

Ueber die Einwirkung von Chlorcyan auf Ortho- und auf Para-Amidophenetol;

von

Dr. J. Berlinerblau.

In der classischen Arbeit von A. W. Hofmann über „flüssige organische Basen“ ist unter Anderem auch die Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Anilin beschrieben worden.¹⁾ Die Einwirkung der beiden trocknen Agentien auf einander ergab einen neuen Körper, welcher ursprünglich Melanilin benannt wurde.

Das Verhalten von Chlorcyan gegen primäre und secundäre Amine wurde ferner von Cahours und Cloëz untersucht.²⁾ Gestützt auf die Resultate, welche schon vorher beim Einleiten von Chlorcyan und Ammoniak in absoluten Aether erhalten wurden (Bildung von Cyanamid), gelangten die beiden Forscher zu der Ansicht, dass Melanilin nicht als ein einfaches Substitutionsderivat des Cyanamids zu betrachten sei. Sie stellten daher die Frage auf: „ob sich das Ammoniak anders verhalte als die zusammengesetzten Ammoniake, oder ob im Gegentheil das Anilin ein ausnahmsweises Verhalten zeige.“ Das Resultat ihrer Arbeit lieferte die Antwort, dass sich das Anilin in dieser Reaction dem Ammoniak ganz analog verhalte. Indem sie nämlich das Anilin nicht als solches, sondern in ätherischer Lösung der Einwirkung von Chlorcyan aussetzten, erhielten sie eine dem Cyanamid correspondirende Verbindung — das Cyananilid oder Phenylcyanamid von der Zusammensetzung: $C_6H_5N \begin{smallmatrix} H \\ CN \end{smallmatrix}$.

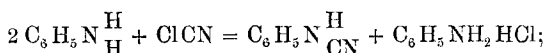
Die Bildung von Melanilin erklärte ein anderer Versuch von Cahours und Cloëz. Sie erhielten diesen Körper durch Kochen von Cyananilid mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung und interpretirten die Hofmann'sche Reaction dahin, dass zunächst dieselbe durch Einleiten von Chlorcyan

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **67**, 129.

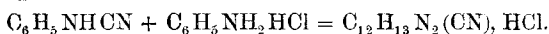
²⁾ Compt. rend. **38**, 354.

98 Berlinerblau: Ueber die Einwirkung v. Chlorcyan

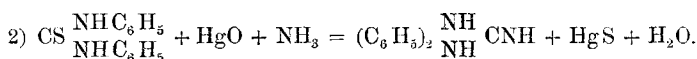
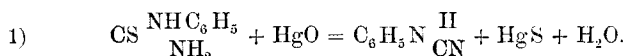
in trocknes Anilin gerade so verläuft, wie bei Anwendung von ätherischer Lösung:



durch die erhöhte Temperatur der Reaction aber geht gleich ein secundärer Process vor sich — die Vereinigung der beiden Körper zu Melanilin:



Später bestätigte Hofmann¹⁾ die Resultate der genannten Chemiker und zeigte ferner auf anderem Wege, durch die Entschwefelung des Thioharnstoffs, einen Zusammenhang zwischen Melanilin und Cyananilid. Durch Entschwefelung des monophenylirten Thioharnstoffs erhielt er Cyananilid, aus dem diphenylirten, bei Gegenwart von Ammoniak, das Melanilin:



Infolge seiner Entstehungsweise erkannte Hofmann im letzteren Körper ein Diphenylguanidin.

Ich habe nun untersucht, inwiefern die Chlorcyanreaction bei den Amidophenetolen eine Analogie mit derjenigen des Ammoniaks und Anilins aufweist. Hierzu wurde das Ortho- und Paraamidophenetol verwendet; beide Körper waren durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus den correspondirenden Nitrophenetolen dargestellt.

Zur Gewinnung des Chlorcyangases habe ich nach der Gautier'schen Methode verfahren und zu dem Zwecke einen Apparat zusammengestellt, der mir gestattete, mit der Blausäure ohne Gefahr zu operiren.

In einen Kolben, worin sich verdünnte Blausäure befindet, wird unter Kühlung Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit bleibend grünlich erscheint. Hierauf wird der Ueberschuss an Chlor und Blausäure mittelst Quecksilberoxyd nach

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 763.

und nach entfernt und der Kolben durch eine Röhre mit drei U-förmigen Röhren, von welchen die beiden ersten mit Kupferhammerschlag oder Kupferdrehspänen beschickt sind, die letzte aber mit Chlorcalcium gefüllt ist, verbunden. Das Chlorcalciumrohr steht durch einige T-förmige Glasröhren mit vier Flaschen weiter in Verbindung. Auf dieselbe Art werden letztere wiederum mit einer grossen Flasche verbunden, welche als Aspirator dient. Mittelst Klemmschrauben, welche zwischen den einzelnen T-Stücken angebracht sind, ist man in der Lage, den Gasstrom nach Belieben in die vier Glasflaschen zu vertheilen.

Diese letzte Anordnung ist deshalb bequem, weil beim Durchleiten des Gases durch die ätherische Lösung der Basen, die in zwei Flaschen sich befindet, die salzsauren Salze derselben ausgeschieden werden, und nach kurzer Zeit der ganze Inhalt zu einem dicken Brei geseht, der die Zuleitungsröhre verstopft. Je eine Flasche wurde mit der ätherischen Lösung von Ortho- und Paraamidophenetol gefüllt, die anderen Flaschen enthielten nur absoluten Aether. Anfangs wurden nun die Klemmen so angebracht, dass der Gasstrom nur durch die beiden Flaschen mit der ätherischen Salzlösung gehen konnte; ist die Ausscheidung sodann hinlänglich gross geworden, so habe ich die Klemmen so gestellt, dass das Gas in die Aetherflaschen gelangte, wo es absorbirt wurde. Es genügte alsdann auch nur die Basen mit diesem chlorcyanhaltigen Aether auszuschütteln, um die Umsetzung derselben hervorzubringen. Die ätherische Lösung wurde von ausgeschiedenem salzsauren Salz abfiltrirt und durch Destillation eingeengt. Nach völligem Verdunsten des Aethers verblieb ein Rückstand, der zuweilen ein colophoniumartiges Aussehen besass und erst durch Schütteln oder durch Ritzen mit einem scharfen Gegenstand zur Krystallisation gebracht werden konnte, zuweilen aber krystallisirte er gleich von selber aus. Den Krystallen haftete noch immer etwas Amidophenetol an, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur mit ziemlich grossen Substanzverlusten zu entfernen war. Daher war es besser, mit etwas Salzsäure das Rohprodukt zu erwärmen, wodurch sich das lösliche

100 Berlinerblau: Ueber d. Einwirkung v. Chlorcyan
salzsaure Amidophenetol bildet, während der neue, in Wasser
unlösliche Körper unverändert zurückbleibt.

Ortho-Aethoxyphenylcyanamid.

Die von Amidophenetol getrennten Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, hatten den Schmelzpunkt: 94°.

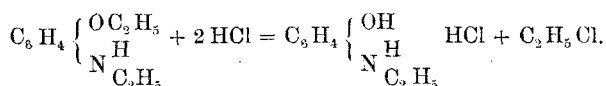
0,3289 Grm. angewandter Substanz gaben 0,021111 Grm. H und 0,217881 Grm. C, und 0,1468 Grm. angew. Substanz 0,002671 Grm. N.

Diese Zahlen stimmen auf das Aethoxyphenylcyanamid.

	Berechnet:	Gefunden:	
C ₉ = 108	66,66 %	66,24	—
H ₁₀ = 10	6,17	6,41	—
N ₂ = 28	17,28	—	17,8
O = 16	9,89	—	—
<hr/>			
	162		

Diese neue Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, in heissem schmilzt sie, ohne sich merklich zu lösen; hingegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether. Heisse Alkalien und Salzsäure lösen sie ebenfalls leicht, beim Neutralisiren fällt die Verbindung in unveränderter Form wieder aus.

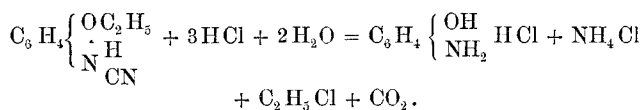
Aus dem Aethylamidophenetol erhielt Förster¹⁾ durch Einschliessen mit rauchender Salzsäure und Erhitzen auf 130° das salzsaure Aethylamidophenol:



Um auf analoge Weise zu dem Oxyphenylcyanamid zu gelangen, habe ich meine Substanz mit Salzsäure eingeschlossen. Nach vierstündigem Erhitzen auf 120° stellte sich ein Druck im Rohre ein und beim Oeffnen entwich Chloräthyl. Das Rohr wurde von Neuem erhitzt und zwar so lange, bis der Druck aufhörte. Jedesmal wurde beim Oeffnen eine kleine Probe aus dem Rohre herausgenommen. Nachdem das Erhitzen drei Mal wiederholt war, zeigten sich blos Spuren von Chloräthyl. Schon im Rückstande der ersten

¹⁾ Dies. Journ. [2] 21, 356.

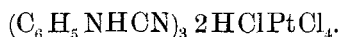
zwei Proben konnte ich, neben unverändertem Aethoxyphenylcyanamid, Salmiak constatiren; im letzten Rückstande wurde davon eine bedeutende Quantität vorgefunden. Ausserdem entstanden harzige, schlecht aussehende Produkte, unter welchen jedoch salzsaures Amidophenol nachgewiesen werden konnte, indem aus einem wässrigen Extracte durch Soda die freie Base gefällt wurde. Die Zersetzung scheint also im Allgemeinen nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen zu sein:



Leitet man trocknes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von O-Aethoxyphenylcyanamid, so setzt sich alsbald ein dicker Syrup zu Boden. Derselbe konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Jeder Tropfen Wasser regenerirte wieder die ursprüngliche Verbindung. In absolutem Alkohol gelöst, erhält man nach Verdunsten den Syrup unverändert wieder. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird hingegen die ursprüngliche Cyanamidverbindung regenerirt. Der Syrup als solcher konnte nicht analysirt werden, da er im Exsiccator fortwährend und nach wochenlangem Stehen immer noch Salzsäure abgiebt. Mit sehr concentrirter Platinchloridlösung entsteht eine orangegelbe zähe Masse, die durch Digeriren mit einer Mischung von Aether und Alkohol von überschüssigem Platinchlorid befreit, in ein krystallinisches Pulver sich umwandelte. Dieses konnte ich jedoch nicht rein erhalten und die Platinbestimmungen ergaben keine brauchbaren Resultate. Aus diesem Grunde vermochte ich nicht mittelst des Platindoppelsalzes die Moleculargrösse dieses Cyanamidderivates festzustellen. Es war nämlich von Wichtigkeit, zu constatiren, ob diese Verbindung ebenso, wie Cyananilid und alkylirte Cyanamide sich polymerisirte. Während das einfache Cyanamid erst durch stärkeres Erhitzen zunächst in Dicyandiamid, schliesslich aber in die trimoleculare Verbindung, das Melamin übergeht, so tritt die Polymerisation der alkylirten Cyanamide, wie Hof-

mann¹⁾ zeigte, mit ausnehmender Leichtigkeit zu alkylirten Melaminen ein.

Ebenso verhält es sich mit dem Cyananilid. Frisch dargestellt, zeigt die Substanz den Schmelzpunkt von 36°, eine bestimmte Zeit sich selbst überlassen oder auch durch gewisse Manipulationen, verändert sie aber ihren Schmelzpunkt auf 162°; alsdann verhält sie sich zu den Lösungsmitteln etwas anders wie früher, und, was das Wichtigste ist, sie bildet ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:



Eine derartige Polymerisation konnte ich bei meiner Substanz nicht constatiren. Eine Probe derselben ist nach Verlauf von einem Jahre auf ihren Schmelzpunkt wieder untersucht worden, es zeigte sich aber keinerlei Abweichung von dem früheren: sie schmolz wieder bei 94°. Dieselbe veränderte sich, auch wenn sie mehrmals aus Lösungsmitteln eingedampft oder für sich auf dem Wasserbade geschmolzen wurde, nicht; ihr Schmelzpunkt blieb constant.

Der niedrige Schmelzpunkt von 94° spricht andererseits auch dafür, dass die Verbindung eine einfach moleculare ist. Die Schmelz- resp. Siedepunkte der Amidophenetole und ihrer Derivate sind im Allgemeinen höher, als die der correspondirenden Aniline, und es ist von gewissem Interesse, die folgenden drei Körper in dieser Beziehung zu vergleichen:

	Schmelzpunkt.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN}$	36—37°
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN})_3$	162—163°
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{N} \end{cases} \text{CN}$	94°

Para-Aethoxyphenylcyanamid.

Diese Verbindung ist in ganz derselben Weise, wie die Orthoverbindung, aus Chlorcyan und einer ätherischen Lösung von Paramidophenetol erhalten worden. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 78°, ist sehr leicht

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 264.

löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ergab die Substanz 17,70 % N.

0,4194 Grm. Subst. lieferten 65 Ccm. N bei 750 Mm. Bar. u. 23,5°.

Die Verbindung $C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ NHCN \end{cases}$ enthält 17,28 % N.

Bei der Gewinnung dieser Substanz ist es mir ein Mal vorgekommen, dass ich statt dieser eine erst bei 160° schmelzende erhielt. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,1656 Grm. Subst. lieferten 0,1058 Grm. H_2O u. 0,3653 Grm. CO_2 .

0,2473 „ „ „ 33,2 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. u. 11°.

Diese Daten stimmen auf einen Körper, der sich um ein Plus von 1 Mol. Wasser von der Cyanamidverbindung unterscheidet, nämlich auf die Formel $C_9H_{12}N_2O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12} = 144 = 60,00 \%$	60,16 —
$H_{12} = 12 = 6,67 \%$	7,09 —
$N_2 = 28 = 15,55 \%$	— 15,8
$O_2 = 32 = 17,78 \%$	— —
216	

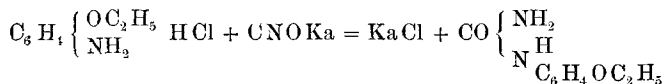
Es war als naheliegend anzunehmen, dass die Cyanamidverbindung durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in den

entsprechenden Aethoxyphenylharnstoff: $C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ NH \\ CONH_2 \end{cases}$

übergegangen war. Um mich zu überzeugen, ob dies wirklich der Fall war, habe ich den Harnstoff auf einem anderen Wege dargestellt.

Para-Aethoxyphenylharnstoff.

Die Bildung dieses Harnstoffs geschieht, wie sonst, in der leichtesten Weise, sobald man salzsaures Amidophenetol mit einer Lösung von Kaliumcyanat versetzt:



Ein Theil der salzsauren Base wird mit einem Theile cyansauren Kaliums in wässriger Lösung vermischt, der Harnstoff scheidet sich alsdann sofort ohne jede Erwärmung aus.

104 Berlinerblau: Ueber d. Einwirkung v. Chloreyan

Es scheint, dass eine intermediäre Bildung des cyansauren Salzes, analog dem rhodanwasserstoffsäuren bei der Darstellung der Thioharnstoffe, nicht stattfindet. Bei Anwendung reiner Agentien ist die Ausbeute die berechnete. Man muss besonders darauf achten, dass das cyansaure Kali frei von Ammoniak sei, denn sonst bildet sich aus dem salzsauren Amidophenetol nebenbei die freie Base, welche als Oel den Krystallen anhaftet. Eine aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Probe ergab 16 % N.

0,2263 Grm. Subst. lieferten 31,8 Ccm. N bei 760 Mm. Bar. u. 20°.

Die Verbindung: $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{H} \\ \text{N} \end{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ enthält 15,55 % N.

Der Körper krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160°. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, löslich in Alkohol, Aether und in heisser concentrirter Salzsäure. Das Platindoppelsalz wird nur schwer gebildet. Der Para-Aethoxyphenylharnstoff hat einen sehr süssen Geschmack. Es gelang mir nicht durch Wasserentziehung, mittelst Phosphorsäureanhydrid aus demselben die Cyanamidverbindung zu erhalten, vielmehr ist er immer unangegriffen zurückgeblieben.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Harnstoffs längere Zeit salpetrige Säure, so scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag aus. Derselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und lässt sich auf diese Weise leicht umkrystallisiren. Die Zahlen der Analyse stimmen auf eine Nitroverbindung: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{NO}_2$:

	Berechnet:	Gefunden:	
C_9	= 108 = 48,00 %	47,4	—
H_{11}	= 11 = 3,88 „	5,15	—
N_3	= 42 = 18,66 „	—	19,07
O_4	= 64 = 28,46 „	—	—
	225		

0,225 Grm. Subst. lieferten 0,1043 Grm. H_2O u. 0,391 Grm. CO_2 .
 0,2299 „ „ „ 33,7 Ccm. N bei 750 Mm. Bar. u. 20,5°.

Da das Einleiten der salpetrigen Säure ziemlich lange dauern musste, ehe die Nitroverbindung ausgefallen war, und

ich schon nach einigen Augenblicken des Einleitens beobachtete, dass der Alkohol sich dauernd gelb färbte, so habe ich die Lösung nach kurzer Zeit der Einwirkung auf etwaige Umwandlung des Harnstoffs geprüft. In der That entstand auf Zusatz von Wasser ein hellgelber amorpher Niederschlag, welcher auch dann sich reichlich bildete, wenn ich den Harnstoff in Salzsäure suspendirte und salpetrige Säure darauf einwirken liess. Als der Niederschlag schnell filtrirt wurde, zeigte er sich sehr homogen, konnte aber keineswegs analysirt werden, weil er sich nach wenigen Augenblicken, an der Luft oder unter einem ausgepumpten Exsiccator, von selbst zersetzte unter Hinterlassung einer widrig riechenden, feuchten, harzigen Substanz. Es ist wahrscheinlich, dass der obigen Nitroverbindung die Bildung einer sehr veränderlichen Nitrosoverbindung vorangeht.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf diesen Harnstoff bietet deshalb ein gewisses Interesse, weil E. Fischer¹⁾ seiner Zeit den Monophenylharnstoff in eine Nitrosoverbindung überführen wollte, dabei jedoch sich überzeugete, dass salpetrige Säure überhaupt nicht in der Kälte auf den Körper wirkt, in der Wärme dagegen unter Stickstoffentwicklung eine Zersetzung eintritt.

Ich bin nicht in der Lage gewesen, mich weiter mit dieser Reaction zu beschäftigen.

Da die Einwirkung des Chlorcyans auf Amidophenetole in analoger Weise, wie auf Anilin, verläuft, so war es von Interesse, noch zu untersuchen, ob man auf dem anderen Wege, nämlich durch Entschwefelung der betreffenden Thioharnstoffe, ebenfalls zu den gleichen Cyanamidverbindungen gelangen könnte. Die Thioharnstoffe der Phenetole sind bis dahin noch nicht dargestellt worden, und es gelang mir, dieselben leicht nach dem Verfahren von Clermont²⁾ (für Phenylthioharnstoff) zu erhalten.

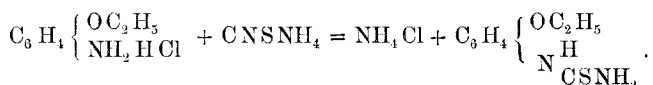
¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 880.

²⁾ Compt. rend. **1876**.

Ortho-Aethoxyphenylthioharnstoff.

Ein Molekül salzsaures O-Amidophenetol wird mit einem Molekül Rhodanammonium in wässriger Lösung versetzt und auf dem Wasserbade 2—3 Mal zur Trockne eingedampft, die wachsartige Masse mit warmem Wasser digerirt und nach dem Erkalten filtrirt. Dadurch gehen der gebildete Salmiak und das überschüssige Rhodanammonium in Lösung, während der neue Körper zurückbleibt.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

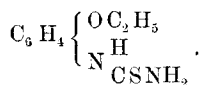


Clérmont interpretirte die Bildung des Phenylthioharnstoffs in der Weise, dass zunächst das rhodanwasserstoffsäure Anilin entsteht, welches sich gewissermaassen im „statu nascendi“ in Thioharnstoff umlagert. Das rhodanwasserstoffsäure Anilin für sich gewonnen soll jedoch bei 190° noch nicht in Thioharnstoff übergehen. Durch zufällige Concentrationsverhältnisse habe ich ein Mal aus salzsaurem Amidophenetol und Rhodanammonium einen geringen Niederschlag sofort erhalten, der sich in der That als rhodanwasserstoffsäures Amidophenetol erwies. Er löste sich sehr leicht in Wasser, und mit Alkali versetzt lieferte er Amidophenetol. Eine derartige Zwischenstufe ist bei der Bildung der Harnstoffe aus cyansaurem Kali nicht bemerkt worden, vielmehr entsteht der Harnstoff, wie oben beschrieben, sofort schon in der Kälte.

Der Orthophenetolthioharnstoff wurde aus Alkohol in schönen Tafeln erhalten. Die Analyse einer im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Probe ergab folgende Zahlen:

0,2041 Grm. Subst. lieferten 0,1243 Grm. H₂O u. 0,4151 Grm. CO₂.
0,2228 „ „ „ 26,5 Cem. N bei 770 Mm. Bar. und 6°.

Diesen Daten entspricht die Zusammensetzung:



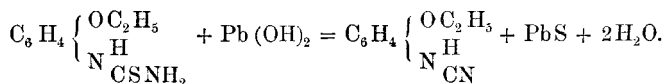
Berechnet:		Gefunden:	
C ₉	= 108	55,1	—
H ₁₂	= 12	6,1	—
N ₂	= 28	14,2	14,7
S	= 32	16,3	—
O	= 16	8,3	—
<hr/>			
196			

Diese Substanz schmilzt bei 110° und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, woraus sie durch Wasserzusatz amorph, milchig niederfällt. Ferner löst sie sich in Alkalien und kann daraus durch Säure unverändert abgeschieden werden. Auch in concentrirter Salzsäure löslich, fällt sie durch Verdünnung der Lösung aus. Auf dem Wasserbade mit Salzsäure erwärmt, quillt sie zu einer filzigen Masse auf, die ein Platindoppelsalz liefert.

Dieser O-Phenetolthioharnstoff lässt sich leicht entschwefeln. Als Entschwefelungsmittel habe ich, nach Rathke's¹⁾ Methode, frisch dargestelltes Bleioxydhydrat angewandt.

Der Thioharnstoff wurde mit letzterem und verdünnter Natronlauge zu einem dünnen Brei in einer Reibschale angerührt, das Ganze hierauf in ein Becherglas gegossen und zum Sieden erwärmt. Die Bildung von Schwefelblei geht sehr schnell vor sich; dasselbe setzt sich alsbald zu Boden, worauf man die darüber stehende Flüssigkeit mit alkalischer Bleilösung wiederum prüfen kann. Entsteht damit kein PbS, so wird die Flüssigkeit filtrirt, mit verdünnter Essigsäure angesäuert, bis etwaiger Ueberschuss an Bleioxydhydrat sich wieder löst. Es bleibt alsdann ein weisser krystallisirter Körper ungelöst zurück, der den Schmelzpunkt 94° und alle die Eigenschaften des Aethoxyphenylcyanamids (aus Chlorcyan und Amidophenetol) zeigt.

Der Entschwefelungsprocess geht demnach wie folgt vor sich:



¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 772.

Para-Aethoxyphenylthioharnstoff.

Die Bildung dieses Körpers aus P-Amidophenetol und Rhodanammonium ist die gleiche wie die der Orthoverbindung. Die beim Eindampfen auf dem Wasserbade zurückgebliebene Masse wurde nach mehrmaliger Reinigung mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. der berechneten. Ich habe mich mit einer Schwefelbestimmung begnügt:

0,3188 Grm. Subst. ergaben 0,373 Grm. BaSO_4 , woraus der Gehalt an Schwefel = 16,06 %. Berechnet: 16,32 %.

Diese Paraverbindung ist etwas leichter in Wasser löslich, als die betreffende Orthoverbindung. Aus verdünntem Alkohol lässt sie sich gut umkrystallisiren. Sie ist ebenfalls in Alkalien löslich. Mit concentrirter Salzsäure und Platinchlorid digerirt, erhält man ein Platindoppelsalz, welches jedoch mit Alkohol und Aether auf dem Filter ausgewaschen, sehr unansehnlich wird. Ich konnte keine Analyse desselben ausführen. Der Para-, sowie auch der Ortho-Aethoxyphenylthioharnstoff schmecken sehr bitter, während die entsprechenden Harnstoffe einen süßen Geschmack besitzen. Die Entschwefelung dieses Paraphenetolthioharnstoffs geht in derselben Weise, wie die der Orthoverbindung vor sich. Das Filtrat von Schwefelblei wird unter Abkühlung mit verdünnter Essigsäure neutralisirt, wodurch ein etwas brännlich gefärbter Niederschlag zurückbleibt. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether etc. und verhält sich ganz wie die oben beschriebene P-Phenetolcyanamidverbindung.

Rathke ist der Ansicht, dass die Krystalle, welche durch Entschwefelung des Phenylthioharnstoffs, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{CSNH}_2 \end{cases}$, in alkalischer Lösung und nachheriger Neutralisation mittelst Essigsäure erhalten werden, nicht das Phenylcyanamid selbst, sondern ein Hydrat desselben sind, welches schon im Exsiccator über Schwefelsäure zerfließt. Die wasserfreie Substanz sei dagegen ein Syrup, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch oberflächlich krystallinisch erstarrt. Das Auflösen in Alkohol und Verdunsten desselben

hat keine andere Wirkung, meint Rathke, als die, die wasserfreie Substanz durch den Wassergehalt des Alkohols in das Hydrat zu verwandeln. Da nun bei der Entschwefelung des Paraphenetolthioharnstoffs auch zunächst eine syrupöse Masse entstanden, die nur schwer krystallisirt erhalten werden konnte, so schien es mir, dass hier ein analoger Fall vorlag. Um dies zu constatiren, habe ich in folgender Weise verfahren.

Zunächst wurden die Krystalle, durch Entschwefelung des reinen Paraphenetolthioharnstoffs erhalten, zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ein Zerfliessen konnte während 14 Tagen nicht bemerkt werden, auch zeigte sich der Schmelzpunkt vom ersten Tage bis zum letzten ziemlich constant: 77° — 80° .

Ein anderer Theil der Krystalle wurde in wenig Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit so viel kaltem Wasser versetzt, dass gerade eine Trübung entstand; hierauf wurde wiederum bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt ich ziemlich grosse nadelförmige Krystalle, welche wiederum im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, durchaus nicht zerflossen und stets den Schmelzpunkt 78° zeigten. Zum dritten Versuch habe ich den erhaltenen Syrup in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst und hierauf die Lösung mit heissem Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten zeigten sich die Krystalle wiederum von denselben Eigenschaften, wie die obigen.

Eine Stickstoffbestimmung der aus Alkohol erhaltenen Probe ergab $17,5\%$ N.

Die Verbindung: $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ H \\ N \\ CN \end{array} \right.$ enthält $17,28\%$ N.

Dieselbe Verbindung mit blos 1 aq. hätte einen Stickstoffgehalt von nur $15,5\%$. Diese Belege zeigen zur Genüge, dass hier kein Hydrat vorliegt.

Die Metallverbindungen der Phenetolecyanamide.

Beilstein und Geuther¹⁾ haben zuerst bemerkt, dass Cyanamid seine zwei Wasserstoffe gegen Metalle austauschen kann. Später hat sich namentlich Drechsel²⁾ sehr eingehend mit dem Studium dieser Verbindungen befasst. Die schweren Metalle, wie Silber, Kupfer, können aus ihren Verbindungen mit Cyanamid durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, dabei hinterbleibt nach Verdampfung des Filtrats ein bei 190° schmelzender Körper, welcher nicht rückwärts in die Metallverbindung des Cyanamids übergeführt werden kann. Dieser letztere Körper ist als Tricyantriamid oder Melamin (Param) erkannt worden, welcher sich auch dann bildet, wenn Cyanamid längere Zeit aufbewahrt wird.

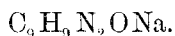
In der Hoffnung, eine etwaige Polymerisation der Phenetolecyanamide auf eine analoge Weise zu bewerkstelligen, versuchte ich, auch hier Metallverbindungen, ähnlich denen des Cyanamids, darzustellen. Dies gelang leicht.

O-Phenetolecyanamidnatrium. Bringt man eine Auflösung von Natrium in Alkohol in eine alkoholische Lösung von Orthophenetolecyanamid, so bildet sich alsbald ein weisser Niederschlag. Die Reaction geht quantitativ vor sich. Diese Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Sie bildet ganz feine mikroskopische, atlasglänzende Nadeln. Bis 320° erhitzt, schmilzt sie noch nicht. Mit verdünnten Säuren setzt sie sich sofort um, indem das ursprüngliche Phenetolecyanamid vom Schmelzpunkt 94° regenerirt wird. Dieses kann von Neuem in die Natriumverbindung umgewandelt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1768 Grm. Subst.	lieferten	0,3794 Grm. CO ₂	u.	0,09 Grm. H ₂ O.
0,3590 " "		45 Ccm. N	bei 758 Mm. Bar. und 8°.	
0,4428 " "		0,1745 Grm. Na ₂ SO ₄ .		

Diese Resultate führen zu der Zusammensetzung:

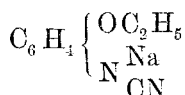


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 93.

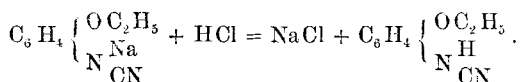
²⁾ Dies. Journ. [2] 11, 16 u. 21.

Berechnet:		Gefunden:		
C ₉ = 108	58,69 %	58,52	—	—
H ₉ = 9	4,9 „	5,65	—	—
N ₂ = 28	15,22 „	—	15,09	—
Na = 23	12,50 „	—	—	12,7
O = 16	8,69 „	—	—	—
174				

Dieser empirischen Zusammensetzung zufolge vertritt das Natrium den Amidwasserstoff, so dass dem Körper die Zusammensetzung:



zukommt. Darnach vollzieht sich die Umsetzung mit Säure, wie folgt:



Im Allgemeinen ist diese Natriumverbindung stabiler, als die des einfachen Cyanamids. So habe ich z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in ihre wässrige Lösung durchaus keine Veränderung constatiren können, während die Cyanamidnatriumverbindung schon an der Luft Kohlensäure anzieht.

Schliesst man Phenetolcyanamidnatrium mit Jodäthyl im Einschmelzrohr ein und erhitzt es auf über 100°, so bildet sich eine braune ölige Flüssigkeit, die ich wegen der spärlichen Ausbeute nicht untersuchen konnte. Wahrscheinlich ist dies: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{N}^{\text{CN}} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$. Eine analoge Verbindung haben

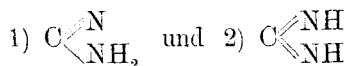
Cloëz und Cahours¹⁾ durch Einwirkung von Chloreyan auf Aethylanilin erhalten, nämlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array} \right.$, eine bei 271° siedende Flüssigkeit.

Von besonderem Interesse schien mir die Einwirkung von freiem Jod auf diese Natriumverbindung zu sein. Analog

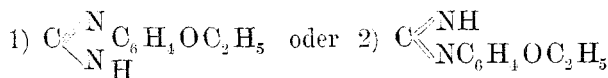
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **90**, 91.

112 Berlinerblau: Ueber d. Einwirkung v. Chloreyan

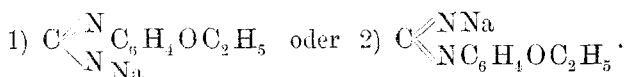
den zwei möglichen Auffassungen über die Constitution des Cyanamids:



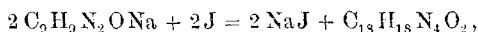
würde auch dem Phenetolcyanamid die eine oder die andere zukommen:



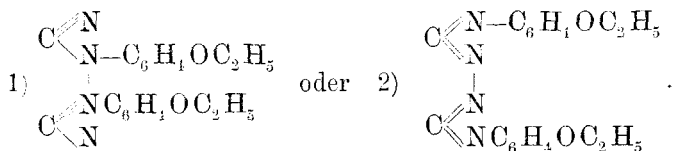
und der Natriumverbindung:



Wenn nun die Reaction mit Jod nach folgender empirischen Gleichung verlaufen würde:



so müsste dem neuen Körper, je nachdem, folgende Constitution zukommen:



Die erste dieser Verbindungen liesse sich als ein substituierter Hydrazokörper betrachten. Diacetylhydrazobenzol z. B. lässt sich vermittelst Salzsäure in Benzidin umwandeln. Leider waren die physikalischen Eigenschaften des neuen Körpers derartige, dass ich nichts damit anstellen konnte. Bringt man nämlich in eine wässrige Lösung von Phenetolcyanamidnatrium tropfenweise eine Lösung von Jod in Jodkalium, so entsteht mit jedem Tropfen eine milchige Trübung, bis sich nach und nach ein voluminöser Niederschlag bildet. Filtrirt man denselben ab, so bräunt er sich auf dem Filter und hinterbleibt als eine harzige unansehnliche Masse. Sie ist in allen den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform löslich, aus jedem derselben bleibt aber stets nur eine harzige Masse zurück. Ausserdem ist die Substanz löslich in concentrirter heisser Salzsäure und

wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Der Niederschlag zeigt sich aber stets für eine Analyse untauglich, und ich musste von der weiteren Untersuchung in dieser Richtung absehen. Auch bei Benutzung von alkoholischer Jodlösung konnte ich keine besseren Resultate erlangen.

O-Phenetolcyanamidsilber wird leicht aus der obigen Natriumverbindung mittelst salpetersauren Silbers erhalten. Es fällt käsig, genau wie Chlorsilber, sofort nieder, sobald man beide Agentien in wässriger Lösung zusammenbringt. Diese Verbindung explodirt nicht und schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. — Die Analyse ergab 40,18 % Ag; die Verbindung: $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ N \quad Ag \\ \quad CN \end{array} \right.$ enthält 40,15 %

Silber.

Auch dieser Körper setzt sich leicht mit Jodlösung um, und zwar scheint derselbe Körper, wie oben bei der Natriumverbindung beschrieben, zu entstehen. Mit Jodäthyl bildet sich ebenfalls, neben Jodsilber, eine ölige Flüssigkeit, aber die Ausbeute war auch hier eben so spärlich, wie bei der Natriumverbindung.

Aus der Natriumverbindung habe ich ferner mit schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid und den alkalischen Erden Metallverbindungen erhalten, welche die Abkunft dieser aromatischen Substanz vom Cyanamid documentiren. Sie sind meist weiss, die Kupferverbindung jedoch dunkelviolett.

Bei dem Paraphenetolcyanamid konnte ich mit Natriumalkoholat keinen Niederschlag erzielen, hingegen erhält man in der leichtesten Weise die Silberverbindung, wenn man salpetersaures Silber in die alkoholische Lösung dieses Körpers hineinbringt. Diese Silberverbindung ist von dem Orthophenetolcyanamidsilber äusserlich nicht zu unterscheiden.

0,239 Grm. Substanz ergaben 0,0961 Grm. Ag = 40,20 % Ag, die Verbindung $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ N \quad Ag \\ \quad CN \end{array} \right.$ enthält 40,15 % Ag.

Ich habe schon oben bemerkt, dass nach der Behandlung

114 Berlinerblau: Einwirkung von Chlorcyan etc.

des Cyanamidsilbers mit Schwefelwasserstoff das Tricyantriamid erhalten wird, welches nicht mehr in die Metallverbindung übergeführt werden kann. Es war also auch hier von Wichtigkeit, die Metallverbindung der Phenetolcyanamide auf ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff zu untersuchen. Ich habe zu diesem Zwecke das P-Phenetolcyanamidsilber in Wasser suspendirt und kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort schied sich Schwefelsilber ab. Der Niederschlag wurde filtrirt und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 78° . Dieser Körper war nichts anderes, als das ursprüngliche P-Phenetolcyanamid, welches wiederum von Neuem mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von P-Phenetolcyanamidsilber lieferte. Ganz so verhielt sich auch O-Phenetolcyanamidsilber; in dem alkoholischen Auszug des Schwefelwasserstoff-Niederschlags konnte ich auch noch die oben beschriebene Natriumverbindung mit Natriumäthylat erhalten.

Es war mir von Interesse vergleichsweise zu untersuchen, ob man auch bei Phenylcyanamid derartige Metallverbindungen erhalten könnte; mit Natriumalkoholat entstand jedoch kein Niederschlag. Mit salpetersaurem Silber erhielt ich einen Körper mit $46,01\%$ Ag, als ich die amorphe Masse (frisch dargestellt durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin in Aether) sofort dazu benutzte. Nach längerem Stehenlassen (ca. 14 Tage) enthielt die zähe Masse eine Silberverbindung mit nur $39,09\%$ Ag, während durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die zähe Masse in einen krystallisirten Körper überging, der eine Silberverbindung mit 32% Ag lieferte.

Ich war nicht in der Lage, diese Verhältnisse näher zu untersuchen, es war für mich vorläufig nur das wichtig, dass keine dieser Silberverbindungen der Formel $C_6H_5N \begin{cases} CN \\ Ag \end{cases}$ entspricht, da diese 48% Ag verlangt. In der Literatur habe ich diesbezüglich nur eine Angabe von Feuerlein¹⁾

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1602.

gefunden. Seine Silberverbindung ist in dem Handbuch von Beilstein (S. 917) als nach der Formel $2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{Ag}_2\text{O}$ zusammengesetzt aufgeführt; wie dieselbe jedoch erhalten wurde, ist nicht angegeben. Da diese Verbindung 46,1% Ag verlangt, so scheint die erste von den von mir erhaltenen obigen Verbindungen (mit 46,01% Ag) mit selbiger übereinzustimmen. Ich werde diese Verhältnisse noch näher verfolgen.

Organisch-chem. Laboratorium von Prof. R. Schmitt
am Polytechnikum Dresden, im September 1884.

Wirkungsweise von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige organische Verbindungen;

von

Ernst von Meyer.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf primäre Amine, welche dadurch in Abkömmlinge des Carbaminsäureäthers umgewandelt werden, regt die Frage an, ob auch complicirter zusammengesetzte, Stickstoff enthaltende Körper in gleicher Weise durch obiges Agens verändert werden. Zur Prüfung dieser Frage habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Riess die Einwirkung des chlorkohlensauren Aethyls auf Kyanäthin studirt. Auf meine Veranlassung hat Herr Schöne das Verhalten einiger Amide u. a. Körper zu genanntem Aether geprüft (s. weiter unten). Herr Seidel, welcher eine umfassende Untersuchung der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs und des Harnstoffs begonnen hat, wird demnächst darüber berichten.

Kyanäthin und Chlorkohlensäureäther.

Das Kyanäthin, welches, wie ich früher nachgewiesen habe, eins seiner drei Stickstoffatome mit 2 At. Wasserstoff