

Deutsche Industriezeitung. No. 20.

Verhandlungen der K. K. geol. Reichsanstalt. No. 7.

Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 5 (Mai).

*Archives des sciences phys. et nat. Genève.* No. 207 (Mars); 208 (Avril).

*Revue scientifique.* No. 46, 47.

*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 10.

Durch Kauf:

*Comptes rendus.* No. 18.

## Mittheilungen.

### 201. E. Baumann: Ueber eine neue Bildungsweise von Biuret.

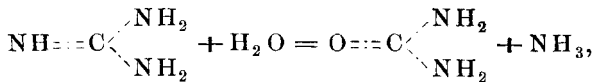
(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg i. E.)

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

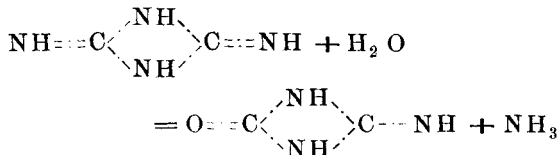
Cloëz und Cannizzaro<sup>1)</sup> zeigten zuerst, dass Cyanamid bei Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure in Harnstoff übergehe; spätere Untersuchungen ergaben, dass überhaupt starke Mineralsäuren die Umwandlung des Cyanamids, in wässriger Lösung, in Harnstoff bewirken.

Behandelt man Dicyandiamid mit verdünnten Säuren<sup>2)</sup>, so nimmt dasselbe ebenfalls die Elemente des Wassers auf und geht in einen stark basischen Körper, das Dicyandiamidin, über, von welchem ich kürzlich zeigte<sup>3)</sup>, dass es ein Harnstoff ist, in welchem an die Stelle der einen  $\text{NH}_2$ -Gruppe der Guanidinrest getreten ist.

Kocht man Dicyandiamid<sup>4)</sup> mit Barythydrat, so erhält man eine andere Reaction, bei welcher gleichfalls die Elemente von 1 Molekül Wasser aufgenommen werden, aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak. Diese Zersetzung ist ganz analog der des Guanidins bei Einwirkung von Alkalien:



und wird nach Hallwachs l. c. durch folgende Gleichung ausgedrückt:



<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 78, 230.

<sup>2)</sup> Haag, Annal. Chem. Pharm. 122, 25.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VII, 1766.

<sup>4)</sup> Hallwachs, Annal. Chem. Pharm. 153, 293.

Der erhaltene neue Körper ist eine starke, einbasische Säure von Hallwachs „Amidodicyansäure“ genannt. Das Kalisalz derselben entsteht auch durch direkte Vereinigung von Cyanamid mit cyansaurem Kali, und diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung derselben. Hallwachs beschreibt dieselbe als einen sehr leicht veränderlichen Körper, der schon beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade Zersetzung erleidet und in Berührung mit concentrirten Säuren in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen unter Gasentwicklung zerlegt wird. Bringt man nach Hallwachs' Angabe dargestellte Amidodicyansäure mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so findet unter starker Erwärmung und Gasentwicklung Zersetzung statt. Löst man dieselbe in Schwefelsäure, welche vorher mit dem doppeltem Volumen Wasser verdünnt war, und erwärmt die Lösung einige Stunden bei 60—70°, so findet keine Gasentwicklung statt; entfernt man nach der Erwärmung die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, so hat man einen neutral reagirenden Körper in Lösung. Um denselben rein zu erhalten, wurde die Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entstand, das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockene verdunstet. Die so erhaltene, krystallinische Masse wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, wasserfreien Prismen erhalten. Die Analyse derselben gab mit den vom Biuret geforderten übereinstimmende Werthe:

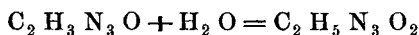
	Gefunden.	Berechnet.
C	23.1	23.3
H	5.0	4.8.

Aus wässriger Lösung krystallisirte der Körper, wie das auf gewöhnliche Weise dargestellte Biuret mit 1 Molekül Wasser:

	Gefunden.	Berechnet.
H <sub>2</sub> O	14.5	14.8.

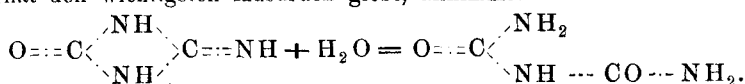
Die geringste Menge desselben giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge die schöne Biuretreaction. Die Umwandlung der Amidodicyansäure in Biuret erfolgt rasch und lässt sich mittelst der Kupferreaction des Biurets leicht verfolgen, da die Säure selbst mit Kupfersulfat und Natronlauge nur einen Niederschlag von Kupferhydroxyd giebt. Dieselbe Umwandlung erleidet die Amidodicyansäure beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure, welche vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war; auch beim Erwärmen derselben mit ziemlich starker Salzsäure wird etwas Biuret gebildet; gegen letztere scheint die Amidodicyansäure ebenso wie das Cyanamid sich ziemlich resistent zu verhalten.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung



oder wenn man die von Hallwachs der Säure zugeschriebene Con-

stitution, welche dem bis jetzt bekannten Verhalten derselben in der That den wichtigsten Ausdruck giebt, annimmt:



Wir haben mit dieser Reaction einen weiteren Analogiefall für den Uebergang des Cyanamids in Harnstoff und des Dicyandiamids in Dicyandiamidin, der unsere Kenntniss von den Beziehungen des Cyanamids und seiner Derivate zum Harnstoff und dessen Abkömmlingen in interessanter Weise ergänzt.

Ueber die Amidodicyansäure, die nach einigen andern Seiten ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt, werde ich demnächst weiter berichten.

## 202. F. Fittica: Ueber die vierte Nitrobenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 18. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meiner Veröffentlichung auf Seite 252 dieser Berichte sind Stimmen laut geworden, welche theils gegen die Interpretation der dort erwähnten Beobachtungen, theils gegen diese selbst sich richteten. Ohne dieselben würde ich nicht Gelegenheit nehmen, die Resultate der Versuche, welche ich zur Bestätigung meiner Arbeiten unternahm, schon jetzt und an dieser Stelle niederzulegen.

Die Mononitrobenzoësäure vom Schmp. 178° habe ich zunächst in etwas grösserer Menge darzustellen versucht. Es gelingt dies, wenn man die Verhältnisse von Benzoësäure, Salpeter und Schwefelsäure nimmt, wie früher von mir angegeben ist und dafür sorgt, dass das Eintragen des feingepulverten Gemisches von Salpeter und Benzoësäure in die Schwefelsäure rasch genug geschieht, damit die sich erwärmende Masse nicht erstarren kann. Es entweichen einige rothe Dämpfe; zuletzt wird bis zum Schmelzen erhitzt. Verfährt man nicht auf diese Weise, so entsteht zugleich eine gewisse Menge Orthonitrobenzoësäure, von welcher die neue Säure, die fast die gleiche Löslichkeit in Wasser wie jene besitzt, schwierig getrennt werden kann. Man scheidet, wie früher angegeben, mittelst der Bariumsalze die Säure, deren Schmelzpunkt ich früher bei 125° fand, die aber nach meinen neueren Versuchen bei 127° schmilzt, ab. Da ich bemerkt habe, dass die unzersetzte Benzoësäure der neuen Substanz hartnäckig anhängt, so dass durch Destillation mit Wasserdampf die erstere nicht immer entfernt werden kann, so habe ich das aus dem leicht löslichen Bariumsalz frei gemachte Gemisch von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure in die Calciumverbindung übergeführt. Die Calciumsalze dieser beiden Säuren krystallisiren in sternförmig vereinigten