

sind auch insofern keine Phantasiegebilde, als Wasserstoff wie Magnesium thatsächlich zu den wesentlichen Bestandtheilen vieler Fixsterne gehören und Lockyer¹⁾ das Vorhandensein von Magnesiumdampf in den Protuberanzen, sowie dasjenige von Cer im Sonnenkörper mit Sicherheit nachgewiesen hat.

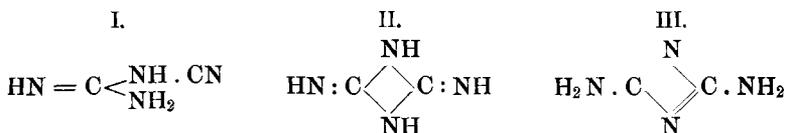
Freiberg (Sachsen), den 22. März 1891.

Laboratorium der Königlichen Bergakademie.

155. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Beiträge zur Kenntniss des Dicyandiamids.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München; vorgetragen von Hrn. Bamberger.]

Man benutzt gegenwärtig drei Formeln für das Dicyandiamid:

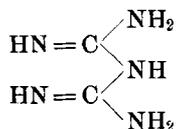


in welchen die Mehrzahl der bisher bekannten Dicyandiamidreactionen auf gleich befriedigende Weise verbildlicht wird.

Es ist daher nöthig, neue Eigenschaften des Dicyandiamids aufzusuchen, welche sich nicht mehr zwanglos in den Rahmen eines jener drei Formelbilder einfügen lassen.

Zur Lösung dieser Aufgabe hilft folgende Ueberlegung:

Dicyandiamid nimmt — eine lang bekannte Thatsache — die Elemente des Ammoniak auf²⁾, mit denselben Biguanid bildend; die Formel des letzteren



— so sicher begründet, dass niemals Zweifel an derselben laut geworden sind — leitet sich von jeder der oben benutzten Dicyandiamidformeln in gleich ungezwungener Weise ab. Das Nämliche gilt von den Formeln der verschiedenen substituirten Biguanide, welche

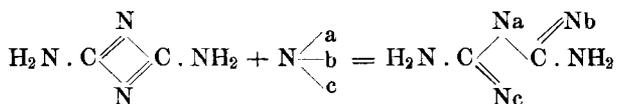
¹⁾ Vergl. H. E. Roscoe, die Spectralanalyse 230, 238, 243, 334.

²⁾ Herth, Monatshefte für Chemie I (1880), S. 88.

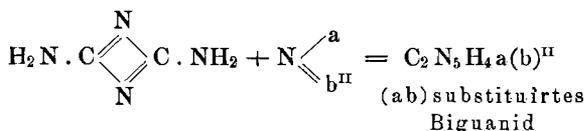
sich ähnlich wie ihre Muttersubstanz durch Vereinigung von Dicyandiamid mit alkylirten Ammoniaken herstellen lassen¹⁾.

Die Gleichberechtigung jener drei Symbole würde aber aufhören, wenn sich das Dicyandiamid befähigt zeigen sollte, auch eine Ammoniakbase vom Typus $N \begin{smallmatrix} \swarrow a \\ \searrow b^{\text{II}} \end{smallmatrix}$ additionell unter Biguanidbildung zu fixiren.

Das Biguanid nämlich — und seine Substitutionsproducte desgleichen — ist dadurch gekennzeichnet, dass seine zwei Kohlenstoffatome lediglich mit Amid- und Imidgruppen verbunden sind. Dasselbe kann daher aus einem Dicyandiamid der Formel III nur dann (ohne Atomverschiebungen) hervorgehen, wenn die sich anlagernde Basis am Stickstoffatom drei differente, selbständig auftretende Radicale enthält:



Entspricht aber die als Additionsobject gewählte Basis dem Typus $N \begin{smallmatrix} \swarrow a \\ \searrow b^{\text{II}} \end{smallmatrix}$, d. h. enthält sie ein zweiwerthiges, nicht in einwerthige mit selbständigen Functionen ausgerüstete Radicale zerlegbares Fragment, so ist die Realisirbarkeit der Gleichung



und damit die Dicyandiamidformel III' — wenigstens für die hier in Betracht kommende Reaction — ausgeschlossen.

Wir haben nun gefunden, dass sich Dicyandiamid in der That mit einer — den genannten Forderungen genügenden — Basis, nämlich mit Piperidin $N \begin{smallmatrix} \swarrow H \\ \searrow C_5H_{10} \end{smallmatrix}$ vereinigen lässt und zwar so leicht, dass die Addition unter richtig gewählten Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

¹⁾ Reibenschuh, Monatshefte für Chemie IV, 388.

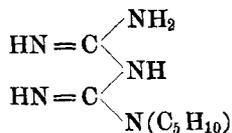
Emich, Monatshefte für Chemie IV, 395.

Smolka, Monatshefte für Chemie IV, 829.

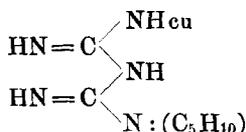
Smolka, Monatshefte für Chemie VIII, 379.

Smolka, Monatshefte für Chemie IX, 227.

Das Additionsproduct erweist sich in jeder Beziehung als echter Biguanidabkömmling¹⁾; wir bezeichnen es daher als Piperylbiguanid und geben ihm die Formel

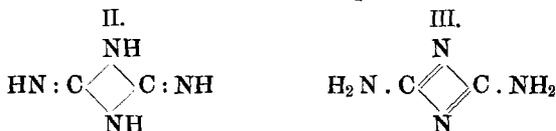


Wie seine Muttersubstanz, ist es eine äusserst kräftige, leicht in Wasser lösliche Base; wie diese bildet es zwei Reihen schön krystallisirender Salze $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_5$, R und $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_5$, 2R — neutrale und saure — und wie das Biguanid lässt es den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das einwerthige Kupferatom zu, indem es eine metallhaltige, einsäurige Basis



erzeugt, welche auch hier durch prächtig rosenrothe Farbe ausgezeichnet ist. Diese Basis wird wie Biguanidkupfer nicht durch Alkalien, wohl aber durch Mineralsäuren in Piperylbiguanid und Kupferoxyd zerlegt.

Wir geben uns in Bezug auf die Bedeutung, welche die Entstehungsweise des Piperylbiguanids für die Frage der Dicyandiamidformel besitzt, durchaus keiner Täuschung hin. Wer in den Formeln



die Symbole zweier verschiedener Individuen von selbständiger Existenz erblickt, wird allerdings durch die Synthese des Piperylbiguanids veranlasst werden, das Schema III zu verlassen. Betrachtet man indess mit uns diese Bilder lediglich als zwei Gruppierungszustände des nämlichen Moleküls²⁾, so ist aus dem Inhalt der nachfolgenden Mittheilung nichts Anderes zu folgern, als dass das Dicyandiamid in diesem besonderen Falle nicht im Sinne der Diamidformel reagirt.

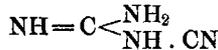
¹⁾ Piperidin könnte sich ja mit einem Dicyandiamid vom Schema III zu einer Base $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N} \\ \text{NH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \end{array}$ vereinigen. Dies wäre aber kein Substitutionsproduct des Biguanids.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XXIII, 1868.

Jedenfalls ist in der Bildung des Piperylbiguanids eine Thatsache aufgefunden, welche — im Gegensatz zu den bisher bekannten — in einer der drei concurrirenden Formeln keinen Ausdruck findet.

Dass Formel III selbst als desmotrope Form von No. II nicht in Betracht kommt, glauben wir deshalb annehmen zu dürfen, weil das Dicyandiamid nicht nur keine basischen, sondern im Gegentheil schwach saure Eigenschaften besitzt.

Im Uebrigen scheint uns der eleganteste und der sich an analoge Erscheinungen¹⁾ am besten anschmiegende Ausdruck für sämtliche Eigenschaften des Dicyandiamids noch immer in der Cyanguanidin-formel (I)



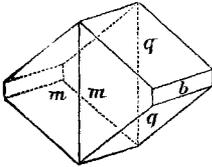
enthalten zu sein.

Da das Dicyandiamid — obwohl seit Jahrzehnten bekannt — niemals krystallographisch untersucht worden zu sein scheint, so haben wir dasselbe zur Ausfüllung dieser Lücke Hr. Dr. de Neufville zur Verfügung gestellt. Derselbe hatte die Güte, uns folgende Daten darüber mitzuthelen:

Kleine gelbliche Krystalle mit den Flächen $m = \infty P \{110\}$; $q = \check{P} \infty \{011\}$; $b = \infty \check{P} \infty \{010\}$; meistens tafelförmig nach dem Brachydoma, während b stets untergeordnet auftritt und manchmal ganz fehlt.

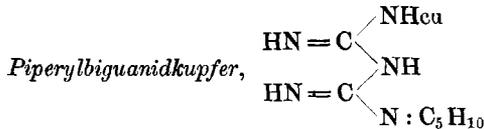
Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.9980 : 1 : 0.6875.$$



	Gemessen	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*89^{\circ} 49'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$*51^{\circ} 56'$	—
$q : m = (011) : (110) =$	$72^{\circ} 4'$	$72^{\circ} 1'$

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachydoma.



1.7 g Dicyandiamid und 2.5 g Kupfervitriol werden mit 2 g Piperidin und 10 ccm Wasser einige Stunden auf 100—120° erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkt man das Piperylbiguanidkupfer — ver-

¹⁾ l. c. 1863—1868.

mischt mit Kupferoxyd — in prachtvoll rothen, atlasglänzenden Blättchen an der Rohrwandung abgeschieden. Die Flüssigkeit selbst ist weinroth gefärbt. Sollte sich am Boden des Gefässes noch eine blaue Schicht von Kupferverbindungen zeigen, so ist der Inhalt des Rohres nach hinreichendem Umschütteln abermals zu erhitzen.

Zur Reinigung der Base wird die abfiltrirte und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschene Masse in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Weinsäure und darauf mit Natronlauge versetzt; die Kupferbase scheidet sich dann als glänzender, rosenrother Krystallniederschlag aus.

Zweckmässiger ist es aber, die Vereinigung von Dicyandiamid und Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Auf Grund vergleichender Versuche¹⁾ können wir folgende Vorschrift empfehlen:

1 g Dicyandiamid und 1.47 g Kupfervitriol werden in fein gepulvertem Zustande mit 1.76 g Piperidin und 9 g Wasser in einer Stöpselflasche angesetzt; operirt man mit grösseren Mengen, so beugt man der in diesem Falle eintretenden Selbsterwärmung durch Kühlung mit kaltem Wasser vor. Schon nach kurzer Zeit geht die Farbe der Lösung von Dunkelblau durch Violett in Weinroth über und nach mehreren Stunden pflegt der Gefässinhalt zu einem Magma erstarrt zu sein, welches bereits sehr beträchtliche Mengen der Kupferbase umschliesst. Beendet ist die Einwirkung erst nach Verlauf einiger Tage; man bemerkt dann ein feines, rosenrothes Krystallpulver, über welchem eine rein weinroth gefärbte Flüssigkeit steht. In einem speciellen Falle überzeugten wir uns durch Ausführung einer Stickstoffbestimmung, dass das so erhaltene Product nach genügendem Auswaschen mit Wasser chemisch reines Piperylbguanidkupfer darstellte:

0.1602 g (100^o tr.) gaben 49.7 ccm Stickstoff, Tem. = 10^o, Barom. = 711 mm.

Ber. für C ₇ H ₁₄ N ₅ Cu	Gefunden
N 35.08	34.73 pCt.

Das Filtrat enthält ausser nicht unbeträchtlichen Mengen der Kupferbase, welche sich erst nach längerem Stehen in glänzenden Nadeln an der Gefässwandung abscheiden, unverändertes Dicyandiamid und Piperidin, welche natürlich zurückgewonnen werden können. Letzteres z. B. in der Weise, dass man das Piperidin nach vorherigem Zusatz von viel Kali ausäthert, die wässrige Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft und dem Rückstande das Dicyandiamid durch kochenden absoluten Alkohol entzieht.

Wir haben das unmittelbare Product der Reaction in der Mehrzahl der Fälle durch Lösen in weinsäurehaltiger Schwefelsäure und

¹⁾ Näheres darüber in der demnächst erscheinenden Inauguraldissertation von L. Seeberger.

Ausfällen mit Alkalien gereinigt, da die schwefelsaure Lösung bisweilen nach kurzem Stehen schwerlösliche, glänzende, feine Nadeln einer noch ununtersuchten Kupferverbindung absetzte, welche erst durch Filtration entfernt wurde, bevor wir das Piperylbiganidkupfer mit Natronlauge niederschlugen.

Piperylbiganidkupfer ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in kochendem löslich und scheidet sich als fein vertheiltes, rosenrothes Krystallpulver ab; lässt man ihm hinreichend Zeit, so nimmt es die Form glänzender, wohlausgebildeter Nadelchen oder Blättchen an. Unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, löst es sich ziemlich leicht in kochendem Aethylalkohol, Aceton und namentlich Amylalkohol auf, um indess beim Erkalten erst nach Entfernung der Hauptmenge des Lösungsmittels wieder auszufallen. Kochendes Chloroform löst wenig, kaltes nur Spuren. Die Lösungsfarbe ist weinroth.

Die Base bräunt und zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

- I. 0.2262 g (vacuumtrocken) gaben 0.0444 g Kupferoxyd = 0.0354 g Kupfer.
- II. 0.1275 g (vacuumtrocken) gaben 0.1964 g Kohlensäure und 0.0895 g Wasser.
- III. 0.1262 g (vacuumtrocken) gaben 40.5 ccm Stickstoff, Temp. = 17°, Barom. = 720 mm.

Berechnet		Gefunden		
für $C_7H_{14}N_5Cu$		I.	II.	III.
Cu	15.79	15.65	—	— pCt.
C	42.10	—	42.01	— »
H	7.02	—	7.76	— »
N	35.08	—	—	35.23 »

Die Ausbeute an chemisch reinem Piperylbiganidkupfer beträgt 65 pCt. der Theorie; in Wirklichkeit jedoch erheblich mehr, da sich — wie bereits bemerkt — ein Theil des Ausgangsmaterials der Reaction entzieht, welcher gesammelt und bei Bestimmung des Ertrages in Abrechnung gebracht werden kann.

Schwefelsaures Piperylbiganidkupfer, $(C_7H_{14}N_5)_2Cu, H_2SO_4,$

wird erhalten, indem man äquimoleculare Mengen von Base und Säure zusammenbringt; ein Ueberschuss an Säure ist zu vermeiden, da er die Substanz in die Sulfate des Piperylbiganids und des Kupfers zerlegt (s. unten).

3 g der Kupferbase wurden mit 15.04 ccm Normalschwefelsäure und etwas Wasser in einer Reibschale möglichst fein zerrieben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit

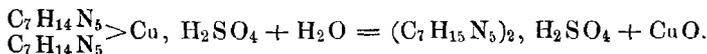
verschwunden und die ganze Masse in einen Krystallbrei feiner, rosenrother Nadelchen verwandelt war. Zum Zweck der Reinigung wurden sie aus kochendem Wasser umkrystallisirt; derjenige Theil, welcher sich der dabei stattfindenden und sogleich zu besprechenden Zersetzung entzieht, krystallisirt beim Erkalten in Form glänzender, hellrother Nadeln aus, welche sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 160° schwarz färben. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem erheblich mehr — mit weinrother Farbe — löslich.

0.1878 g Substanz gaben 0.09246 g Baryumsulfat.

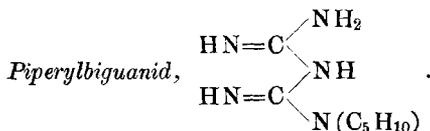
Ber. für $C_7H_{14}N_5Cu, \frac{H_2SO_4}{2}$	Gefunden
SO ₃ 16.09	16.90 pCt.

(Das geringe Plus ist auf einen kleinen Chlorbaryumgehalt des schwefelsauren Baryums zurückzuführen.)

Das Salz zersetzt sich mit kochendem Wasser in Kupferoxyd und Piperylbignanidsulfat:



Dieses Sulfat findet sich daher in der Mutterlauge des umkrystallisirten und vom Kupferoxyd filtrirten Kupferpiperylbignanidsulfats in erheblichen Mengen vor neben geringen Quantitäten des letzteren. Zur Trennung beider dampft man die Flüssigkeit zur Trockne und nimmt den Rückstand mit etwas kaltem Wasser auf. Das Sulfat der Kupferbase bleibt dabei zurück, während das Piperylbignanidsalz durch Einengen des Filtrats gewonnen werden kann.



Zum Zwecke der Entkupferung der oben beschriebenen Base wird dieselbe in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Metall befreit. Das Filtrat vom Schwefelkupfer scheidet das Piperylbignanid auf Zusatz von viel concentrirter Natronlauge in weissen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ab, welche, sofort auf Porzellan gegeben, den Schmelzpunkt 163° zeigten. In Folge von Carbonatbildung geht er indess schnell in die Höhe. Aus diesem Grunde legen wir auch keinen Werth auf diese Schmelzpunktsangabe.

Piperylbignanid ist eine in prächtigen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Base, welche stark alkalisch reagirt und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. In Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Chloroform, schwer in Natronlauge, Aether und Benzol;

Alkohol nimmt sie kochend unschwer auf und setzt sie beim Erkalten in glänzenden Prismen wieder ab.

Zur Darstellung der Salze wurde das Filtrat des Schwefelkupfers mit sehr viel überschüssiger Natronlauge versetzt und — ohne dass die reichlich ausfallende Base abfiltrirt wurde — häufig auschloroformirt. Die Chloroformlösung wird durch ein ungenässtes Filter gegossen, durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in absolut alkoholischer Lösung mit der betreffenden Säure versetzt, bis Lakmus deutlich geröthet wird.

Saures salzsaures Piperylbignamid, $C_7H_{15}N_5, 2HCl$, scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in dicken, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallkrusten ab. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol auf und scheiden sich bei vorsichtigem Zusatz von Aether in feinen weissen Nadelchen ab, welche bei 217^0 schmelzen und saure Reaction besitzen.

0.1688 g gaben — vacuumtrocken — 0.1990 g Chlorsilber = 0.04923 g Chlor.

Ber. für $C_7H_{17}N_5Cl_2$	Gefunden
Cl 29.33	29.16 pCt.

Saures schwefelsaures Piperylbignamid, $C_7H_{15}N_5, H_2SO_4$, fällt beim Versetzen der alkoholischen Basenlösung mit verdünnter Schwefelsäure bald als voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher — sobald soviel Säure hinzugefügt ist, dass die Lösung sauer reagirt — den Gefässinhalt in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Letzterer wurde abgesaugt, mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, in möglichst wenig Wasser gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol in Form eines aus weissen Nadelchen bestehenden Krystallpulvers wieder zur Abscheidung gebracht.

Das Salz schmilzt bei 173^0 unter Blasenbildung und Trübung, reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und zeigt sich beim Reiben mit dem Achatpistill stark elektrisch.

Nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, verlor es noch beim Erhitzen auf 100^0 10.53 pCt. Wasser, denn

0.4541 g nahmen ab um 0.04785 g.

Ber. für $C_7H_{17}N_5SO_4 + 1\frac{3}{4}H_2O$	Gefunden
H_2O 10.55	10.53 pCt.

Das Salz ist nach dem Trocknen bei 100^0 oder auch im Vacuum stark hygroskopisch.

0.14725 g gaben — 100^0 trocken — 0.1294 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{17}N_5SO_4$	Gefunden
SO_3 29.96	30.15 pCt.

Neutrales Piperylbiguanidsulfat, $(C_7H_{15}N_5)_2, H_2SO_4$.

Das Filtrat des durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedenen Salzes schied beim Verdunsten des Alkohols prachtvoll glasglänzende, wasserhelle, kurze, dicke Prismen ab, welche sich durch ihre neutrale Reaction, durch ihren höheren — bei 219° liegenden — Schmelzpunkt, durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol, und vor allem durch das grössere Krystallisationsvermögen von dem eben beschriebenen Salz unterscheiden. Auch sie sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Sie verlieren schon im Vacuum an Gewicht und verwittern.

0.61975 g — vacuumtrocken — verloren, auf 100° erhitzt, 0.0525 g.

Ber. für $(C_7H_{15}N_5)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{5}H_2O$		Gefunden
H_2O	9.01	8.47 pCt.

0.1015 g — 100° trocken — gaben 0.05535 g Baryumsulfat = 0.0189 g Schwefelsäureanhydrid.

Ber. für $(C_7H_{15}N_5)_2H_2SO_4$		Gefunden ¹⁾
SO_3	18.35	18.63 pCt.

Chloroplatinat des Piperylbiguanids, $C_7H_{15}N_5, 2HCl, PtCl_4$.

Beim Verdunsten der wässrigen mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats scheidet sich das Doppelsalz allmählich in herrlichen, glasglänzenden, rhomboëderähnlichen Prismen von orangerother Farbe aus, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 252° unter Aufblähen und Gasentwicklung schmelzen. Bereits einige Grade vorher schwärzen sie sich.

0.1640 g gaben — vacuumtrocken — 0.05525 g Platin.

Ber. für $C_7H_{17}N_5Cl_6Pt$		Gefunden
Pt	33.62	33.68 pCt.

Chloraurat des Piperylbiguanids, $C_7H_{15}N_5, 2HCl, AuCl_3$.

Dasselbe wurde wie das vorhergehende Salz bereitet. Die stark eingeeengte Lösung setzte beim Reiben mit dem Glasstab einen goldgelben, aus kleinen Prismen bestehenden, glänzenden Niederschlag ab, welcher, im Vacuum bis zur Constanz getrocknet, beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht verlor.

0.1640 g — 100° trocken — gaben 0.0587 g Gold.

Ber. für $C_7H_{17}N_5Cl_5Au$		Gefunden
Au	36.05	35.8 pCt.

Ueber die merkwürdige Veränderung, welche das Piperylbiguanid durch die gemeinsame Einwirkung von Chloroform und Alkalien erleidet, hoffen wir in kurzer Zeit berichten zu können.

¹⁾ Das geglühte Baryumsulfat musste mit kochendem Wasser extrahirt werden, um etwas Chlorbaryum daraus zu entfernen.