

chloriddoppelsalz wie auch ein krystallisirtes Chlorhydrat liefern. Das analytische Studium dieser Substanzen ist noch nicht beendigt. Wir beabsichtigen, das Verhalten der erwähnten substituirten Diamine zum Isatin eingehend zu studiren und möchten die Fachgenossen ersuchen, uns dieses Feld noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Demnächst soll auch eingehend über die Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid auf Pseudoisatin-Abkömmlinge berichtet werden.

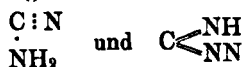
Manchester, im Juni 1899.

282. O. Wallach: Ueber substituirte Cyanamide und Thio-carbamide¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Das Cyanamid vermag in den beiden Formen

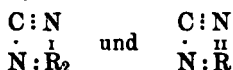


zu reagiren, die man als wahres Cyanamid und als Carbodiimid unterscheiden kann. Einige Reactionen des Cyanamids haben augenscheinlich den Uebergang in die Imid-Form zur Voraussetzung. Die monosubstituirtten Cyanamide unterscheiden sich im allgemeinen Verhalten von der Muttersubstanz wenig. Es ist das vorauszusehen, denn sie können auch in den beiden Formen



reagiren.

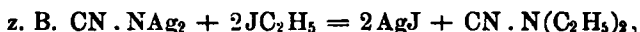
Ein abweichendes Verhalten nach mancher Richtung darf man von den vollkommen substituirtten Cyanamiden erwarten, namentlich von denen, in welchen die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe durch ein zweiwerthiges Radical vertreten sind. Diejenigen Reactionen des Cyanamids, welche auf einem Uebergang in die Imidform beruhen, sollten bei den Repräsentanten vom Typus



ausbleiben. Auch die Neigung zur Polymerisation, der freiwillige Uebergang der Cyanamid- in die Melamin-Form ist bei den ganz substituirtten Cyanamiden schwerer zu erwarten.

¹⁾ Aus den »Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen«.

Merkwürdiger Weise sind die ganz substituirten Cyanamide nur noch wenig bekannt und die bekannten sind, wie es scheint, nicht durch directe Wechselwirkung von Cyanhalogen mit secundären Basen gewonnen, sondern durch Umsetzung von Cyanamidsilber mit Alkyljodid,



oder als Nebenproduct bei der Zersetzung von Monoalkylcyanamiden.

Es war mir nun von verschiedenen Gesichtspunkten aus von Interesse, einige der vollkommen substituirten Cyanamide kennen zu lernen. Man kann die Verbindungen, wie sich herausgestellt hat, mit grösster Leichtigkeit durch Einwirkung von Bromcyan (1 Mol.-Gew.) auf eine ätherische Lösung von secundären Basen (2 Mol.-Gew.) erhalten. Es scheidet sich alsbald 1 Mol.-Gew. der angewandten Base in Form des Bromhydrats aus, und in der ätherischen Lösung bleibt das neue Cyanamid. Man destillirt nun den Aether bei gewöhnlichem Druck ab und rectificirt den Rückstand im Vacuum, da die neuen Verbindungen beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Zersetzung erleiden.

Auf dem angegebenen Wege sind, unter Mitwirkung des Hrn. Dr. Sämann, folgende Verbindungen vorläufig dargestellt und analysirt worden.

Cyandimethylamin, $CN \cdot N(CH_3)_2$, Oel, Sdp. 52° bei 14 mm.

Cyandiäthylamin, $CN \cdot N(C_2H_5)_2$, Oel, Sdp. 68° bei 10 mm.

Cyandipropylamin, $CN \cdot N(C_3H_7)_2$, Oel, Sdp. $88-90^\circ$ bei 10 mm.

Cyandiamylamin, $CN \cdot N(C_5H_{11})_2$, Oel, Sdp. $130-132^\circ$ bei 10 mm.

Cyanpiperidin, $CN \cdot NC_5H_{10}$, Oel, Sdp. 102° bei 10 mm.

Cyandibenzylamin, $CN \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, bei 54° schmelzende Krystalle, Sdp. $145-148^\circ$ bei 10 mm.

Cyanmethylanilin, $CN \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$, bei 28° schmelzende Krystalle, Sdp. 136° bei 10 mm.

Sämmtlichen der oben beschriebenen Cyanamide ist gemeinsam, dass sie keine Neigung zur freiwilligen Polymerisation zeigen und dass sie beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff letzteren meist leicht und schnell unter Bildung von schön krystallisirten Thioharnstoffen addiren.

Einige der auf diese Weise bequem zu erhaltenden unsymmetrischen Thioharnstoffe sind bereits auf anderem Wege und zwar durch Umlagerung von rhodanwasserstoffsäuren secundären Aminen dargestellt worden. So erhielt Gebhardt (diese Berichte 17, 2094) solche Thiocarbamide aus Monomethyl- und Monoäthyl-Anilin, H. Salkowski aus Dibenzylamin (ebenda 24, 2727 und 26, 2501). Letzterer stellte gleichzeitig fest, dass die Umlagerung rhodanwasserstoffsaurer secundärer Amine der Fettreihe sich ausserordentlich schwer vollzieht,

sowie dass die gebildeten Thioharnstoffe sich schlecht isoliren lassen, und sprach die Vermuthung aus, dass Spica und Carrara, welche auf analogem Wege unsymmetrische Thioharnstoffe der Fettreihe gewonnen zu haben meinten (Gazz. chim. ital. 21, 421; diese Berichte 24, R. 625), in Irrthümer verfallen seien. Für das Dimethylthiocarbamid hat H. Salkowski das bereits bestimmt nachweisen können. Dass es auch für die entsprechenden Verbindungen zutrifft, geht aus der folgenden Tabelle hervor, in der ich die Schmelzpunkte der aus den Cyanamiden gewonnenen Thioharnstoffe, deren Reinheit durch die Art der Gewinnung und die Analyse verbürgt ist, zusammenstelle und daneben die Angaben der Autoren setze, welche bereits vorliegen.

	Schmelzpunkte	
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$	158—159° (Wallach)	{159° (H. Salkowski) {81—82° (?) (Spica u. Carrara)
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$	101—102° »	169—170° (?) (Spica u. Carrara)
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{smallmatrix}$	67° »	—
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \end{smallmatrix}$	63—64° »	208—209° (?) (Spica u. Carrara)
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NC}_5\text{H}_{10} \end{smallmatrix}$	128° »	—
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$	139—140° »	139—140° (H. Salkowski)
$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix}$	106—107° »	107° (Gebhardt)

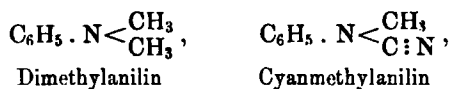
Wie man bemerkt, sinken die Schmelzpunkte der unsymmetrischen Thioharnstoffe der Fettreihe mit steigendem Molekulargewicht, während Spica und Carrara gerade das Umgekehrte behauptet haben. Die Verbindungen krystallisiren meist sehr gut, namentlich zeichnet sich das Diäthylthiocarbamid durch Krystallisationsfähigkeit aus. Sie sind sehr löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und können vortheilhaft durch Zusatz von Aether zu ihrer methylalkoholischen Lösung umkrystallisirt werden.

Die oben beschriebenen Cyanamide lassen sich natürlich auch zur Darstellung anderer Verbindungen nutzbar machen. So kann man z. B. auch die unsymmetrischen Harnstoffe aus ihnen gewinnen, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

Schwierigkeiten bin ich bisher bei dem Versuch begegnet, die CN-Gruppe zu $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ zu reduciren und auf diese Weise zu substituirten Diaminen zu gelangen, doch sollen diese Versuche noch fortgesetzt werden.

Durch den Eintritt der CN-Gruppe ist der basische Charakter der Amine stark abgeschwächt. Am lehrreichsten tritt das bei einem Vergleich des Cyanmethylanilins mit dem Dimethylanilin hervor

Bei rein typischer Betrachtungsweise



sollte man ein ähnliches Verhalten beider Verbindungen voraussetzen, denn in der zweiten Verbindung sind nur die drei Wasserstoffatome eines Methyls durch Stickstoff ersetzt, sonst ist der Bau der Substanzen ganz analog. Nichtsdestoweniger fehlen dem Cyanmethylanilin die charakteristischen Merkmale des Dimethylanilins (Bildung von Malachitgrün und Nitrosoverbindung).

283. W. Vaubel: Prioritätsreclamation bezüglich des Bromphenacetins.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Auf S. 158 dieser Berichte führen F. Reverdin und F. Düring in ihrer Arbeit: Ueber einige Chlor-, Brom- und Nitro-Phenetidine u. s. w. als Entdecker des im Kerne substituirten Bromphenacetins Hodureck an. Ich möchte hiermit darauf hinweisen, dass dieser Körper von mir zuerst dargestellt und im Journ. f. prakt. Chem. 52, 421 und 53, 217 näher beschrieben worden ist. Erstere Arbeit erschien vor der Publication Hodureck's, während letztere ziemlich gleichzeitig mit dieser veröffentlicht wurde. Das von Hodureck benutzte Verfahren zur Darstellung des Bromphenacetins rührt von mir her, wie aus der zweiten Publication ersichtlich ist. In meiner ersten Arbeit nahm ich ebenfalls wie Hodureck und jetzt auch Reverdin und Düring an, dass das Bromphenacetin die Constitution $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{Br})(\text{NH}_2)$ (1.2.4) besitze. Einige, nicht eingehend verfolgte Beobachtungen liessen mich in der zweiten Arbeit eine andere Constitution vorziehen. Jedoch mag es immerhin sein, dass die vorher gegebene Formel die richtige ist.