

Über das Methylbiguanid und seine Verbindungen

Von Dr. Anton Franz Reibenschuh.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

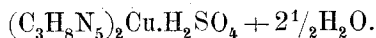
(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich damit, von dem von B. Rathke¹ entdeckten und von R. Herth² synthetisch dargestellten Biguanid das Methylderivat darzustellen und zu untersuchen. Da das Methylamin käuflich nicht vollkommen rein zu erwerben war, wurde es aus Chlorpikrin durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure nach der Methode von L. Geisse,³ welche sich sehr gut bewährt hat, dargestellt.

Die gewonnene Alkoholbase erwies sich bei der Prüfung mit Platinchlorid vollkommen frei von Ammoniak, indem dem charakteristischen blättrigen Niederschlage des Doppelsalzes keine octaedrischen Krystalle von Platinsalmiak beigemischt waren.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung des Methylbiguanids bildete das schwefelsaure Methylbyguanidkupfer.

Darstellung des schwefelsauren Methylbiguanidkupfers.



Dicyandiamid, wurde mit der berechneten Menge Kupfersulfat in einer Reibschale fein gepulvert und das Pulver in einer Flasche unter allmählichem Zusatz so lange mit einer 20procentigen Lösung von Methylamin versetzt, bis völlige Lösung zu einer tiefblauen Flüssigkeit eingetreten war, die dann schon in der Kälte nach mehrtägigem Stehen an den Wänden und am Boden des Gefäßes eine reichliche Menge rother Nadeln der gesuchten Verbindung absetzte.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XII. 776.

² Monatshefte für Chemie. I. 88.

³ Annal. Chem. Pharm. CIX. 282.

Eine weitere Partie der Substanz wurde in der Art gewonnen, dass die in gleicher Weise bereitete blaue Lösung in eine Röhre eingeschlossen und das Rohr durch einige Stunden einer Temperatur von 100—110° C. ausgesetzt wurde.

Die Bildung der neuen Verbindung ist in diesem Falle, das heisst bei Anwendung einer höheren Temperatur eine weitaus raschere und die Ausbeute eine bessere. Grundbedingung ist jedoch, dass das Methylamin im Überschusse und von erwähntem Gehalt vorhanden ist, da in verdünnten Lösungen leicht Kupferoxyd ausgeschieden wird. Die auf die eine oder andere Art erhaltenen Krystalle, die sich als ein Haufwerk äusserst zarter Nadeln von pfirsichblüthenrother Farbe erwiesen, wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser, worin sie fast unlöslich sind, gewaschen. Die zuerst abfliessende Mutterlauge, in der noch Methylamin zur Geringe vorhanden ist, scheidet beim Einengen über Schwefelsäure im Vacuum noch eine nicht unbedeutende Menge der Substanz ab, während das gleichzeitig abdunstende Methylamin wieder gewonnen werden kann.

Über die Ausbeute an der neuen Verbindung geben folgende Zahlen Aufschluss:

5 Grm. Dicyandiamid und 7.40 Grm. Kupfersulfat gaben nach mehrtägigem Stehen in der Kälte 8.5 Grm. Substanz.

4 Grm. Dicyandiamid und 5.92 Grm. Kupfersulfat lieferten im Rohre auf 110° C. erhitzt, 8 Grm. Substanz.

Darnach beträgt die Ausbeute circa 80 Percent der theoretischen Menge, wobei die Mutterlauge nicht berücksichtigt worden sind.

Die erhaltenen Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, getrocknet und über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht. Sie sind luft- und vacuumbeständig, aber ausserordentlich hygroskopisch, so dass sämtliche Wägungen bei den folgenden Analysen in gut verschlossenen Wägeröhren vorgenommen werden mussten.

Analysen.

I. 0.322 Grm. getrocknete Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter metallischer Kupferrolle verbrannt, gaben 0.2173 Grm. Kohlensäure und 0.1375 Grm. Wasser.

- II. 0·284 Grm. getrocknete Substanz, ebenso verbrannt, lieferten 0·1935 Grm. Kohlensäure und 0·124 Grm. Wasser.
- III. 0·2065 Grm. getrocknete Substanz, verbrannt, gaben im H. Schiffsehen Apparate 65·75 C.C. Stickstoff bei 18° C. und 729·5 Mm. Quecksilberdruck.
- IV. 0·7245 Grm. vollkommen getrocknete Substanz lieferten 0·146 Grm. Kupferoxyd.
- V. 0·532 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·108 Grm. Kupferoxyd.
- VI. 0·5135 Grm. Substanz gaben 0·3059 Grm. Bariumsulfat.
- VII. 0·8427 Grm. Substanz lieferten 0·503 Grm. Bariumsulfat.

Oder in Percente umgerechnet :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C....	18·41	18·56	—	—	—	—	—	18·48
H....	4·74	4·85	—	—	—	—	—	4·79
N....	—	—	36·01	—	—	—	—	36·01
Cu...	—	—	—	16·09	16·21	—	—	16·15
SO ₄ ..	—	—	—	—	—	24·54	24·59	24·56

Eine Substanz von der Formel $(C_3H_8N_5)_2CuH_2SO_4$ verlangt

	Berechnet:		Gefundenes Mittel :
C ₆	72	18·49	18·48
H ₁₈	18	4·62	4·79
N ₁₀	140	35·95	36·01
Cu	63·4	16·28	16·15
SO ₄ ...	96	24·66	24·56
	100·00		99·99

Zu den Wasserbestimmungen wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz während mehrerer Tage bis zum Eintritt constanten Gewichtes auf 110—115° C. erwärmt, wobei sie lichtere Farbe annahm. Sie verträgt eine Temperatur bis 130° C.; darüber hinaus tritt Zersetzung ein.

- I. 0·692 Grm. verloren im Trockenschränke 0·0715 Grm. Wasser.

II. 0·8632 Grm. gaben 0·089 Grm. Wasser ab.

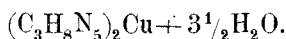
III. 0·689 Grm. verloren 0·072 Grm. Wasser.

IV. 0·3015 Grm. gaben 0·0315 Grm. Wasser ab.

Es enthält die Substanz somit $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, wie aus folgender Zusammensetzung hervorgeht:

Gefunden:					Berechnet für:
I.	II.	III.	IV.	Mittel:	$(C_3H_8N_5)_2CuH_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O.$
10·33	10·31	10·45	10·41	10·37	10·36% $H_2O.$

Darstellung des Methylbiguanidkupfers.



Behufs Darstellung der schwefelsäurefreien Kupferbase wurde in einem Schüttelcylinder Kupferhydroxyd mit Methylaminflüssigkeit von bekanntem Gehalte übergossen, wiederholt geschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen war die Flüssigkeit über dem Oxyde blau gefärbt. Sie wurde rasch abfiltrirt, mit eingetragenen zerriebenen Dicyandiamid bis zur Lösung geschüttelt, die klare Flüssigkeit in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf $105-110^\circ C.$ erhitzt.

Es erfolgte keine Krystallbildung, doch war die Lösung hell rosenroth gefärbt; sie wurde in einer Schale über Schwefelsäure unter dem Exsicator 8—10 Tage stehen gelassen, worauf ein rosenrothes krystallinisches Pulver sich ausgeschieden hatte, untermengt mit Krystallen von Dicyandiamid. Die Substanz wurde abfiltrirt, das Dicyandiamid bis zum Verschwinden der Silberreaction gewegewaschen und das so gereinigte Product abgepresst und getrocknet.

Da die Ausbeute bei diesem Bildungsprocesse eine geringe war, so wurde die Darstellung der Kupferbase auch nach der von Rathke für das Biguanidkupfer angewandten Methode vorgenommen, indem ich Methylbiguanidkupfersulfat in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure löste, mit heisser Natronlauge bis zum Verschwinden des Niederschlages versetzte, heiss filtrirte und aus heissem Wasser umkrystallisirte.

Beim Erkalten schieden sich aus der amaranthrothen Lösung schimmernde Nadeln von tiefrosenrother Farbe aus, die in kaltem Wasser, entgegen dem von Rathke und Herth dargestellten einfachem Biguanidkupfer ziemlich löslich sind.

Die Krystalle, welche grosse Neigung zur Aufnahme von Kohlensäure zeigten, wurden nach dem Stehen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte im Trockenschranke erhitzt, wobei sie sich violett färbten.

0.7524 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0.133 Grm. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_3H_8N_5)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$	
<u>17.77%</u>	<u>17.67%</u>

0.228 Grm. getrocknete Substanz gaben 0.0612 Grm. Kupferoxyd.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_3H_8N_5)_2Cu$	
<u>21.75%</u>	<u>21.45%</u>

Methylbiguanid $C_3H_9N_5$ und seine Salze.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Methylbiguanidsulfat, dessen Darstellung später erörtert wird, mit der nöthigen Menge Barytwasser zerlegt.

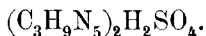
Die eingeengte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit gab im Vacuum über Schwefelsäure einen zähen Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Die Base, welche an der Luft leicht Kohlensäure anzieht, bildet zweierlei Salze, neutrale und saure, von denen erstere auf ein Molecül der Base ein Äquivalent Säure und die letzteren auf ein Molecül Basis zwei Äquivalente Säure enthalten. Sie sind beungefärbten Säuren farblos, im Wasser leicht löslich und krystallisiren mit Ausnahme des zerfliesslichen kohlen-sauren Salzes meist in Blättchen oder feinen Prismen, die häufig zu halbkugeligen Aggregaten von radialfaseriger Textur vereinigt sind.

Man erhält sie direct durch Neutralisation der freien Base mit der entsprechenden Säure oder aus der Kupferbase durch die betreffende Säure und Schwefelwasserstoff.

Es wurden das neutrale und saure Methylbiguanidsulfat dargestellt.

Neutrales Methylbiguanidsulfat.



Dasselbe wurde aus in Wasser suspendirtem schwefelsauren Methylbiguanidkupfer (siehe oben) durch Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit gab eingengt kurze rhomboidische Prismen in kugligen Gruppen vereinigt, die abgepresst und über Schwefelsäure zum constanten Gewicht gebracht wurden. Sie sind luftbeständig und erleiden auch bei 100° C. keine Gewichtsabnahme und schmelzen bei etwa 110° C.

I. 0.9381 Grm. Substanz gaben 0.671 Grm. Bariumsulfat.

II. 1.2592 Grm. Substanz lieferten 0.8921 Grm. Bariumsulfat.

Gefunden:				Berechnet SO ₄
I.	II.	Mittel		
29.42	29.19	29.30%	29.27%	

Saures Methylbiguanidsulfat.



Das saure Salz erhält man durch Versetzen der Lösung des neutralen mit verdünnter Schwefelsäure und Einengen der Flüssigkeit im Wasserbade.

Die concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer seidenglänzenden, strahligen, amiantartigen Masse. Das Salz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und daraus mit Alkohol als ein krystallinisches Pulver gefällt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz, die im Wasser noch löslicher als das normale Salz ist, zeigte im Trockenschranke bei 100° C. keinen Gewichtsverlust.

I. 1.234 Grm. lufttrockene Substanz gaben 1.348 Grm. Bariumsulfat.

II. 0.873 Grm. lieferten 0.957 Grm. Bariumsulfat.

Gefunden:				Berechnet SO ₄
I.	II.	Mittel		
45.00	45.16	45.08	45.07%	

Aus dem Biguanidsulfat resultiren leicht durch Wechselerzsetzung mit Bariumnitrat und Bariumchlorid die salpetersauren und salzsauren Verbindungen. Von letzteren krystallisirt das neutrale Salz in Blättchen, die an der Luft verwittern und im Wasser ungemein leicht löslich sind. Mit Platinchlorid verbindet es sich zu einem krystallisirten Doppelsalze. Das chromsaure und pikrinsaure Salz, direct durch Vereinigung der Base mit der Säure erhalten, krystallisiren in feinen Prismen, das eine mit orange gelber, das andere mit dunkler gelber Farbe.
