

Beiträge zur Kenntniss des Biguanids.

Von Friedrich Emich.

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

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

Die vorliegende Arbeit hat zunächst den Zweck, einige Angaben, welche Rathke¹ über die interessante Base, das Biguanid $C_2H_7N_5$, gemacht hat, richtig zu stellen, namentlich jene, die sich auf das Sättigungsvermögen gegen Säuren und die angebliche Änderung dieses Sättigungsvermögens durch den Eintritt von Kupfer beziehen, wobei bekanntlich eine neue Base, das rothe Biguanidkupfer $C_2H_6CuN_5$ entsteht.

Der zweite Theil der Arbeit enthält einen Beitrag zur Constitution des Biguanids, das, wie ich gefunden, unter dem Einflusse von verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird.

I.

Rathke l. c. gibt an, dass das Biguanid $C_2H_7N_5$ zwei Moleküle einbasischer Säuren oder ein Molekül der zweibasischen Schwefelsäure zu neutral reagirenden Salzen binde, und er beschreibt genauer das schwefelsaure Biguanid für welches er die Zusammensetzung $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ findet.

Die Zusammensetzung des Sulfats vom Biguanidkupfer hat Rathke aber $(C_2H_6CuN_5)_2 \cdot H_2SO_4 + aq$ gefunden, die Kupferbase demnach selbst als einsäurig erkannt, und er hebt dies speciell hervor, indem er sagt: dass das Sättigungsvermögen der Base durch den Eintritt von 1 Äq. Kupfer für 1 Atom Wasserstoff auf die Hälfte herabgesetzt werde.

¹ Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 12, p. 781 u. 782.

Bei der von mir ausgeführten Untersuchung des Äthylbiguanids hatte sich ergeben, dass diese leicht in grösserer Menge zu gewinnende Base (in ihrem kupferfreien Zustande) zwei Reihen von gut krystallisirten Salzen gibt, und zwar neutral reagirende, welche ein Äquivalent Säure enthielten und sauer reagirende, welche zwei Äquivalente Säure enthielten, die man daher passend als neutrale und saure Salze bezeichnen konnte. Wenn man z. B. dem sauren schwefelsauren Äthylbiguanid $C_2H_6(C_2H_5N_3) \cdot H_2SO_4$ mit Barytwasser die Hälfte, also ein Äq. Schwefelsäure entzieht, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, aus der dann ein Äthylbiguanid mit halb soviel Schwefelsäure krystallisirt.

Nach diesem war es von vorne herein unwahrscheinlich, dass das einfache Biguanid eine andere Acidität besitzen sollte, als die äthylirte Base, es drängte sich vielmehr die Überzeugung auf, dass auch das einfache Biguanid zwei Reihen von Salzen gibt, neutrale und saure, und dass das von Rathke beschriebene Sulfat in Folge seiner Darstellung nur das saure Sulfat sein konnte. Rathke löste nämlich die im Wasser nicht lösliche schwefelsaure Kupferbase in verdünnter Schwefelsäure, entkupferte mit Schwefelwasserstoff und engte die nun überschüssige Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit ein, aus der dann das saure Sulfat auskrystallisiren musste. Die Zusammensetzung ist richtig angegeben worden, aber Rathke's Angabe, dass die Base ein Molekül Schwefelsäure zu neutral reagirenden Salzen binde, ist unrichtig, denn dieses Salz reagirt stark sauer, wie ich mich an einem von mir dargestellten Präparate leicht überzeugen konnte.

Dass sich diese Unrichtigkeit in Rathke's sonst so schöne Arbeit einschleichen konnte, erklärt sich aus dem Umstande, dass er gezwungen war, seine Untersuchungen mit ausserordentlich geringen Substanzmengen auszuführen.

Es war daher noch nöthig, das bisher nicht beschriebene neutrale Biguanidsulfat darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde nach Hertz's Methode ¹gewonnenes Biguanidkupfer mit Schwefelsäure genau neutralisirt, das so erhaltene Biguanidkupfersulfat

¹ Monatshefte f. Chemie 1, p. 94.

in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Das durch Abfiltriren vom Schwefelkupfer erhaltene Filtrat gab, zum Krystallisiren eingedampft, ein Salz, das nach seiner Reaction auf Lackmus und nach seiner Zusammensetzung als das eigentliche, neutrale schwefelsaure Biguanid $(C_2H_7N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ bezeichnet werden muss.

Analysen.

1) 0·1132 Grm. krystallisirte Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxid und Bleichromat 42·5 CC. Stickstoff bei 21° C. und 724 Mm. Druck.

2) 0·1674 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0·115 Grm. Ba SO₄.

3) Beim Trocknen bei 105° erlitten 0·9417 Grm. einen Gewichtsverlust von 0·1013 Grm.

Oder in 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_2H_7N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$	Gefunden
Stickstoff	41·7	41·8
Schwefels. (SO ₃)	23·8	23·6
Wasser	10·71	10·76.

Das neutrale schwefelsaure Biguanid stellt grosse, farblose Krystalle dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bitterlich salzig schmecken; sie enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

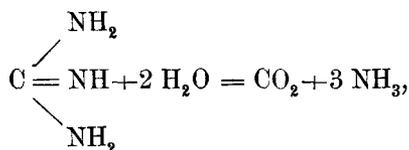
Zur weiteren Controlle wurde nach Herth's Vorschrift dargestelltes, also saures Biguanidsulfat mit Barytwasser von bekanntem Gehalt bis zum Eintreten der neutralen Reaction titrirt; die vom Ba SO₄ abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen schöne Krystalle des neutralen Salzes (welche zur Analyse 2 gedient haben).

0·4325 Grm. saures Biguanidsulfat $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ verbrauchten 4·35 CC. Barytwasser (à 1 CC. = 18·49 Mgrm. SO₃), diesen entsprechen 80·43 Mgrm. SO₃ oder 18·6% vom Gewichte der angewandten Verbindung. Die Rechnung verlangt für $\frac{1}{2}$ Äq. SO₃ 18·5%.

Es ist sonach das Biguanid gleich seiner Kupferverbindung als eine einsäurige Base zu bezeichnen, da erst zwei Moleküle derselben ein Molekül der zweibasischen Schwefelsäure zur neutralen Flüssigkeit sättigen.

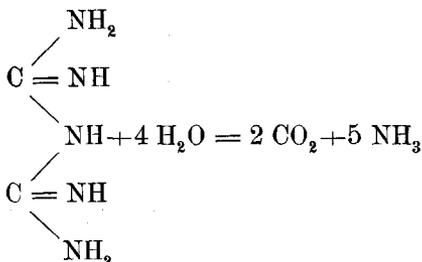
II.

Nach Ossikovszky¹ spaltet sich das Guanidin beim anhaltenden Kochen mit Laugen oder Säuren unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak, gemäss der Gleichung



welche jedoch nicht quantitativ festgestellt, sondern nur aus der Beobachtung erschlossen wurde, dass die Base beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak, beim Erhitzen mit Säuren aber Kohlensäure entwickelte.

Wenn nun das Biguanid eine dem Guanidin analoge Constitution besitzt, so war es nicht unwahrscheinlich, dass es sich durch Einwirkung starker Säuren und hoher Temperatur auch in ähnlicher Art, also nach dem Schema



zersetzen liesse.

Um die Reaction quantitativ verfolgen zu können, wurden gewogene Mengen sauren schwefelsauren Biguanids und titrirte Schwefelsäure von 1.47 spec. Gew. in ein Kaliglasrohr eingeschlossen und unter mehrmaligem Öffnen successive bis auf

¹ Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 5, pag. 668.

200 bis 210° so lange erhitzt, bis eine Zunahme des innern Druckes nicht mehr beobachtet wurde. Die Menge gebildeten Ammoniaks wurde nach dem Öffnen des Rohres durch Titriren bestimmt.

1. Versuch. 0·426 Grm. krystallisirtes saures Biguanid-sulfat ($C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 + H_2O$) wurden mit 6·7135 Grm. eines Gemisches von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Vol. Wasser [1 Grm. dieser verdünnten Säure entsprach 42·9 CC. Lauge (à 1 CC. = 10·88 Mgrm. Na OH)] etwa 6 Stunden auf 170° und 12 Stunden auf 200—210° erhitzt. Zur Neutralisation von 25 CC. des auf 250 CC. verdünnten, wasserklaren Röhren-inhaltes waren 26·6 CC. Lauge erforderlich.¹

2. Versuch. 0·2743 Grm. derselben Substanz wurden mit 2·7595 Grm. der obigen verdünnten Säure wie unter 1) erhitzt. Der Röhreninhalt wurde auf 100 CC. verdünnt und zur Neutrali-sation von 50 CC. 52·7 CC. Lauge gebraucht.

Zum Überflusse wurde das entstandene Ammoniak in beiden Fällen in einer kleinen Probe qualitativ nachgewiesen.

In der folgenden Übersicht sind die Resultate der beiden Versuche zusammengestellt:

	Versuch 1.	Versuch 2.
Der angewandten Schwefel-säure entsprachen	288·0 CC. Lauge	118·4 CC. Lauge
der Schwefelsäure des sauren Biguanidsulfats	14·5 " "	9·3 " "
in Summe	302·5 CC. Lauge	127·7 CC. Lauge
zum Rücktitriren wurden verbraucht	266·0 " "	105·4 " "
dem entstandenen NH ₃ ent-sprachen demnach	36·5 CC. Lauge	22·3 CC. Lauge
d. h.		
gebildetes Ammoniak	169 Mgrm. NH ₃	103 Mgrm. NH ₃
(berechnet)	167 " "	107 " ")

¹ Die von der Schwefelsäure dem Glase entnommene Alkalimenge konnte vernachlässigt werden, da sie, wie ich mich durch Eindampfen eines gemessenen Flüssigkeitsquantums überzeugte, nur etwa 2 Mgrm. NH₃ entsprach.

Durch diese Zahlen ist festgestellt, dass sich das Biguanid beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 1·47 spec. Gew. unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak spaltet, und es gewinnt hiedurch die Annahme der Constitution, die jener des Guanidins analog ist, sicher neuerdings an Wahrscheinlichkeit.

Es kann noch beigefügt werden, dass ein paar Versuche, Biguanid durch Einwirkung heisser, concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Guanidin überzuführen, zu keinem positiven Resultate führten.

Graz, im April 1883.
