

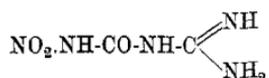
Das *Tetruret* bildet farblose, rhombische Prismen und schmilzt bei 186°. Vom Biuret unterscheidet es sich ausser durch Krystallform und Schmelzpunkt dadurch, dass es in Wasser viel leichter löslich ist. Mit Kupfersulfat und Alkali giebt es eine tiefviolette Lösung mit einem Stich ins Bläuliche, während die Biuretreaction bekanntlich viel röther ist. Die Tetruretreaction ist ferner viel intensiver als die Biuretreaction.

---

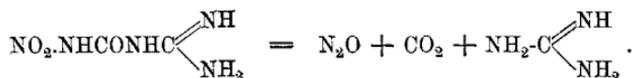
Ueber Nitro- und Amidodicyandiamidin;  
von *Denselben*.

---

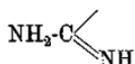
Behandelt man Dicyandiamid mit Salpeter-Schwefelsäure, so erhält man ein Nitramin, welches sich aber, wie seine Analyse und seine Umwandlungsproducte zeigen, von *Dicyandiamidin* ableitet. Ihm kommt die Formel



zu, da es sich beim Kochen mit Wasser glatt in Stickoxydul, Kohlensäure und Guanidin spaltet:

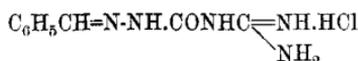


Das *Nitrodicyandiamidin* ist als primäres Nitramin zwar noch eine Säure, aber wegen des Amidinrestes

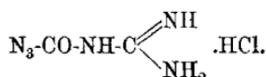


reagirt es ebenso wie das Nitroguanidin neutral und wird aus der alkalischen Lösung schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Reduction führt das Nitrodicyandiamidin in *Amidodicyandiamidin* über, welches als *salzsaures Salz der Benzaldehydverbindung*

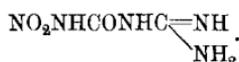


isolirbar ist. Durch Spaltung derselben erhält man das *Chlorhydrat des Amidodicyandiamidins*, welches zwei Moleküle Salzsäure enthält, da sowohl der Guanidinrest als auch der Hydrazinrest Säure binden. Durch Einwirkung von Aceton entsteht das *salzsaure Acetonamidodicyandiamidin*, durch Einwirkung von salpetriger Säure das sehr zersetzliche Chlorhydrat des *Guanidincarbonensäureazids*,



Durch kochendes Wasser wird dieses in Stickwasserstoffsäure, Kohlensäure und Guanidin zerlegt; dagegen gelang es nicht, — ähnlich wie das Allophansäureazid durch Alkohol in Allophansäureester übergeht<sup>1)</sup> — durch Kochen mit Alkohol den Ester der Guanidincarbonensäure zu erhalten. Es entstand vielmehr eine schön krystallisirende Verbindung, deren Analysen die Formel  $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}_5$  ergaben. Die Constitution konnte wegen Materialmangel nicht aufgeklärt werden.

*Nitrodicyandiamidin,*



In ein Gemisch von 40 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 100 ccm concentrirter Schwefelsäure, welches sich in einer Kältemischung befindet, werden 25 g Dicyandiamid in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren eingetragen. Wenn alles Dicyandiamid eingetragen ist, lässt man noch einige Zeit stehen, giesst auf Eis und saugt das als weisses Pulver ausfallende Nitrodicyandiamidin ab. Zur Reinigung löst man es in der Kälte in verdünnter Kalilauge und fällt es durch Kohlensäure wieder aus. Aus der Mutterlauge können noch geringe Mengen in Form des Quecksilbersalzes mittelst salpetersauren Quecksilberoxydes gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 95 pC. der Theorie.

<sup>1)</sup> Vergl. vorhergehende Abhandlung.

0,2288 g gaben 0,1344 CO<sub>2</sub> und 0,0723 H<sub>2</sub>O.

0,1301 g „ 54,7 ccm Stickgas bei 10° und 725 mm Druck.

|   | Berechnet für   | Gefunden |
|---|---|----------|
|   | C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> |          |
| C | 16,32   | 15,99    |
| H | 3,40  | 3,49     |
| N | 47,61   | 48,00    |

Nitrodicyandiamidin ist ein feinkristallinisches Pulver, das sich in Wasser sehr schwer löst und in Alkohol und Aether vollständig unlöslich ist. Die Reaction ist neutral. In Alkalien und Ammoniak ist es löslich und kann daraus durch Säuren wieder gefällt werden; in grossem Ueberschuss der Säure ist es jedoch löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verpufft es, ohne zu schmelzen. Kocht man das Nitramin mit Wasser, so entweichen Stickoxydul und Kohlensäure, die alkalisch reagirende Lösung enthält Guanidincarbonat, welches leicht in schönen Krystallen vom Schmelzp. 197° zu isoliren ist.

0,1496 g gaben 0,1095 CO<sub>2</sub> und 0,0909 H<sub>2</sub>O.

0,1280 g „ 55 ccm Stickgas bei 13° und 701 mm Druck.

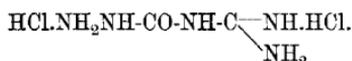
|   | Berechnet für  | Gefunden |
|---|--|----------|
|   | (CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |          |
| C | 20,00  | 19,91    |
| H | 6,66   | 6,75     |
| N | 46,66  | 46,77    |

Zur weiteren Identificirung wurde das Salz noch in das Nitrat und dieses in Nitroguanidin übergeführt.

*Nitrodicyandiamidinsilber*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Ag. Um dieses Salz in analysenreiner Form zu erhalten, löst man das Nitrodicyandiamidin in der berechneten Menge Kalilauge und giebt zu der filtrirten Lösung nicht die ganze der Theorie entsprechenden Menge Silbernitratlösung. Das Silbersalz fällt als ein klumpiger, amorph erscheinender Niederschlag aus, der jedoch beim Umrühren feinpulverig wird. Er wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Beim Erhitzen verpufft es.

0,2215 g gaben 0,0944 Ag.

|    | Berechnet für  | Gefunden |
|----|--|----------|
|    | C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Ag |          |
| Ag | 42,51  | 42,61    |

*Bichlorhydrat des Amidodicyandiamidins,*

Die Reduction des Nitrodicyandiamidins geschieht genau wie die Reduction des Nitroharnstoffes<sup>2)</sup> mit Zinkstaub und Salzsäure, wobei besonders darauf zu achten ist, dass das Nitramin sehr fein vertheilt ist, und dass durch gutes Umrühren jede Klumpenbildung verhindert wird, weil sonst die Reduction unvollständig bleibt. Ebenso ist für sehr gute Kühlung und ganz allmähliches Zugeben des Nitrokörpers zu sorgen. Das Filtrat vom Zinkstaub wird mit Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Benzaldehyd geschüttelt. Das flockig ausgeschiedene salzsaure Salz der Benzaldehydverbindung wird genau so wie das Benzalamidobiuret<sup>3)</sup> mit Salzsäure zerlegt. Ausbeute an Benzalverbindung 40—46 pC. der Theorie.

0,0811 g gaben 26,9 ccm Stickgas bei 11° und 710 mm Druck.

0,2288 g „ 0,3452 AgCl.

|    | Berechnet für<br>C <sub>2</sub> N <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O.2 HCl | Gefunden |
|----|---|----------|
| N  | 36,88   | 36,91    |
| Cl | 37,36   | 37,41    |

Das Chlorhydrat bildet schöne, weisse Nadeln, die bei 191° schmelzen. In Wasser ist das Salz ungemein leicht löslich. Unlöslich ist es in Aether und Alkohol, ebenso in Methylalkohol. Aus verdünntem Alkohol kann es umkrystallisirt werden.

*Pikrat*, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O.2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Es fällt als gelbes Pulver aus, wenn man eine alkoholische Pikrinsäurelösung mit der wässrigen Lösung des Chlorhydrats vermischt. Aus heissem Wasser kann das Salz umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen bräunt es sich schon bei 198° und ist erst etwa bei 236° völlig geschmolzen.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **288**, 311.

<sup>3)</sup> Vergl. vorhergehende Abhandlung.

0,1543 g gaben 37,9 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

|   | Berechnet für                        | Gefunden |
|---|--------------------------------------|----------|
|   | $C_2N_5H_7O \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$ |          |
| N | 26,76                                | 26,54    |

*Chlorhydrat des Benzalamidodicyandiamidins,*



Das rohe Chlorhydrat der Benzalverbindung, welches bei der Darstellung des Amidodicyandiamidins als Zwischenproduct erhalten wird, lässt sich nicht durch Umkrystallisiren analysenrein erhalten. Um reine Benzalverbindung zu erhalten, muss man die rohe Verbindung mit Salzsäure spalten und das erhaltene Amidodicyandiamidinsalz in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd schütteln. Die Flüssigkeit erstarrt dabei rasch durch Ausscheidung der Benzalverbindung zu einem Brei. In Wasser und Alkohol ist das Salz in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, aus Alkohol lässt es sich jedoch umkrystallisiren. Schöne, weisse Prismen. Schmelzpt. 226°.

0,2324 g gaben 62 ccm Stickgas bei 18° und 725 mm Druck.

0,2190 g „ 0,1305 AgCl.

|    | Berechnet für       | Gefunden |
|----|---------------------|----------|
|    | $C_9H_{11}N_5O.HCl$ |          |
| N  | 28,95               | 28,95    |
| Cl | 14,69               | 14,70    |

*Salzsaures Acetonamidodicyandiamidin,*



Zwei Moleküle Amidodicyandiamidinbichlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einem Molekül fester Soda versetzt. Setzt man nunmehr einen geringen Ueberschuss von Aceton zu, und kühlt in einer Kältemischung ab, so scheidet sich die salzsaure Acetonverbindung in kleinen, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigten Fasern aus. Die Mutterlauge wird wiederholt in der Kältemischung gekühlt, bis keine

Krystallabscheidung mehr erfolgt. Zur Reinigung kann die Verbindung in sehr wenig warmem, absolutem Alkohol gelöst und durch Aether wieder ausgefällt oder besser aus ganz geringen Mengen heissen, absoluten Alkohols umkrystallisirt werden.

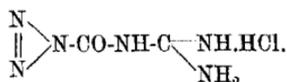
0,1104 g gaben 35,6 ccm Stickgas bei 10° und 716 mm Druck.

0,1143 g „ 0,0792 AgCl.

|    | Berechnet für       | Gefunden |
|----|---------------------|----------|
|    | $C_5N_8H_{11}O.HCl$ |          |
| N  | 36,17               | 36,35    |
| Cl | 17,31               | 17,05    |

Die Verbindung krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen und Nadeln und schmilzt bei 206°. In Wasser ist sie un-  
gemein leicht löslich, ebenso in Alkohol und in Methylalkohol,  
unlöslich in Aether und Chloroform.

*Salzsaures Guanidincarbonsäureazid,*



Bei dem Versuche, das Amidodicyandiamidinchlorhydrat analog dem salzsauren Amidobiuret mit der berechneten Menge Natriumnitrit zu behandeln, um auf diese Weise das Azid der Guanidincarbonsäure zu erhalten, schien zwar die Reaction in der gewünschten Weise vor sich zu gehen, da keine salpetrige Säure entwich, aber es gelang auf keine Weise, das Reactionsproduct zu isoliren, da das salzsaure Azid sich einerseits in Folge seiner ungemeynen Leichtlöslichkeit nicht in festem Zustande ausschied, andererseits als salzsaures Salz durch Aether nicht extrahirt werden konnte. Auch die Entfernung der Salzsäure durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat führte nicht zum Ziele. Es wurde deshalb das Chlorhydrat mit einer Lösung von möglichst wasserfreiem Salpetrigsäureanhydrid in Chloroform behandelt. Das salzsaure Amidodicyandiamidin wird in sehr wenig Wasser gelöst und zu dieser Flüssigkeit bei guter Kühlung durch eine Kältemischung und unter beständigem Um-

rühren die das Salpetrigsäureanhydrid enthaltende Chloroformlösung tropfenweise zugefügt. Hierbei fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der manchmal durch Verunreinigungen gelblich gefärbt ist. Er wird abfiltrirt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Da das salzsaure Azid in Folge seiner Zersetzlichkeit schon bei geringer Erwärmung nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, musste das Rohproduct analysirt werden, weshalb die Analysen nicht sehr scharf stimmten. Die Ausbeute ist gut.

- I. 0,1075 g gaben 0,0931 AgCl.  
 0,1245 g „ 55 ccm Stickgas bei 8° und 717 mm Druck.  
 II. 0,0945 g „ 42,2 ccm Stickgas bei 10° und 725 mm Druck.

|    | Berechnet für<br>C <sub>2</sub> N <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O.HCl | Gefunden |       |
|----|---|----------|-------|
|    |   | I.       | II.   |
| Cl | 21,58   | 21,30    | —     |
| N  | 51,06   | 50,35    | 50,98 |

Das salzsaure Azid ist ein fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpt. 157°, das, auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft. In Wasser ist es sehr löslich, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Kocht man das Azid mit Wasser, so spaltet sich Stickwasserstoffsäure ab, in der Flüssigkeit bleibt salzsaures Guanidin, welches als Nitrat identificirt wurde.

*Einwirkung von Alkohol auf das salzsaure Azid.* Kocht man das Azid 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2 Tage mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler, so krystallisirt statt des erwarteten Guanidincarbon säureesters beim Erkalten eine Verbindung von der Zusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> in langen, dünnen Prismen aus. Der Körper ist chlorfrei, in Wasser und heissem Alkohol mit schwach saurer Reaction leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 187°. Bei seiner Bildung wird N<sub>3</sub>H abgespalten.

- I. 0,1849 g gaben 0,1682 CO<sub>2</sub> und 0,0865 H<sub>2</sub>O.  
 0,2090 g „ 54,2 ccm Stickgas bei 12° und 720 mm Druck.  
 II. 0,2618 g „ 0,2362 CO<sub>2</sub> und 0,1242 H<sub>2</sub>O.  
 0,2159 g „ 55,7 ccm Stickgas bei 12° und 724 mm Druck.

|   | Berechnet für<br>$C_4N_4H_{10}O_5$ | Gefunden |       |
|---|------------------------------------|----------|-------|
|   |                                    | I.       | II.   |
| C | 24,74                              | 24,77    | 24,59 |
| H | 5,15                               | 5,19     | 5,27  |
| N | 28,86                              | 29,14    | 29,10 |

Die Constitution der Verbindung konnte wegen Materialmangel nicht aufgeklärt werden.

---

Mittheilung aus dem chemischen Institut der  
Universität Bonn.

---

Beiträge zur Chemie des Acetylens;  
von *G. Schroeter*.

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 26. September 1898.)

---

Ueber die Einwirkung von Acetylen auf rauchende  
Schwefelsäure.

Nachdem das Acetylen leicht und in beliebiger Menge zugänglich geworden ist, muss im Hinblick auf die theoretische Bedeutung dieses Körpers als Ausgangsmaterial für die synthetische Darstellung organischer Substanzen aus den Elementen das erneute, nähere Studium seiner chemischen Eigenschaften eine Aufgabe der Wissenschaft sein. Dieses Studium ist von verschiedenen Seiten aufgenommen worden. Die meisten der in neuerer Zeit gemachten Angaben beziehen sich aber auf die allerdings sehr interessanten Metallverbindungen des Acetylens. Indessen dürfte eine Revision der bereits vorliegenden Arbeiten über die Additionsfähigkeit des Acetylens ebenfalls lohnend sein. Die folgende Mittheilung über die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure bietet hierfür ein Beispiel.