

Synthese des Pentamethyldiguanidins.

Von
Otto Ripke.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. Mai 1911.)

Im Anschluß an die synthetische Darstellung des Agmatins¹⁾ habe ich versucht, das nächsthöhere Homologe dieser Base darzustellen. Sowohl bei Anwendung der reagierenden Stoffe im molekularen Verhältnis, wobei ich mich der Synthese des Pentamethyldiamins aus Piperidin nach J. v. Braun²⁾ bediente, als auch eines Überschusses von Cyanamid gegenüber Cadaverin, konnte ich nachweisen, daß zwei Moleküle Cyanamid mit einem des Pentamethyldiamins in Verbindung treten. Es war die Reaktion also anders verlaufen wie beim Tetramethyldiamin und das erwartete Homologe des Agmatins₆ war nicht entstanden.

Aus 50 g Trimethylenbromid stellte ich nach Ladenburg das Chlorhydrat des Pentamethyldiamins her, setzte aber zur Vermeidung von Verlusten die Base nicht durch Kalilauge und Ausschütteln mit Äther in Freiheit, sondern durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Silbersulfat, Schwefelwasserstoff und Baryt. Die wässrige Lösung des so dargestellten Pentamethyldiamins wurde mit einem größeren Überschuß von Cyanamid bei Zimmertemperatur im Exsikkator 17 Tage lang stehen gelassen.

Die Lösung wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei viel Kohlensäure entwich, und im übrigen genau so weiter verfahren, wie es von A. Kossel für die Darstellung des Agmatins angegeben ist, d. h. mit einer kochend heißen wässrigen Lösung von Silbersulfat versetzt, bis in einer Tüpfelprobe mit Barytwasser statt des gelben ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel, mit Ba(OH)₂ neutralisiert, filtriert und das Filtrat mit Baryt gesättigt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure zerteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

¹⁾ A. Kossel, Diese Zeitschrift. Bd. 68. S. 170. 1910.

²⁾ J. v. Braun. Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 37, S. 3583, 1904.

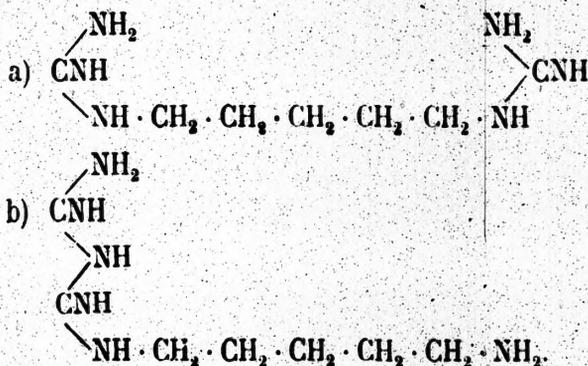
Das durch Abfiltrieren und Eindampfen der Lösung erhaltene, gut krystallisierende Sulfat betrug nach mehrfacher Reinigung etwa 3 g. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Bei 300° schmilzt es noch nicht. Die Schwefelsäurebestimmung ergab noch keine befriedigenden Resultate. Das Sulfat führte ich daher in das leichtlösliche Chlorid über und dieses in das sehr gut krystallisierende Chloraurat, dessen Schmelzpunkt — nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° — bei 161° (unkorr.) liegt.

Die Ergebnisse der Analyse des Chloraurats sind folgende:

0,1048 g Substanz	gaben	0,0474 g Au, d. i. 45,22% Au,
0,1072 »	»	» 0,0484 » Au, d. i. 45,15% Au,
0,2532 »	»	» bei 12° und 755 mm 21,4 ccm N, d. i. 9,91% N,
0,1984 »	»	» 0,0684 g CO ₂ und 0,0442 g H ₂ O, d. i. 9,40% C und 2,47% H.

Gefunden:	Berechnet für: C ₇ H ₁₈ N ₆ · 2 HCl · 2 AuCl ₃
C 9,40%	C 9,70%
H 2,47%	H 2,31%
N 9,91%	N 9,70%
Au 45,22%; 45,15%	Au 45,50%

Die Konstitution der neuentstandenen Base kann in zweifacher Weise aufgefaßt werden, wie dies durch die folgenden Formeln illustriert wird:



Nach der Formel b) müßte der Körper ein Derivat des Biguanids sein. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten ließ sich nach den bisher von mir angestellten Versuchen nicht treffen. Doch muß die Formel a) als die wahrscheinlichere gelten.