

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

427. Band.

---

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität  
Freiburg i. Br.]

## Über Dicyanamid;

von *W. Madelung* und *E. Kern.*<sup>1)</sup>

(Eingelaufen am 31. Oktober 1920.)

---

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen bezwecken einen Beitrag zu bilden zur Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen. Seit den klassischen Untersuchungen Ostwalds über die Affinitätsgröße organischer Säuren sind eine große Zahl von Untersuchungen über dieses Thema erschienen, die Fülle beigebrachten Materials hat jedoch bisher wohl eine Reihe von Zusammenhängen aufgedeckt, aber noch nicht zur Aufstellung einer zureichenden, weil allgemein gültigen, Hypothese geführt, die die besonderen elektrochemischen Eigenschaften anorganischer wie organischer Verbindungen einheitlich als Funktion bestimmter konstitutioneller Eigenschaften erkennen lassen. Allgemein gültige Schlüsse lassen sich nun in erster Linie dann ziehen, wenn man die Wirkung bestimmter Gruppen mit besonders ausgeprägten reaktivierenden Eigenschaften in einer größeren Zahl von Verbindungen möglichst einfacher Zusammensetzung miteinander vergleicht.

---

<sup>1)</sup> Vgl. die gleichnamige Inauguraldissertation von E. Kern, Freiburg i. Br. 1919.

Für derartige Untersuchungen scheinen die Cyanverbindungen besonders geeignet zu sein, weil einerseits die Cyangruppe eine der wirksamsten reaktiven Gruppen ist, die wir kennen, sie andererseits aber infolge ihrer Reaktionsfähigkeit leicht in die verschiedensten Umwandlungsprodukte von z. T. ebenfalls ausgeprägten elektrochemischen Eigenschaften verwandelt wird. Eine genaue Kenntnis der Cyanverbindungen des Ammoniaks schien uns besonders erwünscht, ist doch das Ammoniak und die Aminogruppe die Atomkombination, die die stärkste reaktivierende Wirkung im umgekehrten Sinne wie die Cyangruppe zeigt. Das Cyanamid kann man daher als den Prototyp einer Verbindung betrachten, in der negative und positive Gruppen miteinander vereinigt sind, und sich daher die Wirkung der einzelnen Gruppen gewissermaßen gegenseitig aufhebt. Es erschien uns daher als Aufgabe von hohem Interesse zu untersuchen, welche Erscheinungen auftreten, wenn in die Molekel des Cyanamids ein zweiter Cyanrest eintritt.

Das Dicyanamid,  $\text{NH}(\text{CN})_2$ , ist trotz seiner einfachen Zusammensetzung bis jetzt noch unbekannt. Versuche zu seiner Darstellung sind beschrieben worden, die aber nicht zum Ziele führten. So ließen Zech und Dehmel<sup>1)</sup> auf freies Cyanamid Bromcyan einwirken in der Meinung, dieses müsse in der gleichen Weise wie bei seinem ersten Einwirken auf Ammoniak, ein zweites Mal reagieren. Sie erhielten das Bromcyan unverändert zurück, während sich das Cyanamid polymerisierte.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dicyanamids glaubte Bannow<sup>2)</sup> beobachtet zu haben. Er gibt an, beim Zusammenschmelzen von Kaliumcyanid mit Paracyan bzw. Quecksilbercyanid und Erhitzen auf Rotglut geringe Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung erhalten zu haben, die er für eine solche der

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 11, 249 (1878).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 4, 254 (1871); 13, 2201 (1880).

Zusammensetzung  $C_2N_3K$  hielt, da er daraus mit Silbernitrat eine auf  $C_2N_3Ag$  stimmende Silberverbindung erhielt. Die von Bannow erhaltenen salzartigen Verbindungen sind aber nicht solche des Dicyanamids, sondern, wie im folgenden gezeigt werden wird, Polymere desselben.

Die Eigenschaften des Dicyanamids und damit der geeignetste Weg zu seiner Darstellung ließen sich bis zu einem gewissen Grade voraussehen. Wir wissen aus zahlreichen Beobachtungen, daß sich durch mehrfache Einführung von im gleichen Sinne reaktivierenden Gruppen saure oder basische Eigenschaften sowohl hervorrufen wie auch, wenn schon vorhanden, enorm steigern lassen. Wir wollen hier nur die Verbindungen ins Auge fassen, die durch Eintritt einer oder mehrerer Cyangruppen in die Wasserstoffverbindungen der Metalloide entstehen.

$CH_4$	—	—	—
$CH_3Cy$	$NH_3$	—	—
$CH_2Cy_2$	$NH_2Cy$	$SH_2$	—
$CHCy_3$	$NHCy_2$	$SHCy$	$ClH$
—	—	$SCy_2$	$ClCy$

Wenn wir, wie es in obiger Tabelle geschieht, diejenigen Verbindungen in eine Reihe stellen, die neben den als reaktivierend angenommenen Cyangruppen und den an erster Stelle die Wasserstoffverbindung bildenden Atomen verschiedener Elemente stets die gleiche Zahl von Wasserstoffatomen enthalten, so bemerken wir, daß diese Verbindungen sich in ihren Eigenschaften weitgehend entsprechen. Beim Methan erhält man erst bei Eintritt zweier Cyangruppen, im Malonitril, einen ähnlichen Effekt wie beim Ammoniak beim Eintritt einer einzigen Cyangruppe, im Cyanamid, und beide Cyanverbindungen entsprechen dann in ihren Eigenschaften dem Schwefelwasserstoff; es sind Verbindungen, die alle etwa in gleichem Maße zur Salzbildung befähigt, aber doch zu

schwach sauer sind, um in wäßriger Lösung saure Reaktion hervorzurufen. Wenn man eine weitere Cyangruppe in diese Verbindungen einführt, so zeigt sich im Falle des Methanderivates, daß hier (im Cyanoform) eine der stärksten organischen Säuren vorliegt, die nach den Untersuchungen von Hantzsch und Osswald<sup>1)</sup> mit den starken anorganischen Säuren in eine Reihe zu stellen ist, während man schon aus den Untersuchungen von Ostwald<sup>2)</sup> vom Rhodanwasserstoff, dem cyansubstituierten Schwefelwasserstoff, weiß, daß er in seiner Stärke an den in obiger Tabelle in der gleichen Reihe stehenden Chlorwasserstoff vollkommen heranreicht. Auch die wasserstofffreien Verbindungen Chlore cyan und Schwefelcyan zeigen weitgehende Analogien in ihrem Verhalten, denen man nach den neuesten Untersuchungen von Söderbäck<sup>3)</sup> auch noch diejenigen zwischen freien Halogenen und freiem Rhodan zur Seite stellen könnte. Das Dicyanamid bildete nun bisher ein fehlendes Glied in dieser Reihe, und man konnte daher wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß seine Eigenschaften denjenigen seiner Nachbarn in der obigen Tabelle entsprechen würden. Diese Eigenschaften sind aber neben den sehr stark sauren Eigenschaften gekennzeichnet durch eine besonders große Unbeständigkeit der freien Wasserstoffverbindungen. Während freies Cyanoform bisher überhaupt nicht isoliert werden konnte, ist Rhodanwasserstoff nur im Kältegemisch beständig und polymerisiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Es war daher auch für das Dicyanamid das Gegebene, nicht nach der freien Verbindung, sondern nach den beständigeren Salzen zu suchen.

Es ist uns gelungen, eine ebenso einfache wie ausgiebige Methode zur Darstellung von Natriumdicyanamid.

---

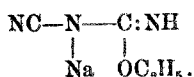
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 641 (1899).

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 305 (1885).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **419**, 217 (1919).

ausgehend vom technischen Dinatriumsalz des Cyanamids, zu finden. Läßt man nämlich unter Kühlung Bromcyan auf eine wäßrige Lösung dieser Verbindung einwirken, bis die zuerst alkalische Reaktion der Lösung neutral geworden ist, so erhält man beim Eindampfen auf dem Wasserbade das Natriumsalz des Dicyanamids in guter Ausbeute. Es krystallisiert in Nadelchen aus und läßt sich von dem gleichfalls entstehenden Natriumbromid infolge seiner geringeren Löslichkeit leicht trennen und aus Alkohol umkrystallisieren.

In hiervon abweichender Weise reagiert Cyanamid, das in absolut alkoholischer Lösung zunächst mit einer zur Bildung des Dinatriumsalzes hinreichenden Menge Natriumalkoholat und darauf, wie für die wäßrige Lösung beschrieben, mit Bromcyan versetzt wird. Diese Versuchsanordnung war übrigens die erste, da wegen der hydrolytischen Dissoziation des Dinatriumcyanamids in wäßriger Lösung Komplikationen vermutet wurden. Als Reaktionsprodukt konnte neben Natriumdicyanamid und Natriumbromid ein weiteres Natriumsalz von der Zusammensetzung eines alkoholhaltigen Natriumdicyanamids isoliert werden. Diese Verbindung ist jedoch nicht einfaches krystallalkohol-haltiges Natriumdicyanamid, denn letztere Verbindung wird beim Krystallisieren aus Alkohol stets alkoholfrei erhalten. Immerhin ist auch bei der alkoholhaltigen Verbindung der Alkohol nicht sehr fest gebunden, denn schon beim Umkrystallisieren wurde teilweise alkoholfreies Natriumdicyanamid zurückerhalten, und mit manchen Schwermetallsalzen, wie denen des Silbers und Kupfers, erhält man direkt Fällungen des Dicyanamidsalzes. Trotzdem sind auch im chemischen Verhalten deutliche Unterschiede vorhanden, so reagiert die alkoholhaltige Verbindung schwach alkalisch, während das Natriumdicyanamid völlig neutrale Reaktion zeigt. Es scheint demnach ein Mol. Alkohol, wenn auch leicht abspaltbar, doch chemisch gebunden zu sein, entsprechend der Formel



Durch eine schwache Säure wie Essigsäure läßt sich in der Tat aus dem Natriumsalz Cyan-O-äthylisoharnstoff, der Iminoäther der Cyanamidkohlendensäure, eine ganz beständige, neutral reagierende Verbindung, in Freiheit setzen, indessen erhält man diese Verbindung, wie später ausgeführt wird, auch ausgehend vom Dicyanamid.

Die Umsetzung des Natriumcyanamids mit Bromcyan in alkoholischer Lösung ist ebensowenig wie die in wäßriger Lösung als eine solche des Dinatriumsalzes aufzufassen. In wäßriger Lösung ist das zweibasische Salz zweifellos größtenteils hydrolytisch gespalten, und die bei seiner Lösung in Wasser entstehende Natronlauge wird dann wieder zum Neutralisieren des sich bei der Reaktion zwischen Mononatriumcyanamid und Bromcyan bildenden Dicyanamids verbraucht. Ebenso ist in der Lösung des Cyanamids in zwei Mol. Natriumalkoholat enthaltendem Alkohol nicht das Dinatriumsalz enthalten, das, sobald es einmal als fertige Verbindung vorliegt, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist. Nach Drechsel<sup>1)</sup> wird durch Umsatz von Cyanamid mit Natriumalkoholat das Mononatriumcyanamid erhalten, es ist aber recht wahrscheinlich, daß dieses nicht das erste Reaktionsprodukt ist, Cyanamid und Natriumalkoholat sich vielmehr zunächst miteinander vereinigen. Diese Vereinigung entspräche der Bildung des äthylkohlensauren Natriums aus Natriumalkoholat und Kohlendioxyd, als dessen Dimid das Cyanamid in der Isoform aufgefaßt werden kann. Dieses erste Anlagerungsprodukt müßte ein Natriumsalz des O-Äthylisoharnstoffs sein, das als solches wegen der leichten Alkoholabspaltung nicht isoliert werden kann, wohl aber zur Umsetzung mit Bromcyan befähigt wäre. Dabei entsteht dann O-Äthylcyanisoharnstoff, welche Verbindung nunmehr ebenso wie die be-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 11, 307 (1875).

kannten analog zusammengesetzten Acetyl- und Benzoylderivate des O-Methylisoharnstoffs<sup>1)</sup> beständige Metallsalze bilden kann. Bei Dialkylecyanamiden<sup>2)</sup> ist übrigens die Isoharnstoffätherbildung durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf jene bekannt, die hier auch als Darstellungsmethode dienen kann, da die Bildung eines Cyanamidsalzes nicht möglich ist.

Nachdem es möglich war, das Natriumsalz des Dicyanamids jederzeit in beliebiger Menge darzustellen, mußte es besonderes Interesse erregen, die so einfach zusammengesetzte Verbindung  $C_2N_3H$  selber darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Aus den Eigenschaften des Natriumsalzes, das eine völlig neutral reagierende Verbindung ist, war bereits zu entnehmen, daß das Dicyanamid eine starke Säure sein müsse. Des weiteren fand aber auch der Analogieschluß aus dem Verhalten des Cyanoforms und des Rhodanwasserstoffs seine volle Bestätigung. Freies Dicyanamid ist so unbeständig und neigt so sehr zur Polymerisation, daß es uns trotz langer Bemühungen nicht möglich war, die freie Verbindung in reinem Zustande zu fassen. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gelang es uns trotzdem, über die Stärke der Säure ein ganz genaues Bild zu erhalten.

Wir verfahren zu diesem Zwecke in der Weise, daß wir die Lösung des Natriumsalzes mit einer genau berechneten Menge titrierter Salzsäure versetzten und die Leitfähigkeit des so erhaltenen Gemisches von Kochsalz und freiem Dicyanamid bei verschiedenen Verdünnungen bestimmten. Durch Abzug der bekannten Leitfähigkeit des Kochsalzes ergab sich die gesuchte des freien Dicyanamids. Der Grenzwert der Leitfähigkeit wurde in der bekannten von Bredig angegebenen Weise durch

---

<sup>1)</sup> Bruce, Journ. Am. chem. soc. **26**, 419 (1904).

<sup>2)</sup> Stieglitz u. Mc Kee, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 807 (1900);  
Mc Kee, Am. chem. Journ. **42**, 1 (1909).

Extrapolation aus der Leitfähigkeit verschieden verdünnter Lösungen des Natriumsalzes ermittelt.

Wie die Untersuchungen zeigen, gehört Dicyanamid zu den stärksten organischen Säuren und kommt der Salzsäure in ihrer Stärke sehr nahe. Das geht schon daraus hervor, daß die Leitfähigkeiten bei mäßigen Verdünnungen dem Grenzwerte ungefähr eben so nahe sind wie die entsprechenden der Salzsäure. Zum Vergleiche diene folgende Tabelle, die eine Reihe von äquivalenten Leitfähigkeitswerten enthält, unter ihnen die der stärksten organischen und anorganischen Säuren unter gleichen Versuchsbedingungen, d. h. bei gleicher molekularer Verdünnung und gleicher Temperatur.

$\Lambda$  für verschiedene Säuren bei 25°. <sup>1)</sup>

$1/10^3 \eta =$	64	128	256	512	1024	Grenzwert $\infty$
Salzsäure . . . .	399	401	403	405	404	422
Dicyanamid. . . .	369	371	372	373	374	392
Rhodanwasserstoff .	386	391	391	393	394	—
Cyanoforn . . . .	369	374	379	380	381	391
Nitroform . . . .	358	371	372	374	—	394
Trichloressigsäure .	355	363	371	377	379	381
Monochloressigsäure.	103	136	175	219	266	386
Essigsäure . . . .	13	18	25	34	49	385

Die unmittelbar nach dem Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Dicyanamidnatrium und Salzsäure gemessenen Leitfähigkeiten sinken besonders bei stärkerer Konzentration infolge der Polymerisation mit hinreichender Geschwindigkeit, um diese messend verfolgen zu können. Die für 25° und 64fache Verdünnung der Normallösung aufgenommene Kurve des Leitvermögens des Gemisches von Dicyanamid und Natriumchlorid nähert sich nach anfangs schnellem Abfall einem zwischen dem

<sup>1)</sup> Die von Ostwald und Hantzsch für die angeführten Werte des Leitvermögens gegebenen Zahlen sind alle von Quecksilber auf  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  umgerechnet.



Anfangswert und dem für reines Natriumchlorid anzunehmenden Wert liegenden Zwischenwert. Die Polymerisation führt demnach zunächst zu einem relativ stabilen, noch Leitvermögen besitzenden Produkt. Wenn man dann aber eindampft, so geht auch der Rest von Leitvermögen des polymerisierten Dicyanamids verloren, und man erhält beim Zusatz von Wasser zum Rückstand nur noch das Leitvermögen des Natriumchlorids, während sich das Dicyanamid vollständig in eine amorphe unlösliche Masse verwandelt hat. Nach den Angaben zu urteilen, die für die zum Vergleich herangezogenen Verbindungen Rhodanwasserstoff und Cyanoform vorliegen, scheint von den drei unbeständigen Cyanderivaten die Beständigkeit des Dicyanamids am geringsten zu sein.

Die chemischen Eigenschaften des Dicyanamids stehen gewissermaßen zwischen denen der beiden Vergleichsverbindungen. So erinnert es, abgesehen von der großen Stärke als Säure und der leichten Polymerisierbarkeit, auch in den Eigenschaften seiner Salze an Rhodanwasserstoff, in geringerem Maße auch an die Halogenwasserstoffe. So erhält man in Wasser unlösliche, aber ammoniaklösliche, den Rhodan- und Halogenverbindungen entsprechende farblose Salze des einwertigen Silbers, Kupfers und Quecksilbers, schwerlösliche Salze des Bleis, des zweiwertigen Quecksilbers und Kupfers. Besonders das letztere dunkelblau-grüne Salz ist charakteristisch.

Auch einige sonst für Rhodanionen charakteristische Farbreaktionen mögen an dieser Stelle erwähnt werden, die man ebenso auch mit Dicyanamidsalzen erhält. So geben Ferrisalze mit Dicyanamidnatrium eine allerdings unbeständige und weniger intensive Rotfärbung, und auch mit konz. Salpetersäure erhält man eine der nach Söderbäck auf der Bildung von Nitrosylrhodanid beruhenden unbeständigen Rotfärbung analoge Reaktion.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft vieler Salze des Dicyanamids ist die, daß sie sich beim Erhitzen z. T.

unter Aufglühen, teilweise auch unter Verpuffung zersetzen, ein Zeichen des hohen Gehaltes an chemischer Energie. Die Alkaliverbindungen gehen dabei ohne heftigere Reaktion in trimere Salze über, die dann auch noch bei Rotglut beständig sind. Von diesen soll in der nächsten Mitteilung die Rede sein.

Von besonderem Interesse ist das Ammoniumsalz. Die schön krystallisierende Verbindung schmilzt bei  $116^{\circ}$  ohne Zersetzung. Man hätte erwarten können, daß sie beim weiteren Erhitzen ähnlich dem Ammoniumcyanat oder Sulfocyanat sich umlagern und Cyanguanidin (Dicyandiamid) ergeben sollte, indessen wird bei weiterem Erhitzen von  $128^{\circ}$  ab Ammoniak abgespalten, und man erhält augenscheinlich das gleiche hochmolekulare unlösliche Polymerisationsprodukt, wie direkt aus dem freien Dicyanamid.

Aus dem Silbersalz konnte, allerdings schwierig und mit geringer Ausbeute, mit Methyljodid ein Methylderivat gewonnen werden als schön krystallisierende, bei  $221^{\circ}$  schmelzende Verbindung. Andere Umsetzungen, die versucht wurden, versagten, da die Salze des Dicyanamids lange nicht so reaktionsfähig gegen Halogenverbindungen sind wie etwa Silber- oder Quecksilbersalze des Rhodanwasserstoffs. So war es uns nicht möglich, das Silbersalz mit Methylenjodid umzusetzen. Auch die über das Silber- und Quecksilbersalz versuchte Einführung eines dritten Cyanradikals in die Ammoniakmolekel oder die Verknüpfung zweier Dicyanstickstoffreste zu einem Tetracyanhydrazin, das mit Hinblick auf das kürzlich durch Söderbäck<sup>1)</sup> bekannt gewordene freie Rhodan besonderes Interesse erregt hätte, konnte bisher noch nicht unzweideutig beobachtet werden.

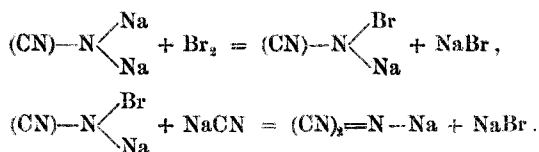
Das Anlagerungsvermögen der beiden Cyangruppen des Dicyanamids ermöglicht es durch Aufnahme von Wasser, Ammoniak oder Alkohol zu Verbindungen zu

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 419, 217 (1919).

gelangen, in denen je nach Art und Zahl der eintretenden Molekeln die saure Funktion dieser *stärksten* organischen Säure abgeschwächt, aufgehoben oder schließlich bis zur stärksten basischen Funktion umgewandelt wird.

Es gelingt leicht, an das Dicyanamid zwei Mol. Wasser anzulagern unter Überführung in die neutrale Verbindung Biuret, die sich alsbald ausscheidet, wenn man das Natriumsalz des Dicyanamids kurze Zeit mit heißer, starker Salzsäure behandelt. Die Stufe des Cyanharnstoffs mit nur einem angelagerten Mol. Wasser konnte unter diesen Bedingungen nicht festgehalten werden. Wir erhielten diese von Hallwachs<sup>1)</sup> unter dem Namen Amidodicyansäure ausführlich beschriebene Verbindung bei dem Versuche, auf einem anderen Wege zum Natriumdicyanamid zu gelangen; nämlich bei der aufeinanderfolgenden Behandlung einer wäßrigen Lösung von Natriumcyanamid mit Brom und Natriumcyanid, die nach der folgenden Reaktionsgleichung hätte verlaufen sollen:



Cyanharnstoff ist noch eine kräftige einbasische Säure und zeigt auch noch in manchen Salzen, wie dem Silbersalz, Ähnlichkeiten mit denen des Dicyanamids. Wenn auch ihre Dissoziationskonstante bisher nicht bestimmt ist, so läßt sich doch aus den bekannten Dissoziationskonstanten anderer substituierter Cyanamide<sup>2)</sup> schließen, daß es sich bei ihr um eine der stärkeren organischen Säuren handelt (Acetylcyanamid  $K = 0,015$ , Benzoylcyanamid  $K = 0,18$ , Cyanurethan  $K = 0,047$ ).

Die Anlagerung von Ammoniak an das Dicyanamid gelingt, wenn man die Lösung seines Kupfersalzes in

<sup>1)</sup> Diese Annalen 153, 293 (1870).

<sup>2)</sup> Bader, Zeitschr. f. physikal. Chem. 6, 289 (1890).

wäßrigem Ammoniak mehrere Stunden im Rohr erhitzt. Wenn man das Erhitzen rechtzeitig unterbricht, so finden sich nach dem Erkalten in der Flüssigkeit farblose Krystalle, die sich als Cyanguanidin (Dicyandiamid) erwiesen, während man bei hinreichend langem Erhitzen nur noch die charakteristischen rosafarbenen Krystalle des Biguanidkupfers isolieren kann. Cyanguanidin ist eine neutrale Verbindung, während Biguanid eine äußerst starke Base ist, da in ihr zweimal die basische Funktion des Guanidins enthalten ist, das man in der Leitfähigkeit seiner Lösungen und im Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern usw. als dem Ätznatron nahestehend betrachten kann. Wir finden so, daß vielleicht die stärkste organische Base mit der stärksten organischen Säure genetisch verknüpft ist durch zweimalige Anlagerung einer Verbindung, die an sich nur so schwach basische Eigenschaften besitzt wie das Ammoniak.

Wie man durch Anlagerung von Ammoniak an Dicyanamid zum Cyanguanidin, dem Amidin der Cyanamidokohlensäure gelangt, so erhält man durch Anlagerung von Alkohol Cyanisoharnstoffäther, den jener Verbindung entsprechenden Iminoäther, dessen direkte Bildung aus Cyanamid, Bromcyan und Natriumalkoholat bereits erwähnt wurde. Vom Natriumdicyanamid ausgehend erhält man diese Verbindung, wenn man zu einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol eine genau äquivalente Menge alkoholischer Salzsäure hinzufügt. Es wird dann gerade so wie in wäßriger Lösung ein großer Teil des Dicyanamids zu einem amorphen unlöslichen Körper polymerisiert, ein kleinerer Teil wandelt sich aber in O-Äthylcyanisoharnstoff um. Diese schön krystallisierende, völlig neutrale und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung steht zum O-Äthylisoharnstoff in demselben Verhältnis, wie das Cyanguanidin (Dicyandiamid) zum Guanidin. Wenn so durch einmalige Einführung des Cyanrestes in diese starken

Basen an Stelle von Wasserstoff die basische Funktion derselben bis zur völlig neutralen Reaktion abgeschwächt wird, so auch umgekehrt die äußerst starke Säurefunktion des Dicyanamids dadurch, daß die eine Cyangruppe durch Anlagerung des anscheinend indifferenten Alkohols in den Iminoätherrest übergeführt wird. Es sei hier übrigens darauf hingewiesen, daß die Anlagerung von Alkohol an das freie Dicyanamid derjenigen an das freie Cyanoform genau entspricht, bei der ebenfalls ein neutral reagierender Iminoäther, der Dicyanacetiminoäther entsteht, ein weiterer Beleg für die Analogie beider Verbindungen.

Durch weitere Einwirkung überschüssigen Chlorwasserstoffs auf Dicyanamid in alkoholischer Lösung erwarteten wir beide Cyanreste in die Reste von Iminoäthern überzuführen und so zum Dihydrochloride einer zweisäurigen Base zu gelangen, die zum Biuret im gleichen Verhältnis stehen müßte, wie Isoharnstoffäther zum Harnstoff. In dieser Erwartung sahen wir uns indessen getäuscht, denn das schwer lösliche Hydrochlorid, das sich binnen kurzem aus der Lösung ausschied, war das Monohydrochlorid einer Base, die sich vom Biuret dadurch ableiten läßt, daß diese Verbindung nur zur Hälfte als Iminoäther auftritt. Da die erwartete Verbindung sich zweifellos als erstes Reaktionsprodukt gebildet haben muß, ist demnach bei ihr schon gleich nach ihrer Bildung, und zwar bei Zimmertemperatur, eine Abspaltung von Chloräthyl eingetreten, eine Reaktion, die bei allen Hydrochloriden der Iminoäther als bei höherer Temperatur eintretend bekannt ist.

Die bei dem Hydrochlorid der zweisäurigen Base so auffallend leicht erfolgende Abspaltung von Chloräthyl scheint uns von theoretischem Gesichtspunkte aus recht bemerkenswert zu sein. Das nach einmaliger Chloräthylabspaltung entstehende Hydrochlorid zeigt ein ganz beständiges normales Verhalten und zersetzt sich erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Biuretbildung. Die aus dem Hydrochlorid in Freiheit gesetzte

Base zeigt, wie zu erwarten war, in wäßriger Lösung eine dem gewöhnlichen Isoharnstoffäther entsprechende, wenn auch nicht sehr starke alkalische Reaktion.

## Versuche.

### *Natriumdicyanamid.*

In eine normale wäßrige Lösung des technischen Natriumcyanamids, die eventuell noch zur Reinigung durch Kohle filtriert worden ist, trägt man unter Kühlung so lange festes Bromcyan (1 Mol) ein, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Da die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht, muß man für gute Kühlung Sorge tragen, da sich sonst das Bromcyan verflüchtigt, ohne in Reaktion zu treten; auch muß man, da sich die Verflüchtigung nicht ganz vermeiden läßt, einen geringen Überschuß anwenden, um sicher vollständig neutrale Reaktion zu erzielen. Letzteres ist unbedingt notwendig, da man sonst beim Eindampfen keine Krystalle, sondern nur amorphe Flocken erhält, die sich bei Einwirkung von freiem, durch Hydrolyse des Natriumcyanamids entstandenen Alkali auf schon fertiges Natriumdicyanamid bilden. Nach dem Abfiltrieren von Verunreinigungen, die sich aus der neutralen oder schwach sauren Lösung ausscheiden, wird auf dem Wasserbade eingedampft. Zuerst scheidet sich das schwerer lösliche Dicyanamidsalz aus, erst bei weiterem Einengen Natriumbromid. Durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation gelingt es leicht, das Dicyanamidnatrium vollständig frei von Natriumbromid zu erhalten. Das Rohprodukt ist stets grünlichgelb gefärbt, wird aber beim Umkrystallisieren rein weiß. Da das Natriumdicyanamid in schmalen Nadeln krystallisiert, ist es leicht, unter dem Mikroskop die Reinheit von den Würfeln des Natriumbromids zu erkennen, ebenso auch durch die rein weiße Farbe des Silbersalzes.

Natriumdicyanamid ist in Wasser leicht löslich,

etwas weniger leicht in Alkohol, aus dem es für die Analyse umkrystallisiert wurde. Man erhält es so meist in feinen weißen Nadeln. Verschiedentlich wurden auch Eiskrystallen ähnliche sechsstrahlige Gebilde beobachtet. Die wäßrige Lösung reagiert vollständig neutral gegen Lackmus.

0,2190 g gaben 0,1722  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0,0614 g „ 26,0 ccm Stickgas bei 20° und 744 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_2\text{N}_3\text{Na}$	Gef.
N	47,19	47,17
Na	25,83	25,16

*Silberdicyanamid* fällt als weißer flockiger Niederschlag aus bei Zusatz von Silbernitrat zu einer wäßrigen Lösung von Dicyanamidnatrium. Die Verbindung ist in heißem Wasser unlöslich, ebenso auch in verdünnter oder starker Salpetersäure. Sie ist leicht löslich in verdünntem Ammoniak und wird daraus durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. In feuchtem Zustand färbt sie sich bei längerem Stehen am Lichte dunkel.

0,7702 g gaben 0,6133  $\text{AgCl}$ .

	Ber. für $\text{C}_2\text{N}_3\text{Ag}$	Gef.
Ag	62,03	59,95

Das Salz des zweiwertigen *Kupfers* fällt als blaugrüner Niederschlag auf Zusatz einer Cuprisalzlösung zu einer solchen von Dicyanamidnatrium. Beim Zusammengießen heißer Lösungen erhält man es in schön ausgebildeten blaugrünen Nadelchen. In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, in heißem ist sie wenig löslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich mit tief violettblauer Farbe ist sie in Ammoniak. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Kupfersalz unter Verpuffung. Wegen seiner charakteristischen Eigenschaften eignet es sich besonders für den Nachweis der Ionen des Dicyanamids.

0,2812 g gaben 0,1148  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

	Ber. für $\text{C}_4\text{N}_6\text{Cu}$	Gef.
Cu	32,50	32,61

Wenn man in eine heiße Lösung oder in eine Suspension des frisch gefällten Cuprisalzes schweflige Säure einleitet, so erhält man das *Cuprosalz* als farblosen, feinkrystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Beim Stehen an der Luft findet eine teilweise Rückoxydation statt.

Das *Bleisalz* des Dicyanamids fällt als fein krystalliner, anscheinend aus kubischen Krystallen bestehender farbloser Niederschlag auf Zusatz von Bleiacetat. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich das Bleisalz unter Aufblähen.

Das *Mercurisalz* erhält man als farblosen krystallinischen, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslichen Niederschlag, wenn man zu einer heißen Lösung von Quecksilberoxyd in verdünnter Salpersäure Natriumdicyanamid hinzufügt. Mit Quecksilberchlorid entsteht keine Fällung.

Mit Mercuronitrat erhält man einen auch in heißem Wasser fast unlöslichen Niederschlag des Mercurosalzes. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter starkem Aufblähen.

Das *Ammoniumsalz* des Dicyanamids wurde in der Weise dargestellt, daß in eine ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Schwefelammonium kein Schwefelkupfer mehr abschied. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelkupfer wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung ganz farblos geworden war und sich kein Schwefel mehr ausschied. Der fein verteilte amorphe Schwefel kann durch Kochen mit etwas Papierbrei leicht in filtrierbaren Zustand gebracht werden. Nach dem Einengen des Filtrats scheidet sich das Ammoniumsalz aus der erkaltenden Lösung in schönen großen Krystallen aus. Zur völligen Reinigung wurde das Salz aus Alkohol umkrystallisiert. Man kann es auch mit Äther in Gestalt feiner weißer Nadeln ausfällen.



0,084 g gaben 48 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_2H_4N_8$	Gef.
N	66,67	66,20

Das Salz ist äußerst leicht in Wasser löslich, ziemlich leicht auch in Alkohol. Das analysenreine Salz schmilzt bei 116°. Erhitzt man weiter, so beginnt bei 126° Zersetzung unter Ammoniakabspaltung. Das Salz färbt sich gelblich und geht anscheinend in die polymerisierte Form der freien Säure über. Bei hoher Temperatur schmilzt die Masse dann abermals unter tieferer Gelbfärbung.

Das *Ferrisalz* des Dicyanamids liegt augenscheinlich in der roten Lösung vor, die man erhält, wenn man eine Lösung eines Dicyanamidsalzes mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt. Die rote Farbe ist aber wesentlich schwächer als diejenige, die man unter gleichen Bedingungen mit einer Rhodanlösung erhält.

Das gleiche gilt auch von einer anderen ebenfalls für Rhodansalze charakteristischen Reaktion. Fügt man nämlich zu einer konz. Lösung eines Dicyanamidsalzes einige Tropfen konz. Salpetersäure, so erhält man eine deutliche Rotfärbung, die bei weiterem Zusatz von konz. Salpetersäure wieder verschwindet.

### *Dicyanmethylanid.*

1,73 g Dicyanamidsilber und 1,4 g Jodmethyl werden zusammen mit 50 ccm Benzol im zugeschmolzenen Glasrohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombenröhre wird vom gebildeten Jodsilber und dem zum großen Teil unveränderten Dicyanamidsilber abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Methylierungsprodukt beim Einengen in Form quadratischer Krystalle ab, die bei 221° ohne Zersetzung schmelzen.

0,0526 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_5N_8$	Gef.
N	51,85	52,01

*Versuche zur Darstellung des freien Dicyanamids.*

Dicyanamid hat es mit Cyanamid gemein, daß es auch aus konzentrierterer wäßriger Lösung nicht in ein indifferentes organisches Lösungsmittel übergeführt werden kann.

Daraus ergab sich folgender Versuch, Dicyanamid zu isolieren.

Nach D.R.P. 164724<sup>1)</sup> gelingt es, wie wir bestätigen können, leicht, Cyanamid aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes dadurch in Freiheit zu setzen, daß man die berechnete Menge Schwefelsäure in einer solchen Konzentration zusetzt, daß das sämtliche Wasser als Krystallwasser an das auskrystallisierende Natriumsulfat gebunden ist. Das Cyanamid kann darauf mit Äther extrahiert werden. Entsprechend diesem Verfahren wurde auch Dicyanamidnatrium unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und danach noch soviel wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt, daß alles Wasser als Krystallwasser gebunden war. Der Krystallbrei wurde darauf mehrmals mit Äther ausgezogen. In den Äther ging ein wenig einer Verbindung hinein, die nach ihren Eigenschaften als Dicyanamid angesprochen werden konnte. Die Lösung war aber nur kurze Zeit beständig. Sie schied schon unmittelbar nach dem Filtrieren einen amorphen weißen Niederschlag aus. Nach dem Verdunsten des Äthers war ein geringer Teil des Rückstandes noch in Wasser mit stark saurer Reaktion löslich, die Lösung ließ aber alsbald die gleichen amorphen Flocken ausfallen, die sich immer ausscheiden, wenn man die Lösung eines Dicyanamidsalzes mit Mineralsäure versetzt.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß in Alkohol suspendiertes Dicyanamidkupfer mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Nach dem Ab-

---

<sup>1)</sup> Zentralbl. 1905, II, 1650.

filtrieren des Schwefelkupfers wurde im Vakuum eingengt. Es schied sich hierbei die gleiche amorphe Masse aus wie beim ersten Versuche.

### Leitfähigkeitsbestimmungen.

Für die Bestimmung des Grenzwertes der Leitfähigkeit wurde die Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei 25° in den bekannten Verdünnungen gemessen und der Grenzwert durch Extrapolation nach Bredigs empirischer Regel berechnet.

### Dicyanamidnatrium.

$v$	32	64	128	256	512	1024	
$\Lambda$ bei 25°	85,7	88,0	89,3	91,8	94,2	96,3	
ber. $\Lambda_{\infty}$ bei 25°	97,7	98	97,3	97,8	98	98,3	{im Mittel 98

Es ergibt sich daraus der Grenzwert der Leitfähigkeit des freien Dicyanamids bei 25° im Mittel zu 392.<sup>1)</sup>

Das Äquivalentleitvermögen des freien Dicyanamids wurde in der Weise bestimmt, daß zu den Lösungen des Natriumdicyanamids in den üblichen Verdünnungen zunächst die äquivalente Menge titrierter Salzsäure hinzugefügt und dann sofort das elektrische Leitvermögen dieser Mischung gemessen wurde. Der gefundene Wert entspricht der Summe des Leitvermögens einer der angewandten Menge des Natriumsalzes äquivalenten Menge freien Dicyanamids und der des durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz entstandenen Natriumchlorids. Um daraus das Äquivalentleitvermögen des Dicyanamids zu berechnen, muß man also von dem gemessenen Leitvermögen der Mischung das bekannte Leit-

<sup>1)</sup> Für die Berechnung von  $\mu_{\infty}$  einer Säure bei 25° ist nach Ostwald zu  $\mu_{\infty}$  des Natriumsalzes die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten des H-Ions = 325 und des Na-Ions = 49,2 zu addieren. Diese Zahl = 275,8 ergibt für die Einheit des Leitvermögens von Quecksilber auf empirische Ohm umgerechnet die Zahl 294, die zu  $\Lambda_{\infty}$  des Natriumsalzes zwecks Feststellung von  $\Lambda_{\infty}$  der Säure addiert werden muß.

vermögen von Natriumchlorid der jeweiligen Verdünnung in Abzug bringen und die Differenz durch die Äquivalentkonzentration dividieren.

$$\Delta(C_2N_3H) = \frac{\kappa(C_2N_3H + NaCl) - \kappa(NaCl)}{\eta}$$

$1/10^3 \eta = v$	64	128	256	512	1024	2048
$\Delta$ bei $25^\circ$	369	371	372	373	374	374

Dicyanamid ist demnach eine sehr starke Säure, da  $\Delta$  schon bei geringer Verdünnung sehr groß ist und durch weitere Verdünnung dem Grenzwert nur wenig näher gebracht werden kann.

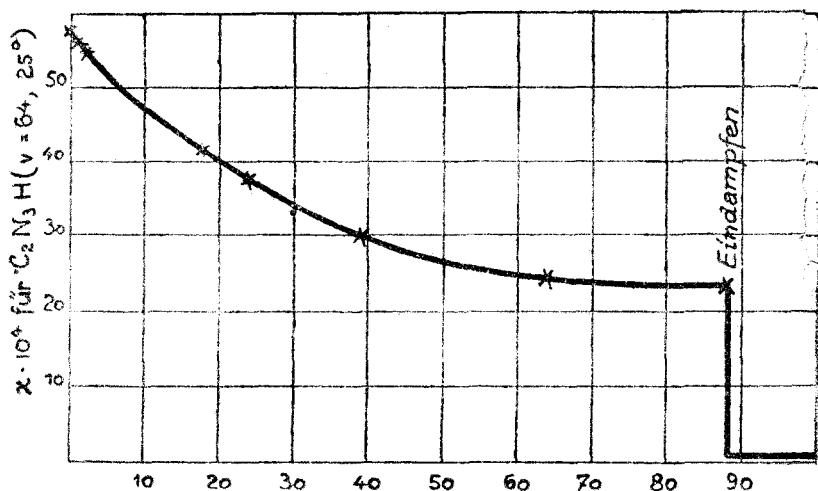


Fig. 1.

Das Leitvermögen eines in der angegebenen Weise erhaltenen Gemisches von freier Säure und Natriumchlorid zeigt nur im ersten Momente nach der Vereinigung seiner Bestandteile den angegebenen Wert. Dieser sinkt alsbald entsprechend der eintretenden Polymerisation des Dicyanamids. Aus dem Verlauf der Kurve, die für ein solches Gemisch aufgenommen wurde, geht hervor, daß der Wert des Leitvermögens bei mäßiger Verdünnung ( $v = 64$ ) und  $25^\circ$  sich nach anfangs schnellem Abfall einem konstanten Wert nähert, der einem noch

Leitvermögen besitzenden Polymerisat entspricht. Dieser stabile Zustand ist nach 64 Stunden praktisch erreicht, da jetzt ein wesentliches Sinken des Leitvermögens nicht mehr beobachtet wird. Wenn man nunmehr aber die ganze Lösung auf dem Wasserbade eindampft und dann wieder durch Zusatz von Wasser auf die Anfangskonzentration bringt, so findet man nur noch das Leitvermögen des Natriumchlorids. (Nach Ostwald ist  $\kappa \cdot 10^4$  für NaCl ( $25^\circ$ ,  $v = 64$ ) 18,27, gefunden wurde  $\kappa \cdot 10^4 = 18,63$ ). Das Dicyanamid wandelt sich durch das Eindampfen in ein amorphes Pulver um, das praktisch unlöslich und nichtleitend geworden ist.

#### Anlagerungsreaktionen des Dicyanamids.

##### *Biuret.*

Während man beim Erhitzen der wäßrigen Lösung von Natriumdicyanamid mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure nur ein amorphes Polymerisationsprodukt erhält, wird glatte Überführung in Biuret unter Anlagerung von 2 Mol. Wasser erzielt, wenn man das Salz in wenig Wasser löst und mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure etwa 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpt.  $190^\circ$  besitzen und mit Kupfersulfat und Natronlange die Biuretreaktion geben.

##### *Cyanguanidin (Dicyandiamid) und Biguanid.*

Das Kupfersalz des Dicyanamids wurde in überschüssigem konzentrierten Ammoniak gelöst und die tiefblaue Lösung im Bombenrohr während 12 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre waren in dem von etwas unveränderter ammoniakalischer Kupferlösung des Dicyanamids abfiltrierten Rückstande deutlich zwei Krystallformen wahrnehmbar, große, weiße blättrige Krystalle und kleine rote Nadeln. In einem Versuche waren die weißen Krystalle zum Teil so groß aus-

gebildet, daß eine mechanische Trennung von den roten Nadeln leicht durchgeführt werden konnte. Sie erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser als reines Cyanguanidin (Dicyandiamid) vom Schmelzp. 205°. Bei weiteren in gleicher Weise angestellten Versuchen gelang es nicht mehr, das Cyanguanidin als Zwischenkörper zu fassen, da alles Kupfersalz in die charakteristischen roten Nadeln von Biguanidkupfer verwandelt wurde. Der Übergang von Cyanguanidin in jene Verbindung unter den Versuchsbedingungen ist bekannt.<sup>1)</sup>

#### *O-Äthylcyanisoharnstoff.*

##### a) Direkte Darstellung aus Cyanamid und Bromcyan.

Zu einer Lösung von 4,2 g Cyanamid in ca. 100 ccm absolutem Alkohol wurde zunächst eine ebenfalls alkoholische Lösung von Natriumalkoholat aus 4,6 g Natrium hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurde dann unter Kühlung eine solche von Bromcyan in geringem Überschuß über die Theorie (10,6 g) zugetropft und darauf einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und auf dem Wasserbade eingeeengt. Es scheiden sich nacheinander zwei verschiedene Natriumsalze aus, die sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit voneinander trennen lassen. Mehrere Versuche, die sich in der Versuchsanordnung anscheinend nicht wesentlich unterscheiden, führten insofern zu verschiedenen Ergebnissen, als in einem Falle nur Natriumdicyanamid, in einem anderen das Natrium-salz des O Äthylcyanisoharnstoffs isoliert wurde. Ersteres Salz ist das stabilere, in das das Cyanisoharnstoffäthersalz übergeht. Das geschieht, wenn auch sehr langsam, schon bei Zimmertemperatur, wenigstens enthielt ein Präparatengläschen dieses Salzes nach mehreren Jahren

---

<sup>1)</sup> Huth, Monatsh. f. Chem. 1, 88 (1880).

nur noch Natriumdicyanamid. Das Natriumsalz des O-Äthylcyanisoharnstoffs krystallisiert in farblosen Nadelchen und besitzt in wäßriger Lösung schwach alkalische Reaktion.

0,1524 g gaben 0,1893 CO<sub>2</sub> und 0,0553 H<sub>2</sub>O.  
 0,1427 g „ 0,1797 CO<sub>2</sub> „ 0,0548 H<sub>2</sub>O.  
 0,0931 g „ 24,8 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>3</sub> Na	Gef.	
C	35,53	34,10	34,34
H	4,47	4,09	4,30
N	31,12	31,91	—

Der freie Cyanisoharnstoffäther wird aus dem Natriumsalz durch Säuren in Freiheit gesetzt, man erhält ihn daher auch, wenn man Bromcyan im Überschuß auf die alkoholische Lösung von Cyanamid und Natriumalkoholat einwirken läßt, da bei seiner allmählich eintretenden Zersetzung Bromwasserstoff gebildet wird. Man kann ihn jedoch auch schon erhalten, wenn man eine schwache Säure, wie Essigsäure, in berechneter Menge zur Lösung des Natriumsalzes hinzusetzt und eindampft. Aus dem Rückstande wird die Verbindung leicht durch Äther aufgenommen. O-Äthylcyanisoharnstoff ist eine ganz beständige, in wäßriger Lösung völlig neutral reagierende Verbindung. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Für die Analyse wurde die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert, worin sie verhältnismäßig schwer löslich ist. Man erhält sie daraus in derben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 119°.

0,1615 g gaben 0,2521 CO<sub>2</sub> und 0,0865 H<sub>2</sub>O.  
 0,1612 g „ 0,2510 CO<sub>2</sub> „ 0,914 H<sub>2</sub>O.  
 0,1195 g „ 38,3 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.  
 0,0931 g „ 29,2 ccm „ „ 15° „ 770 mm „

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.	
C	42,44	42,57	42,47
H	6,24	5,99	6,34
N	37,17	37,73	37,66

### Darstellung durch Anlagerung von Alkohol an Dicyanamid.

Zu 9 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Natriumdicyanamid wurde in absolut alkoholischer Lösung die äquivalente Menge titrierter alkoholischer Salzsäure hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde eingedampft und das entstandene Anlagerungsprodukt mit Äther aufgenommen. Daraus wurde etwa 1 g der Verbindung vom Schmelzp.  $119^{\circ}$  isoliert. Der Rest des Dicyanamids hatte sich in eine amorphe unlösliche Substanz verwandelt.

#### *O-Äthylisobiuret.*

9 g Natriumdicyanamid wurden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und überschüssiger Chlorwasserstoff unter Kühlung eingeleitet. Das Natriumdicyanamid ging in Lösung, während sich zunächst Natriumchlorid und im Verlauf von einer Stunde auch das Hydrochlorid des O-Äthylisobiurets als dicker Krystallbrei ausschied. Unter dem Mikroskop waren außer den Würfeln des Natriumchlorids nur die Nadeln des entstandenen Hydrochlorids zu erkennen, und in Wasser löste sich das Reaktionsprodukt klar und rückstandlos auf. Ein amorphes Polymerisationsprodukt entsteht also unter diesen Bedingungen nicht. Das natriumchloridhaltige Rohprodukt wurde abgesaugt. Um daraus die freie Base zu isolieren, wurde nach dem für O-Alkylisoharnstoffe angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> das Hydrochlorid mit wenig Wasser und pulverförmigem Ätzkali versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Beim Einengen des Äthers schied sich die freie Base in würfelförmlichen Kryställchen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzp. bei  $129^{\circ}$ . Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Benzol. In wässriger Lösung zeigt sie schwach alkalische

<sup>1)</sup> Stieglitz u. Mc Kee, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1517 (1900).



Reaktion. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in Alkohol wird das schwer lösliche Chlorhydrat wieder ausgefällt.

0,1856 g gaben 0,2532  $\text{CO}_2$  und 0,1181  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1230 g „ 34,6 cem Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$	Gef.
C	36,64	37,21
H	6,87	7,13
N	32,06	33,0

Um sicher zu gehen, daß das sich zunächst ausscheidende Reaktionsprodukt die Zusammensetzung eines Hydrochlorids des O-Äthylisobiurets hat, eine Abspaltung von Chloräthyl nicht erst bei der Aufarbeitung zur freien Base aus zunächst entstandenem Dihydrochlorid stattfindet, wurde eine Elementaranalyse des Rohprodukts ausgeführt, indem von der abgewogenen Substanz das im Schiffchen zurückbleibende Natriumchlorid abgezogen wurde.

0,3086 g gaben 0,3620  $\text{CO}_2$  und 0,1680  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$	Gef.
C	29,22	31,99
H	5,40	5,68

Das sich bei der Einwirkung überschüssiger alkoholischer Salzsäure ausscheidende Hydrochlorid ist demnach zweifellos das Monohydrochlorid des O-Äthylisobiurets.

### Cyanharnstoff.

Die Bildung dieser Verbindung in Form ihres Natriumsalzes wurde beobachtet bei dem Versuche, ein als Reaktionsprodukt zwischen Dinatriumcyanamid und Brom vermutetes Natriumbromcyanamid mit Natriumcyanid umzusetzen.

Zu einer Lösung von 8,6 g technischem Natriumcyanamid in wenig Wasser wurde unter Kühlung 16 g Brom hinzugetropft. Gegen Ende der Zugabe des Broms schied sich ein in Nadeln krystallisierender Körper ab, der sich aber beim Versuche, ihn zu isolieren, zersetzte. Auf Zusatz einer Lösung von 5 g Natriumcyanid ging

der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Lösung. beim Stehen schieden sich dann aber nadelförmige Kristalle eines Natriumsalzes ab, deren Lösung mit Silbernitratlösung ein farbloses Silbersalz ausfallen ließ.

0,1744 g gaben 32,4 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.

0,3512 g „ 0,2609 AgCl.

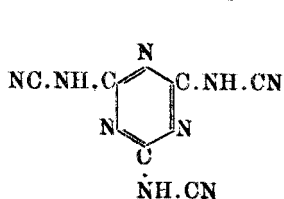
	Ber. für $C_2H_2ON_3Ag$	Gef.
N	21,87	21,20
Ag	56,25	55,90

Den Direktionen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen und der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M. sagen wir für überlassene Präparate unsern besten Dank.

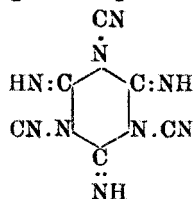
## Über Tricyanmelamin;

von W. Madelung und E. Kern.

Wenn man Dicyanamidnatrium auf höhere Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich in seine trimere Verbindung. Diese Verbindung steht als Cyanurderivat zur Ausgangsverbindung zweifellos im gleichen Verhältnis, wie das Melamin (Cyanuramid) zum Cyanamid. Wie nun für das Melamin die Aufstellung mehrerer Formeln möglich ist, die aber desmotropen Charakter haben und deren Grenzfälle das normale Melamin und das Isomelamin sind, so gibt es auch für das Tricyanmelamin mehrere Formulierungsmöglichkeiten, die sich von den desmotropen Melaminformeln ableiten lassen, aber selber nicht mehr desmotropen Verbindungen entsprechen.



exo-Tricyanmelamin  
(2,4,6-Tris-[cyanamino]-  
1,3,5-triazin)



eso-Tricyanisomelamin  
(1,3,5-Tricyan-2,4,6-triimino-  
1,3,5-triazin-hexahydrid.)