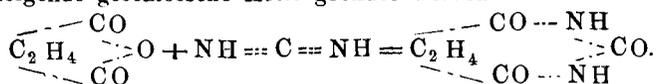


Bei Einwirkung von Cyanamid auf Bernsteinsäureanhydrid könnte die folgende geschlossene Kette gebildet werden:



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.

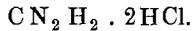
Die Eigenschaft des Cyanamids, den Wasserstoff stark zu binden, macht es unmöglich, Cyanamido- und Cyanamidverbindungen aus Brom- oder Chlorsubstitutionsprodukten und Cyanamid oder Amido- und Amidverbindungen und Bromcyan zu erhalten. So giebt Monobromessigsäure und Cyanamid keine Cyanamidoessigsäure. 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 zukommt<sup>1)</sup>. 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:

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, S. 655.



Mit Platinchlorid liess sich kein Doppelsalz erhalten. Beim Erhitzen über  $100^\circ$  entwickelt sich Chlorwasserstoff, und es findet eine Umlagerung statt, wahrscheinlich in Melamin. Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade bleibt Dicyandiamid zurück.

Wäre das sogenannte Cyanamid wirklich  $\text{NH}_2\text{---CN}$ , so liesse sich die Verbindung  $\text{CN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$  mit seiner Structurformel schwer in Einklang bringen. Nimmt man die wahrscheinlichere Formel

$\begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ 
 an, so könnte die genannte Verbindung
  $\begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \text{Cl} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_2 \text{Cl} \end{array}$ 
 consti-

tuirt sein (Stickstoff als fünfwerthig vorausgesetzt). Harnstoff jedoch, dessen Anhydrid Carbodiimid ist, liefert kein Produkt von der Formel

$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_3 \text{Cl} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_3 \text{Cl} \end{array}$ 
 ; es ist also nicht unwahrscheinlich, dass die Salz-

säureverbindung Chlorharnstoff  $\text{Cl}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  ist. Schwefelharnstoff

vereinigt sich nicht mit Salzsäure (Reynolds), und ein Chlorharnstoff würde es natürlich noch viel weniger thun. Allerdings kann man den Beweis dafür, dass das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Carbodiimid Chlorharnstoff ist, nicht liefern; soviel jedoch ist wahrscheinlich, dass Chlorharnstoff, falls er bestehen könnte, sehr wenig stabil sein würde und weniger stabil, als Schwefelharnstoff, während gewöhnlicher Harnstoff von grösserer Beständigkeit und Wasserstoffharnstoff (Methylendiamin) vielleicht von der grössten ist.

Nach Baumann<sup>1)</sup> wird Carbodiimid in ätherischer Lösung durch Schwefelwasserstoff allmählig in Schwefelharnstoff übergeführt. Früher wurde mitgetheilt (l. c.), dass Silbercarbodiimid in Aether durch Schwefelwasserstoff zersetzt und Carbodiimid regenerirt wurde. Hernach wurde derselbe Versuch auch mit Kupfercarbodiimid und zweimal mit (aus Aether umkrystallisirtem) Carbodiimid angestellt; aber, selbst wenn das Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff (der Aether war mit Natrium getrocknet) viele Stunden fortgesetzt wurde, ward kein Schwefelharnstoff erhalten. Nach Verdunstung des Aethers und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser gab Silbernitrat (und Ammoniak) nur den gelben Niederschlag, und von Schwefelsilber war durchaus Nichts zu bemerken. Indess glauben wir, die zur Bildung des Schwefelharnstoffs erforderlichen Verhältnisse nicht getroffen zu haben; vielleicht müssen, wie es bei der Wasseraufnahme durch Carbodiimid der Fall ist, auch bei der Einwirkung von Schwefelwasser-

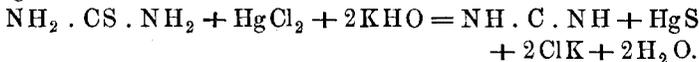
<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, S. 1375.

stoff gewisse Einflüsse vorhanden sein, um die Addition zuwege zu bringen.

Bekanntlich lässt sich Schwefelharnstoff durch Quecksilberoxyd leicht entschwefeln<sup>1)</sup>, und ist dieses mit vielen von ihm sich ableitenden Körpern, z. B. mit Schwefelhydantoin, nicht der Fall<sup>2)</sup>. Es wäre daher von einer gewissen Wichtigkeit, für den Schwefelharnstoff Entschwefelungsmethoden zu versuchen, von welchen einige vielleicht auch für Schwefelhydantoin und andere Körper Verwendung finden könnten. Was die Entschwefelung des Schwefelharnstoffs mit Quecksilberoxyd betrifft, so kann man diese Methode ein wenig modificiren. Versetzt man Schwefelharnstoff mit Sublimat



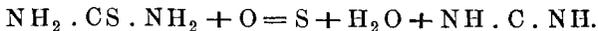
so scheidet sich eine Verbindung dieser Körper aus, und macht man nun die Flüssigkeit mit Kalilauge allmähig alkalisch, so bleibt die erwähnte Verbindung anfangs fast farblos, um erst nach einiger Zeit schwarz zu werden. Das Filtrat giebt mit Silbernitrat und Ammoniak die bekannte Reaction auf Carbodiimid, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Anstatt KHO kann auch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verwendet werden.

Beim Kochen einer Lösung von Schwefelharnstoff mit basisch essigsaurem Blei wird Schwefelblei gebildet; es findet also Entschwefelung statt.

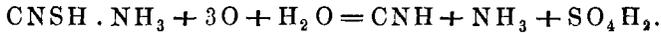
Bleisuperoxyd liefert mit gelöstem Schwefelharnstoff (dem ein wenig Essigsäure zugesetzt war) unter Ausscheidung von Schwefel Carbodiimid. Schwefelharnstoff verhält sich also dem Bleisuperoxyd gegenüber, wie eine Verbindung von Carbodiimid mit Schwefelwasserstoff:



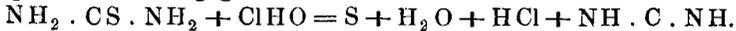
Fügt man Kaliumpermanganat in Krystallen zu gelöstem Sulfoharnstoff (mit Schwefelsäure versetzt), so wird ebenfalls Schwefel abgeschieden. Befremdend war, dass Schwefelharnstoff in saurer Lösung bei Zerlegung mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung auf 2 Moleküle ungefähr 3 O verbrauchte (statt 2 O oder viel mehr, zur Oxydation des Schwefels). Rhodanwasserstoffsäures Ammoniak verbraucht viel mehr als 3 O auf 1 Mol. (die Endreaction ist schwer zu bestimmen), wobei viel Cyanwasserstoffsäure entsteht. Bei Oxydation des Schwefelharnstoffs wird also der Wasserstoff, bei der des rhodanwasserstoffsäuren Ammoniaks der Schwefel sofort oxydirt:

<sup>1)</sup> Baumann: Diese Ber. VI, 1376. Volhard: *ibid.* VII, 100, 574; *Ann. Ch. Ph.* 166, 383; *Z. f. Ch. N. F.* 9, 24.

<sup>2)</sup> Maly: *Ann. Ch. Ph.* 168, 133. Volhard: *l. c.*



Sehr schön ist die Reaction von Unterchlorigsäure (bereitet aus Chlor und Quecksilberoxyd) auf eine Lösung von Schwefelharnstoff. Jede Gasblase macht, dass ein wenig Schwefel frei wird, der jedoch bald durch Oxydation verschwindet. Die Lösung bleibt farblos, so lange noch Schwefelharnstoff vorhanden ist (mit Silbernitrat und Ammoniak durch Bildung von Schwefelsilber leicht zu erkennen). Nach Zerlegung des Schwefelharnstoffs lässt sich durch Silbernitrat und Ammoniak ohne Schwierigkeit Carbodiimid nachweisen, das nach der folgenden Gleichung gebildet ist:



Ist der Schwefelharnstoff zersetzt, so tritt Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit färbt sich. Wir überzeugten uns durch Einleiten von Unterchlorigsäure in eine Lösung von Carbodiimid, dass dieser Körper die erwähnte Eigenschaft besitzt.

Wurde ein galvanischer Strom durch eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Schwefelharnstofflösung geleitet, so entstand kein Carbodiimid, sondern Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak, unter Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung muss man nothwendiger Weise der Bildung von Hydrazulmoxin (Azulmsäure) und analogen Produkten zuschreiben. Wird Chlor durch eine Lösung von cyanwasserstoffsäurem Ammoniak geleitet, so entstehen diese Körper ebenfalls in reichlicher Menge, und scheint diese Reaction eine gute Bereitungsmethode an die Hand zu geben.

Leitete man einen galvanischen Strom durch eine Carbodiimidlösung, so entstand ebenfalls Cyanwasserstoff und färbte sich die Flüssigkeit. Das Entstehen dieser Säure aus Schwefelharnstoff ist also wohl durch eine secundäre Reaction zu erklären.

---

Der Eine von uns fand, dass eine wässrige Lösung von Schwefelharnstoff, nach Zusatz von Brom in geringem Ueberschusse, mit Cuprisulfat und etwas Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von Kupfercarbodiimid giebt, eine ausgezeichnete Reaction für einen Vorlesungsversuch, um die Ueberführung von Schwefelharnstoff in Carbodiimid zu zeigen (siehe Claus über Schwefelharnstoff und Brom: Diese Ber. VII, S. 236).

Eine wässrige (salzsaure) Lösung von Schwefelhydantoin bildet mit Brom eine gut krystallisirende Verbindung, welche in Wasser unlöslich ist und sich beim Erhitzen damit zersetzt. Ueber diesen Körper wird näher Bericht erstattet werden. (M.)

---