

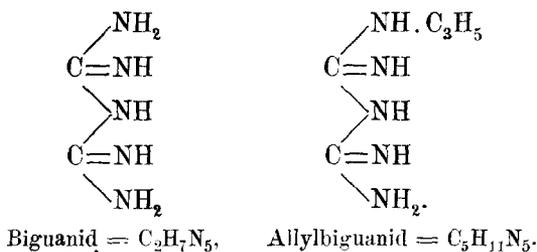
# Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate.

Von **Alois Smolka.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Diese Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, um zu erfahren, ob durch Einführung eines Alkyls mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome der Charakter der Biguanidderivate verändert werde, und wenn, in welcher Weise dies geschieht. Ich stellte zu diesem Zwecke das Allylbiguanid dar:



Zur Darstellung wandte ich die Methode von Herth <sup>1</sup> an, nach welcher er sein einfaches Biguanid erhielt und nach der auch die übrigen alkylirten Biguanide dargestellt worden sind.

Im Biguanid können bekanntlich Metalle, wie Cu, Ni, Co an Stelle des Wasserstoffes treten; dadurch entstehen neue Basen, welche in vielfacher Beziehung ein interessantes Verhalten zeigen. Das Sulfat der Kupferverbindung des Biguanids eignet sich wegen seiner Unlöslichkeit besonders zum Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Derivate. Auch diesmal stellte ich daher zunächst das Allylbiguanidkupfersulfat dar und erhielt daraus in weiter unten zu beschreibender Weise die anderen Salze und Basen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, I. 88.

### I. Die kupferhältige Basis und ihre Verbindungen.

Allylbiguanidkupfersulfat.  $(C_5H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$ .

Behufs Darstellung dieser Verbindung wurde Kupfervitriol in Wasser gelöst und die Lösung mit fein zerriebenem Dicyandiamid in etwas grösserer als der berechneten Menge versetzt; nachdem sich das Dicyandiamid darin auflöste, wurde so viel wässriges Allylamin (von etwa 40—45%  $C_3H_5 \cdot NH_2$ ) zugesetzt, bis eine klare, dunkelblaue Flüssigkeit resultirte. In der Kälte veränderte sich diese Mischung nicht; als sie aber, im Rohr eingeschlossen, beiläufig fünf Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt worden ist, schied sich ein fester, carminrother Körper aus der Flüssigkeit aus und letztere war darnach rosenroth gefärbt. Die ausgeschiedene Verbindung wurde nach dem Abfiltriren mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrt.

Aus dem Filtrat schied sich in dem Masse, als daraus Allylamin entwich, ein blass rosenrother Niederschlag aus; in alkalischen Flüssigkeiten ist nämlich das Allylbiguanidkupfersulfat, welches vorlag, leichter als in Wasser löslich; verflüchtigt sich aber das hier als Alkali wirkende Amin, so muss sich das Sulfat ausscheiden.

So viel konnte schon jetzt entnommen werden, dass das Allylbiguanidkupfersulfat, wenn es sich in der Hitze bildet, von dunklerer Farbe, dagegen lichter gefärbt ist, wenn es sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen abscheidet; ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das von mir beschriebene Isobutylbiguanidkupfersulfat.<sup>1</sup> Die Ausbeute an der neuen Verbindung ist eine der berechneten Menge nahe kommende, wie folgende Zahlen darthun:

2·710 Grm.  $CuSO_4 + 5H_2O$  sollten nach der Gleichung:



4·7962 Grm. Allylbiguanidkupfersulfat geben. Thatsächlich wurden gefunden:

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, IV. 819.

bei 100° ausgeschieden..... 4·0981 Grm. (wasserfrei),  
 aus den Mutterlaugen ..... 0·1320 „ „  
 zusammen. 4·2301 Grm. (wasserfrei),

das sind 88·18% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Zu den nachstehenden Analysen wurden bei 130° getrocknete, von verschiedenen Darstellungen herrührende Präparate genommen:

1. 0·2927 Grm. Substanz gaben 0·1570 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0647 Grm. SO<sub>3</sub>; im Filtrat vom BaSO<sub>4</sub> wurden mit Zn 0·043 Grm. Cu gefällt.

2. 0·2882 Grm. Substanz gaben 0·153 Grm. BaSO<sub>4</sub> oder 0·063 Grm. SO<sub>3</sub>; das Filtrat vom BaSO<sub>4</sub> gab nach Fällung mit Zn 0·0418 Grm. Cu.

3. 0·1504 Grm. des Salzes gaben, nach Dumas verbrannt, bei 740·3 Mm. Druck und 16° Temperatur 41·5 Cctm. = 0·04796 Grm. N.

4. 0·326 Grm. der Verbindung gaben nach der Verbrennung 0·3218 Grm. CO<sub>2</sub> = 0·0877 Grm. C und 0·1522 Grm. H<sub>2</sub>O = 0·0169 Grm. H.

In Procenten:

Wasserfreies Allylbiguanidkupfersulfat = (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Verlangt:	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel:
C.... 27·19%;	26·92%;	—	—	—	—	—	26·92%;
H.... 4·98%;	5·19%;	—	—	—	—	—	5·19%;
N.... 31·72%;	—	31·89%;	—	—	—	—	31·89%;
Cu... 14·36%;	—	—	14·62%;	14·50%;	—	—	14·56%;
SO <sub>4</sub> .. 21·75%;	—	—	—	—	22·10%;	21·86%;	21·98%;

Wasserbestimmungen:

1. Die dunkelrothe, über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrte Substanz, welche sich im Rohre bei 100° C. ausgeschieden hatte, verlor bei 130° nur unbedeutend an Gewicht, sie war daher wasserfrei.

2. 0·597 Grm. des in der Kälte aus den Mutterlaugen auskrystallisirten, hellrosenrothen Salzes verloren bei 130° 0·0245 Grm. = 4·10% H<sub>2</sub>O. (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O verlangt 3·92% H<sub>2</sub>O.

## Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupfersulfat krystallisirt bei 100° in carminrothen, wasserfreien Körnern, aus kalten Lösungen hingegen scheidet es sich in hellrosenrothen, mikroskopischen Nadeln aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten; das Krystallwasser verliert es zwar schon bei 100—105°, jedoch sehr langsam; rascher geht das Entwässern bei 125—130° von statten. Eine Zersetzung findet bei 150° noch nicht statt. Das entwässerte Salz ist ungemein hygroskopisch. In Wasser ist die Verbindung fast unlöslich: 33·966 Grm. Lösung von 17° C. hinterliessen 0·0082 Grm. wasserfreies Salz, d. h. 100 Theile Wasser von 17° lösen 0·0245 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des entwässerten Salzes braucht 4079·3 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zu seiner Lösung. Siedendes Wasser nimmt beiläufig doppelt so viel Salz auf: 31·412 Grm. Lösung von 100° C. gaben 0·014 Grm. wasserfreies Salz, also lösen 100 Theile Wasser von 100° 0·0445 Theile Salz oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 2242·7 Theilen Wasser von 100° C. Setzt man dem Wasser eine geringe Menge von einer Mineralsäure zu, so löst sich darin das Allylbiguanidkupfersulfat auf, aber mit blauer Farbe, indem sich das betreffende Kupfersalz und daneben ein Salz des Allylbiguanids bildet. Auch in alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung etwas leichter; doch findet auch hier Zersetzung statt, bei welcher sich ein Alkalisulfat und die etwas leichter lösliche freie Kupferbasis bildet. Beim Erwärmen des Allylbiguanidkupfersulfats mit Barytsalzlösungen scheidet sich BaSO<sub>4</sub> aus in der dartüber stehenden dunkelvioletten Flüssigkeit ist das entsprechende Salz der Kupferbasis gelöst.

Allylbiguanidkupferchlorhydrat.  $(C_3H_{10}N_3)_2Cu \cdot 2HCl + 2H_2O$ .

Es wurde durch Erhitzen von äquivalenten Mengen des Allylbiguanidkupfersulfats mit Chlorbaryum in wässriger Lösung am Wasserbade dargestellt. Nach dem Abfiltriren vom BaSO<sub>4</sub> und Einengen des dunkelvioletten Filtrates krystallisirte das Chlorhydrat beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure aus.

1. 0·328 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·0327 Grm. Ag und 0·1785 Grm. AgCl, zusammen = 0·0549 Grm. Cl.

2. 0·4221 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·0796 Grm. Cu<sub>2</sub>S, entsprechend 0·0636 Grm. Cu.

3. 0·1251 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 736·4 Mm. Barometerstand und 17·5° C. 37·1 CC. = 0·042433 Grm. N.

Wasserfreies Allylbiguanidkupferchlorhydrat =  

$$= (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HCl}$$

	verlangt:	gefunden:
N . . . . .	33·62%	33·92%
Cu . . . . .	15·23%	15·06%
Cl . . . . .	17·05%	16·74%

Wasserbestimmung:

0·3587 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° 0·029 Grm. oder . . . . . 8·08% H<sub>2</sub>O;  
 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu · 2HCl + 2H<sub>2</sub>O verlangt . . . . . 7·96% „

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupferchlorhydrat krystallisirt in rosenrothen, himbeerartigen Aggregaten. In Wasser löst es sich mit dunkelamethystrother Farbe leicht auf; die Lösung gibt mit Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Boraten (mit diesen nur bei starker Concentration und in der Kälte), Silicaten, Oxalaten, fixen Alkalien, nicht aber mit Ätzammoniak, leicht rosenrothe Fällungen der betreffenden Salze der Kupferbasis, resp. des freien Allylbiguanidkupfers. Auch mit gelbem Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag. Durch Zink wird aus der wässerigen Lösung alles Cu gefällt. Ihr Krystallwasser entlässt die Verbindung leicht und vollständig bei 110° C. und färbt sich dabei dunkler; eine Zersetzung findet bei 140° noch nicht statt. In Alkohol ist das Allylbiguanidkupferchlorhydrat unlöslich.

Allylbiguanidkupfernitrat. (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu · 2HNO<sub>3</sub>.

Dieses Salz wurde auf genau dieselbe Weise, wie das vorige, aus Allylbiguanidkupfersulfat und Baryumnitrat dargestellt. Es ist, wie ein angestellter Versuch zeigte, wasserfrei.

1. 0·3344 Grm. der trockenen Substanz gaben nach der Verbrennung 0·3102 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0·0846 Grm. C und 0·1475 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·0164 Grm. H.

2. 0·5692 Grm. Substanz gaben 0·0955 Grm.  $\text{Cu}_2\text{S} = 0·0763 \text{ Cu}$ . Allylbiguanidkupfernitrat  $= (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HNO}_3$

Verlangt:	Gefunden:
C . . . . . 25·56%	25·30%
H . . . . . 4·69%	4·90%
Cu . . . . . 13·51%	13·40%

#### Eigenschaften:

Das Salz bildet dunkelrosenrothe Krusten, ist in Wasser leicht löslich, doch etwas schwieriger als das Chlorhydrat der Kupferbasis. Die violette Lösung verhält sich gegen Reagentien genau so wie das Allylbiguanidkupferchlorhydrat. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Beim Erhitzen am Platinblech verglimmt es lebhaft und hinterlässt nach dem Glühen Kupferoxyd.

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

Zum Zwecke der Darstellung dieser Verbindung wurde das Allylbiguanidkupfersulfat in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung aufgeköcht und darauf mit überschüssigem Ätznatron versetzt. Die dunkle, rothviolette Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, wobei sich rosenrothe Nadeln aus ihr ausschieden.

Eine vorgenommene Bestimmung ergab, dass die Verbindung wasserfrei ist.

1. 0·2885 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3642 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0·09933 Grm. C und 0·1555 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·01727 Grm. H.

2. 0·1360 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas bei 744·8 Mm. Druck und 18° C. Temperatur 48·4 CC. oder 0·0559 Grm. N.

3. 0·2154 Grm. Substanz gaben 0·0475 Grm.  $\text{Cu}_2\text{S} = 0·0391 \text{ Grm. Cu}$ .

Allylbiguanidkupfer =  $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$ 

	Verlangt:	Gefunden:
C . . . . .	34·94 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	34·80 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
H . . . . .	5·82 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	6·05 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
N . . . . .	40·77 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	41·10 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Cu . . . . .	18·46 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	18·15 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupfer krystallisirt in dunkelrosenrothen Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich. 36·244 Grm. einer bei 18° C. gesättigten Lösung enthielten 0·125 Grm. der Verbindung, d. h. 100 Theile Wasser von 18° lösen 0·346 Theile Substanz oder 1 Theil der Verbindung löst sich in 288·9 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 27·658 Grm. einer Lösung von 100° C. hinterliessen dagegen 0·166 Grm. Allylbiguanidkupfer, d. h. 100 Theile Wasser von 100° lösen 0·604 Theile Substanz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 165·6 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Metallechloride ( $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $Fe_2Cl_6$  etc.) werden von einer Allylbiguanidkupferlösung als Hydroxyde gefällt, während Allylbiguanidkupferchlorhydrat in Lösung bleibt. Die Verbindung ist daher eine kräftige Basis, was auch noch aus dem Umstande hervorgeht, dass deren Lösung begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, wobei aus ihr das Allylbiguanidcarbonat als blassrother Niederschlag ausfällt, der sich unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln zusammengesetzt zeigt.

Über 130° erhitzt, färbt sich das Allylbiguanidkupfer dunkler und fängt dabei an, nach Allylamin riechende Dämpfe auszustossen; beim Erhitzen am Platinblech entwickelt sie solche Dämpfe reichlicher und hinterlässt schliesslich  $CuO$ .

## II. Die kupferfreie Basis und ihre Verbindungen.

Neutrales Allylbiguanidsulfat.  $(C_5H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung, wie überhaupt aller beschriebenen Allylbiguanidsalze wurde genau wie bei den bereits früher beschriebenen alkylirten Biguaniden angegeben, verfahren. Hier wurde also das Allylbiguanidkupfersulfat mit

Wasser zerrieben, das zerriebene Salz aufgeschlämmt, die Suspension am Wasserbade erwärmt und längere Zeit hindurch Schwefelwasserstoff in dieselbe eingeleitet. Nach dem Abfiltriren vom CuS wurde das Filtrat verdunstet und die erhaltene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt.

0·2695 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° C. 0·063 Grm. . . . . 2·34% H<sub>2</sub>O;  
 (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1/2H<sub>2</sub>O verlangt . . . . . 2·31% „

1. 0·5325 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·324 Grm. BaSO<sub>4</sub> = 0·1335 Grm. SO<sub>4</sub>.

2. 0·1560 Grm. der entwässerten Verbindung gaben, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 732·6 Mm. Barometerstand und 19° C. Temperatur 51·2 CC. oder 0·05796 Grm. N.

Wasserfreies Allylbiguanidsulfat = (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

	Verlangt:	Gefunden:
N . . . . .	36·84%	37·15%
SO <sub>4</sub> . . . . .	25·26%	25·07%

Eigenschaften:

Das neutrale Allylbiguanidsulfat krystallisirt in wasserhellen Prismen mit schiefen Endflächen, verwittert an der Luft und über Schwefelsäure nicht und verliert bei 100° C. leicht und vollständig sein Krystallwasser. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die wässrige Lösung wird von Alkohol gefällt; sie reagirt neutral. Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Salz, stösst dann nach Allylamin riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich sehr wenig einer leicht verbrennlichen Kohle.

Saures Allylbiguanidsulfat. (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1/2H<sub>2</sub>O.

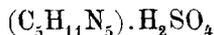
Es wurde aus dem neutralen Sulfat durch Zufügen der nöthigen Menge von titrirter Schwefelsäure und Concentration der erhaltenen Lösung am Wasserbade dargestellt. Die eingeeengte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure syrupdick, krystallisirte aber erst nach mehreren Wochen.

0·6235 Grm. des über Schwefelsäure aufbewahrten Salzes verloren bei 110° 0·0218 Grm. H<sub>2</sub>O . . . . . 3·50% H<sub>2</sub>O;  
 (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1/2H<sub>2</sub>O verlangt . . . . . 3·63% „ .

1. 0·6017 Grm. der wasserfreien Verbindung lieferten 0·592 Grm. BaSO<sub>4</sub> = 0·2439 Grm. SO<sub>4</sub>.

2. 0·1754 Grm. der entwässerten Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 726 Mm. Druck und 20·5 C. Temperatur 46·6 CC. = 0·052009 Grm. N.

Das wasserfreie saure Allylbiquanidsulfat =



	Verlangt:	Gefunden:
N.....	29·29%	29·65%
SO <sub>4</sub> .....	40·17%	40·54%

Eigenschaften:

Das Salz krystallisirt nur schwierig in glashellen Blättern, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist sehr leicht in Wasser löslich; die wässrige Lösung reagirt sauer; von Alkohol wird sie gefällt. Beim Erhitzen am Platinblech zeigt das saure Sulfat dasselbe Verhalten wie das neutrale.

Neutrales Allylbiquanidchlorhydrat. (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>).HCl.

Das Salz wurde durch Umsetzen der nöthigen Mengen von Allylbiquanidsulfat und Chlorbaryum dargestellt.

Das aus Wasser umkrystallisirte und über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachte Salz verlor bei 110° C. nur eine Spur an Gewicht und ist daher wasserfrei.

1. 0·579 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·0066 Grm. Ag und 0·4562 Grm. AgCl, zusammen 0·11433 Grm. Cl entsprechend.

2. 0·1482 Grm. des Salzes gaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 730·6 Mm. Druck und 19° C. Temperatur 52·3 CC. = 0·059042 Grm. N.

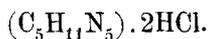
Für neutrales Allylbiquanidchlorhydrat = (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>).HCl

	Berechnet:	Gefunden:
N.....	39·44%	39·84%
Cl.....	20·00%	19·87%

## Eigenschaften:

Durchsichtige Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösung besitzt neutrale Reaction. Beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der heftige Geruch nach Allylcarbylamin auf. Mit  $\text{PCl}_4$  gibt die alkoholische Lösung keinen Niederschlag, auch nach Zusatz von Äther nicht. Beim Erhitzen am Platinblech verhält sich das Salz wie das Sulfat.

## S a u r e s A l l y l b i g u a n i d c h l o r h y d r a t.



Es wurde aus dem neutralen Chlorhydrat durch Zusatz der berechneten Menge titrirter Salzsäure erhalten. Die am Wasserbade eingeengte Lösung bildete beim Stehen über Schwefelsäure einen zähen Syrup, aus dem sich auch nach vielen Wochen keine Krystalle erhalten liessen. Der Syrup wurde in starkem Alkohol aufgenommen; nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung blieben endlich Krystalle zurück.

Eine Wasserbestimmung ergab ein negatives Resultat.

1. 0·3024 Grm. Substanz gaben 0·0174 Grm. Ag und 0·3623 Grm. AgCl, zusammen 0·09534 Grm. Cl entsprechend.

2. 0·1427 Grm. des Salzes lieferten nach der Methode von Dumas bei 734·6 Mm. Druck und 20° C. Temperatur 39·9 CC = 0·045136 Grm. N.

Das saure Allylbignamidchlorhydrat =  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5) \cdot 2\text{HCl}$

	Verlangt:	Gefunden:
N. . . . .	<u>31·25%</u>	<u>31·63%</u>
Cl . . . . .	31·70%	31·53%

## Eigenschaften:

Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, durchsichtigen kleinen Prismen, welche an der Luft bald zerfliessen. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen am Platinblech zeigt es dasselbe Verhalten, wie das neutrale Chlorhydrat.

Allylbiguanid.  $C_5H_{11}N_5 = C_2H_5N_5 - C_3H_5$ .

Die freie Basis wird erhalten, wenn man aus der Lösung ihres normalen Sulfates die Schwefelsäure mit titirtem Barytwasser ausfällt, oder wenn man das Allylbiguanidkupfer in heissem Wasser suspendirt und längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitet.

Nach dem Abfiltriren vom  $BaSO_4$ , resp.  $CuS$ , verdunstet man die Lösung am besten im Vacuum über Schwefelsäure, weil sie an der Luft äusserst begierig Kohlensäure anzieht.

Im Vacuum concentrirte sich die Lösung zu einem dicken Syrup, an welchem aber nach zweimonatlichem Stehen keine Spur einer Krystallisation zu erkennen war. Nach dem Auflösen des Syrops in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine undeutlich krystallinische, äusserst leicht zerfliessliche Masse; von einer Analyse dieser Substanz konnte um so eher abgesehen werden, als die Zusammensetzung ihrer Salze, sowie die den übrigen Biguaniden analoge Synthese derselben daran nicht zweifeln lassen, dass hier wirklich das Allylbiguanid vorlag.

Die wässerige Lösung des Allylbiguanids reagirt stark alkalisch, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an, treibt Ammoniak aus Ammonsalzen aus, gibt mit Metalloxyden Niederschläge von Hydroxyden, kurz, die Verbindung ist eine sehr starke, in ihrem Verhalten den übrigen bekannten Biguaniden sehr ähnliche Basis. Beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der durchdringende Geruch nach Allylcarbylamin ein, woraus zu schliessen ist, dass sich das Alkyl in einer Amidgruppe befindet.

---

Was den chemischen Charakter des Allylbiguanids und der kupferhaltigen Basis anbelangt, ist zu bemerken, dass diese Verbindungen in ihrem Verhalten genau den übrigen Biguaniden und Kupferbiguaniden entsprechen; denn die Löslichkeitsverhältnisse des Allylbiguanidkupfers und seiner Salze,

sowie das darin begründete Verhalten dieser Verbindungen gegen Reagentien lassen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Baryumsalze nicht verkennen.

Durch Austritt des Kupfers aus der Basis geht wie bei den anderen bekannten Biguaniden der erdalkaliartige Charakter des Allylbiguanidkupfers in einen alkaliartigen über, und zwar könnte auch das Allylbiguanid wieder am besten in Bezug auf sein chemisches Verhalten mit dem Natrium verglichen werden, insofern als seine Salze gleich den Natriumsalzen weder von Platinchlorid noch von Weinsäure gefällt werden.

Durch den Eintritt eines Allyls mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome wird darnach der chemische Charakter des Biguanids nicht geändert.

---