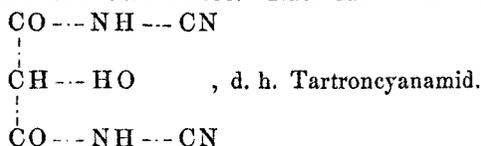


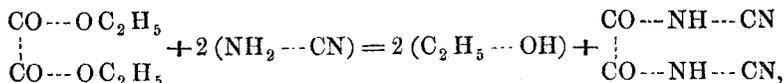
469. E. Mulder: Zur Kenntniss des Cyanamids.

(Eingegangen am 4. November.)

Cyanamid und Oxaläther. Nach Kolbe ist Harnsäure



Ganz abgesehen davon, in wie weit diese Structurformel mit den bekannten Reactionen der Säure übereinstimmt, ist es jedenfalls von Wichtigkeit, ihre Isomeren kennen zu lernen. Da Tartronsäure nicht so leicht zu erlangen ist, so wurde zunächst von der Oxalsäure ausgegangen und die Einwirkung von Oxaläther auf Cyanamid studirt, um zu sehen, ob diese Körper Oxalcyanamid bilden können. Nehmen wir der Einfachheit halber für Cyanamid die Structurformel $\text{NH}_2 \quad \text{CN}$ an (und nicht die Formel $\text{NH} \cdots \text{C} \cdots \text{NH}$, welche die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat), so könnte die Reaction folgendermaassen verlaufen:



also Oxalcyanamid gebildet werden. Es wäre jedoch auch möglich, dass das Cyanamid sich polymerisirt und Oxalmelamid entsteht, oder dass die Reaction ganz anders verläuft. Der Oxaläther wurde nach der ausgezeichneten Methode von Frankland und Duppa¹⁾ bereitet und wiederholt fractionirt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Cyanamid in Oxaläther wenig löslich, leicht beim Erwärmen im Wasserbade, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn Oxaläther mit Cyanamid und etwas Wasser erhitzt wird. Die Lösung von Cyanamid in Oxaläther (ohne Wasser) wurde nun in einem offenen Rohre im Oelbade zunächst auf 100—110° erhitzt, bei welcher Temperatur eine sehr langsame Einwirkung bemerklich wird; dieselbe wird schneller bei 110—120° und war ein wenig über 130° so stürmisch, dass ein Theil der Masse aus dem Rohre, in welchem die Reaction vor sich ging, herausgeschleudert wurde. Nach dem Waschen des Productes mit Alkohol blieb ein schwach gelb gefärbter Körper zurück, während das Filtrat mit Silbernitrat und Ammoniak die Cyanamid-Reaction gab; dasselbe Resultat erhält man beim Erhitzen des Cyanamids mit Oxaläther über 130°. Bei den Darstellungen zur Analyse wurde das Erhitzen auf 110—120° im offenen Rohre oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte vorgenommen. Das

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. IX, 490.

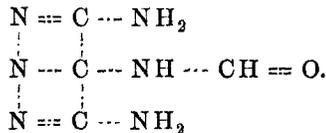
Produkt besitzt dieselben Eigenschaften, ganz gleich, ob Cyanamid oder Oxaläther im Ueberschuss vorhanden ist. Da der gebildete Körper sehr voluminös ist, wurde ein Ueberschuss von Oxaläther genommen, wohl als Maximum 4 Gr. Oxaläther auf 4 Gr. Cyanamid, wodurch sich die Ausbeute an jenem Produkt steigern lässt, wenn man während vieler Tage auf 110—120° erhitzt. Die Masse wurde dann mit Alkohol gewaschen, und das Filtrat, in einer Retorte auf 110—120° erhitzt, lieferte eine zweite Ausbeute. Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
C	31.2	31.5	—
H	4.0	3.9	—
N	—	—	54.9.

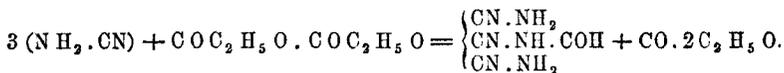
Der schwach gelb gefärbte Körper kann ohne Zersetzung bis auf 150° erhitzt werden. Beim Erhitzen mit Oxaläther auf 185° liess sich keine Veränderung in den Eigenschaften wahrnehmen. Nach Auflösung in Pottasche gab Salpetersäure einen farblosen, voluminösen Niederschlag, der sich in mehr Salpetersäure wieder löste. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, sogar bei längerem Erhitzen mit Wasser, worin er unlöslich ist. Bei Glühhitze schmilzt er nicht, und es entsteht ein braun gefärbtes Produkt, das nur schwer verbrennt.

Aus den angegebenen Zahlen folgt, dass die Verbindung kein Oxalcyanamid ist (verlangt: 34.7 C, 1.4 H, 40.5 N). Es könnte ferner Monoxalyldimelamid entstanden sein:

(6 NH₂ CN + COC₂H₅O.COC₂H₅O — 2 C₂H₆O);
damit stimmt jedoch der Wasserstoffgehalt nicht überein (verlangt: 31.3 C, 3.2 H, 54.9 N). Bei Zerlegung des gelben Körpers mit Natronlauge wurde auch keine Oxalsäure nachgewiesen. Die Zahlen stimmen für die Formel C₄H₆N₃O = 3 (NH₂.CN) + CO (verlangt: 31.1 C, 3.8 H, 54.5 N), welche die des Monoformmelamids ist:

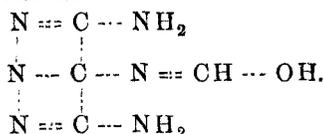


Diese Verbindung könnte in folgender Weise entstehen:



Weil die Einwirkung bei einer Temperatur, weit unter der, bei welcher Cyanamid sich polymerisirt (nahezu bei 150°), stattfindet, so folgt daraus, dass bei der Reaction zwischen Cyanamid und Oxaläther die Einwirkung mit der Polymerisation zusammenfällt. Da mit einem grossen Ueberschuss von Oxaläther und verhältnissmässig wenig

Cyanamid gearbeitet werden musste und beim Erhitzen während mehrerer Tage ziemlich viel Oxaläther in die Vorlage mit übergang, so war es nicht wohl ausführbar, die Bildung von Kohlensäureäthyläther nachzuweisen. Bei trockener Destillation (wobei, wie gesagt, ein braun gefärbter, amorpher Körper zurückbleibt) entstehen keine gefärbten Zersetzungsprodukte, und es wurde nur die Bildung von etwas Wasser, Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure (in Wasser aufgefangen) wahrgenommen. In Anbetracht der schwach gelben Farbe und anderer Eigenschaften ist es vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass das Formelamid eine geringe Umlagerung erleidet, und dass die Structure der Verbindung beispielsweise ist:



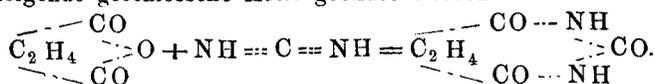
Dass beim Erhitzen von Oxaläther und Cyanamid kein Oxalcyanamid gebildet wird, hat insoweit nichts Befremdendes, als im Cyanamid der Wasserstoff sehr stark gebunden ist. So wirkt Brom auf Cyanamid nicht ein, selbst nicht beim Erwärmen im offenen Rohre (und ebensowenig Schwefelkohlenstoff). Bringt man jedoch Natrium in geschmolzenes Cyanamid, so tritt Gasentwicklung ein, welche anfangs langsam, bald stürmisch vor sich geht, während dann die Masse unter Lichtentwicklung fest wird; das Cyanamid wird hierbei zersetzt.

Einwirkung von Cyanamid auf andere Körper. Schon früher¹⁾ berichtete ich über das Produkt der Einwirkung von Alloxantin auf Cyanamid, die Isoharnsäure. Jetzt theile ich das allgemeine Resultat der näheren Untersuchung mit, nämlich, dass dieser Körper leichter wie Harnsäure oxydirt wird, durch Jod mit Wasser sowohl, als auch nach Auflösung in Kalilauge beim Zutritt kohlenstofffreier Luft (Uroxansäure wird dabei nicht gebildet). Die Lösung giebt nach einiger Zeit mit dem Nessler'schen Reagens einen fast farblosen Niederschlag. Uramil giebt unter gleichen Umständen eine starke Reaction auf Ammoniak. Cyanamid liefert mit dem Nessler'schen Reagens ebenfalls einen fast farblosen Niederschlag.

Anschliessend an die Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin wurde unter Anderem auch die derjenigen Körper studirt, in welche Cyanamid übergehen kann, nämlich des Harnstoffs, Dicyandiamids und Melamins. Harnstoff reagirt nicht auf Alloxantin, ebensowenig Dicyandiamid; Melamin dagegen wirkt ein, jedoch nicht unter Bildung von Isoharnsäure. Hydrilsäure vermag das Alloxantin nicht zu zersetzen.

¹⁾ Diese Ber. VI, 1233.

Bei Einwirkung von Cyanamid auf Bernsteinsäureanhydrid könnte die folgende geschlossene Kette gebildet werden:



Wird Bernsteinsäureanhydrid mit Cyanamid erhitzt, so schmelzen beide Körper leicht zusammen; aber oft tritt schon unter 100° plötzlich eine heftige Reaction ein, und die Masse verkohlt. Mit etwas Aether im zugeschmolzenen Rohre auf ungefähr 70° erhitzt, entstand ein gelbes, amorphes Produkt (in warmem Wasser löslich); auch hier scheint also die Einwirkung eine tief eingreifende zu sein.

Es würde jedoch von Bedeutung sein, dieselbe Reaction mit der Verbindung $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{S}$ vorzunehmen.

Die Eigenschaft des Cyanamids, den Wasserstoff stark zu binden, macht es unmöglich, Cyanamido- und Cyanamidverbindungen aus Brom- oder Chlorsubstitutionsprodukten und Cyanamid oder Amido- und Amidverbindungen und Bromcyan zu erhalten. So giebt Monobromessigsäure und Cyanamid keine Cyanamidoessigsäure. Auch bei Einwirkung von Bromcyan auf Amidoessigsäure (oder Oxamid) entsteht keine Cyanamidoessigsäure (Oxalcyanamid).

470. E. Mulder und J. A. Roorda Smit: Zur Kenntniss des Cyanamids. Methoden zur Entschweflung.

(Eingegangen am 4. November.)

An einem früheren Orte wurden einige Argumente für die Structurformel $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ des sogenannten Cyanamids angeführt, welchem nach derselben der Name Carbodiimid zukommt¹⁾. Auch mit Rücksicht auf die Structur dieses Körpers erschien es von grosser Wichtigkeit, sein Verhalten den Säuren gegenüber kennen zu lernen. Das Carbodiimid wurde durch Einwirkung von Bromcyan auf Ammoniak in wasserfreiem Aether gewonnen, sodann aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Durch eine Lösung dieses Carbodiimids in wasserfreiem Aether wurde nun Salzsäuregas geleitet, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag absetzte. In wässriger Lösung giebt diese Verbindung mit Silbernitrat Chlorsilber und nach Zusatz von Ammoniak gelbes Silbercarbodiimid. Die Analyse führt zu der Formel:

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 655.