

506. E. Baumann: Ueber Dicyandiamidin.

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg i. E.)

(Eingegangen am 30. December.)

Haag¹⁾ machte bei der Untersuchung des Dicyandiamids die Beobachtung, dass dasselbe unter der Einwirkung verdünnter Säuren ein Molekül Wasser aufnimmt und dabei Salze einer starken Base liefert, die er Dicyandiamidin genannt hat. Diese Thatsache, dass ein völlig neutraler Körper durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in einen Körper überging, welcher so stark basische Eigenschaften besitzt, dass er mit den stärksten Säuren neutral reagirende Salze liefert, war höchst bemerkenswerth und konnte damals nicht genügend erklärt werden. Haag hat eine Reihe von gut krystallirten Salzen des Dicyandiamidins und eine Kupferverbindung desselben, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Kupfer ersetzt sind, untersucht und beschreibt dieselben sowie das „freie Dicyandiamidin“ in der citirten Arbeit. Seit dieser Arbeit von Haag scheint das Dicyandiamidin nicht wieder Gegenstand der Untersuchung gewesen zu sein.

Vor einiger Zeit machte ich in einer kurzen Notiz²⁾ die Mittheilung, dass es gelingt, das Dicyandiamidin synthetisch darzustellen durch Einwirkung von geschmolzenem Harnstoff auf Guanidin. Meine hierüber l. c. gemachten Angaben möchte ich dahin ergänzen, dass diese Darstellung des Dicyandiamidins am besten gelingt, wenn man 2—2½ Theile trockenen Harnstoff mit 1 Theil trockenem kohlen-sauren Guanidin auf 150—160° erhitzt; sobald die Anfangs sehr stürmische Entwicklung von Ammoniak nachgelassen und das kohlen-saure Guanidin sich aufgelöst hat, lässt man erkalten, löst in Wasser und fällt durch Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat die Kupferverbindung der Base; aus dieser werden durch Zerlegen derselben mittelst Schwefelwasserstoff und Zusatz der betreffenden Säuren die Salze des Dicyandiamidins erhalten.

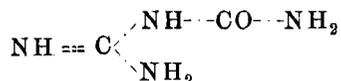
Mit anderen Guanidinsalzen, namentlich dem schwefelsauren und salzsauren gelingt die Reaction viel schwieriger, und wenn sie gelingt, wird immer nur sehr wenig Dicyandiamidin gebildet. Mit dem kohlen-sauren Salze dagegen gelingt dieselbe bei einiger Vorsicht ebenso leicht als die Biuretreaction beim Erhitzen des Harnstoffs allein und kann, wie diese zum Nachweis des letzteren dient, zur Erkennung geringer Mengen von kohlen-saurem Guanidin oder überhaupt von Guanidinverbindungen benutzt werden, insofern letztere leicht in das kohlen-saure Salz übergeführt werden können.

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 122, 25 ff.

²⁾ Diese Ber. VII, 446.

Hat man sehr geringe Mengen von kohlenurem Guanidin mit Harnstoff erhitzt, so giebt die Lösung der geschmolzenen Masse nach Zusatz von Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfat anfänglich nur die Färbung der Biuretreaction, bald jedoch scheiden sich in der Kälte die charakteristischen, rosenrothen Krystalle der Kupferverbindung aus, die unter dem Mikroskop als feine, unter einander verwachsene Nadeln erscheinen.

Nach der Synthese des Dicyandiamidins habe ich für dasselbe die Constitutionsformel



aufgestellt, nach welcher das Dicyandiamidin sich in ähnlicher Weise vom Guanidin ableitet, wie beispielsweise die Hydantoinensäure vom Glycocoll. Dass obige Formel in der That der richtige Ausdruck für das ganze chemische Verhalten des Dicyandiamidins ist, haben die nachstehenden Untersuchungen mit Sicherheit ergeben.

Kohlenures Dicyandiamidin.

Haag¹⁾ giebt für die Darstellung von freiem Dicyandiamidin folgendes Verfahren an. In eine Lösung von schwefelsaurem Dicyandiamidin wurde so lange kohlenure Baryt eingetragen als noch Kohlenure entwich, hierauf wurde filtrirt und eingedampft; dabei erhielt er eine stark alkalische, die Haut wie Aetzkali schlüpfrig machende Masse, welche beim Erwärmen deutlich Ammoniak entwickelte und auf Zusatz von absolutem Alkohol farblose, glänzende, harte Kryställchen ausschied, welche in Alkohol schwierig, in Wasser sehr leicht löslich waren und stark alkalische Reaction zeigten; bei 110° getrocknet zeigten sie keine Gewichtsabnahme. Die Analyse ergab für Kohlenstoff und Wasserstoff die Werthe:

C 20.2 pCt. H 6.8 pCt.

Daraus berechnete Haag, dass die von ihm erhaltenen Krystalle eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$ darstellen: eine solche verlangte für

C 20.0 pCt. H 6.7 pCt.

Haag betrachtete darnach das hydratische Dicyandiamidin als eine dem Harnstoff polymere Verbindung, welche stark alkalische Eigenschaften besitze und unter Austritt von 1 Mol. Wasser Salze bilde.

Haag scheint bei seiner Darstellung des Dicyandiamidins übersehen zu haben, dass dasselbe sich mit Kohlenure verbindet, indem er wahrscheinlich ein Salz, welches freie Säure enthielt, verarbeitete. Wird neutrales, schwefelsaures Dicyandiamidin in concentrirter Lösung

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 122, 30.

mit in Wasser zertheiltem kohlensauren Baryt zusammengebracht, so entwickelt sich keine Spur von Kohlensäure. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung enthält das kohlensaure Salz der Base, das stark alkalisch reagirt und auf Zusatz von Säuren Kohlensäure entwickelt. Die Lösung dieses Salzes muss, um Zersetzung zu vermeiden bei niedriger Temperatur möglichst rasch abgedampft werden; zuletzt wird die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunstet; man erhält so eine syrupöse Masse, in welcher nadelförmige Krystalle sich abscheiden, die ohne Zweifel das kohlensaure Dicyandiamidin darstellen; dasselbe konnte aber nicht von der syrupdicken Masse getrennt und in einem für die Analyse tauglichen Zustande erhalten werden; der Syrup wie die erwähnten Krystalle lösen sich leicht in absolutem Alkohol.

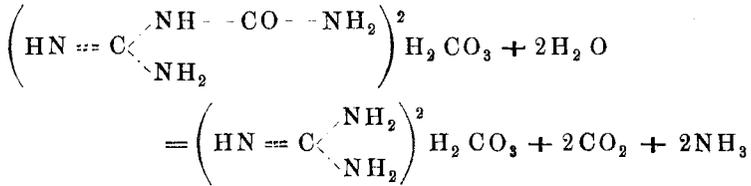
Verdunstet man nach Haag's Angabe die durch Zersetzung von schwefelsaurem Dicyandiamidin mit kohlensaurem Baryt erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so erhält man die von Haag beschriebene dickflüssige Masse, welche auf Zusatz von Alkohol glänzende, harte Krystalle abscheidet, welche durch Abwaschen mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, rein erhalten werden. Die Ausbeute an diesen Krystallen ist verschieden je nach der Dauer der Erhitzung der concentrirten Lösung; je länger dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft wurde, desto mehr Krystalle wurden nach Zusatz von Alkohol zu der Masse erhalten. Während des Abdampfens giebt die Flüssigkeit Ammoniak ab, welche Thatsache auch von Haag beim Erhitzen der syrupösen Masse beobachtet worden ist; es entweicht aber hierbei nicht bloss Ammoniak, sondern auch Kohlensäure, und zwar wurde stets beobachtet, dass, sobald Ammoniak entwich, gleichzeitig auch Kohlensäure von der Flüssigkeit ausgegeben wurde.

Die, wie oben beschrieben, erhaltenen Krystalle sind in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich; ihre Lösung giebt mit Natronlauge und Kupfersulfat versetzt keinen rothen Niederschlag und auch keine rothe Färbung, sie bestehen also weder aus Dicyandiamidin, noch aus einer Verbindung desselben. Die Lösung besitzt stark alkalische Reaction, mit Salzsäure versetzt entwickelt sie Kohlensäure; durch Abdampfen der salzsauren Lösung wurde ein salzsaures Salz erhalten, das sich in Alkohol leicht löste; die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid keine Fällung, beim langsamen Verdunsten dieser Flüssigkeit krystallisirten aus derselben lange, rothgelbe Prismen. Die Analyse dieser Krystalle ergab für dieselben die Zusammensetzung des salzsauren Guanidinplatinchlorids.

	Gefunden.	Berechnet.
C	4.8	4.5
H	2.25	2.3
Pt	37.5	37.3.

Das kohlensaure Dicyandiamidin hatte sich somit beim Eindampfen

theilweise zersetzt in kohlen-saures Guanidin, Ammoniak und Kohlen-säure nach der Gleichung:



Nach Obigem kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass die von Haag als „freies Dicyandiamidin“ beschriebene Substanz nichts anderes als kohlen-saures Guanidin war; damit stimmt auch die von Haag ausgeführte Analyse vollkommen, denn das kohlen-saure Guanidin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das von Haag angenommene hydratische Dicyandiamidin



Die durch obige Gleichung ausgedrückte Zersetzung des kohlen-sauren Dicyandiamidins geht vollständig vor sich, wenn man die Lösung desselben einige Stunden kocht, oder ca. einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sie vollzieht sich aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; so hatte sich eine Lösung nach dreiwöchigem Stehen bei Sommertemperatur vollständig zersetzt. Dabei hatte sich das kohlen-saure Guanidin in grossen, ziemlich regelmässig ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Hr. Bodewig hatte die Güte dieselben Krystalle krystallographisch zu untersuchen und theilte mir vorläufig darüber mit:

„Krystallsystem quadratisch, die optischen Eigenschaften sind identisch mit denen des aus Rhodan ammonium dargestellten kohlen-sauren Guanidins; beide sind stark circularpolarisirend.“

Eine ausführliche Beschreibung der Krystalle wird Hr. Bodewig binnen Kurzem in Poggendorff's Annalen veröffentlichen.

Doppelt kohlen-saures Dicyandiamidin.

Das Dicyandiamidin giebt mit Kohlen-säure nicht bloss ein neutrales, sondern auch ein saures Salz, und dieses ist wegen seiner Schwerlöslichkeit wohl das bemerkenswertheste unter den Salzen desselben. Leitet man in eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlen-saurem Dicyandiamidin einen anhaltenden Strom von Kohlen-säure, so beginnt die Flüssigkeit bald sich zu trüben und einen allmähig sich vermehrenden krystallinischen Niederschlag abzusetzen. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und über Schwefel-säure getrocknet; es wurde so ein leichtes, weisses Krystallpulver erhalten, das unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, meist concentrisch verwachsenen Nadeln bestand. Bei längerem Liegen über Schwefel-

säure bei niederer Temperatur nahm dasselbe an Gewicht nicht ab. Die Analyse ergab Werthe, die ziemlich annähernd für die Zusammensetzung $C_2 H_6 N_4 O \cdot H_2 CO_3$ stimmen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	22.5	21.9
H	5.4	4.8.

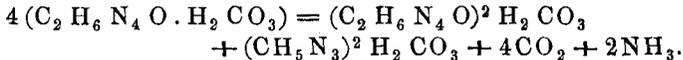
Die Kohlensäurebestimmung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
	25.9	26.7.

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft beständig, zersetzt sich aber sehr leicht bei Gegenwart von Wasser und bei wenig erhöhter Temperatur. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich: ein Theil des frisch bereiteten Salzes erforderte zur Lösung circa 150 Theile Wasser von 18°. Beim Erhitzen beginnt es schon unter 50° sich zu zersetzen, bei 60° bis 65° schmilzt es zu einer anfangs durchsichtigen Masse; längere Zeit bei 100° getrocknet, zeigte es folgende Gewichtsabnahmen:

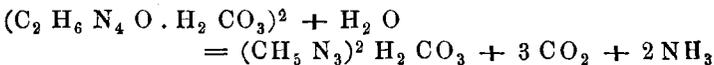
I.	II.	III.
32.9 pCt.	32.3 pCt.	31.1 pCt.

Die bei 100° getrocknete Substanz konnte nun ohne weiter an Gewicht zu verlieren auf 160° bis 170° erhitzt werden. Die erhaltenen Gewichtsabnahmen stimmen nicht für eine einfache Zerlegung des sauren Salzes in neutrales Salz, Kohlensäure und Wasser. Die Zersetzung war eine tiefere: das Wasser, welches abgespalten wurde, wirkte, gleich weiter zerlegend, auf das kohlen saure Salz ein; neben Kohlensäure wurde auch Ammoniak entwickelt; die nach dem Trocknen zurückgebliebene Masse bestand aus kohlen saurem Dicyandiamidin und kohlen saurem Guanidin, die durch Alkohol leicht von einander getrennt werden konnten. Die Zersetzung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden



Dieser Spaltung würde ein Gewichtsverlust von 32.0 pCt. entsprechen.

Uebergießt man das krystallisirte Salz mit Wasser und erwärmt auf ca. 60°, so löst sich dasselbe unter reichlicher Kohlensäureentwicklung auf, beim längeren Digeriren dieser Lösung zersetzt es sich vollständig in kohlen saures Guanidin, Kohlensäure und Ammoniak. 0.646 Grm. des Salzes gaben nach 12stündiger Digestion mit Wasser 0.351 Grm. kohlen saures Guanidin = 54.3 pCt. Die nach der Gleichung:



verlaufende Reaction würde 54.8 pCt. kohlen saures Guanidin liefern.

Freies Dicyandiamidin.

Dasselbe wird leicht in Lösung erhalten, wenn man salzsaures Dicyandiamidin mit Silberoxyd zerlegt. Die so erhaltene Lösung besitzt stark basische Eigenschaften und nimmt begierig Kohlensäure aus der Luft auf. Beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure bis zum Syrup scheiden sich dem Harnstoff ähnliche Krystalle ab, die die reine Base zu sein scheinen. Dieselbe scheint zwar etwas mehr Neigung zum Krystallisiren zu besitzen als das kohlen saure Salz, aber sie wurde doch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten. Dieselbe ist in Alkohol leicht löslich, durch Zusatz von Aether wurde aus dieser Lösung eine nicht reichliche, krystallinische Abscheidung erhalten. Die Lösung der Base giebt mit Kupfersulfat einen violetten, gallerartigen Niederschlag, mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid weisse, amorphe Fällungen.

Verbindungen des Dicyandiamidins mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure sind von Haag ausführlich beschrieben. Hinsichtlich ihres Verhaltens bei höherer Temperatur wurden vorläufig das salzsaure und schwefelsaure Salz untersucht; dieselben können bei 160⁰ ohne Zersetzung erhitzt werden, bei weiterem Erhitzen zerlegen sie sich allmählig vollständig in Ammoniumsalze, Ammoniak und einen weissen, amorphen, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslichen Körper, der noch schwach basische Eigenschaften besitzt. In Säuren und in Alkalien ist er löslich und liefert mit ersteren krystallinische Verbindungen, die sich leicht in ihre Bestandtheile zerlegen. Bekanntlich hat Nencki¹⁾ vor Kurzem durch Erhitzen von Guanidinsalzen eine Reihe von interessanten Körpern erhalten und nach dem Bisberigen ist zu erwarten, dass die Salze des Dicyandiamidins beim Erhitzen den von Nencki beschriebenen Körpern ähnliche Verbindungen liefern werden, die Gegenstand weiterer Untersuchung sein sollen.

Oxydation des Dicyandiamidins.

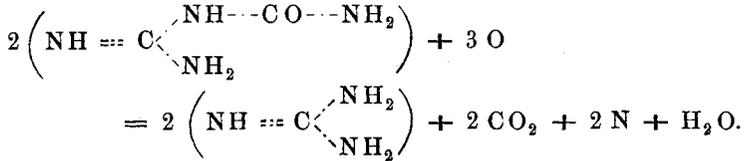
Die Verbindungen der Base mit stärkeren Säuren sind sehr beständig und verändern sich nicht, selbst bei längerer Digestion der Lösungen. Beim Erwärmen mit feuchtem Quecksilberoxyd tritt keine Oxydation ein, dieselbe wird aber leicht erzielt, wenn man nach der von Strecker zur Oxydation des Guanidins benutzten Methode verfährt. Salzsaures Dicyandiamidin wurde mit verdünnter Salzsäure und chloresurem Kali auf dem Wasserbade verdunstet; dabei fand unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung Zersetzung statt. Die eingedampfte Masse wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt und der dadurch erzeugte Niederschlag

¹⁾ Diese Ber. VII, 775 ff. 1584 ff.

von Kaliumplatinchlorid wurde abfiltrirt; die nun auf ein kleines Volumen eingeeengte Flüssigkeit gab die für das salzsaure Guanidinplatinchlorid charakteristischen, rothgelben Prismen. Die Platinbestimmung ergab den von demselben verlangten Werth:

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	37.06 pCt.	37.3 pCt.

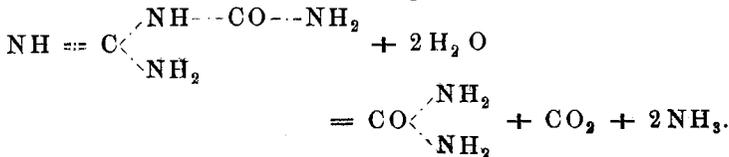
Die Oxydation verläuft somit nach der Gleichung



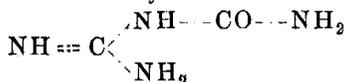
Das Dicyandiamid liefert bei der Oxydation in saurer Lösung Guanidin, da es durch Einwirkung der Säure erst in Dicyandiamidin übergeführt wird. Für die Betrachtung der Harnsäure als substituirtes Dicyandiamid wäre es von Interesse gewesen, das Verhalten substituirtes Dicyandiamide nach dieser Richtung zu untersuchen; bis jetzt ist es mir indessen nicht gelungen, solche Körper aus dem Dicyandiamid darzustellen.

Umwandlung des Dicyandiamidins in Harnstoff.

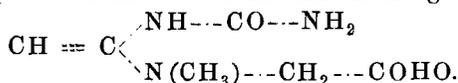
Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem oder kohlsaurem Dicyandiamidin mit überschüssigem Barytwasser, filtrirt vom abgetrennten schwefelsauren oder kohlsauren Baryt ab und erwärmt die so erhaltene klare Lösung, die noch überschüssigen Baryt enthält, auf dem Wasserbade, so beginnt sich dieselbe bald zu trüben und gleichzeitig Ammoniak zu entwickeln. Das Erwärmen wurde so lange fortgesetzt, als sich noch deutlich Ammoniak entwickelte, alsdann wurde der noch gelöste Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat auf ein kleines Volumen verdunstet; nach einiger Zeit erstarrte beinahe die ganze Flüssigkeit zu farblosen, langen Prismen, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt wurden. Die so erhaltenen Krystalle zeigten neutrale Reaction, hatten den Schmelzpunkt von 118° und gaben in geringster Menge die Biuretreaction aufs Deutlichste; zur weitem Bestätigung wurden die oxal-saure und salpetersaure Verbindung dargestellt, die vollkommen die Eigenschaften der Harnstoffverbindungen besaßen. An der Identität dieses Körpers mit Harnstoff war somit nicht zu zweifeln; das Dicyandiamidin hatte sich nach der Gleichung zersetzt:



Nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass dem Dicyandiamidin die Formel



als richtigster Ausdruck für dessen ganzes chemisches Verhalten zukommt; nach derselben sind eine grosse Anzahl von Körpern denkbar, die sich vom Dicyandiamidin ableiten lassen, und die dargestellt werden können einerseits durch Einwirkung von Harnstoff auf substituirte Guanidine, andererseits von Guanidin auf substituirte Harnstoffe. So lässt sich bei der Einwirkung von geschmolzenem Harnstoff auf Kreatin ein Körper erwarten von der Zusammensetzung



Mit der Darstellung eines solchen Körpers bin ich noch beschäftigt.

Versuche eine dem Dicyandiamidin entsprechende Schwefelverbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dicyandiamid unter geeigneten Verhältnissen darzustellen, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt.

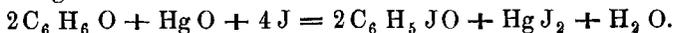
Ich setze die Untersuchungen fort und habe zunächst begonnen die Beziehungen der von Hallwachs entdeckten Amidodicyansäure zu bekannten Körpern zu ermitteln, über welche ich demnächst zu berichten hoffe.

507. E. Lippmann: Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. Decbr.)

Vor einigen Jahren (1866¹⁾ habe ich die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Amylen untersucht. Hierbei wurde die Bildung von unterjodiger Säure als eine wahrscheinliche bezeichnet, obgleich ich nicht diese Jod-Sauerstoffverbindung oder eines ihrer Salze analysirt hatte. Durch verschiedene Umstände wurde die Fortsetzung dieser Untersuchung verzögert, um 1869 wieder von Hlasiwetz und Weselsky²⁾ aufgenommen zu werden, und wurden zunächst Jodsubstitutionsprodukte des Phenols mittelst dieser Methode dargestellt. Die Jodirung sollte hierbei nach folgender Gleichung vor sich gehn:



¹⁾ Compt rend. 63, 968.

²⁾ Diese Berichte II, 522.