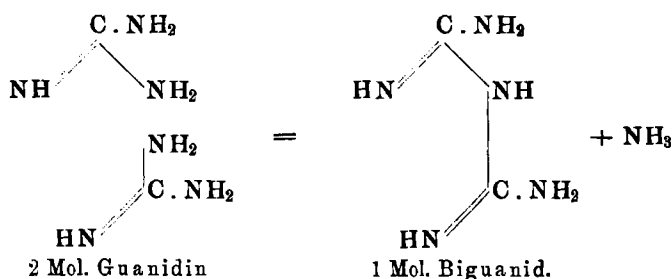


82. Eug. Bamberger und W. Dieckmann:  
Zur Kenntniss des Biguanids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Nach der in der vorangehenden Mittheilung gegebenen Erklärung der Nencki'schen Guanaminsynthese besteht die erste Phase dieses Processes darin, dass sich fettsaures Guanidin beim Erhitzen in fettsaures Biguanid und Ammoniak verwandelt:



Die Annahme dieses intermediären Processes, welcher auf's Genaueste der Bildung von Biuret aus Harnstoff entsprechen würde, war um so gewagter, als bisher die Condensation von Guanidin zu Biguanid nicht nur nicht ausgeführt ist, sondern sogar dahin abzielende Versuche von Nencki und auch von Rathke<sup>1)</sup> ohne Erfolg geblieben sind. Dies war um so merkwürdiger, als sich der analoge Vorgang beim Harnstoff bekanntlich so leicht vollzieht, dass man die Biuretbildung als Vorlesungsversuch zu demonstrieren pflegt.

Wir überzeugten uns denn auch alsbald, dass die Entstehung von Biguanid aus Guanidin sehr leicht erfolgt, nicht minder leicht als diejenige des Biurets aus Harnstoff; man muss nur das Guanidin in der geeigneten Form — nämlich als salzsaures Salz — anwenden. Die Misserfolge Nencki's und Rathke's sind nur darauf zurückzuführen, dass sie ihren Versuchen die freie Base oder das kohlensaure Salz zu Grunde legten. Wir verfahren folgendermaassen:

Scharf getrocknetes Guanidinchlorhydrat wurde in Portionen von je einem Gramm in ein auf 180—185° erhitztes Oelbad gesenkt und darin (3—4 Minuten) belassen, bis die lebhaft entwickelte Ammoniakentwicklung nachzulassen begann. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, durch Filtration von geringen Mengen eines

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 778.

feinkrystallinischen weissen Pulvers, welches sich als Ammelin<sup>1)</sup> erwies, getrennt und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt; die sich sofort weinroth färbende Flüssigkeit setzte nach wenigen Augenblicken chemisch reines schwefelsaures Biguanidkupfer in prächtig glänzenden, feinen, rosarothten Nadeln ab. Nachdem sie ausgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz bei 120° getrocknet waren, zeigten sie den der Formel  $(C_2N_5H_6 - Cu - H_6N_5C_2)H_2SO_4$  entsprechenden Stickstoffgehalt:

0.0985 g Substanz gaben 34.3 ccm Stickstoff; Barom. 706 mm, Temp. 9°.

Ber. für $(C_4N_{10}H_{12}Cu)H_2SO_4$	Gefunden
N 38.74	38.81 pCt.

Durch Natronlauge entstand die Base, welche sich in den für Kupferbiguanid charakteristischen, prachtvoll atlasglänzenden, amaranthrothen Blättchen abschied und — über Schwefelsäure getrocknet — die von Rathke und Herth<sup>2)</sup> ermittelte Zusammensetzung  $(C_2N_5H_6 - Cu - C_2N_5H_6)$  zeigte:

0.0675 g Substanz lieferten 0.0196 g CuO

Ber. für $(C_4N_{10}H_{12}Cu)$	Gefunden
Cu 24.00	23.2 pCt.

Die Temperatur wesentlich über 185° hinaus zu steigern oder die Schmelzdauer zu verlängern, ist nicht rathsam, da sich sonst das bereits gebildete Biguanidsalz unter Ammelinbildung zersetzt.

Die hier mitgetheilte Biguanidsynthese eignet sich auch für Vorlesungszwecke; man schmilzt Guanidinchlorhydrat in einem Reagensglas einige Augenblicke über freier Flamme, bis die heftige Ammoniakentwicklung vorüber ist, und scheidet durch Zusatz von ammoniakalischem Kupfersulfat die rosarothten Nadeln des schwefelsauren Biguanidkupfers ab. Die Reaction ist übrigens auch zum Nachweise kleiner Mengen von Guanidin verwerthbar, ebenso wie die Biuretreaction zum Nachweis des Harnstoffs; die Art der Ausführung und die Identitätsreaction ist in beiden Fällen die gleiche<sup>3)</sup>.

Zur Darstellung von Biguanid eignet sich das Erhitzen von Guanidinsalzen nicht, weil die Ausbeute mangelhaft ist. Handelt es sich vorwiegend um letztere, so wird man ohne Zweifel der eleganten

<sup>1)</sup> In kochendem Wasser suspendirt, ging es auf Zusatz von Soda in Lösung, um sich beim Erkalten wieder in weissen Flocken abzuscheiden. Gleich löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie I, 94.

<sup>3)</sup> Beim Schmelzen von Rhodanguanidin war die Bildung von Biguanid nicht nachweisbar; es wird jedenfalls sogleich weiter zersetzt. Auch beim Erhitzen von Guanidinsulfat konnte kein Biguanidsulfat (wohl aber reichlich Ammelin) erhalten werden; offenbar liegt die Zersetzungstemperatur des schwefelsauren Guanidins oberhalb derjenigen des Biguanidsalzes.

Methode Herth's <sup>1)</sup> — Digestion von Dicyandiamid mit ammoniakalischem Kupferhydroxyd — vor allen übrigen den Vorzug geben. Wünscht man indess, rasch und mühelos in den Besitz von Biguanid zu gelangen, so empfiehlt sich die sehr viel einfachere Methode von Smolka und Friedrich <sup>2)</sup>, welche in der Einwirkung von Salmiak auf Dicyandiamid besteht.

Diese Methode ist jedoch von ihren Entdeckern viel zu wenig ausgearbeitet worden, als dass man sie ohne Weiteres empfehlen kann; die Biguanidbildung ist ein recht subtiler Process, bei welchem die Temperatur, das Mischungsverhältniss der Bestandtheile und vor Allem die Zeitdauer der Einwirkung genau zu beachten sind, wenn man auf befriedigende und constante Ausbeuten rechnen will.

Auf Grund verschiedener Versuche, bei welchen der Einfluss der maassgebenden Factoren auf die Höhe der Ausbeute ermittelt wurde, können wir folgende einfache Vorschrift zur

#### *Darstellung von Biguanid*

empfehlen:

Ein inniges und scharf getrocknetes Gemenge von 5 g Dicyandiamid und 8 g Salmiak wird im Oelbad unter beständigem Rühren mit einem als Glasstab dienenden Thermometer erhitzt. Wenn die Temperatur der Schmelze 195° erreicht hat, hält man dieselbe noch 5—10 Minuten constant und lässt dann erkalten. Die gepulverte Reaktionsmasse wird durch warmes Wasser von schwerlöslichen Zersetzungsproducten (Ammelin) getrennt und in oben angegebener Weise auf Kupferbiguanidsulfat verarbeitet.

Die Ausbeute an letzterem beträgt 45—50 pCt. des Dicyandiamids.

Die von Smolka angegebene Temperatur von 160° ist zu niedrig; auf die Reaktionsdauer kommt es deswegen an, weil sich Biguanidsalze bei 195° allmählich unter Ammelinbildung zersetzen.

Da die bisher bekannt gewordenen Salze des Biguanids sämtlich leicht in Wasser löslich sind, so bemerken wir, dass das Pikrat dieser Base sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet. Wir stellten es dar, indem wir einer wässrigen Biguanidlösung — durch Zersetzen von saurem Biguanidsulfat mit Barytwasser erhalten — Pikrinsäure zufügten. Dabei scheidet es sich in prächtigen Nadelchen vom Schmelzpunkt 232° aus. Aus erkaltendem Wasser schießt es in flachen, lebhaft glänzenden, breiten Nadeln von goldgelber Farbe an. Da es in kaltem Wasser sehr schwer und selbst in heissem nicht leicht löslich ist, eignet es sich zum Nachweis von Biguanid. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_2H_7N_5, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ .

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie I, 94.

<sup>2)</sup> *ibid.* X, 86 und IX, 228.

0.1811 g Substanz — bei 100° getrocknet — gaben 35 ccm Stickstoff;  
Barom. 707 mm, Temp. 10°.

Ber. für $C_8H_8N_8O_7$		Gefunden
N	33.94	33.83 pCt.

Auch in Alkohol ist das Salz schwer löslich; in kochendem nicht sehr viel mehr als in kaltem. Wasser eignet sich daher zum Umkrystallisiren besser.

Das saure Biguanidsulfat haben wir in prachtvollen, glasglänzenden Prismen erhalten, über deren Krystallform uns Hr. Professor Haushofer gütigst Folgendes mittheilte:

»System: rhombisch.

a : b : c = 0.5802 : 1 : 3607.

Kurze Prismen mit einem Doma der Makrodiagonalen, dem Grundprisma, einem zweiten Prisma  $\propto \bar{P}2$ .

### 83. W. Dieckmann: Pikrate einiger Amidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die Salze der Amidine bilden besonders in der Ameisensäure- und Essigsäurereihe wenig charakteristische, meist sehr unbeständige und stark hygroskopische Körper. Die Identificirung der einzelnen Glieder dieser Reihe ist zwar durch ihren Zerfall in Ammoniak und die entsprechende Säure meist nicht allzu schwierig; dennoch ist es nicht ohne Interesse, die Amidine unzersetzt isoliren und in analysirbarer Form erhalten zu können. Zu diesem Zweck erwies sich die Pikrinsäure als ein überaus zweckmässiges Mittel. Versetzt man die wässrige Lösung der salzsauren Amidine mit wässriger Pikrinsäurelösung, so entstehen gelbe Niederschläge der Pikrate, die durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können. Dargestellt wurden die Pikrate des Formamidins, des Acetamidins und Benzenylamidins.

Formamidinpikrat,  $HC(NH)(NH_2) \cdot C_6H_5 \cdot OH(NO_2)_3$ , bildet bis zolllange, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 248°.

0.1336 g Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei Barom. = 716 mm Druck und Temp. = 19° C.

	Gefunden	Berechnet
N	25.8	25.64 pCt.