsäure anzuwenden als nöthig. Das schwefelsaure Biguanid wurde einmal aus Wasser umkrystallisirt. Aus ihm wurden das chlorwasserstoffsäure und salpetersäure Salz durch Wechselerzersetzung mit den Barytsalzen dieser Säuren, die freie Base durch genaue Zerlegung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser, das kohlen-saure Salz durch Sättigen der Base mit Kohlensäure erhalten.

Das Biguanid und seine Salze sind farblos. Die Base bindet zwei Moleküle einbasischer Säuren und entsprechend ein Molekül der zweibasischen Schwefelsäure zu neutral reagirenden Salzen. Die freie Base und das kohlen-saure Salz reagiren stark alkalisch.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems, an welchen die gerade Endfläche und die rechtwinkelige Säule vorherrschen, neben welchen zurück-tretend noch die Octaëderflächen vorkommen. Es ist leicht in Wasser löslich. Das vollkommen luftbeständige Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° leicht ausgetrieben wird. Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_2N_5H_7, H_2SO_4 + H_2O$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden ¹⁾	
C	12.06	12.13	—
H	4.52	4.61	—
N	35.18	33.95	33.97
H ₂ SO ₄	49.23	49.10	—

Auf 100 g wasserfreies Salz wurden gefunden 9.35 und 9.23 Wasser (ber. 9.04).

Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln; ebenso, aber weniger wohl ausgebildet, das salpetersaure Salz. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen des kohlen-sauren Salzes und der freien Basis trocknen im Vacuum zu häutigen Massen ein, welche keine Andeutung von Krystallisation erkennen lassen.

Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorwasserstoffsalz zu einem in Wasser leicht löslichen und in schönen Krystallen anschliessenden Doppelsalz. Dasselbe hat die Zusammensetzung



Es verliert das Krystallwasser leicht bei 100°. Es wurden gefunden

¹⁾ Der Stickstoff wurde als Gas gemessen. Diese Bestimmung fehlte mir noch zum Abschluss der Arbeit, als ich erkrankte; ich verdanke sie meinem Freunde, Hrn. Professor Märcker. Eine von mir nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführte Bestimmung hatte, obgleich mit aller Vorsicht verfahren wurde, ein erhebliches Deficit gegeben.

auf 100 g wasserfreie Substanz 38.33 Platin (ber. 38.41) und 6.82 Wasser (ber. 7.03).

Die charakteristische Eigenthümlichkeit des Biguanids ist die, dass sowohl die Base wie ihre sämtlichen Salze für ein Atom Wasserstoff ein Aequivalent Kupfer aufnehmen können; das Sättigungsvermögen der Base wird dadurch auf die Hälfte herabgesetzt. Diese Salze sind sämtlich rosenroth, ihre Lösungen rosenroth bis violett; die kupferhaltige Base ist mehr ziegelroth, ihre Lösung in heissem Wasser tief amaranthroth. Man erhält die Salze, indem man die Lösung des betreffenden Biguanidsalzes mit Kupferoxyd kocht oder auch mit dem Kupfersalz der gleichen Säure und dann mit Ammoniak versetzt. Ich habe so das chlorwasserstoffsäure, salpetersäure, schwefelsäure und kohlenensäure Salz dargestellt. Sie alle sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; am meisten gilt dieses von dem schwefelsauren Salz. Sie krystallisiren sämtlich aus der heissen Lösung in schön seidenglänzenden, rosenrothen Nadeln. Die Säure kann ihnen nicht durch Ammoniak, sondern nur durch die stärksten Basen, wie Natron oder Baryt entzogen werden. Zur Darstellung der kupferhaltigen Base kocht man eines ihrer Salze mit Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge von Natron; ein mässiger Ueberschuss des letzteren schadet nicht, wenn das verwendete Salz rein war, so tritt kein Ammoniakgeruch auf; ein Zeichen, dass das Biguanid bei genügender Vorsicht keine Zersetzung erleidet. Die Basis ist in kochendem Wasser weit reichlicher löslich als die Salze, man erhält daher eine ganz tief gefärbte Lösung, aus der beim Erkalten schimmernde, quadratische Blättchen niederfallen; die Flüssigkeit wird schliesslich so gut wie ganz farblos, weil die Base in der Kälte kaum löslich ist.

Das Biguanidkupfer hat die Zusammensetzung $C_2N_5H_6Cu + H_2O$. Im Exsiccator über Chlorcalcium entlässt es sein Krystallwasser nicht, im Vacuum über Schwefelsäure nur schwierig im Laufe mehrerer Tage, leichter im Trockenschränkchen bei 100° . (In letzterem Falle wird leicht Kohlensäure angezogen, die das Gewicht vermehrt, man findet daher den Wassergehalt auf alle Weise gar leicht etwas zu niedrig.) Die entwässerte Substanz hat eine mehr ins Violett stechende Farbe; sie zeigt grosse Neigung wieder Wasser aufzunehmen. Die Analyse hatte ich in meiner vorläufigen Mittheilung bereits gegeben.

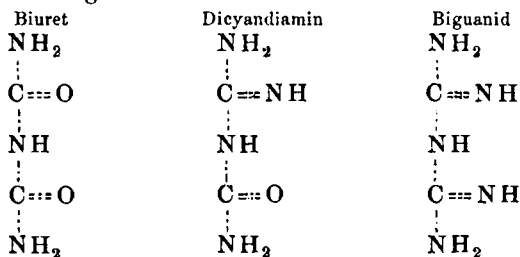
	Berechnet	Gefunden	
C	16.03	16.06	—
H	4.01	4.17	—
N	46.76	(43.20)	(43.92)
Cu	21.17	20.73	20.79
H ₂ O	12.02	11.23	—

Die Stickstoffbestimmungen, welche nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt wurden, sind um ein Bedeutendes zu niedrig aus-

gefallen. Dieses veranlasste mich früher zu der Vermuthung, dass unter dem Einfluss der heissen Natronlauge bei der Darstellung der Base die Gruppe NH theilweise durch Sauerstoff ersetzt worden und so eine isomorphe Mischung von Biguanidkupfer mit etwas Biuret-kupfer entstanden sei; eine Annahme, welche durch das Auftreten eines merklichen Ammoniakgeruchs bei der obigen Darstellung bestätigt zu werden schien. Ich habe mich seitdem überzeugt, dass schwefelsaures Biguanidkupfer, wenn vollkommen rein, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kein Ammoniak liefert, und zweifle nicht, dass das Deficit an Stickstoff seine Erklärung darin findet, dass das Natronkalkverfahren, welches bekanntlich auch bei den Guanidinsalzen gar leicht ein viel zu niedriges Resultat giebt, auch für die vorliegenden Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Mag diese auch immerhin durch ganz besondere Einübung überwunden werden können, so scheint mir für so stickstoffreiche Substanzen doch die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform bei Weitem den Vorzug zu verdienen. Leider war es mir für jetzt nicht mehr möglich, diese meiner Absicht gemäss auszuführen; es bleibt hier eine kleine Lücke, welche ich später auszufüllen boffe.

Von dem schwefelsauren Biguanidkupfer, von dem schon mehrfach die Rede war, habe ich auch einige theilweise Analysen gemacht; ich stieß dabei auf die Schwierigkeit, dass dieses Salz sein Krystallwasser selbst bei 125° nur schwer vollkommen entlässt, während es eine wesentlich höhere Temperatur nicht verträgt, und dass es dieses Wasser mit äusserster Begierde wieder aufzunehmen strebt, daher es auch nur in wohlverkorkten Gefässen gewogen werden kann. Während sich für wasserfreies Salz 17.55 Kupfer und 27.12 Schwefelsäure berechnen, fand ich bei drei Bestimmungen: 16.92 Kupfer und 25.88 Schwefelsäure; 17.01 Kupfer; 25.60 Schwefelsäure. Diese Zahlen entsprechen einem Salze mit ungefähr 3 pCt. oder annähernd $\frac{1}{3}$ Molekül Wasser, doch möchte ich kaum annehmen, dass dieser schwer zu entfernende Rest des Krystallwassers von dem übrigen sich unterscheidet und durch energischere chemische Kräfte festgehalten werde, als dieses.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die drei so nahe verwandten Verbindungen



soviel bisher bekannt die einzigen sind, welche mit Kupferoxyd und Natronlauge gekocht, Verbindungen von rother Farbe erzeugen. Das Biguanid unterscheidet sich von den beiden andern dadurch, dass diese kupferhaltige Verbindung bei ihm noch eine salzfähige Basis ist, deren Salze durch Ammoniak nicht zerlegt werden, und dass demgemäss bei ihm die erwähnte Farbenreaction nicht nur durch Natron, sondern auch schon durch Ammoniak hervorgerufen wird, wobei indess zu bemerken, dass bei Anwendung des letzteren Reagens wegen der Schwerlöslichkeit der Salze die Farbe der Flüssigkeit wenig intensiv ist.

Halle, Chemisches Institut der Universität.

208. Karl Heumann: Darstellung und Analyse des Kaliumultramarin.

(Eingegangen am 28. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Reactionsfähigkeit, welche das gelbe Silberultramarin den Haloidmetallen¹⁾ gegenüber zeigt, gestattet — wie ich bereits im Jahre 1877 mittheilte²⁾ — mit Leichtigkeit eine ganze Reihe von Ultramarinen herzustellen, welche andere Metalle an Stelle des Silbers enthalten. Genauer untersucht wurde bis jetzt nur das Kaliumultramarin.

Wird Silberultramarin mit überschüssigem, gepulverten Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid im Porzellantiegel erhitzt, so tritt bereits vor Beginn der Schmelzung blaugrüne Färbung ein, doch scheint die Reaction erst völlig beendet zu sein, wenn die Masse erweicht ist. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, welches das entstandene Silberkaliumchlorid, (-bromid, u. s. w.) zersetzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorsilbers, resp. Bromsilbers u. s. w. durch Ammoniak oder verdünnte Cyankaliumlösung, hinterbleibt das Kaliumultramarin als prächtig lasurblaues Pulver.

¹⁾ Auch Methyl- und Aethyljodid liess ich (im Herbst 1877) auf Silberultramarin bei 130—140° im zugeschmolzenen Rohr während 2 Tagen einwirken, das grünlige Produkt gab an Cyankaliumlösung etwas Jodsilber ab und entliess beim Erhitzen ein wenig Methyl- resp. Aethylsulfid. Die eintretende Ersetzung des Silbers durch das Alkoholradical schien sich aber nur sehr schwierig zu vollenden, und eine höhere Temperatur durfte wegen der leichten Zersetzlichkeit des Silberultramarin nicht angewandt werden. Neuere Versuche ergaben, dass auch gasförmiges Methylchlorid beim Zusammentreffen mit erhitztem Silberultramarin oder blauem Natriumultramarin Methylsulfid und Chlorsilber resp. Chlornatrium bildet. Ich habe diese, wie es scheint keiner quantitativen Controle zugängigen Reactionen nicht weiter verfolgt. Hr. de Forcrand, welcher neuerdings (Bull. soc. chim. 31, 161) Silberultramarin mit Jodäthyl 4 bis 5 mal während 60 Stunden auf 180° erhitzte, erhielt ein hell fahlgraues Pulver (von welchem noch keine Analyse mitgetheilt ist), das allen Angaben des Autors zufolge zwar nur als eine in ziemlich hohem Grade zersetzte Substanz angesehen werden kann, indess zweifellos eine gewisse Menge einer organischen Verbindung enthält.

²⁾ Diese Berichte X, 1345.