

Natriums und fand dasselbe = 0,985. Immerhin erschien es mir interessant, die spez. Gewichte des Natriums und Kaliums noch einmal zu bestimmen. Ich gelangte hierbei zu folgenden Resultaten:

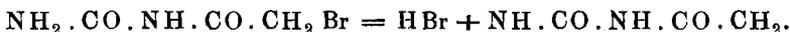
	Bestimmung I.	Bestimmung II.
Natrium	bei 13,5° = 0,9735	bei 10° = 0,9743
Kalium	bei 13° = 0,8750	bei 18° = 0,8766

Die für das Natrium gefundenen Zahlen stimmen unter sich und mit derjenigen von Gay-Lussac und Thénard ziemlich gut überein, die für das Kalium gefundenen hingegen weichen schon in der zweiten Dezimale von derjenigen genannter Forscher ab. Jedenfalls machen Natrium und Kalium wirklich eine Ausnahme von der sonst allgemein auftretenden Regel. Ob die Ursache hiervon vorzugsweise oder ausschliesslich auf Seiten des Natriums oder Kaliums zu suchen sei, lässt sich nicht wohl entscheiden, ebensowenig wie man einstweilen wenigstens einen sicheren Grund für die vorliegende Abweichung aufzufinden im Stande ist.

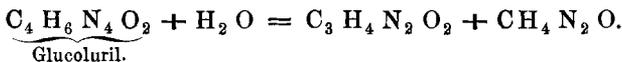
188. E. Mulder: Ueber Metallderivate und Strukturformel von Cyanamid.

(Eingegangen am 21. Mai; verl. in d. Sitzg. von Hrn. Oppenheim.)

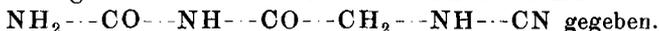
Früher¹⁾ wurde mitgetheilt, dass bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff kein Hydantoïn entsteht. Auch beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit Alkohol in einer geschlossenen Röhre entsteht kein Hydantoïn, und findet also die folgende Reaction nicht statt:



Wie bekannt wird Glucoluril durch Salzsäure decomponirt in Hydantoïn und Harnstoff:

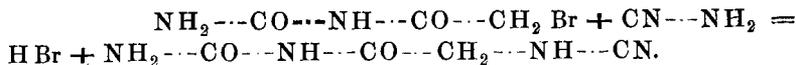


Synthese von Glucoluril kann also leiten zur Synthese von Hydantoïn. Ziemlich allgemein wird für Glucoluril die Strukturformel:



Gebt man aus von dieser Formel, dann ist die Synthese von Glucoluril möglich durch Einwirkung von Bromacetylharnstoff auf Cyanamid (angenommen, dass dieser letztere Körper wirklich ist CN---NH₂, wie der Name ausdrücken soll):

¹⁾ Diese Berichte V, 1011.



Bei dieser Reaction scheint jedoch kein Glucoluril zu entstehen. Wir erlangten jedenfalls bei Einwirkung von Bromacetylharnstoff und Cyanamid (dargestellt durch Einwirkung von NH_3 auf BrCN) mit Aether bei 105° einen in kaltem Wasser wenig auflöslichen, gallertartigen Körper.

Ist Cyanamid CN---NH_2 , so sollte wahrscheinlich 1 H substituierbar sein und also z. B. die Verbindung CN---NHAg bestehen, welche leichter auf Bromacetylharnstoff einwirken könnte.

Fügt man zu Cyanamid, in wässriger Auflösung, Silbernitrat, so entsteht ein schön gelber Niederschlag, und das Filtrat giebt mit Ammoniak noch mehr davon. Auch kann Cyanamid präcipitirt werden mit einer ammoniakalischen Auflösung von Silbernitrat, da die gelbe Verbindung in Ammoniak wenig auflöslich ist.

Der gelbe Niederschlag, erlangt durch Silbernitrat und Hinzufügung von etwas Ammoniak, wurde nach Reinigung mit Wasser getrocknet, hernach in Aether decomponirt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und das Filtrat auf einem Wasserbad eingedampft. Zurück blieb eine farblose Flüssigkeit, die beim Stehen unter einem Exsiccator bald krystallinisch wurde, ganz wie es der Fall mit Cyanamid. Also enthält der gelbe Körper Cyanamid oder ist ein Silbersubstitut dieses Körpers.

Zur Analyse wurde einer Auflösung von Cyanamid eine ammoniakalische Auflösung von Silbernitrat (I) und einer Auflösung von Cyanamid eine Auflösung von Silbernitrat ohne Ammoniak (II) hinzugefügt.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:

	I	II	$\text{CN}_2 \cdot \text{Ag}_2$ fordert.	$\text{CN}_2 \cdot \text{HAg}$ fordert.	$\text{CN}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{A}_2 \text{O}$ fordert.
Kohlenstoff	4.8	4.7	4.6	8.0	4.3
Wasserstoff	0.1	0.1	0.0	0.6	0.7
Stickstoff	11.5	—	10.9	18.7	10.2
Silber	—	82.9	84.3	72.4	78.8

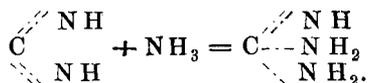
Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde jedesmal etwas mehr wie ein Gramm der Verbindung verbraucht. Das Cyanamid scheint sehr wenig eines andern Körpers, vielleicht Dicyandiamid zu enthalten (Silberdicyandiamid enthält viel weniger Silber, denn es ist $\text{C}_2 \text{N}_4 \text{H}_3 \text{Ag}$). Die gelbe Verbindung ist ohne Zweifel $\text{CN}_2 \text{Ag}_2$. Sind in dem Körper $\text{CN}_2 \text{H}_2$, Cyanamid genannt, 2H substituierbar durch 2Ag, so ist wahrscheinlich, dass dieser Körper nicht ist $\text{N} \equiv \text{C---NH}_2$, wie der Name Cyanamid ausdrückt, sondern $\text{C} \begin{smallmatrix} \equiv \text{NH} \\ \equiv \text{NH} \end{smallmatrix}$, und die Silberverbindung also: $\text{C} \begin{smallmatrix} \equiv \text{N Ag} \\ \equiv \text{N Ag} \end{smallmatrix}$. Adoptirt man doch die Formel $\text{N} \equiv \text{C---NH}_2$, so sollte nicht zu verstehen sein,

warum 2H substituirt werden. Die gelbe Verbindung entsteht auch, wenn Cyanamid im Ueberschuss vorhanden ist. Man scheint demnach annehmen zu müssen, dass der Körper CN_2H_2 symmetrisch

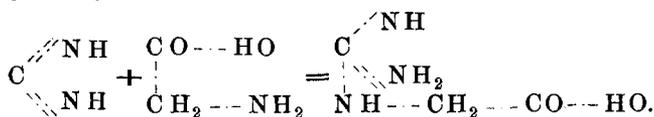
construirt ist nach der Formel $\begin{array}{c} \diagup NH \\ C \\ \diagdown NH \end{array}$. Der Name Cyanamid ist

dann wohl für diese Combination schwer zu behalten, denn dieser gilt bloss für $CN \text{---} NH_2$, welche nicht zu bestehen scheint; man könnte z. B. dafür Cardimid oder Carbodiimid gebrauchen.

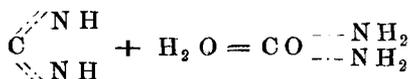
Die Umsetzung von Carbodiimid in Guanidin ist nun sehr verständlich:



Auch z. B. die Verbindung von Carbodiimid und Glycocol zu Glucoeyamin (ein substituirtes Guanidin):

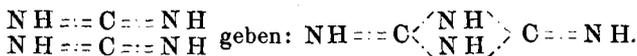


$CH_2Br \cdot CO \cdot HO$ und Guanidin sollen ohne Zweifel Glucoeyamine (oder Glycoeyamide) geben können. Weiter die Umsetzung in Harnstoff:



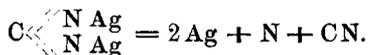
Merkwürdig ist, dass eine wässrige Auflösung von Harnstoff, mit $NaHO$ alkalisch gemacht, einen leicht gelben Niederschlag mit Silbernitrat giebt.

Auch die Umsetzung von Carbodiimid in Dicyandiamid ist nun leicht zu erklären.



Silbercarbodiimid hat folgende Eigenschaften. Es ist gelb, amorph, unauflöslich in Wasser, wenig auflöslich in Ammoniak. Verdünnte Salpetersäure löst es auf, durch Ammoniak wird es wieder gefällt. Wird bei der Auflösung in Salpetersäure Potasche hinzugefügt, so wird Silbercarbodiimid wieder gebildet, selbst bei Anwesenheit von Potasche im Ueberschuss, womit es ohne merkbare Decomposition gekocht werden kann. Auch Cyanamid kann mit verdünnter Potasche einige Zeit erhitzt werden, und giebt nach Hinzufügung von Salpetersäure bis zu saurer Reaction und hernach von Silbernitrat, die gelbe Verbindung. Durch Licht wird es nicht decomponirt. Es kann erhitzt werden bis 220^0 ohne decomponirt zu werden. Erhitzt in der Flamme in einem

Proberöhrchen verpufft es und Silber bleibt zurück, während der Geruch nach Cyan leicht wahrnehmbar ist. Die Decomposition findet also statt nach der Gleichung:



Mit $\text{CH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br}_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$ u. s. w. sind durch $\text{C} \cdot 2\text{N Ag}$ und $\text{C} \cdot 2\text{NH}$, ohne Zweifel eine Reihe von neuen Combinationen zu bilden. Ich bin augenblicklich beschäftigt mit der Einwirkung von Aethylenbromid.

Carbodiimid wird in wässriger Auflösung nicht praecipitirt durch Cupridsulfat, wohl aber nach Hinzufügung von Ammoniak; es entsteht ein schwarzer Niederschlag, unauflöslich in einem Ueberschuss von Ammoniak. Sublimat giebt eine Trübung, mit Potasche einen farblosen Niederschlag.

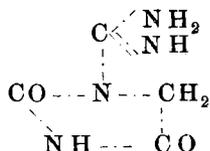
Kreatin giebt mit Silber keine gelbe (und mit Kupfer keine schwarze) Verbindung wie Carbodiimid. Man hat also darin kein Mittel, um zu wissen, ob Verbindungen entstanden sind durch Vereinigung von Körpern mit Carbodiimid. Glucoluril jedoch bildet, wie bekannt, eine schwach gelbe Silberverbindung $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{Ag}_2 \cdot \text{N}_4 \text{O}_2$. Obwohl diese Farbe von geringem Einfluss auf die Structurformel sein kann, so soll man in der Formel:



wohl Cyanamid: $\text{NH}_2 \cdot \text{CN} \text{--- H}$ erkennen, und jetzt vielleicht geneigt sein, für Glucoluril die Formel zu nehmen:



Es ist jedoch noch nicht bewiesen, dass Glucoluril eine offene Kette ist, und, obwohl dies unwahrscheinlich, könnte dieser Körper sein:



Hydantoin verbindet sich aber nicht mit Cyanamid (bei Anwesenheit von etwas Ammoniak) zu Glucoluril (auch dies macht wahrscheinlich, dass Glucoluril eine offene Kette ist). Dabei entsteht in kleineren Quantitäten ein anderer Körper.

Utrecht, 2. Mai 1873.