

Über Äthylbiguanid und dessen Verbindungen.

Von **Friedrich Emich.**

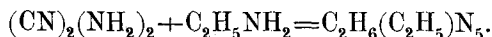
(Mit 1 Holzschnitt.)

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

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

Rathke hat bei der Einwirkung von CSCl_2 oder PCl_5 auf Thioharnstoff¹, später durch die Behandlung von Guanidinsalzen mit Cyanamid² sein Biguanid in ausserordentlich geringer Menge erhalten. Eine glatte Syntese desselben entdeckte Herth³ in der Einwirkung einer ammoniakalischen Kupferlösung auf Dicyandiamid. Über Aufforderung von Seite des Herrn Prof. Maly habe ich untersucht, ob diese letztere Bildungsweise eine Verallgemeinerung durch die Anwendung von Äthylamin statt Ammoniak zulässt und dabei die Beobachtung gemacht, dass die Entstehung des Äthylbiguanids noch viel leichter und glatter vor sich geht als die des einfachen Biguanids. Während nach Herth's Angaben (l. c.) die Ausbeute an Biguanidkupfer etwa 50—60% der berechneten beträgt, wird bei der Einwirkung von überschüssigem, wässerigem Äthylamin auf das Gemisch der berechneten Mengen von Kupfersulphat und Dicyandiamid beinahe die theoretische Ausbeute an schwefelsaurem Äthylbiguanidkupfer erhalten.

Die Bildung des Äthylbiguanids erfolgt nach der Gleichung



Auch sonst verhält sich das Äthylbiguanid, wie zu erwarten war, in allen Stücken dem Biguanid vollkommen analog. Die im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen wurden mit einer

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 11, 967.

² Dasselbst, 12, 777.

³ Monatshefte f. Chemie 1, 88.

einzigsten Ausnahme aus dem Äthylbiguanidkupfersulphat dargestellt, welche Verbindung sich als Ausgangspunkt vortrefflich eignet; ihre Darstellung und Eigenschaften sollen daher zunächst beschrieben werden. An sie wird sich dann die Besprechung der übrigen Derivate in folgender Gruppierung reihen:

a) Kupferhältige Verbindungen:

1. schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer (Ausgangsverbindung);
2. Äthylbiguanidkupfer.

b) Äthylbiguanid und dessen Salze:

3. freie Base, Äthylbiguanid;
4. neutrales Äthylbiguanidsulphat;
5. saures Äthylbiguanidsulphat;
6. neutrales Äthylbiguanidchlorhydrat;
7. saures Äthylbiguanidchlorhydrat;
8. neutrales Äthylbiguanidpikrat;
9. saures Äthylbiguanidpikrat.

c) Nickelhältige Verbindungen:

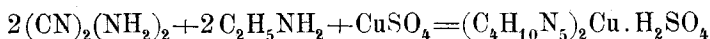
10. Äthylbiguanidnickel;
11. schwefelsaures Äthylbiguanidnickel.

Schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer $(C_4H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$.

Zur Darstellung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers löst man zuerst 7 Theile krystallisirtes Kupfersulphat und hierauf 5 Theile Dicyandiamid in etwa 40 Theilen wässerigem 20%igem Äthylamin in der Kälte oder, wenn nöthig, in ganz gelinder Wärme. Die intensiv dunkelblaue, vollkommen klare Flüssigkeit wird im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt in der heissen Flüssigkeit die Abscheidung prachtvoll rother, körniger Krystalle, welche nach einiger Zeit einen grossen Theil des Rohres erfüllen. Nach dem Erkalten werden dieselben durch kräftiges Schütteln von den Wänden losgelöst, abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die ersten Waschwässer enthalten in Folge der

Löslichkeit der Kupferverbindung in alkalischen Flüssigkeiten immer noch eine nennenswerthe Menge derselben, die sich beim Einengen in dem Maasse abscheidet, als das Äthylamin verdampft.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 2·709 Grm. Dicyandiamid mit 4·023 Grm. Kupfervitriol und 30 CC. Äthylaminlösung, wie angegeben, sorgfältig verarbeitet und 6·002 Grm. der wasserfreien Kupferverbindung erhalten. Die Rechnung verlangt gemäss der Gleichung



eine Menge von 6·454 Grm.; es wurden also 93% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Die Reaction geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, nur mit dem Unterschiede, dass dann zum vollständigen Verlauf derselben etwa eine Woche erforderlich ist, und die ganze Flüssigkeit in diesem Falle zu einem Krystallbrei von rothen Nadeln erstarrt.

Eigenschaften. Das Äthylbiguanidkupfersulphat krystallisirt, wie aus dem Gesagten zu entnehmen ist, in zwei Formen: geschah die Bildung in der Hitze, so stellt es lebhaft carminrothe, körnige Krystalle bis zu Hirsekorngröße von ausserordentlich schönem Glanze dar; ging die Abscheidung dagegen in der Kälte vor sich, so bildet es rein rosenrothe, meist mikroskopische Nadeln, welche ein Molekül Wasser enthalten, während die erstere körnige, dunkler rothe Substanz wasserfrei ist.

Die Verbindung ist gleich dem Biguanidkupfersulphat, namentlich in der in Nadeln krystallisirten Form, oder in fein gepulvertem Zustande auffallend hygroskopisch (nimmt z. B. nach dem Trocknen über Schwefelsäure in einem gewöhnlichen Chlorcalciumexsiccator wieder an Gewicht zu) und kann nur durch mehrstündiges Trocknen bei 115—120° wasserfrei erhalten werden.

Das schwefelsaure Äthylbiguanidkupfer ist in reinem Wasser nahezu unlöslich, denn 100 Theile desselben nehmen nur 0·0214 Theile auf, oder 1 Theil bedarf 4670 Theile Wasser zur Lösung; die Lösung ist blassrosa gefärbt. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich — jedenfalls unter partieller Bildung der kupferhältigen Base — leichter. Von verdünnten Säuren wird es, in

dem die betreffenden kupferfreien Äthylbiguanid- und Kupfersalze gebildet werden, leicht aufgenommen. Auch die Kohlensäure des gewöhnlichen destillirten Wassers wirkt schon in dieser Art; daher löst nicht ausgekochtes Wasser mehr als reines.

Das schwefelsaure Äthylbiguanidkupfer entsteht auch beim Zusammenbringen von Kupferhydroxid mit schwefelsaurem Äthylbiguanid oder durch Einwirkung von Kupfersulphatlösung auf Äthylbiguanid. Im letzteren Falle scheidet es sich, wenn die kalten, wässerigen, mässig verdünnten Lösungen gemischt werden, in Form ausserordentlich feiner Nadelchen ab, die bei 600facher Vergrößerung noch kaum zu erkennen sind und sich so dicht verfilzen, dass die Probeflüssigkeit zu einer Gallerte erstarrt. Erwärmt man zum Sieden, so fällt die Verbindung als schweres Pulver zu Boden.

Zu den folgenden Analysen diente bei der oben angegebenen Temperatur getrocknete Substanz verschiedener Darstellungen.

1. 0.5885 Grm. der Verbindung in verd. HCl gelöst, gaben 0.3287 Grm. BaSO₄ oder 7.67% S.
2. 0.429 Grm. Substanz in verd. HNO₃ gelöst, elektrolysiert, gaben 0.0643 Grm. oder 15.0% Cu.
3. Das Filtrat vom BaSO₄ (Nr. 1) mit SH₂ gefällt, und das CuS im H-Strome geglüht, gab 0.0957 Grm. Cu₂S oder 15.4% Cu.
4. 0.3840 Grm. Substanz gaben in salzsaurer Lösung mit Zn im Platintiegel gefällt, 0.0590 Grm. oder 15.3% Cu.
5. 0.2730 Grm. Substanz im Schiffchen verbrannt, gaben 0.2325 Grm. CO₂ und 0.1280 Grm. H₂O.
6. 0.217 Grm. Substanz nach Dumas verbrannt, gaben 64.5 CC Stickstoff bei 17° C. und 732.6 Mm. Druck.

In Procenten:

Wasserfreies schwefel-		
saurer Äthylbiguanidkupfer		
(C ₄ H ₁₀ N ₅) ₂ Cu.H ₂ SO ₄		
	berechnet	gefunden
C	23.00	23.23
H	5.27	5.21
N	33.54	33.9
Cu	15.19	15.23 (Mittel)
S	7.67	7.67
O	15.33	—

Wasserbestimmung. 0·9595 Grm. exsiccatorrockene, in Nadeln kryst. Substanz, verloren bei 115—120° C. 0·0415 Grm. oder 4·32% H_2O . Die Rechnung verlangt für 1 Mol. Wasser 4·13%. Die in hoher Temperatur abgeschiedene, körnige Substanz erlitt nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 115° einen viel kleineren Gewichtsverlust, der offenbar von hygroskopischem Wasser herrührte.

Äthylbiguanidkupfer $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu}$.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Kupferhydroxid in Äthylamin auf Dicyandiamid findet ganz analog wie bei der Herth'schen Reaction die Bildung des Äthylbiguanidkupfers statt. Der Process geht im Laufe einiger Tage schon in der Kälte vor sich und kann jedenfalls auch als eine glatte Synthese bezeichnet werden. Dessenungeachtet eignet er sich deshalb nicht sehr vortheilhaft zur Darstellung der Substanz, weil das Kupferhydroxid in wässrigem Äthylamin nicht so leicht löslich ist wie der Kupfervitriol und man daher mit viel kupferärmeren Lösungen arbeiten muss, als bei der Darstellung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers, aus welchem man es nach dem von Rathke beim Biguanidkupfer angewendeten Verfahren leicht erhalten kann. Zu diesem Behufe löst man zweckmässig das Äthylbiguanidkupfersulphat zuerst in sehr verdünnter Schwefelsäure, erwärmt bis fast zum Kochen, versetzt mit Lauge zum Überschusse, filtrirt, wenn nöthig, und lässt langsam erkalten. Dabei scheiden sich bald prachtvoll granat- bis carminrothe Nadeln der Kupferverbindung ab, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser rein sind. Die Substanz kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, setzt sich aber aus der heissen Lösung meist zum Theile in Körnern ab; durch sehr langsame Krystallisation erhält man etwa zwei Millimeter lange und einen halben Millimeter dicke Krystalle von besonderer Schönheit.

Das Äthylbiguanidkupfer ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die blass-violettrothe Lösung reagirt stark alkalisch und fällt viele Metallsalze, wie z. B. MgCl_2 , ZnCl_2 , HgCl_2 etc. Durch schwefelsaures Kalium oder Natrium wird sie ebenfalls gefällt, indem die oben beschriebene, sehr schwer lösliche schwefelsaure Kupferverbindung als Niederschlag entsteht, und KOH oder NaOH frei werden. Die Lösung zieht an

der Luft Kohlensäure an und scheidet das Carbonat der Kupferbase in feinen blassrothen Nadeln ab.

Die Substanz ist wasserfrei, verträgt noch eine Temperatur von 125°, gibt aber bei 140° ammoniakalische Dämpfe ab; bei weiterem Erhitzen färbt sie sich dunkel.

Die folgenden Analysen sind mit Präparaten der oben angeführten Bildungsweisen ausgeführt.

1. 0.4140 Grm. bei 100° getrocknete Substanz in verd. HCl gelöst und mit Zn im Platintiegel behandelt, gaben 0.0830 Grm. oder 20.0% Cu.
2. 0.5665 Grm. auf dieselbe Art behandelt, gaben 0.1125 Grm. oder 19.8% Cu.
3. 0.2282 Grm. mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom verbrannt, lieferten mit Anwendung des Schiff'schen Stickstoffauffangapparates 86.5 CC. N bei 736.2 Mm. Druck und 15.5° C. oder 99.2 Mg. = 43.5% N.

In Procenten:

Äthylbiguanidkupfer		
(C ₄ H ₁₀ N ₅) ₂ Cu		
	berechnet	gefunden
Cu	20.0	19.9 (Mittel)
N	43.8	43.5

Äthylbiguanid C₂N₅H₆(C₂H₅).

Zur Darstellung des Äthylbiguanids wird eines der unten zu besprechenden Sulphate in wässriger Lösung mit der berechneten Menge titrirten Barytwassers zerlegt und die vom BaSO₄ abfiltrirte Flüssigkeit bei möglichstem Luftabschluss, am besten im Vacuum eingedampft.

Eigenschaften. Die Base bildet eine weisse, ausserordentlich zerfleischliche Krystallmasse, die auch in Weingeist leicht, in Äther aber nicht löslich ist. Beim Einengen der wässrigen Lösung erhält man einen klaren Syrup, der oft erst nach mehrwöchentlichem Stehenlassen über Schwefelsäure erstarrt. Die Base reagirt auf feuchtes Lackmuspapier stark alkalisch, treibt gleich dem Biguanid Ammoniak aus seinen Salzen aus und zieht auch wie dieses die Kohlensäure der Luft mit Begierde an.

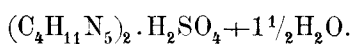
Beim Erhitzen im Röhrchen entwickelt sich unter lebhaftem Aufschäumen Ammoniak und Äthylamin (dem Geruche nach zu schliessen), und es bleibt bei höherer Temperatur eine gelbliche, mellonartige Masse zurück, die bei beginnender Rothgluth unter Abgabe von nach Blausäure riechenden Dämpfen sublimirt, kaum eine Spur Kohle hinterlassend.

Wegen des geringen Krystallisationsvermögens musste von der Analyse der Base abgesehen werden; ihre Zusammensetzung ist nicht nur aus der Analogie mit dem Biguanid, sondern auch durch die Untersuchung der Salze festgestellt worden.

Das Äthylbiguanid bildet gleich dem einfachen Biguanid (vergl. hierüber die folgende Abhandlung) zwei Reihen von Salzen, sauer und neutral reagirende, von welchen die ersteren ein, die letzteren zwei Äquivalente Säure enthalten. Die meisten Salze krystallisiren, so ausser den zu besprechenden Sulphaten, Chlorhydraten und Pikraten auch das Carbonat und Oxalat. Die letzteren sind übrigens sehr leicht löslich; das Carbonat bildet eine alkalisch reagirende, strahlig krystallinische Masse, das neutrale Oxalat sechsseitige Täfelchen.

Gleich dem Biguanid lässt sich im Äthylbiguanid ein Wasserstoffatom durch ein Äquivalent gewisser Schwermetalle ersetzen, wobei metallhaltige Basen entstehen, welche dasselbe Sättigungsvermögen zu Säuren wie die freie Basis zeigen. Solche Metalle sind Kupfer, Nickel, Kobalt; die entsprechenden Kupferverbindungen sind bereits beschrieben worden. Die metallhaltigen Verbindungen entstehen allgemein bei der Einwirkung des Äthylbiguanids auf die betreffenden Metallsalzlösungen, wobei, so lange das Äthylbiguanid noch nicht im Überschusse ist, die Metalle als Hydroxide ausfallen; sobald aber ein Überschuss der Base zur Einwirkung gelangt, ändern die Niederschläge ihre Zusammensetzung und Farbe, indem die betreffenden metallsubstituirtten Äthylbiguanidsalze entstehen.

Neutrales schwefelsaures Äthylbiguanid

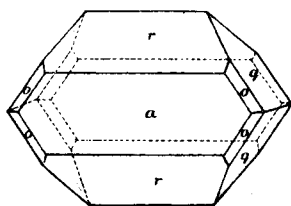


Zur Darstellung des neutralen Biguanidsulphats wird schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer fein zerrieben, mit Wasser

verrührt und unter Erwärmen ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom durch die Suspension geleitet. Das Filtrat vom CuS gibt beim Eindampfen am Wasserbade leicht eine übersättigte Lösung, aus der sich indess das Salz bei längerem Stehen in schön sternförmig gruppirten Prismen abscheidet. Bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure erhält man wohl ausgebildete Krystalle, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten. Sie sind in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Weingeist getrübt und scheidet das Salz in concentrisch gruppirten Nadeln ab.

Die krystallographischen und optischen Eigenschaften hat Herr Assistent Pallos im Laboratorium des Herrn Prof. Rumpf untersucht und Folgendes hierüber freundlichst mitgetheilt:

„Das schwefelsaure Äthylbiguanid krystallisirt im rhombischen Systeme. Die Krystalle sind klein, wasserhell, glasglänzend, und haben, wie aus nebenstehender Fig. 1 ersichtlich ist, einen tafelförmigen Habitus.



Vorwiegend entwickelt sind das Brachypinakoid a und das Brachydoma r ; beide Flächen besitzen in Folge Oscillirung horizontale Streifungen.

Die Flächen des Makrodomas q und der Pyramide o sind stets vollkommen glatt.

Nach der Fläche a herrscht vollkommene Spaltbarkeit.

An den Krystallen treten folgende Formen auf:

$a, \infty \bar{P}\infty, (100)$; $r, \frac{2}{3} \bar{P}\infty, (304)$; $q, \bar{P}\infty, (011)$; $o, P, (111)$.

Daran wurden im Normalwinkel

	gemessen	gerechnet
$a : o = 100 : 111 =$	$51^{\circ}52'$	52°
$o : q = 111 : 011 =$	$*38^{\circ}$	—
$a : r = 100 : 304 =$	$45^{\circ}30'$	$45^{\circ}35'$
$r : r = 304 : \bar{3}04 =$	89°	$88^{\circ}58'$
$q : q = 011 : 0\bar{1}\bar{1} =$	$*73^{\circ}$	—
$o : r = 111 : 304 =$	$40^{\circ}30'$	$40^{\circ}26'$

Die mit * versehenen Winkel wurden der Rechnung zu Grunde gelegt und es ergab sich daraus folgendes Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.0420 : 1 : 1.3564.$$

Die Ebene der optischen Axen, deren scheinbarer Winkel nahe 90° ist, liegt im brachydiagonalen Hauptschnitt und die erste optische Mittellinie fällt in die verticale Axe c .

Der optische Charakter der Doppelbrechung ist +.“

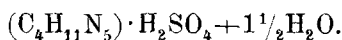
Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren auch im Exsiccator nicht an Gewicht; dagegen wird das Krystallwasser bei 100° leicht abgegeben, wobei das Salz zu einem weissen Pulver zerfällt. Im wasserfreien Zustande auf 180° erhitzt, schmilzt es, bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffgeruch und Bildung eines weissen Sublimats.

Analysen:

1. 0.4275 Grm. bei 105° getrocknete Substanz gaben 0.2770 Grm. BaSO_4 .
2. 0.4575 Grm. exsiccatorgetrocknete Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0.0310 Grm. H_2O .
3. 0.8460 Grm. in gleicher Art behandelt, enthielten 0.0540 Grm. H_2O .

	Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden
SO_3	22.47%	22.27%
	Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	6.27%	6.5% (Mittel)

Saures schwefelsaures Äthylbiguanid



Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Mol. des neutralen Salzes mit 1 Mol. Schwefelsäure, so fällt das saure in Form eines Krystallmehles nieder. Ebenso kann man es auch durch Zersetzung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers erhalten, indem man dieses mit wenig Wasser zerreibt, verdünnte Schwefelsäure in einem kleinen Überschusse zusetzt und krystalli-

siren lässt, ein Verfahren, welches Herth bei seiner Untersuchung des Biguanids ebenfalls angewendet hat.

Das saure Äthylbiguanidsulphat bildet glasglänzende, durchsichtige, farblose, dem Anscheine nach rhombische Krystalle, die in Wasser zwar noch ziemlich leicht, aber immerhin bedeutend schwerer als das neutrale Salz löslich sind. Von Alkohol und Äther werden sie nicht aufgenommen. Sie sind luftbeständig und enthalten ebenfalls $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, die bei 100° leicht abgegeben werden.

100 Theile Wasser von Zimmertemperatur lösen 4.00 Theile des krystallisirten Salzes. (10.414 Grm. Lösung hinterliessen 0.3633 Grm. wasserfreies Salz).

A n a l y s e n :

1. 0.4900 Grm. bei 105° getrocknete Substanz gaben 0.5045 Grm. BaSO_4 .
2. 0.8770 Grm. exsiccatorrockene Substanz gaben bei 105° 0.0933 Grm. H_2O ab.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden
SO_3	$35 \cdot 24\%$	$35 \cdot 35\%$
	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	$10 \cdot 63\%$	$10 \cdot 64\%$

Neutrales salzsaures Äthylbiguanid $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$.

Das durch Wechselersetzung mit Chlorbaryum aus dem neutralen Sulphat erhaltene chlorwasserstoffsäure Äthylbiguanid stellt sechsseitige, tafelförmige, farblose, glasglänzende, in Wasser sehr leicht, in Alkohol ebenfalls lösliche Krystalle dar. Die alkoholische Lösung wird durch Äther krystallinisch gefällt. Die Krystalle sind wasserfrei.

A n a l y s e :

0.3108 Grm. Substanz gaben durch Fällen mit AgNO_3 , 0.2632 Grm. AgCl und 0.0025 Grm. Ag , entsprechend 0.0660 Grm. Cl .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	$21 \cdot 45\%$	$21 \cdot 24\%$

Das

saure salzsaure Äthylbiguanid $C_4H_{11}N_5 \cdot 2HCl$

ist, abgesehen von der stark sauren Reaction seiner wässerigen Lösung in seinen Eigenschaften wesentlich mit denen des neutralen Salzes übereinstimmend.

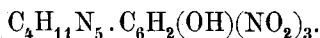
A n a l y s e :

0.2250 Grm. Substanz gaben 0.3153 Grm. AgCl und 0.001 Grm. Ag, entsprechend 0.0780 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_{11}N_5 \cdot 2HCl$	Gefunden
Cl	35.0%	34.7%

Da Rathke bei der Untersuchung des Biguanids eine schön krystallisirende Platinchloridverbindung von der Zusammensetzung $C_3H_7N_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2aq$ erhalten hatte, wurde auch beim Äthylbiguanid versucht, eine solche darzustellen. Es zeigte sich, dass ein Platindoppelsalz zwar existirt und beim Eindampfen der gemischten Lösungen auch schliesslich auskrystallisirt, allein das Präparat ist in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit wenig Äther gereinigt, und stellt dann ein gelbes krystallinisches Pulver dar. Dem gefundenen Platingehalte von 35.5% Pt entspricht annähernd das Salz $C_4H_{11}N_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, welches 36.5% Pt enthält.

Beim Verdunstenlassen der gemischten Lösungen von salzsaurem Äthylbiguanid und Goldchlorid wurden zwei schön krystallisirende Präparate erhalten, ein leichter und ein schwerer lösliches, die durch fractionirte Krystallisation getrennt wurden; beide krystallisiren in Nadeln, die des letzteren sind jedoch hellgelb und lang, die des ersteren dunkler und kürzer, beide meist in schöne Büscheln gruppirt. Die Analysen des schwerer löslichen Salzes ergaben einen Gehalt von 7.8% C, 1.8% H, 50.4% Au und 27.9% Cl, welchen Zahlen eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $2C_4H_{11}N_5 \cdot 3AuCl_3$ am nächsten kommt, indem ihr 8.2% C, 1.9% H, 50.5% Au und 27.4% Cl entsprechen. Diese eigenthümliche Formel dürfte ihren Grund in der Bildung einer oder mehrerer Goldbasen haben, die sich neuerdings mit Goldchlorid verbinden könnten.

Neutrales pikrinsaures Äthylbiguanid

Das neutrale Pikrat krystallisirt in grossen schellackbraunen, plattgedrückten spießförmigen Krystallen, die häufig zu Büscheln vereinigt sind. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem

nicht schwer löslich, enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei gelindem Erwärmen am Platinblech zu einer braunen Flüssigkeit und verbrennt beim stärkern Erhitzen mit ruhiger, leuchtender Flamme.

A n a l y s e :

0.2883 Grm. bei 100° getrocknete Substanz mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 76.5 CC. Stickstoff bei 16° C. und 741.2 Mm. Druck, entsprechend 88.83 Mg. N.

Berechnet für	Gefunden
$C_4H_{11}N_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$	—
N. 31.28%	30.8%

Saures pikrinsaures Äthylbiguanid $C_4H_{11}N_5 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

Versetzt man die Lösung des vorher beschriebenen Salzes mit warmer Pikrinsäurelösung, so bringen schon die ersten Tropfen eine lebhaft gelbe Fällung hervor, die sich so lange vermehrt, bis man auf 1 Mol. des neutralen Salzes 1 Mol. Pikrinsäure hinzugefügt hat. Beim Kochen löst sich der Niederschlag auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten, seidenglänzenden Nadeln von citronengelber Farbe ab, die in kaltem Wasser nur schwer, in heissem leicht löslich sind und beim Erhitzen am Platinblech schwach verpuffen. Sie reagiren auf feuchtes Lackmus deutlich sauer.

Da über die Natur des Körpers ein Zweifel kaum möglich war, wurde keine Analyse, sondern nur ein beiläufiger Titrirversuch damit angestellt: 0.242 Grm. bei 100° getrocknete Substanz in heissem Wasser gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 1.3 CC. Natronlauge (à 1 CC. = 10.88 Mg. NaOH; Liebreich'sche Gypsplättchen als Indicator) oder 14.1 Mg. NaOH. Die Theorie verlangt für die Zusammensetzung $C_4H_{11}N_5 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ 16.5 Mg.

Äthylbiguanidnickel $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$.

Die Verbindungen, in welchen 1 Äq. Nickel die Stelle von 1 Atom Wasserstoff in den Biguaniden vertritt¹, zeichnen sich durch ihre auffallende, hellorange Färbung aus; in ihren übrigen Eigenschaften, namentlich, was die Löslichkeit u. s. w. anbe-

¹ Ich habe auch Biguanidnickel dargestellt, jedoch nicht analysirt.

langt, stimmen sie mit den entsprechenden Kupferverbindungen überein.

Kocht man Äthylbiguanid mit Nickelhydroxydul und filtrirt heiss, so erhält man eine schön goldgelbe Lösung, etwa von der Farbe des in Cyankalium gelösten Nickercyanürs, aus welcher sich beim Erkalten oder Eindampfen feinkörnige Krystalle der nickelkältigen Basis $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$ abscheiden.

A n a l y s e :

0.2375 Grm. bei 105° getrocknete Substanz gaben durch Glühen Befeuchten mit HNO_3 etc. 0.0555 Grm. NiO oder 18.4% Ni.

	Berechnet für $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$	Gefunden
Ni	18.7%	18.4%

Schwefelsaures Äthylbiguanidnickel $(C_4H_{10}N_5)_2Ni \cdot H_2SO_4$.

Versetzt man Nickelsulphatlösung mit überschüssigem Äthylbiguanid, so erhält man zuerst einen apfelgrünen Niederschlag von NiO_2H_2 , der bei einem grösseren Überschuss des Fällungsmittels bald lichtockerfarben, beim Erwärmen aber hellorange und dicht wird, sich zu Boden setzt und sehr leicht abfiltrirt werden kann. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser erwies sich das Präparat als ein Gemenge von Äthylbiguanidnickel und dessen Sulphat. Dies erscheint erklärlich, wenn man annimmt, dass das freie Äthylbiguanid auf das gebildete Nickeläthylbiguanidsulphat gleich einer andern starken Basis zum Theile zersetzend einwirkt, Äthylbiguanidsulphat und Nickeläthylbiguanid bildet. Zur Darstellung eines reinen Präparates wurde daher die den erwähnten gelben Niederschlag und überschüssiges Äthylbiguanid enthaltende Flüssigkeit so lange mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis nicht nur sie, sondern auch der körnige Niederschlag, auf Lackmuspapier gebracht, absolut neutral reagirten. Da die Schwefelsäure nur sehr langsam einwirkt, so dauert diese Operation des Neutralisirens ziemlich lange.

Auch durch Kochen von frisch gefälltem Nickelhydroxydul mit überschüssigem schwefelsaurem Äthylbiguanidsulphat kann die Verbindung erhalten werden, wenngleich hiebei ein kleiner

Antheil des Hydroxyduls nur schwer umgewandelt zu werden scheint.

Zu den folgenden Bestimmungen haben nach beiden Methoden dargestellte Präparate gedient:

1. 0.203 Grm. bei 115° getrocknete Substanz gaben 0.1098 Grm. BaSO₄ oder 7.5% S.
2. 0.4200 Grm. Substanz gaben 0.2268 Grm. BaSO₄ entsprechend 7.4% S.
3. 0.4018 Grm. Substanz geglüht, in Königswasser gelöst, mit Lauge gefällt, gaben 0.0745 Grm. NiO oder 14.6% Ni.

	Berechnet für <u>(C₄H₁₀N₅)₂Ni.H₂SO₄</u>	Gefunden
Ni.....	14.3%	14.6%
S.....	7.7%	7.45% (Mittel).

Ohne Zweifel geben auch viele andere Schwermetalle ähnliche Metallverbindungen wie Kupfer und Nickel, doch wurden weder bei Eisen noch bei Mangan, Silber, Blei oder Quecksilber schön krystallisirende oder auffallend gefärbte Präparate erhalten. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt höchstens das Kobalt, insoferne als dessen Hydroxydul in überschüssigem Äthylbiguanid leicht mit intensiv weinrother Farbe löslich ist. Trotz dieser auffallenden Verschiedenheit des Kobalts gegenüber dem Nickel gelang eine Trennung der beiden Metalle mit Hilfe der schwefelsauren Äthylbiguanidverbindungen nicht, indem der Nickelniederschlag auch nach längerem Waschen noch eine bedeutende Menge Kobalt zurückhielt.

Graz, im April 1883.