

Über das Äthylenbiguanid

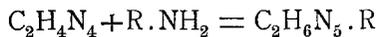
von

Emil Dittler.

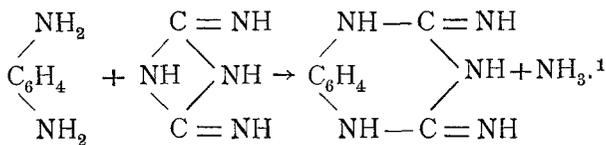
Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

Wirken Monamine auf Dicyandiamid ein, so verläuft die Reaktion bekanntlich nach einem additiven Vorgange unter Bildung eines einfach substituierten Biguanids:



Bei Diaminen dagegen scheint unter Abspaltung von Ammoniak Ringbildung einzutreten; wenigstens hat R. Ziegelbauer aus *o*-Phenylendiamin und Dicyandiamid *o*-Phenylbiguanid nach folgendem Schema gewonnen:

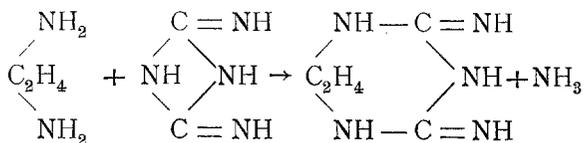


Man erhält also ein zweifach substituiertes Biguanid.

Da dieser einzige, bisher beobachtete Fall noch keine Verallgemeinerung zuläßt, habe ich auf Anraten von seiten des Herrn Professors Emich die Einwirkung eines aliphatischen Diamins, und zwar des Äthylendiamins auf Dicyandiamid untersucht.

Hierbei zeigte sich, daß die Reaktion in ganz analoger Weise vor sich geht, d. h. nach der Gleichung:

R. Ziegelbauer Monatshefte für Chemie, 17, 625.



Es dürfte sich daher wohl um einen speziellen Fall einer allgemeinen Reaktion handeln; ob dieselbe überhaupt allen Diaminen gemeinsam ist, kann noch nicht entschieden werden, zumindest ist ihre Gültigkeit nun auch für die Homologen des Äthylendiamins wahrscheinlich.

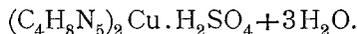
Das Äthylbiguanid ist wie die bisher dargestellten Biguanide eine einsäurige Base und gibt zwei Reihen von Salzen, von welchen die neutral reagierenden auf ein Molekül Base ein Molekül, die sauer reagierenden zwei Moleküle einer einbasischen Säure enthalten. Erstere werden daher passend als neutrale, letztere als saure Salze bezeichnet.

Ebenso wie die Kupferverbindung des freien Biguanids hat auch die Äthylbiguanidkupferbase Ähnlichkeit mit den Erdalkalien, während die Salze der kupferfreien Base im Gegensatz zu jenen des *o*-Phenylbiguanids in Wasser leicht löslich sind und daher den Charakter von Alkalisalzen besitzen.¹

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Dicyandiamid auf Äthylendiaminchlorhydrat.

Darstellung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers.



Der Gewinnung des Äthylbiguanids setzten sich anfangs Schwierigkeiten entgegen, indem Vorversuche, Äthylendiaminchlorhydrat und Dicyandiamid in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler aufeinander einwirken zu lassen, auch bei mehrstündiger Dauer des Versuches keine merkliche Ausbeute lieferten. Ebenso erschien die Methode, die beiden Körper im Ölbad bei einer Temperatur von 130° bis 150° zusammenzuschmelzen,² nicht vorteilhaft, da die Ausbeute selbst bei längerer Einwirkung eine äußerst geringe war.

¹ Smolka, Monatshefte für Chemie, 4, 832.

² Monatshefte für Chemie, 9, 228; 10, 86.

Die Ursache hierfür scheint in der leichten Zersetzlichkeit der neuen Base zu liegen. Nach verschiedenen mehr oder minder ungünstigen Resultaten wurde folgendes Verfahren als das geeignetste befunden: Man schmilzt 1 Mol. Äthylen-diaminchlorhydrat¹ (8 g) und 1 Mol. Dicyandiamid² (5 g) in fein zerriebenem Zustand unter fortwährendem Rühren zusammen. Bei 80° bis 100° entsteht eine weißlichgraue Schmelze, welche sich bei einer Temperatur von 140° bis 150° zu einer homogenen zähen Masse verflüssigt. Bei dieser Temperatur ist der Schmelzprozeß zu unterbrechen; erhitzt man nur einige Grade höher, so tritt Zersetzung der Base ein. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze kann man durch mehrmaliges Umkrystallisieren noch unverbrauchtes Dicyandiamid zurückgewinnen.

Das etwas eingedampfte Filtrat wurde behufs weiterer Verarbeitung mit Kupfersulfat versetzt; trotz der sauren Reaktion der Lösung entstand sofort ein voluminöser rosenroter und seidenglänzender Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop in vollkommen einheitliche, kleine Nadelchen auflöste und in viel kaltem Wasser etwas, in Natronlauge leicht mit roter Farbe gelöst werden konnte. Aus dem Filtrat des abgesaugten Niederschlages konnten beim Eindampfen noch kleinere Mengen Äthylenbiguanidkupfersulfat gewonnen werden. Zur Reinigung wurde der gesamte Niederschlag in gerade so viel verdünnter Schwefelsäure gelöst, daß die rote Farbe verschwand, hierauf mit Natronlauge gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen.

In bezug auf die Ausbeute ist zu bemerken, daß dieselbe günstiger ausfällt, wenn die beiden Ausgangskörper in kleinen Mengen von 5 bis 10 g zusammengeschmolzen wurden. Aus 26 g Gemisch konnten auf diese Weise 7 g Äthylenbiguanidkupfersulfat entsprechend 25% der theoretisch berechneten Menge erhalten werden.

¹ Cl-Gehalt berechnet 53·3%, gefunden 53·13%.

² Schmelzpunkt 205°. Das Präparat wurde dem Laboratorium von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vormalig Rößler in Frankfurt a. M. überlassen, wofür ich dieser Firma zu großem Dank verpflichtet bin. F. Emich.

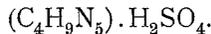
Aus einer kleinen Probe des in heißem Wasser gelösten Niederschlages schieden sich bei längerem Stehen sehr schön karminrot gefärbte Kryställchen aus, die zwischen Filtrierpapier abgepreßt und bei 110° getrocknet zu folgenden Analysen verwendet wurden:

1. $0\cdot4397g$ Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Platintiegel mit Zn behandelt gaben $0\cdot0583g$ Cu.
2. $0\cdot2272g$ Substanz ebenso analysiert gaben $0\cdot0343g$ Cu.
3. $0\cdot4547g$ Substanz gaben $0\cdot2567g$ $BaSO_4 = 0\cdot1056 SO_4$.
4. $0\cdot4187g$ Substanz gaben $0\cdot2398g$ $BaSO_4 = 0\cdot0987 SO_4$.
5. $0\cdot4397g$ Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° $0\cdot0525g$ Wasser.
6. $0\cdot5127g$ Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° $0\cdot0580g$ Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_4H_9N_5)_2CuH_2SO_4 + 3H_2O$	I	II
Cu	15·25	15·06	15·10
SO ₄	23·73	23·23	23·58
3H ₂ O	11·52	11·9	11·31

Saures schwefelsaures Äthylenbiguanid.



Schwefelsaures Äthylenbiguanidkupfer wird in möglichst wenig stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entkupfert, filtriert und mit viel Alkohol gefällt. Es entsteht ein aus weißen Nadelchen bestehender Niederschlag, welcher abgesaugt und mit Alkohol gewaschen reines, saures schwefelsaures Äthylenbiguanid darstellt.

Analysen:

1. $0\cdot2022g$ Substanz bei 105° getrocknet gaben $0\cdot2099 BaSO_4 = 0\cdot0864g SO_4$.
2. $0\cdot3252g$ Substanz bei 105° getrocknet und mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt gaben $0\cdot1393g H_2O$ und $0\cdot2568g CO_2$.
3. $0\cdot2490g$ Substanz nach Dumas verbrannt lieferten bei 22° und $736\cdot5mm$ Druck $69\cdot45 cm^3$ trockenen N.
4. Ein Titrierversuch mit Barytwasser lieferte folgendes Resultat: $0\cdot4519g$ Substanz bei 110° getrocknet und mit auf $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure gestelltem Barytwasser von dem Gehalte $1 cm^3 = 19\cdot63 mmg SO_3$ titriert verbrauchten $4\cdot05 cm^3 Ba(OH)_2$, d. i. $79\cdot98 mmg SO_3$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_9N_5)_2H_2SO_4$	Gefunden
SO ₄	42·73	42·67
C	21·33	21·54
H	4·89	4·76
N	31·11	31·25
1/2 Äqu. SO ₃ .	17·78	17·70

Das Salz ist hygroskopisch, aber nicht zerfließlich, in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich. Die wässrige Lösung gibt mit folgenden Reagentien charakteristische Salze, respektive Doppelsalze:

Nickelsulfat: nach vorsichtigem Neutralisieren mit Natronlauge einen orangegelben, in Wasser unlöslichen, in heißer Natronlauge sehr schwer löslichen Niederschlag.

Kobaltnitrat: ebenso neutralisiert einen indischroten, in heißem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Chromsäure: ein gelblich rotes, aus mikroskopischen Prismen und sechseckigen Tafeln bestehendes Salz von lebhaftem Glanze; dasselbe ist in Wasser löslich.

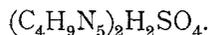
Goldchlorid: feine, zu Büscheln vereinigte, in Wasser lösliche Nadeln.

Platinchlorid: kreuz- und spießförmige Krystalskelette von gelber Farbe.

Pikrinsäure: ein intensiv gelb gefärbtes Salz. Aus heißem Wasser zweimal umkrystallisiert und bei 110° getrocknet stellt dasselbe feine, zu sphärolitischen Kugeln gruppierte rhombische Nadeln dar, die in heißem Wasser löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind.

Pikrolonsäure: der entstandene Niederschlag glich in seiner Schwerlöslichkeit und Farbe dem der Pikrinsäure, in seiner sonstigen Beschaffenheit etwa dem Äthylenbiguanidkupfersulfat.

Neutrales schwefelsaures Äthylenbiguanid.



Äthylenbiguanidkupfersulfat wird fein zerrieben, mit Wasser aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff ent-

kupfert. Das Filtrat vom Kupfersulfid bildet zunächst nach dem Einengen am Wasserbad in der Regel eine übersättigte Lösung, welche erst nach längerem Stehen zu einem Aggregat von Nadeln erstarrt.

Analyse:

0·2145g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·1406g BaSO₄, entsprechend 0·0578g SO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₄ H ₉ N ₅) ₂ H ₂ SO ₄	Gefunden
SO ₄	27·23	26·95

Saures salzsaures Äthylenbiguanid. (C₄H₉N₅)₂·2HCl.

Dieses Salz ist durch Umsetzung von saurem Sulfat mit Chlorbaryum leicht zu erhalten; es bildet glasglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Analysen:

- 0·4112g Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0·5892g AgCl, d. i. 0·1457 Cl.
- 0·3851g Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0·5468g AgCl, d. i. 0·1352 Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₄ H ₉ N ₅) ₂ ·2HCl	Gefunden	
		I	II
Cl.....	35·44	35·43	35·12

Neutrales chromsaures Äthylenbiguanid. (C₄H₉N₅)₂H₂CrO₄.

Versetzt man das neutrale Äthylenbiguanidchlorhydrat mit etwas verdünnter Chromsäurelösung, so scheiden sich alsbald kurze, prismatische, gelblichrote Kryställchen ab, welche beträchtliche Größe erreichen und sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren lassen.

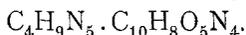
Analysen:

1. 0·4413g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0·0919g Cr₂O₃.
2. 0·3197g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0·0658g Cr₂O₃.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	(C ₄ H ₉ N ₅) ₂ H ₂ CrO ₄	I	II
Cr.	13·98	14·25	14·10

Neutrales pikrolonsaures Äthylenbiguanid.



Das neutrale pikrolonsaure Äthylenbiguanid stellt einen intensiv gelben, flockigen und sehr voluminösen Niederschlag dar, der sich unter dem Mikroskop in feinste Nadelchen auflöst. In Wasser ist derselbe sehr schwer löslich, weshalb die Pikrolonsäure als Reagens auf Äthylenbiguanid empfohlen werden kann.

Bei 220° schwärzt sich das Salz, ohne jedoch zu schmelzen.

Analyse:

0·1904g exsikkatortrockene Substanz, nach Dumas verbrannt, gaben bei 21° C. und 733·6mm Druck 55cm³ trockenen N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₉ N ₅ · C ₁₀ H ₈ O ₅ N ₄	
N	32·28	32·34

Äthylenbiguanid. [(C₄H₉N₅)H₂O?].

Wird das neutrale Äthylenbiguanidsulfat in der Kälte mit Barytwasser behandelt und die völlig schwefelsäurefreie alkalisch reagierende Lösung stark eingedampft, so entsteht ein salzig schmeckender Syrup, aus dem selbst bei tagelangem Stehen über Schwefelsäure nichts auskrystallisiert, der aber mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure und den anderen beim sauren Sulfat erwähnten Reagentien die daselbst beschriebenen Niederschläge gibt, also offenbar die freie Base darstellt. Wird hingegen das neutrale Sulfat mit Barytwasser in der Siedehitze

versetzt, so verschwindet schon nach einiger Zeit die Biguanidkupferreaktion. Dagegen enthält die Lösung nun reichlich Äthylendiamin, da z. B. mit Pikrinsäure ein Niederschlag entsteht, welcher durch seinen Schmelzpunkt von 233° ¹ als Äthylendiaminpikrat identifiziert werden konnte. Werden Äthylenbiguanidverbindungen über 150° erhitzt, so scheint die Umsetzung viel komplizierter vor sich zu gehen.

¹ Schmelzpunkt nach Gabriel und Weiner, Berliner Ber., 21, 2670, 233 bis 235° .