

Die Pikrinsäure als allgemeines Reagens für Guanidine

von

O. Prelinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1892.)

In seiner Abhandlung über Ptomaine berichtet Brieger,¹ dass es ihm gelang, Methylguanidin mit Hilfe von Pikrinsäure zu fällen. Vor Jahresfrist veröffentlichte Prof. Emich² »Notizen über das Guanidin«, in welchen er das pikrinsaure Guanidin ausführlich bespricht. Als ich in den Besitz zweier phenylirter Guanidine gelangte, unterwarf ich sie einer näheren Prüfung über ihr Verhalten zur Pikrinsäure. Das Resultat dieser Untersuchung theile ich im Kurzen mit.

Pikrinsaures α -Triphenylguanidin.

Das Triphenylguanidin wurde als Zersetzungsproduct des Thiocarbanilids erhalten. Wird dieses nämlich über seinen Schmelzpunkt (153°) hinaus einige Zeit lang erhitzt, so spaltet es sich, wie V. Merz und W. Weith³ nachgewiesen haben, in Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und α -Triphenylguanidin. Letzteres wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, mit Ammoniak gefällt und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das so erhaltene Product zeigte den normalen Schmelzpunkt von 143° .

¹ Untersuchungen über Ptomaine, III, S. 33.

² Monatshefte für Chemie, 1891, S. 23.

³ Zeitschrift für Chemie, 1869, S. 583.

Die äquivalenten Mengen von Säure und Base wurden nun gesondert in heissem Alkohol gelöst und heiss zusammengeschüttet. Beim Erkalten des Gemisches setzte sich alsbald ein Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit kaltem Alkohol analysenrein war.

0·2116 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben nach der Verbrennung 0·0748 g H₂O und 0·4486 g CO₂.

0·3537 g Substanz ergaben nach Dumas verbrannt 54·0 cm³ feuchten Stickstoff bei 19° und 732·3 mm.

	Berechnet für <u>CH₂·(C₆H₅)₃·N₃·C₆H₂(NO₂)₃OH</u>	Gefunden
C.....	58·103	57·81
H.....	3·883	3·92
N.....	16·321	16·73

Das Pikrat ist von sattgelber Farbe (gefälltes ist heller als umkrystallisirtes), setzt sich gut ab und zeigt bei mikroskopischer Betrachtung ähnliche Gestalten, wie sie Prof. Emich beim pikrinsauren Guanidin beschrieben hat.

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich. 250 cm³ einer bei 15° gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen 0·0205 g Rückstand, d. h.:

100 Theile Lösung enthalten 0·0082 Theile, oder 1 Theil der Verbindung benöthigt 12.200 Theile Wasser von 15° zur Lösung.

(Die Platinverbindung (C₁₉H₁₇N₃·HCl)₂·PtCl₄, welche bis heute für das schwerlöslichste Triphenylguanidinsalz gegolten hat, braucht bei 0° 1100 Theile Wasser zur Lösung.)

In heissem Wasser löst sich das Pikrat etwas reichlicher. Heisser Alkohol nimmt ziemlich viel davon auf. In Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung schwer, in Petroleumäther gar nicht löslich. Chloroform und Aceton hingegen sind gute Lösungsmittel. Lässt man das Pikrat langsam aus Aceton krystallisiren, so erhält man über millimeterlange, durchsichtige, luftbeständige, wahrscheinlich monokline Krystalle, welche ein Molekül Krystallaceton gebunden halten.

1·1580 g der lufttrockenen und zerriebenen Krystalle hinterliessen nach einstündigem Trocknen bei 92° einen Rückstand von 1·0405 g. Dies entspricht 10·15% Krystallaceton. Die berechnete Menge für ein Molekül Krystallaceton ist 10·104%.

Das pikrinsaure Triphenylguanidin reagirt neutral. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 176° zu schmelzen und ist bei 178° (o. C.) völlig flüssig. Am heissen Platinblech verbrennt es mit stark russender Flamme unter Hinterlassung eines leicht verbrennbaren, kohligen Rückstandes.

Zur Erkennung und Bestimmung des α -Triphenylguanidins als pikrinsaures Salz. Die Schwerlöslichkeit des Salzes (es kommt diesbezüglich beinahe dem Baryumcarbonat gleich) liess schon erwarten, dass noch sehr verdünnte Lösungen der Base durch Pikrinsäure gefällt würden.

Die angestellten Versuche ergaben, dass Lösungen, die einen Theil des Triphenylguanidins in 8000 Theilen Wasser enthalten, augenblicklich, solche von der Verdünnung 1:10.000 nach einigen Secunden gefällt werden. Eine Lösung von 1:22.000 ergab nach achtstündigem Stehen noch immer einen deutlichen Niederschlag. Ammoniak hindert die Fällung nicht.

Auch zur annähernden quantitativen Bestimmung kann das Pikrat benützt werden.

0·1722 g Triphenylguanidin wurden mit Hilfe von wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt. 25 cm^3 davon wurden heiss mit Pikrinsäure gefällt, 48 Stunden stehen gelassen, filtrirt, wiederholt mit Wasser gewaschen und bei 104° getrocknet. Es resultirten 0·0755 g des Pikrates oder 97·5% der angewandten Base.

Pikrinsaures Phenylguanidin.

Für die Untersuchung des Verhaltens des Phenylguanidins zur Pikrinsäure überliess mir Prof. Emich einen Theil des von ihm bei der Spaltung von Phenylbiguanid¹ erhaltene Phenylguanidinaurochlorates. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit

¹ F. Emich, Über die Biguanide. Monatshefte für Chemie, 1891, S. 5.

Schwefelwasserstoff zerlegt, filtrirt, und das Filtrat, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen. Die Lösung gab mit Pikrinsäure sofort einen krystallinischen Niederschlag, der sich bei mikroskopischer Betrachtung aus feinen, langen Nadeln und zarten Blättchen bestehend, auswies.

In Verdünnungen über 1 : 3000 bildeten sich nur mehr die ersteren. Lösungen von 1 : 7800 mit Pikrinsäure versetzt, bildeten bei 0° nach einigen Stunden noch deutliche Nadeln aus, weitergehende Verdünnungen wurden nicht mehr gefällt.

Das pikrinsaure Phenylguanidin ist von sattgelber Farbe, löst sich schwer in Wasser, leicht in Aceton und reagirt neutral. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist kein scharfer. Im Capillarrohr erhitzt, beginnen sich bei 208° kleine Tröpfchen zu bilden, welche allmählig bis 214° (o.C.) zunehmen, bei welcher Temperatur die ganze Masse plötzlich zusammenschmilzt.

Fassen wir alle bisherigen Beobachtungen zusammen, so lässt sich daraus unschwer erkennen, dass die Pikrinsäure wahrscheinlich als allgemeines Reagens für die Guanidine gelten kann. Weitergehende Untersuchungen werden die Vermuthung wohl bestätigen.
