

Über α - und β -Naphtylbiguanid

von

Al. Smolka und **Ed. Halla**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1901.)

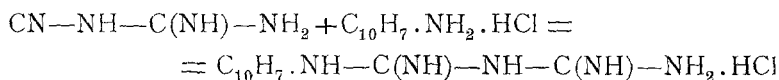
Die beiden Biguanide sind nach der von Friedreich und dem einen¹ von uns angegebenen Methode zu dem Zwecke dargestellt worden, um auch die bisher unbekanntenen Naphtyl-derivate des Biguanids kennen zu lernen. Thatsächlich wurden nach dieser Methode durch directe Einwirkung von Dicyandiamid auf die beiden Naphtylamine, respective deren Chlorhydrate, α - und β -Naphtylbiguanid erhalten, welche beide leicht und schön krystallisieren und gleich den übrigen Biguaniden kräftige, zweisäurige Basen sind; ähnlich den verwandten Verbindungen zeichnen sie sich durch die Fähigkeit aus, Wasserstoff gegen Kupfer oder Nickel auszutauschen, wodurch neue metallhaltige, rosenrothe, beziehungsweise gelbe Basen entstehen, von denen jedoch nur die Kupferverbindungen näher untersucht worden sind.

A. α -Naphtylbiguanid und seine Verbindungen.

Je 5 g fein zerriebenes Dicyandiamid wurden mit 9 g α -Naphtylaminchlorhydrat und 95procentigem Alkohol etwa acht Stunden im geschlossenen Rohre auf 110 bis 115° C. erhitzt; die im erkalteten Rohre ausgeschiedene Masse wurde nach dem Absaugen mit wenig Alkohol gewaschen und das rückbleibende Monochlorhydrat des α -Naphtylbiguanids aus

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 228.

heißem Alkohol umkrystallisiert. Aus 5 g Dicyandiamid resultierten im Durchschnitte 9·5 g Monochlorhydrat des Biguanids, das sind nach der Gleichung



etwa 60% der berechneten Ausbeute. Aus den violetten Mutterlaugen konnte zwar noch außerdem etwas Biguanidchlorhydrat gewonnen werden, doch ist die Aufarbeitung dieser Mutterlaugen nicht lohnend, weil ein dunkelgefärbtes, erst nach oft wiederholtem Umkrystallisieren reines Product erhalten wird.

Zur Darstellung der freien Basis verfährt man am zweckmäßigsten folgend: Man übergießt das Monochlorhydrat mit heißem Wasser, fügt überschüssige Natronlauge hinzu, kocht auf, saugt nach dem Abkühlen die ausgeschiedene Basis ab, löst sie in heißem Alkohol auf, filtriert und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Wasser; nach einiger Zeit scheidet sich das α -Naphtylbiguanid in schönen, rein weißen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

1. 0·2226 g der im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz verloren bei 100 bis 105° 0·0089 g oder 4·00% H_2O .
2. 2·5050 g der über Schwefelsäure getrockneten Basis gaben bei 100 bis 105° 0·0966 g oder 3·86% H_2O .
3. 0·2137 g der bei 105° entwässerten Verbindung lieferten 0·4961 g CO_2 , entsprechend 0·1353 g oder 63·31% C und 0·1144 g H_2O , entsprechend 0·0127 g oder 5·95% H.¹
4. 0·2289 g wasserfreie (aus siedendem Chloroform krystallisierte) Substanz gaben 0·5302 g CO_2 , entsprechend 0·1446 g oder 63·17% C und 0·1240 g H_2O , entsprechend 0·0138 g oder 6·02% H.
5. 0·1173 g der bei 105° getrockneten Basis gaben bei 755·8 mm Druck und 14° C. 31·1 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0364 g oder 31·00% N.

¹ Die Verbrennungen wurden mit vorgelegter Cu-Spirale ausgeführt, der Stickstoff nach Dumas bestimmt und im Zulkowski'schen Apparate gemessen.

6. 0·1328 g der wasserfreien (aus siedendem Chloroform krystallisierten) Substanz lieferten bei 746·5 mm Druck und 13·5° C. 35·6 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0412 g oder 31·02% N.

Für α -Naphtylbiguanid $C_2H_6N_5 \cdot C_{10}H_7 = 227 \cdot 33$:

	Berechnet	Gefunden		Im Mittel
		I	II	
C	63·34%	63·31%	63·17%	63·24%
H	5·78	5·95	6·02	5·99
N	30·88	31·00	31·02	31·01

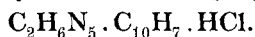
Für $C_2H_6N_5 \cdot C_{10}H_7 + \frac{1}{2} H_2O = 236 \cdot 34$ berechnet: 3·81% H₂O und im Mittel aus zwei Bestimmungen gefunden: 3·93% H₂O; die Basis enthält somit $\frac{1}{2}$ Molecül Krystallwasser.

Eigenschaften. Das α -Naphtylbiguanid krystallisiert aus Wasser und aus Weingeist in perlmutterglänzenden, an der Luft beständigen Blättchen, aus Chloroform in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkte 158°; die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, von siedendem Chloroform nehmen davon 10 cm³ etwa 3·3 g auf. 18·6960 g einer wässrigen Lösung von 20° C. hinterließen 0·0202 g wasserfreien Rückstand, somit lösen 100 Theile Wasser von 20° C. 0·1082 g der wasserfreien Basis oder 1 Theil derselben erfordert 929·5 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. 20·7468 g siedend heißer Lösung gaben 0·4088 g wasserfreien Rückstand, folglich lösen 100 Theile Wasser von 100° C. 2·01 Theile des wasserfreien Biguanids oder 1 Theil desselben löst sich in 49·8 Theilen siedenden Wassers. Nach dreistündigem Erhitzen des Monochlorhydrates der Basis mit Wasser im geschlossenen Rohre findet bei 95 bis 100° noch keine Zersetzung statt; kocht man die freie Basis einige Stunden hindurch mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, so erleidet sie eine theilweise Zersetzung unter Freiwerden von Ammoniak und α -Naphtylamin. Mit Säuren, welchen gegenüber es sich als zweisäurige Base verhält, liefert das α -Naphtylbiguanid zum Theile gut krystallisierende Salze. Mit Kupfersalzen bildet es

rosenrothe, zumeist schwer oder unlösliche Kupferverbindungen, mit Nickelsalzen entstehen gelbe, fast amorphe und unlösliche Verbindungen.

Salze des α -Naphtylbiguanids.

Monochlorhydrat des α -Naphtylbiguanids



Das abfiltrierte, aus Dicyandiamid und α -Naphtylaminchlorhydrat erhaltene Reactionsproduct wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und gab so schließlich weiße Nadeln, welche sich als wasserfrei erwiesen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

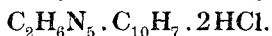
1. 0·2015 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben bei 751·1 mm Druck und 10° C. 45·2 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0535 g oder 26·53% N.
2. 0·4970 g trockener Substanz lieferten 0·0047 g Ag und 0·2613 g AgCl, zusammen 0·2675 g AgCl, entsprechend 0·0680 g oder 13·69% HCl.

Für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{HCl} = 263 \cdot 79$:

	Berechnet	Gefunden
N	26·61%	26·53%
HCl	13·82	13·69

In Wasser ist das Salz leichter löslich als in Alkohol, wie nachfolgende Löslichkeitsbestimmungen darthun: 14·4860 g Lösung in siedendem 95procentigen Alkohol hinterließen 0·6198 g trockenes Salz; 100 Theile siedender Alkohol lösen somit 4·47 Theile Salz oder 1 Theil des letzteren löst sich in 22·37 Theile Alkohol bei Siedehitze; in kaltem Alkohol ist die Löslichkeit gering. 17·0370 g wässriger Lösung von 19° C. gaben 0·3180 g Salz, folglich lösen 100 Theile Wasser 1·90 Theile Salz oder 1 Theil des letzteren erfordert 52·6 Theile Wasser von 19° C. zur Auflösung. In siedendem Wasser ist das Monochlorhydrat ziemlich leicht löslich.

Normales Chlorhydrat des α -Naphthylbiguanids



Behufs Darstellung dieses Salzes wurde das Monochlorhydrat mit heißem Wasser übergossen und nach Zufügung der berechneten Menge von Salzsäure aufgeköcht; die filtrierte Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Das Salz krystallisiert schlecht; es konnte nur eine strahlig krystallinische Masse erhalten werden, welche folgende Zusammensetzung hatte:

1. 0·1867 g trockener Substanz lieferten bei 739·5 mm Druck und 21° C. 39·4 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0436 g oder 23·35% N.
2. 0·3190 g der bei 115° getrockneten Verbindung gaben 0·0078 g Ag und 0·2899 g AgCl, zusammen 0·3003 g AgCl, entsprechend 0·0764 g oder 23·94% HCl.

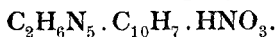
Bei 115° erlitt das Salz einen Verlust von bloß etwa 1%, es ist somit wasserfrei.

Für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot 2\text{HCl} = 300 \cdot 25$:

	Berechnet	Gefunden
N	23·38%	23·35%
HCl	24·29	23·94

In Wasser, ebenso in Alkohol ist das normale Chlorhydrat sehr leicht löslich.

Mononitrat des α -Naphthylbiguanids



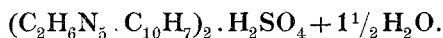
Das Mononitrat wurde aus der freien Basis und der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure dargestellt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure war es wasserfrei.

1. 0·1658 g des bei 115° getrockneten Salzes gaben bei 727·5 mm Druck und 18° C. 44·1 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0487 g oder 29·36% N.

Der Rechnung nach sollten für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{HNO}_3 = 299 \cdot 38$ 29·01% N erhalten werden.

Das Mononitrat krystallisiert aus siedendem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in schönen, aus feinen Nadeln bestehenden Gruppen. Bei 25° C. löst es sich folgendermaßen in Wasser: 14·6340 g Lösung hinterließen 0·1186 g Rückstand; daher lösen 100 Theile Wasser 0·8171 Theile Salz, oder 1 Theil des Salzes erfordert 122·4 Theile Wasser von 25° C. zur Lösung.

Monosulfat des α -Naphthylbiguanids



Die Darstellung erfolgte aus der freien Basis und der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure; die Lösung wurde zur Krystallisation hingestellt.

- 0·3575 g des im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 120° 0·0176 g oder 4·92% H_2O ; es enthält demnach $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, für welche sich aus obiger Formel 4·66% H_2O berechnen.
- 0·1580 g des wasserfreien Salzes lieferten bei 749·4 mm Druck und 17° C. 34·8 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0398 g oder 25·18% N.
- 0·5696 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·2458 g BaSO_4 , entsprechend 0·1033 g oder 18·13% H_2SO_4 .

Für $(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 552 \cdot 74$:

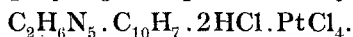
	Berechnet	Gefunden
N	25·40%	25·18%
H_2SO_4	17·74	18·13

Aus heißen Lösungen scheidet sich das Monosulfat erst milchig, dann ölig aus; das Öl verwandelt sich nach etwa 24 Stunden in schöne, aus dünnen Primen bestehende Aggregate; aus sehr verdünnten Lösungen erhält man es in dünnen Tafeln. In heißem Wasser löst sich das Salz sehr leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwieriger; denn 15·5442 g Lösung von 17·5° C. hinterließen 0·3453 g bei 120° entwässerten Rückstand; somit lösen 100 Theile Wasser 2·27 Theile Salz,

oder 1 Theil des wasserfreien Salzes bedarf zu seiner Lösung 44·02 Theile Wasser von 17·5° C.

Auch das normale Sulfat des α -Naphthylbiguanids wurde aus der Basis und der berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure dargestellt; es krystallisiert jedoch so schlecht, dass von einer Analyse desselben abgesehen wurde.

α -Naphthylbiguanidplatinchlorhydrat



Zur Darstellung des Platindoppelsalzes löst man das Monochlorhydrat des α -Naphthylbiguanids in heißem Alkohol, gibt Salzsäure zu und versetzt danach mit überschüssigem Platinchlorid; nach kurzer Zeit beginnt sich ein schwerer, dottergelber, krystallinischer Niederschlag auszuscheiden, welcher sich als wasserfrei erwies und bei der Analyse folgende Resultate gab:

1. 0·4946 g des trockenen Doppelsalzes lieferten 0·1504 g = 30·41% Pt.
2. 0·2683 g Substanz gaben bei 738·2 mm Druck und 22° C. 27·7 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0304 g oder 11·34% N.
3. 0·2885 g Substanz lieferten (nach dem Glühen mit Kalk etc.) 0·3935 g AgCl, entsprechend 0·0973 g oder 33·72% Cl.

Für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 = 636·85$:

	Berechnet	Gefunden
N.....	11·02%	11·34%
Pt.....	30·59	30·41
Cl.....	33·40	33·72

Kupferverbindungen des α -Naphthylbiguanids.

Sie sind wie bei den übrigen Biguaniden rosenroth, im wasserfreien Zustande violett gefärbt und sind fast sämmtlich in Wasser sehr wenig löslich; etwas leichter werden sie von heißem Alkohol aufgenommen. Ihr Krystallisationsvermögen ist nicht groß, und beim anhaltenden Kochen mit Wasser

erleiden sie unter Braunfärbung eine theilweise Zersetzung. Man erhält diese Verbindungen aus den betreffenden Biguanidsalzen und Kupferhydroxyd, vortheilhafter geschieht jedoch die Darstellung durch Einwirkung des freien Biguanids auf die Lösungen der entsprechenden Kupfersalze.

α -Naphthylbiguanidkupfer
 $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2Cu + 2H_2O$.

Das Monochlorhydrat des α -Naphthylbiguanids wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit der berechneten Menge von Kupfervitriollösung versetzt und darauf mit überschüssiger Natronlauge die Kupferbasis gefällt; nach mehrmaligem Decantieren, Absaugen und Waschen wurde sie in heißem, etwa 50procentigem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schied sich aus der granatrothen Lösung ein rosenrother Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltrieren etc. analysiert wurde.

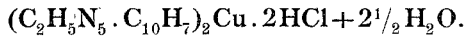
1. 0·6266 g der im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz verloren bei 125° 0·0415^g oder 6·62% H₂O; dieser Verlust entspricht 2 Molecülen Krystallwasser, für welche aus der obigen Formel 6·53% H₂O berechnet werden.
2. 0·1449 g wasserfreier Substanz gaben bei 744·4 mm Druck und 20° C. 34·8 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0390 g oder 26·88% N.
3. 0·5851 g der bei 125° entwässerten Verbindung lieferten 0·0910 g Cu₂S, das sind 0·0727 g oder 12·42% Cu.

Für $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2Cu = 516 \cdot 24$:

	Berechnet	Gefunden
N	27·20%	26·88%
Cu	12·32	12·42

Die Kupferbasis bildet im gewässerten Zustande ein rosenrothes, undeutlich krystallinisches, wasserfrei ein violettes Pulver und ist in Wasser nur sehr wenig löslich; heißer Alkohol nimmt davon etwas mehr auf.

α -Naphtylbiguanid-Kupferchlorhydrat



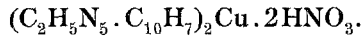
Durch Eingießen einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge von α -Naphtylbiguanid in eine wässrige Lösung von krystallisiertem Kupferchlorid färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett; beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich aus ihr rosenrothe Krusten des obigen Salzes aus; sie wurden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und dienten nach dem Trocknen zu Analysen.

1. 0·4494 g der im Vacuum über Chlorcalcium aufbewahrten Substanz entließen bei 115° 0·0309 g oder 6·88% H_2O ; das aus verdünntem Alkohol krystallisierte Salz enthält danach $2\frac{1}{2}$ Molecüle Krystallwasser, für welche die Rechnung $7 \cdot 10\%$ H_2O verlangt.
2. 0·1932 g der entwässerten Verbindung gaben bei 745·8 mm Druck und 22° C. $41 \cdot 4 cm^3$ feuchten Stickstoff, das sind 0·0460 g oder 23·80% N.
3. 0·4185 g des wasserfreien Salzes gaben 0·0548 g Cu_2S , entsprechend 0·0438 g oder 10·46% Cu.
4. 0·2739 g der bei 115° getrockneten Substanz lieferten 0·0019 g Ag+0·1281 g AgCl, in Summa 0·1306 g AgCl, entsprechend 0·0332 g oder 12·12% HCl.

Für $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2Cu \cdot 2HCl = 589 \cdot 16$:

	Berechnet	Gefunden
N	23·83%	23·80%
Cu	10·80	10·46
HCl	12·38	12·12

Das Chlorhydrat des α -Naphtylbiguanidkupfers krystallisiert in rosenrothen, zu Krusten vereinigten Nadelchen und ist von allen Kupferverbindungen des α -Naphtylbiguanids sowohl in Wasser, als auch in Alkohol am leichtesten löslich, immerhin aber noch bedeutend schwerer, als die entsprechenden Kupferverbindungen der übrigen bekannten Biguanide. Beim anhaltenden Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung und scheidet einen braunen Niederschlag aus.

α -Naphtylbiguanidkupfernitrat

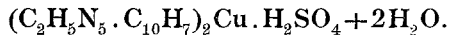
Nach Zugabe der berechneten Menge von Kupfernitratlösung zu einer Lösung von α -Naphtylbiguanid in verdünntem Alkohol scheidet sich alsbald ein Niederschlag des obigen Salzes aus; er wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet. Wie weitere Versuche ergaben, ist die so dargestellte Verbindung wasserfrei.

1. 0·1567 g trockener Substanz lieferten bei 751·5 mm Druck und 20° C. 36·0 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0407 g oder 25·97% N.
2. 0·3152 g der Verbindung gaben 0·0388 g CuO, entsprechend 0·0310 g oder 9·84% Cu.

Für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HNO}_3 = 642\cdot34$:

	Berechnet	Gefunden
N	26·23%	25·97%
Cu	9·90	9·84

Das Salz bildet ein rosenrothes Pulver, welches unter dem Mikroskop kugelige Gruppen von krystallinischem Gefüge erkennen lässt. Sowohl in Wasser als auch in Alkohol ist es schwer löslich, die Lösungen sind violett.

 α -Naphtylbiguanidkupfersulfat

Das Salz ist durch Fällung einer verdünnten alkoholischen Lösung des α -Naphtylbiguanidkupferchlorhydrates mit Natriumsulfat als rosenrother Niederschlag erhalten worden; nach dem Absaugen wurde er mit Wasser sehr gut gewaschen und sodann im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet.

1. 0·7229 g des im Vacuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz gebrachten Salzes verloren bei 120° 0·0381 g oder 5·27% H₂O, es enthält somit 2 Moleküle Krystallwasser, für welche die Rechnung 5·54% H₂O verlangt.

2. 0·1970 g der entwässerten Verbindung gaben bei 753·6 mm Druck und 20° C. 38·8 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0440 g oder 22·33% N.
3. 0·6827 g der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0·0886 g Cu₂S, entsprechend 0·0708 g oder 10·37% Cu.
4. 0·6827 g des wasserfreien Salzes gaben 0·2623 g BaSO₄, entsprechend 0·1102 g oder 16·14% H₂SO₄.

Für (C₂H₃N₅·C₁₀H₇)₂Cu·H₂SO₄ = 614·32

	Berechnet	Gefunden
N	22·85%	22·33%
Cu	10·35	10·37
H ₂ SO ₄	15·97	16·14

Das Salz bildet ein rosenrothes, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisches, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver; in heißem Alkohol ist es zwar auch wenig löslich, aber doch etwas leichter als in Wasser, denn die blassviolette alkoholische Lösung wird von Wasser gefällt. Nach dem Trocknen wird die Verbindung violett; beim Kochen mit Wasser, auch schon bei längerem Stehen unter Wasser, zersetzt sie sich theilweise unter gleichzeitiger Dunkelfärbung.

B. β-Naphtylbiguanid und seine Verbindungen.

Zur Darstellung dieser Basis und ihrer Verbindungen wurde genau derselbe Weg eingeschlagen, welcher zum α-Naphtylbiguanid und dessen Verbindungen führte. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass die Derivate des β-Naphtylbiguanids, auch die kupferhältigen, besser als jene des α-Biguanids krystallisieren und sich auch durch eine größere Beständigkeit auszeichnen.

Bei achtstündigem Erhitzen von je 7 g Dicyandiamid und 12·4 g β-Naphtylaminchlorhydrat mit 95procentigem Alkohol im geschlossenen Rohre wurden im Mittel 12·2 g Monochlorhydrat der β-Basis erhalten; diese Ausbeute entspricht nach der eingangs angeführten Bildungsgleichung 67% der zu erwartenden Menge.

Das β -Naphthylbiguanid $C_2H_6N_5 \cdot C_{10}H_7$ ist aus seinem Monochlorhydrat in der bei der α -Basis beschriebenen Weise mit Natronlauge dargestellt worden. Die im Vacuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrte Verbindung ist wasserfrei.

1. 0·2432 g Substanz gaben 0·5623 g CO_2 , entsprechend 0·1534 g oder 63·06% C und 0·1324 g H_2O , entsprechend 0·0148 g oder 6·10% H.
2. 0·1392 g der trockenen Verbindung gaben bei 750·5 mm Druck und 17·5° C. 37·9 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0433 g oder 31·10% N.

Die zur Analyse bestimmte Substanz muss mit Wasser ausgekocht, heiß gewaschen und nach dem Auflösen in heißem Alkohol mit Wasser gefällt werden; nicht so gereinigte Präparate lieferten kaum stimmende Zahlen und zeigten auch einen zu niedrigen Schmelzpunkt; es scheint ihnen somit freies β -Naphthylamin anzuhaften.

Für $C_2H_6N_5 \cdot C_{10}H_7 = 227 \cdot 33$:

	Berechnet	Gefunden
C	63·34%	63·06%
H	5·78	6·10
N	30·88	31·10

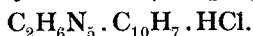
Das β -Naphthylbiguanid krystallisiert aus siedendem Wasser in sehr schönen, dünnen, lebhaft glänzenden Blättchen und wird auch aus alkoholischer Lösung von Wasser ähnlich gefällt. Die aus Alkohol zweimal umkrystallisierte und, wie oben angegeben, noch gereinigte Substanz schmilzt bei raschem oder langsamen Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung bei 180°; minder sorgfältig dargestellte Präparate schmelzen schon bei 168 bis 173°. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. 22·4790 g wässriger Lösung von 20·5° C. hinterließen 0·0144 g trockenen Rückstand, somit lösen 100 Theile Wasser 0·0641 g Basis, oder 1 Theil derselben braucht 1560 Theile Wasser von 20·5° C. zur Lösung; 19·7150 g wässriger Lösung von 100° C. gaben 0·1204 g Rückstand, es lösen

demnach 100 Theile siedenden Wassers 0·6145 g Substanz, oder 1 Theil derselben erfordert 162·8 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung; das β -Naphtylbiguanid ist darnach in Wasser erheblich schwerer löslich als die α -Basis. Als zweisäurige Basis bildet dieses Biguanid in ähnlicher Weise wie das vorige zweierlei Salze, ferner mit Kupfersalzen rosenrothe, meist sehr schwer lösliche, und mit Nickelsalzen gelbe, eben auch schwer lösliche Verbindungen.

Salze des β -Naphtylbiguanids.

Das Monochlorhydrat des β -Naphtylbiguanids wurde direct aus Dicyandiamid und β -Naphtylaminchlorhydrat dargestellt, die übrigen Salze aus der freien Basis und der berechneten Menge der betreffenden Säure. Sie krystallisieren im allgemeinen besser als die Salze des α -Naphtylbiguanids und sind auch zumeist in Wasser schwerer löslich als diese.

Monochlorhydrat des β -Naphtylbiguanids



Der feste Röhreninhalt, welcher sich nach dem Erhitzen von Dicyandiamid mit β -Naphtylaminchlorhydrat gebildet hatte, gab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95procentigem Alkohol ein Product, welches noch immer schwach röthlich war; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus etwa 60procentigem Weingeist war es rein weiß und erwies sich als wasserfrei.

1. 0·1576 g Substanz lieferten bei 743·7 mm Druck und 19° C. 37·6 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0423 g oder 26·81% N.
2. 0·4942 g des Salzes gaben 0·0074 g Ag und 0·2586 g AgCl, zusammen 0·2684 g AgCl, entsprechend 0·0683 g oder 13·81% HCl.

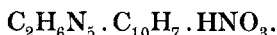
Für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{HCl} = 263 \cdot 79$:

	Berechnet	Gefunden
N	26·61%	26·81%
HCl	13·82	13·81

Das Monochlorhydrat krystallisiert aus Alkohol oder Wasser in kleinen, harten, tafelförmigen Krystallen. 22·4010 g der wässrigen Lösung von 20° C. hinterließen 0·2408 g trockenen Rückstand, es lösen also 100 Theile Wasser von 20° C. 1·087 g Salz, oder 1 Theil Salz erfordert 92 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. 15·6380 g einer siedenden wässrigen Lösung gaben 1·7920 g trockenen Salzes; 100 Theile Wasser lösen daher 12·9 Theile Salz, oder 1 Theil des letzteren verlangt 7·7 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung. In Alkohol ist die Verbindung schwerer löslich.

Das normale Chlorhydrat, aus dem Monochlorhydrat und der nöthigen Säuremenge dargestellt, ist sehr leicht löslich und krystallisiert so schlecht, dass von einer Analyse desselben abgesehen wurde.

Mononitrat des β -Naphtylbiguanids



Dargestellt wurde es aus der freien Basis und der berechneten Menge von verdünnter Salpetersäure. Es war wasserfrei.

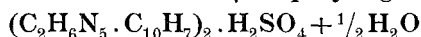
0·1597 g des trockenen Salzes gaben bei 748·4 mm Druck und 18° C. 40·9 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0465 g oder 29·10% N.

Für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{HNO}_3 = 290\cdot38$:

	Berechnet	Gefunden
N	29·01%	29·10%

Beim Stehen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Salz als weißes Krystallpulver aus, welches unter dem Mikroskope Täfelchen erkennen lässt. In heißem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem bedeutend schwieriger, wie folgende Löslichkeitsbestimmung zeigt: 32·6206 g wässriger Lösung von 18° C. gaben 0·0941 g trockenen Rückstand, somit nehmen 100 Theile Wasser von 18° nur 0·2893 Theile auf, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 345·7 Theilen Wasser von 18° C.

Das Monosulfat des β -Naphtylbiguanids



wurde durch Auflösen der freien Basis in der berechneten Menge verdünnter heißer Schwefelsäure und Krystallisation des Filtrates bereitet.

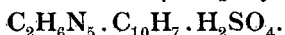
1. 0·4831 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° C. 0·0090 g oder 1·86% H_2O ; das Salz enthält somit $\frac{1}{2}$ Molecül Krystallwasser (Rechnung hiefür: 1·60% H_2O).
2. 0·1793 g des wasserfreien Salzes gaben bei 743·1 mm Druck und 18° C. 40·4 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0456 g oder 25·42% N.
3. 0·4493 g der bei 125° entwässerten Substanz lieferten 0·1906 g $BaSO_4$, entsprechend 0·0801 g oder 17·82% H_2SO_4 .

Für $(C_2H_6N_5 \cdot C_{10}H_7)_2 \cdot H_2SO_4 = 552 \cdot 74$:

	Berechnet	Gefunden
N	25·40%	25·42%
H_2SO_4	17·74	17·82

Das Monosulfat krystallisiert aus heißem Wasser in federartigen, dem Salmiak beiläufig ähnlichen Krystallen. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das entsprechende Salz des α -Naphtylbiguanids, wie nachfolgende Löslichkeitsbestimmungen darthun: 18·4066 g der Lösung von 19° C. gaben 0·0292 g bei 125° entwässerten Rückstand; es lösen also 100 Theile Wasser 0·1589 Theile Salz, oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 629·4 Theilen Wasser von 19°. 18·2370 g siedend heißer Lösung lieferten 0·4830 g wasserfreien Rückstand, demnach lösen 100 Theile siedenden Wassers 2·72 Theile Salz, oder 1 Theil des wasserfreien Sulfates erfordert 36·76 Theile Wasser von 100° C. zur Auflösung. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Normales Sulfat des β -Naphtylbiguanids



Die Darstellung erfolgte durch Auflösen des freien Biguanids in der berechneten Menge von verdünnter heißer

Schwefelsäure. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz war wasserfrei.

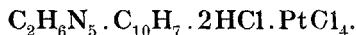
1. 0·2032 g des bei 115° getrockneten Salzes lieferten bei 743·4 mm Druck und 18·4° C. 38·9 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0438 g oder 21·57% N.
2. 0·4012 g des trockenen Salzes gaben 0·2897 g BaSO₄, entsprechend 0·1217 g oder 30·33% H₂SO₄.

Für C₂H₆N₅·C₁₀H₇·H₂SO₄ = 325·41:

	Berechnet	Gefunden
N	21·57%	21·57%
H ₂ SO ₄	30·14	30·33

Das normale Sulfat wird aus heißem Wasser in feinen Blättchen oder auch in sternförmigen, aus zarten Prismen bestehenden Gruppen erhalten. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, bei gewöhnlicher Temperatur folgend: 15·1722 g Lösung von 22·5° C. lieferten 0·0657 g Rückstand; folglich lösen 100 Theile Wasser 0·4349 Theile Salz, oder 1 Theil des letzteren löst sich in 229·9 Theilen Wasser von 22·5° C.

β -Naphthylbiguanid-Platinchlorhydrat



Das Platindoppelsalz wurde aus dem Monochlorhydrat des β -Biguanids in der beim α -Naphthylbiguanid-Platinchlorhydrat beschriebenen Weise dargestellt und bildet rothbraune Schuppen mit grünlichem Farbenspiel, die einen prächtigen Demantglanz zeigen, wenn sie in Wasser aufgeschwemmt werden. Das Doppelsalz ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr schwer löslich.

1. 0·2486 g der trockenen Verbindung gaben bei 751·3 mm Druck und 15° C. 24·3 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0281 g oder 11·31% N.
2. 0·5920 g Doppelsalz hinterließen 0·1820 g oder 30·74% Pt.

Für C₂H₆N₅·C₁₀H₇·2HCl·PtCl₄ = 636·85:

	Berechnet	Gefunden
N	11·02%	11·31%
Pt	30·59	30·74

Kupferverbindungen des β -Naphtylbiguanids.

Im allgemeinen gilt von ihnen dasselbe, was von den Kupferverbindungen des α -Naphtylbiguanids gesagt wurde; nur wäre zu bemerken, dass sie etwas beständiger sind und auch deutlicher krystallisieren.

β -Naphtylbiguanidkupfer (C₂H₅N₅ · C₁₀H₇)₂Cu + 5 H₂O.

Es ist durch Fällung seines Chlorhydrates mit Natronlauge als ein himbeerrother, flockiger Niederschlag erhalten worden; derselbe wurde in heißem Alkohol gelöst und die dunkelrothe Lösung mit Wasser gefällt. Der nun resultierende hell rosenrothe, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Niederschlag diente nach dem Trocknen über Chlorcalcium zu Analysen.

1. 0·6237 g der so getrockneten Verbindung verloren bei 110° C. 0·0942 g oder 15·10% H₂O, welcher Verlust 5 Molecülen Krystallwasser gleichkommt (Rechnung hierfür 14·86% H₂O).
2. 0·0990 g der bei 110° entwässerten Kupferbasis lieferten bei 745·7 mm Druck und 22·3° C. 24·1 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0267 g oder 26·99% N.
3. 0·5295 g wasserfreier Substanz hinterließen 0·0807 g CuO, entsprechend 0·0645 oder 12·18% Cu.

Für (C₂H₅N₅ · C₁₀H₇)₂Cu = 516·24:

	Berechnet	Gefunden
N	27·20%	26·99%
Cu	12·32	12·18

Die entwässerte Basis ist violett gefärbt; in Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, etwas leichter wird sie von heißem Alkohol aufgenommen.

β -Naphtylbiguanidkupferchlorhydrat (C₂H₅N₅ · C₁₀H₇)₂Cu · 2HCl + 2H₂O.

Die Darstellung geschah in genau derselben Weise, wie bei der entsprechenden α -Verbindung beschrieben.

1. 0·4047 g der exsiccatorgetrockneten Verbindung verloren bei 105 bis 110° C. 0·0240 g oder 5·93% H_2O ; somit enthält das Salz 2 Moleküle Krystallwasser, für welche die Rechnung 5·76% H_2O verlangt.
2. 0·1810 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei 738·9 mm Druck und 20·7° C. 38·4 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0425 g oder 23·49% N.
3. 0·3807 g des wasserfreien Salzes lieferten 0·0510 g Cu_2S , entsprechend 0·0407 g oder 10·70% Cu.
4. 0·2641 g der entwässerten Verbindung gaben 0·0055 g Ag und 0·1192 g AgCl, zusammen 0·1265 g AgCl, entsprechend 0·0322 g oder 12·19% HCl.

Für $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2 Cu \cdot 2HCl = 589 \cdot 16$:

	Berechnet	Gefunden
N	23·83%	23·49%
Cu	10·80	10·70
HCl	12·38	12·19

Das Salz krystallisiert in hell rosenrothen Krusten, wird nach dem Entwässern violett und ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

β -Naphtylbiguanidkupfernitrat $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2 Cu \cdot 2HNO_3$.

Auch die Darstellung dieses Salzes entspricht jener der correspondierenden α -Verbindung. Der über Chlorcalcium getrocknete Niederschlag hat bei 110° einen unbedeutenden Gewichtsverlust erlitten und war daher wasserfrei.

1. 0·1582 g der trockenen Substanz gaben bei 746·0 mm Druck und 21·6° C. 37·0 cm^3 feuchten Stickstoff, das sind 0·0412 g oder 26·03% N.
2. 0·6518 g trockener Substanz hinterließen 0·0801 g CuO , entsprechend 0·0640 g oder 9·82% Cu.

Für $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2 Cu \cdot 2HNO_3 = 642 \cdot 34$

	Berechnet	Gefunden
N	26·23%	26·03%
Cu	9·90	9·82

Die Verbindung bildet ein rosenrothes, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, welches unter dem Mikroskop kugelige Gruppen von faserigem Gefüge erkennen lässt.

Das β -Naphtylbiguanidkupfersulfat
 $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2Cu \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$

wurde aus dem Chlorhydrat der β -Kupferbasis durch Fällung mit Glaubersalz dargestellt.

1. 0·2036 g der exsiccatorgetrockneten Substanz verloren bei 120° 0·0090 g oder 4·31% H₂O und ein andermal entließen 0·9684 g Substanz 0·0428 g oder 4·42% H₂O; im Mittel wurden also 4·37% gefunden, während sich für 1½ Moleküle Krystallwasser 4·21% H₂O berechnen.
2. 0·1982 g der bei 120° getrockneten Verbindung lieferten bei 747·1 mm Druck und 18° C. 39·2 cm³ feuchten Stickstoff, das sind 0·0445 g oder 22·43% N.
3. 0·9212 g wasserfreier Substanz gaben 0·3613 g BaSO₄, entsprechend 0·1518 g oder 16·48% H₂SO₄ und 0·1165 g Cu₂S, entsprechend 0·0943 g oder 10·23% Cu.

Für $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2Cu \cdot H_2SO_4 = 614 \cdot 32$:

	Berechnet	Gefunden
N	22·85%	22·43%
Cu	10 35	10·23
H ₂ SO ₄	15·97	16·48

Das β -Naphtylbiguanidkupfersulfat bildet im feuchten Zustande ein hellrosenrothes, nach dem Trocknen sich dunkelviolett färbendes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver. In Wasser und Alkohol ist es fast unlöslich.