

# Über eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate des Phenylbiguanids

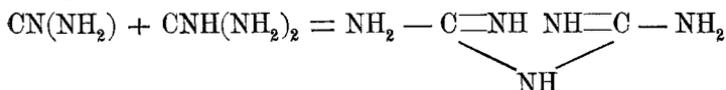
von

A. Smolka u. A. Friedreich.

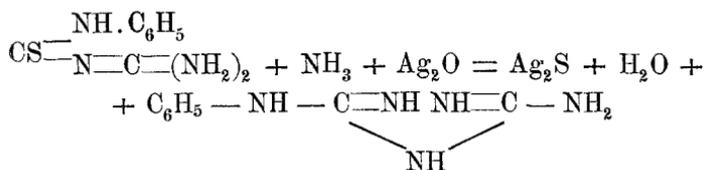
Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Zur Darstellung der Biguanide sind mehrere synthetische Methoden bekannt. Rathke<sup>1</sup> erhielt das einfache Biguanid zuerst als Nebenproduct in sehr geringer Menge bei Einwirkung von Thiocarbonylchlorid oder Phosphorpentachlorid auf Sulfoharnstoff. Später beschrieb derselbe Forscher<sup>2</sup> eine zweckmässigere Methode zur Darstellung des Biguanids; sie bestand in der Einwirkung von Guanidin und Guanidinsalzen auf Cyanamid:



Sodann bekam Bamberger<sup>3</sup> ein substituirtes Biguanid, das Phenylguanylguanidin (oder Phenylbiguanid), durch Entschwefeln von Guanylphenylsulfoharnstoff (= Thiodicyandiamin) mittelst alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung:



<sup>1</sup> Berl. Ber. XI. 967.

<sup>2</sup> Dasselbst, XII. 777.

<sup>3</sup> Dasselbst, XIII. 1583.

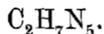
Endlich stellte Herth<sup>1</sup> durch Einwirkung von Dicyandiamid auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung eine Kupferverbindung des Biguanids dar:



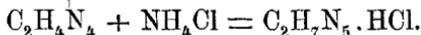
Nach der sehr leicht ausführbaren und glatt verlaufenden Methode von Herth wurden substituirte Biguanide mit einem Alkyl der Fettreihe in einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe von Reibenschuh,<sup>2</sup> Emich<sup>3</sup> und einem<sup>4</sup> von uns erhalten. Diese Methode, so vorzüglich sie sonst ist, gestattet aber nur dann eine Anwendung, wenn Kupferhydroxyd in dem benützten Amin löslich ist.

Wir versuchten nun die Herth'sche Methode zu vereinfachen und zu verallgemeinern und mit Umgehung der Kupferverbindung des Biguanids Dicyandiamid direct mit dem betreffenden Amin zu vereinigen. Ausgeführt haben wir die Darstellung derart, dass wir eine alkoholische Lösung von Dicyandiamid auf das chlorwasserstoffsäure Salz desamins im Rohr bei etwa 100° C. durch mehrere Stunden einwirken liessen; selbstverständlich erhielten wir dann immer das Chlorhydrat des Biguanids als Reactionsproduct.

### Biguanid.



Diese bereits von Rathke und Herth<sup>5</sup> beschriebene Verbindung stellten wir aus alkoholischer Dicyandiamidlösung und Salmiak dar, indem wir beide im Rohr etwa acht Stunden auf 105° C. erhitzten.



Da es sich uns nicht um das Biguanid selbst, sondern bloss um die Erprobung unserer Darstellungsmethode handelte, begnügten wir aus, die Bildung der erwarteten Verbindung nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde der Röhreninhalt zur Verjagung des Alkohols zur Trockene gebracht, dann mit Wasser aufgenommen und mit Kupferhydroxyd gekocht, die erhaltene,

<sup>1</sup> Diese Ber., I. 88.

<sup>2</sup> Dasselbst, IV. 388.

<sup>3</sup> Dasselbst, IV. 395.

<sup>4</sup> Dasselbst, IV. 815.

<sup>5</sup> L. c.

tief violette Lösung des Biguanidkupferchlorhydrats gab nach der Fällung mit Ammoniumsulfat einen lichtrosenrothen Niederschlag; derselbe wurde bei 125° C. entwässert und dann analysirt:

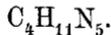
1. 0.1130 g Substanz gaben bei 734.4 mm Druck und 15° C. 49.2 cm<sup>3</sup> = 39.04% N.<sup>1</sup>
2. 0.4808 g Substanz gaben 0.1042 g Cu<sub>2</sub>S, entsprechend 17.30 % Cu.
3. Aus 0.5854 g Substanz wurden 0.3752 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 26.41% SO<sub>4</sub> erhalten.

Für wasserfreies Biguanidkupfersulfat (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

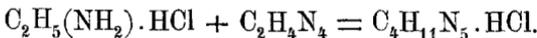
	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	38.74%	39.04%
Cu . . . . .	17.54 „	17.30 „
SO <sub>4</sub> . . . . .	26.56 „	26.41 „

Aus der gefundenen Zusammensetzung und den beobachteten Eigenschaften der Verbindung folgt, dass Biguanidkupfersulfat vorlag, und dass sich mithin Dicyandiamid und Salmiak unter den angegebenen Bedingungen wirklich zu Biguanidchlorhydrat vereinigen.

### Äthylbiguanid.



Sein Chlorhydrat wurde genau wie bei dem Biguanid angegeben aus Dicyandiamid und Äthylaminchlorhydrat dargestellt. Zu bemerken ist, dass hier die Reaction leichter erfolgt, als im früheren Falle, wohl wegen der grösseren Löslichkeit des Äthylaminsalzes in Alkohol; es ist nicht nothwendig, das Rohr über 100° C. zu erhitzen.



Der zur Vertreibung des Alkohols am Wasserbad erhitzte Röhreninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und in gleicher Weise, wie beim Biguanid angegeben, auf Äthylbiguanidkupfersulfat verarbeitet.

<sup>1</sup> Der Stickstoff wurde stets im Zulkowsky'schen Apparat gemessen.

Nach dem Trocknen bei 125° C. wurde diese Verbindung analysirt:

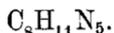
1. 0·1610 g Substanz gaben bei 730·3 mm Barometerstand und 14·5° C. 47·5 cm<sup>3</sup> = 33·81% N.
2. 0·3722 g Substanz lieferten 0·0720 g Cu<sub>2</sub>S = 15·45% Cu.
3. 0·2868 g Substanz gaben 0·1575 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 22·63% SO<sub>4</sub>.

Wasserfreies Äthylbiguanidkupfersulfat (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

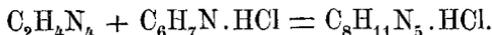
	Verlangt	Gefunden
N . . . . .	33·54%	33·81%
Cu . . . . .	15·19 „	15·45 „
SO <sub>4</sub> . . . . .	23·00 „	22·63 „

Durch diese Analyse, sowie die mit Emich<sup>1</sup> übereinstimmend gefundenen Eigenschaften der Verbindung ist der Nachweis erbracht, dass auch bei diesem Prozesse eine Vereinigung des Dicyandiamids mit Äthylaminchlorhydrat zu Äthylbiguanidchlorhydrat erfolgt ist.

### Phenylbiguanid.



Das Chlorhydrat des bereits von Bamberger<sup>2</sup> beschriebenen Phenylbiguanids stellten wir ebenfalls durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und Dyciandiamid dar; die alkoholische Lösung beider Substanzen blieb im Rohr durch acht Stunden hindurch einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt.



Die Temperatur von 110° C. ist nicht zu überschreiten, weil sich sonst der Röhreninhalt zu braunen, schmierigen Producten zersetzt.

Nach dem Erkalten schied sich im Rohr ein bläulich-weisser, fester Körper aus; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildete er durchsichtige Prismen von starkem Licht-

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

brechungsvermögen und zeigte überhaupt die von Bamberger für das Chlorhydrat des Phenylbiguanids angegebenen Eigenschaften. Auch die Analyse der Verbindung ergab deren Identität mit Bamberger's Salz.

1. 0.1305 *g* des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben bei 721.2 *mm* Druck und 13.5° C. 38.0 *cm*<sup>3</sup>, das sind 33.07% N.
2. 0.3751 *g* Substanz gaben 0.2496 *g* AgCl, entsprechend 16.45% Cl.

Für Phenylbiguanidchlorhydrat C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>.HCl

	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	32.79%	33.07%
Cl . . . . .	16.63 „	16.45 „

Das Salz erwies sich als wasserfrei. Beim gelinden Erwärmen des Salzes mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt ein heftiger Geruch nach Phenylcarbylamin auf, woraus zu folgern ist, dass sich das Phenyl in einer NH<sub>2</sub>-Gruppe des Biguanids befindet.

Zur Bestimmung der Ausbeute des salzsauren Phenylbiguanids wurden bei einer Darstellung 5.213 *g* salzsaures Anilin mit überschüssigem Dicyandiamid erhitzt; im Ganzen resultirten daraus 6.038 *g* salzsaures Phenylbiguanid statt 8.594 *g*; dies bedeutet 70.3% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Wir versuchten auch das Phenylbiguanidchlorhydrat durch mehrstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dicyandiamid und salzsaurem Anilin am Rückflusskühler darzustellen; thatsächlich bildete sich etwas von der gesuchten Verbindung, aber die Ausbeute war eine sehr geringe.

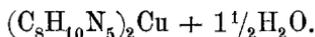
### Metallverbindungen des Phenylbiguanids.

Vom Phenylbiguanid sind bis nun keine Derivate bekannt, welche durch Eintritt eines Metalls in das Biguanid an Stelle von Wasserstoff zu Stande kommen; wir stellten einige dieser Metallbasen dar, hauptsächlich aus dem Grunde, um zu sehen, wie sich dieselben und deren Salze im Vergleiche zu den bereits bekannten metallsubstituirten Biguaniden verhalten. Behufs Darstellung

solcher Metallbiguanide verfahren wir stets in der Weise, dass wir zunächst aus dem Phenylbiguanidchlorhydrat und dem betreffenden Metallhydroxyd das Chlorhydrat des Metallbiguanids erzeugten und dieses dann in die freie Metallbasis und deren Salze verwandelten.

### I. Das Phenylbiguanidkupfer und seine Salze.

#### Phenylbiguanidkupfer.



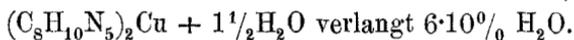
Es wurde aus Phenylbiguanidkupferchlorhydrat durch Fällung mit Natronlauge in der Hitze erhalten. Aus dem heissen, violetten Filtrat schied sich beim Erkalten ein rosenrother, fester Körper aus; derselbe wurde zuerst im Vacuum über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht und sodann bei  $110^\circ\text{C}$ . entwässert.

1. 0.1462 g Substanz gaben bei 716.2 mm Barometerstand und  $13^\circ\text{C}$ .  $43.4\text{ cm}^3$ . das sind  $33.54\%$  N.
2. 0.4486 g Substanz lieferten 0.0842 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entsprechend  $14.99\%$  Cu.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupfer  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu}$

	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	$33.70\%$	$33.54\%$
Cu . . . . .	$15.26\%$	$14.99\%$

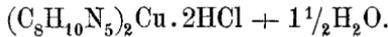
0.3519 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf  $110^\circ\text{C}$ .  $0.0220\text{ g} = 6.25\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .



Eigenschaften. Das Phenylbiguanidkupfer stellt ein dunkelrosenrothes Pulver vor, welches unter dem Mikroskop undeutliche Krystallkörner erkennen lässt. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser oder rascher beim Erhitzen für sich, zersetzt es sich unter Braunfärbung zwischen  $130$  und  $135^\circ\text{C}$ . In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leichter löslich. Die klare Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an und trübt sich in Folge von Ausscheidung des Carbonates der Kupferbasis. Die

Verbindung besitzt stark basische Eigenschaften; sie treibt z. B. Ammoniak aus Ammonsalzen aus, fällt aus Metallsalzen ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  etc.) Metallhydroxyde und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

### Phenylbiguanidkupferchlorhydrat.



Dieses Salz wurde durch Digeriren von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Phenylbiguanidchlorhydrat erhalten. Die tief blauviolette Flüssigkeit schied nach dem Verdunsten bei mässiger Temperatur carminrothe, himbeerartige Krystallaggregate aus. Die zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei  $120^\circ\text{C}$ . getrocknete Verbindung wurde analysirt:

1. 0.128 g der wasserfreien Substanz gaben bei 726.3 mm Druck und  $10^\circ\text{C}$ .  $32.1\text{ cm}^3$ , das sind 29.04% N.
2. 0.5983 g Substanz lieferten 0.0984 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ , entsprechend 13.13% Cu.
3. 0.3138 g des Salzes gaben 0.1854 g AgCl, entsprechend 14.65% Cl.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupferchlorhydrat  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HCl}$

	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	28.67%	29.04%
Cu . . . . .	12.98 „	13.13 „
Cl . . . . .	14.54 „	14.65 „

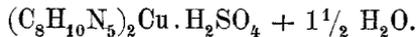
0.6335 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei  $120^\circ\text{C}$ . 0.0352 g, das sind 5.56%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Eine zweite Wasserbestimmung ergab 5.63%  $\text{H}_2\text{O}$ ; im Mittel wurden daher gefunden . . . . . 5.60%  $\text{H}_2\text{O}$   
 $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verlangt . . . . . 5.24%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Eigenschaften. Die oben beschriebenen Krystallaggregate lösen sich in Wasser leicht auf; die Lösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen unter Ausscheidung eines braunen Rückstandes; auch das feste Salz beginnt sich über  $140^\circ\text{C}$ . langsam zu zersetzen. Die Lösung gibt mit fixen Ätzalkalien rosenrothe Niederschläge der Kupferbasis mit löslichen Sulfaten, Carbo-

naten, Phosphaten, Chromaten und Oxalaten Fällungen des betreffenden Salzes des Phenylbiguanidkupfers.

### Phenylbiguanidkupfersulfat.



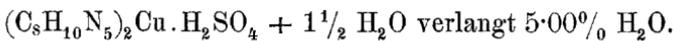
Eine Lösung des vorigen Salzes gab nach dem Versetzen mit Natriumsulfat einen rosenrothen Niederschlag von Phenylbiguanidkupfersulfat. Der bei 125° C. getrocknete Niederschlag war nachstehend zusammengesetzt:

1. 0·1572 g Substanz gaben bei 740·2 mm Druck und 17° C. 37·6 cm<sup>3</sup> oder 27·55% N.
2. 0·4012 g Salz lieferten 0·0615 g Cu<sub>2</sub>S, das sind 12·24% Cu.
3. 0·4012 g der Verbindung gaben 0·1802 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 18·51% SO<sub>4</sub>.

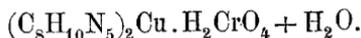
Für wasserfreies Phenylbiguanidkupfersulfat  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	27·27%	27·55%
Cu . . . . .	12·35 „	12·24 „
SO <sub>4</sub> . . . . .	18·70 „	18·51 „

0·5465 g des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes entliessen bei 125° C. 0·0287 g H<sub>2</sub>O oder 5·25% H<sub>2</sub>O.



Eigenschaften. Ein rosenrothes Pulver, unter dem Mikroskop aus feinen Nadelchen zusammengesetzt erscheinend. Beim Kochen mit Wasser findet keine Zersetzung statt, wohl aber beim Erhitzen auf etwa 150° C. In Wasser ist es sehr schwer löslich: bei 9·5° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0262 g wasserfreies Salz oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 3815 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 100 Theile kochenden Wassers lösen 0·1568 Theile Salz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 637·6 Theile Wasser von 100° C. zu seiner Lösung.

**Phenylbiguanidkupferchromat.**

Es wurde durch Fällung einer Lösung von Phenylbiguanidkupferchlorhydrat mit Kaliumchromat dargestellt. Die Analysen beziehen sich auf bei 125° C. entwässertes Salz:

1. 0·2270 *g* Substanz gaben bei 731·6 *mm* Barometerstand und 15·5° C. 52·5 *cm*<sup>3</sup>, das sind 26·46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.
2. 0·3045 *g* Salz lieferten 0·0459 *g* Cu<sub>2</sub>S oder 12·04<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Cu.
3. 0·3045 *g* Salz gaben 0·0434 *g* Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechend 21·72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CrO<sub>4</sub>.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupferchromat (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cu·H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

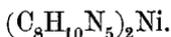
	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	26·23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	26·46 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Cu . . . . .	11·88 „	12·04 „
CrO <sub>4</sub> . . . . .	21·81 „	21·72 „

0·2914 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 125° C. 0·0087 *g* oder 2·99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O; ein anderes Mal wurden ebenso in 0·3320 *g* Salz 0·0112 *g* oder 3·37<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O gefunden; im Mittel enthält die Verbindung daher 3·18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Krystallwasser, während die Rechnung für (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cu·H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 3·27<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O verlangt.

Eigenschaften. Ein grünlichgelbes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Krystallkörner zeigend; es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht; beim Erhitzen für sich findet erst gegen 150° C. Zersetzung statt. In Wasser ist die Verbindung noch schwerer löslich als das Sulfat; bei 7° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0176 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren löst sich in 5686 Theilen Wasser; bei 100° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0553 Theile Salz oder 1 Theil des Salzes bedarf 1809 Theile kochenden Wassers zur Lösung.

## II. Das Phenylbiguanidnickel und seine Salze.

### Phenylbiguanidnickel.



Diese Basis wurde durch Fällen von Phenylbiguanidnickelchlorhydrat mit Natronlauge und Auswaschen des Niederschlages erhalten. Von einem Umkrystallisiren aus heissem Wasser musste abgesehen werden, weil die Verbindung so gut wie unlöslich ist. Zu den Analysen diente bei 125° C. entwässerte Substanz.

1. 0.1291 g Substanz gaben bei 724.8 mm Druck und 15.5° C. 39.2 cm<sup>3</sup>, das sind 34.42% N.
2. 0.3483 g Substanz lieferten 0.0643 g NiO, entsprechend 14.52% Ni.

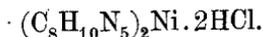
Für Phenylbiguanidnickel  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Ni}$

	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	34.06%	34.42%
Ni . . . . .	14.36 „	14.52 „

Ein Versuch ergab, dass die Verbindung wasserfrei ist.

Eigenschaften. Ein gelbes Pulver, welches sich mit Wasser nicht netzt; unter dem Mikroskop lässt es Täfelchen sehen. Zersetzt sich weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen auf 150° C. In seinem chemischen Verhalten stimmt es mit dem Phenylbiguanidkupfer überein. Im Wasser ist die Verbindung fast ganz unlöslich: denn 100 Theile Wasser von 10° C. lösen bloss 0.0039 Theile Substanz, oder was dasselbe ist, 1 Theil Substanz löst sich in 25952 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. Auch in kochendem Wasser ist die Löslichkeit sehr gering: 100 Theile siedenden Wassers lösen 0.0237 Theile der Verbindung, oder 1 Theil des Phenylbiguanidnickels bedarf 4210 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung.

### Phenylbiguanidnickelchlorhydrat.



Die Darstellung geschah in genau derselben Weise, wie beim Phenylbiguanidkupferchlorhydrat beschrieben. Das am Wasser-

bade concentrirte Filtrat wurde über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Analysirt wurde bei 125° C. getrocknete Substanz:

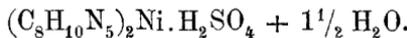
1. 0·1601 g des Salzes gaben bei 724·2 mm Druck und 15° C. 41·3 cm<sup>3</sup>, das sind 29·27% N.
2. 0·3016 g Substanz lieferten 0·0473 g NiO, das sind 12·34% Ni.
3. Aus 0·4142 g Substanz wurden 0·2474 g AgCl erhalten, was 14·78% Cl entspricht. Krystallwasser enthält das Salz nicht.

Phenylbiguanidnickelchlorhydrat (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni·2HCl

	Verlangt	Gefunden
N . . . . .	28·93%	29·27%
Ni . . . . .	12·19 „	12·34 „
Cl . . . . .	14·67 „	14·78 „

Eigenschaften. Gelbe Krystallkörner, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung ist gelb, zersetzt sich beim Kochen nicht und verhält sich gegen Reagentien wie die Lösung des Phenylbiguanidkupferchlorhydrats. Beim Erhitzen auf etwa 150° C. findet Zersetzung statt.

### Phenylbiguanidnickelsulfat.



Die Darstellung erfolgte durch Fällen des Phenylbiguanidnickelchlorhydrats mit Natriumsulfatlösung. Der Niederschlag wurde zu den Analysen bei 125° C. getrocknet.

1. 0·2336 g Substanz gaben bei 732·0 mm Druck und 14·5° C. 56·4 cm<sup>3</sup> oder 27·74% N.
2. 0·3697 g des Salzes hinterliessen 0·1116 g NiSO<sub>4</sub>, das sind 11·49% Ni.
3. 0·4267 g Substanz lieferten 0·1932 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 18·61% SO<sub>4</sub>.

Für wasserfreies Phenylbiguanidnickelsulfat (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

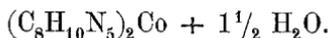
	Berechnet	Gefunden
N . . . . .	27·50%	27·74%
Ni . . . . .	11·59 „	11·49 „
SO <sub>4</sub> . . . . .	18·86 „	18·61 „

0.3997 *g* der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz verloren bei 125° C. 0.0214 *g* oder . . . . . 5.35% H<sub>2</sub>O. (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O verlangt . . . . . 5.04% H<sub>2</sub>O.

Eigenschaften. Orangegelbes Pulver, unter dem Mikroskop Täfelchen zeigend. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht, wohl aber beim Erhitzen über 150° C. Die Löslichkeit in Wasser ist ungefähr dieselbe wie beim Sulfat der Kupferbasis: 100 Theile Wasser von 15.5° C. lösen 0.0324 *g* wasserfreies Salz, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 3121 Theilen Wasser von der angeführten Temperatur; 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0.1084 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren braucht 922 Theile kochendes Wasser zur Lösung.

### III. Das Phenylbiguanidkobalt und seine Salze.

#### Phenylbiguanidkobalt.



Die Darstellung geschah aus dem Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat in der bei der Kupfer- und Nickelbasis angegebenen Weise. Zur Analyse diente der aus Wasser umkrystallisirte und bei 120° C. entwässerte Niederschlag.

1. 0.1476 *g* Substanz gaben bei 736.3 *mm* Druck und 12.5° C. 42.0 *cm*<sup>3</sup> = 34.54% N.
2. 0.4376 *g* der Verbindung lieferten 0.0635 *g* = 14.51% Co. Wasserfreies Phenylbiguanidkobalt (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co

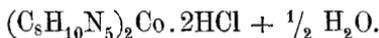
	Verlangt	Gefunden
N. . . . .	34.06%	34.54%
Co . . . . .	14.36 „	14.51 „

0.3546 *g* der über Schwefelsäure im Vacuum auf constantes Gewicht gebrachten Substanz verloren bei 120° C. 0.0214 *g* oder . . . . . 6.04% H<sub>2</sub>O. (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co + 1½ H<sub>2</sub>O verlangt . . . . . 6.16% H<sub>2</sub>O.

Eigenschaften. Das Phenylbiguanidkobalt ist ein dunkelrosenrothes Pulver, das von Wasser sehr schwer genetzt wird, und welches unter dem Mikroskop nur undeutliche Krystallkörner

erkennen lässt. Beim langsamen Verdunsten der verdünnten wässrigen Lösung über Schwefelsäure erhält man die Verbindung in grösseren himbeerrothen Blättern. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt sich das Phenylbiguanidkobalt unter Zurücklassung eines braunen Rückstandes, ebenso beim Erhitzen auf etwa  $145^{\circ}$  C. für sich. In Wasser ist die Verbindung bedeutend leichter löslich, als die Kupfer- und Nickelbasis: 100 Theile Wasser von  $10.5^{\circ}$  C. lösen  $0.0214$  g der wasserfreien Substanz oder 1 Theil derselben bedarf 549 Theile Wasser von  $10.5^{\circ}$  C. zur Lösung. Die Verbindung ist eine kräftige Basis und zeigt überhaupt ein den beiden anderen Metallbasen analoges chemisches Verhalten.

### Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat.



Es wurde wie die entsprechende Kupfer- und Nickelverbindung aus Kobalhydroxydul und Phenylbiguanidchlorhydrat dargestellt. Aus der weinrothen Lösung schied sich nach entsprechender Concentration das Salz aus. Zur Analyse wurde die bei  $120^{\circ}$  C. entwässerte Substanz verwendet.

1.  $0.1828$  g des Salzes gaben bei  $728.4$  mm Druck und  $13^{\circ}$  C.  $46.2$   $\text{cm}^3 = 29.04\%$  N.
2.  $0.4181$  g Substanz gaben  $0.0514$  g =  $12.29\%$  Co.
3.  $0.3468$  g der Verbindung lieferten  $0.2032$  g AgCl, entsprechend  $14.49\%$  Cl.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Co} \cdot 2\text{HCl}$

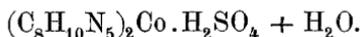
	Berechnet	Gefunden
N. . . . .	$28.93\%$	$29.04\%$
Co . . . . .	$12.19$ „	$12.29$ „
Cl . . . . .	$14.67$ „	$14.49$ „

$0.4352$  g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei  $120^{\circ}$  C.  $0.0087$  g, d. i.  $1.99\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Der Theorie nach für  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Co} \cdot 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots 1.83\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Eigenschaften. Himbeerfarbne, aus kleinen Täfelchen bestehende Gruppen; die Täfelchen lassen unter dem Mikroskop

eine Streifung erkennen. Im Wasser ist das Salz ziemlich leicht mit weinrother Farbe löslich. Sowohl beim anhaltenden Kochen mit Wasser als auch beim Erhitzen auf etwa 140° C. findet Zersetzung statt. Gegen Reagentien verhält sich die Lösung in derselben Weise wie die Chlorhydrate der Kupfer- und Nickelbasis.

### Phenylbiguanidkobaltsulfat.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat mit Natriumsulfatlösung gefällt. Zu den Analysen diente der aus heissem Wasser umkrystallisirte und bei 120° C. entwässerte Niederschlag:

1. 0·1503 g Substanz gaben bei 731·4 mm Barometerstand und 16° C. 36·7 cm<sup>3</sup> oder 27·88<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.
2. 0·4465 g Salz hinterliessen 0·0528 g = 11·83<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Co.
3. 0·4687 g der Verbindung gaben 0·2164 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 19·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub> SO<sub>4</sub>.

Wasserfreies Phenylbiguanidkobaltsulfat  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

	Verlangt	Gefunden
N . . . . .	27·50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	27·88 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Co . . . . .	11·59 „	11·83 „
SO <sub>4</sub> . . . . .	18·86 „	19·02 „

0·4632 g des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° C. 0·0167 g oder . . . . . 3·63<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O.  
 $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt . . . . . 3·42<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O.

Eigenschaften. Das Salz stellt seidenglänzende, carminrothe Nadeln dar, die sich in Wasser schwer, doch bedeutend leichter, als die correspondirenden Salze der Kupfer- und Nickelbasis lösen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Phenylbiguanidkobaltsulfat nicht, wohl aber beim Erhitzen auf ungefähr 150° C., wobei zugleich eine Braunfärbung eintritt.

---

Aus dem Angeführten folgt, dass sich die Biguanide in einfacher Weise durch Erhitzen der betreffenden salzsauren Amine mit einer alkoholischen Dicyandiamidlösung auf etwa 100° C

im geschlossenen Rohr darstellen lassen. In Bezug auf das Phenylbiguanid ist zu bemerken, dass es in gleicher Weise, wie die durch Alkyle der Fettreihe substituirten Biguanide mit Metallen neue Basen bildet, die ihrerseits wieder mit Säuren Salze geben. Die Kupferverbindungen des Phenylbiguanids sind lichtrosenroth, die Kobaltverbindungen carminroth, die Nickelverbindungen gelb bis orange gelb gefärbt und geben Lösungen von gleicher Farbe. Im Allgemeinen sind die Kobaltverbindungen des Phenylbiguanids am leichtesten, die Nickelverbindungen am schwierigsten löslich. Diese Metallbasen sind aber in der Hitze weniger beständig, als die analogen Verbindungen mit Alkylen der Fettreihe; am unbeständigsten ist die Kupferbasis, sowie deren Salze. Die Zersetzbarkeit scheint um so geringer zu sein, je schwieriger löslich die betreffende Verbindung ist.

Durch Eintritt der angeführten Metalle in das Phenylbiguanid entstehen mithin neue Basen aus demselben, die ähnlich den schon bekannten analogen Verbindungen einen erdalkaliartigen Charakter besitzen; dementsprechend geben die Chlorhydrate dieser Metallbasen mit fixen Alkalien Niederschläge des bezüglichen freien Metallbiguanids, mit löslichen Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten, Chromaten, Oxalaten, aber Fällungen des entsprechenden unlöslichen Salzes. Die freien Metallphenylbiguanide sind sehr schwer in Wasser löslich und repräsentiren kräftige Basen: sie treiben Ammoniak aus Ammonsalzen aus, haben eine grosse Verwandtschaft zu Säuren und fällen aus Metallsalzen, z. B.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{CuCl}_2$  etc. Metallhydroxyde.

---