

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt No. 17, Register von Jahrg. 1876.
 Bulletin de l'Académie royale de Belgique, t. 43, No. 1.
 Bulletin de la société chimique de Paris, No. 5.
 Gazzetta chimica italiana, Indice del vol. VI.
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, t. IX, No. 1.
 Journal of the Chemical Society, Index of vol. 1876; February 1877.
 Revue scientifique No. 36. 37.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 223, Heft 4.

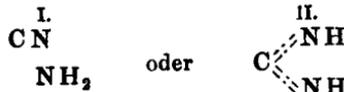
Der Schriftführer: Der Vorsitzende:
 A. Oppenheim. A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

110. M. Fileti und Robert Schiff: Zur Constitution des Cyanamids.

(Eingegangen am 7. März.)

Für das Cyanamid sind schon seit längerer Zeit zwei Constitutionsformeln vorgeschlagen worden, ohne dass sich jedoch bisher unter den Chemikern eine entschiedene Mehrheit der einen oder der anderen derselben zugewandt hätte. Auch kann das vorhandene experimentelle Material keinen sicheren Anhaltspunkt dafür bieten, zu bestimmen, welche der beiden Formeln

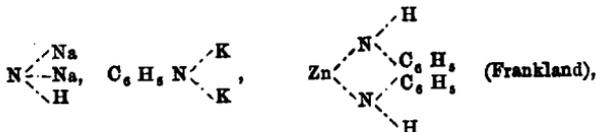


die vorzuziehende sei.

Obschon nur die Formel No. I die Bildung des Cyanamids aus Chlorcyan und Ammoniak einfach zu erklären vermag, so glaubte dennoch Mulder ¹⁾ aus der Existenz des Disilbercyanamids die Formel No. II als die wahrscheinlichere erschliessen zu müssen ²⁾.

¹⁾ Mulder, diese Ber. VI, 655.

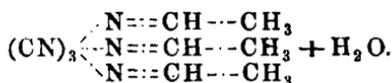
²⁾ Will man nicht unter den Metallen für das Silber eine Ausnahmestellung reserviren, so beweisen durch Metallatome substituierbare Wasserstoffatome (mit N verbunden) nicht die Imidnatur der betreffenden Verbindung. Kennen wir doch:



Wir haben zur Aufklärung dieser Frage einige Versuche unternommen, deren Resultate uns zwingen, die Diimidformel für das Cyanamid als unhaltbar zu betrachten.

Einwirkung von Chloral auf Cyanamid.

Ehe wir zur Beschreibung unseres Versuches schreiten, möchten wir einer interessanten Notiz von Knopp ¹⁾ Erwähnung thun, welche in den meisten neueren Abhandlungen über die Constitution des Cyanamids mit Stillschweigen übergangen ist. Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Cyanamid erhielt Knopp eine Reihe von Verbindungen, welche sich für den Fall der Anwendung von Acetaldehyd durch folgendes Schema ausdrücken lassen

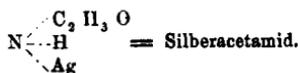


Zieht man die bekannten Reactionen der Aldehyde auf Amine und Amide in Betracht, so wird man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen können, dass die Existenz jenes Körpers sehr zu Gunsten der Amidformel für das Cyanamid spricht.

Es erhellt aus Jacobsen's ²⁾ Versuchen, dass die sauerstoffhaltigen Amide einbasischer Säuren die Eigenschaft besitzen, sich mit Chloral direct zu vereinigen. In der Hoffnung, mittelst dieser Reaction ein Argument zu Gunsten der Amidformel zu gewinnen, liessen wir ein Molekül Chloral auf ein Molekül Cyanamid (aus $\text{CN Cl} + \text{NH}_3$) einwirken. Beim Zusammenbringen der beiden Körper erwärmt sich die Mischung heftig und man erhält einen farblosen Syrup, welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter verändert; setzt man aber das ihn enthaltende Gefäss einige Augenblicke auf ein siedendes Wasserbad, so bläht sich die Masse plötzlich zu ihrem wohl 20fachen Volum auf und geseht zu einem gelblichweissen, faserigen, völlig trocknen Körper, welcher beim geringsten Drucke in feinen Staub zerfällt.

Die so erzielte Verbindung ist zwar in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich löslich, lässt sich jedoch aus diesen Lösungsmitteln nur in Gestalt eines klebrigen an der Luft erhärtenden Harzes wiedergewinnen. Ein sehr sonderbares Phänomen zeigt ihre (selbst sehr verdünnte) ätherische Lösung. Setzt man nämlich zu einer solchen eine kleine Menge Aether zu, so entsteht eine starke Fällung, welche

übrigens kennt man auch

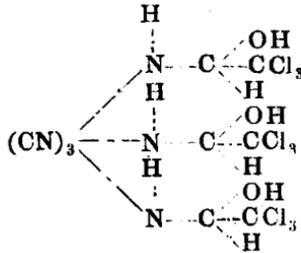


¹⁾ Knopp, Liebigs Annal. CXXX, 253.

²⁾ Jacobsen, Liebigs Annal. CLVII, 245.

jedoch bald wieder aufgelöst wird. Dieses sonderbare Spiel kann man beliebig oft wiederholen.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene und mit Wasser gewaschene Substanz ist äusserst beständig. Sie bräunt sich bei circa 210 Grad unter Zersetzung. Wie aus den Analysen hervorgeht, ist dieselbe ein Anlagerungsprodukt von Cyanamid und Chloral, welches folgender Formel entspricht.



	Berechnet.	Gefunden.
C	18.99 pCt.	19.10 pCt.
H	1.59 -	1.97 -
Cl	56.20 -	55.42—55.45 pCt. ¹⁾
N	14.77 -	15.03 pCt.

Wegen der bei ihrer Bildung beobachteten Umstände glauben wir der Substanz die verdreifachte Formel zuschreiben zu müssen. In dem anfangs erhaltenen Syrup war wohl das einfache Anlagerungsprodukt enthalten, welches sich bei der heftigen Reaction auf dem Wasserbade wohl, ähnlich wie das bei den meisten Derivaten des Cyanamids der Fall ist, polymerisirt und in ein substituirtes Melamin umgewandelt haben mag.

Wir sind der Ansicht, in der soeben beschriebenen Reaction ein ziemlich brauchbares Argument zu Gunsten der Amidformel für das Cyanamid gefunden zu haben.

Umwandlung des Cyanamids in Diäthylcyanamid.

Spaltung desselben in Diäthylamin.

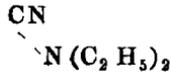
Es war bisher nicht gelungen, in dem Cyanamid eines oder beide Wasserstoffatome durch Alkoholradicale zu ersetzen, um so zu dem von Cloëz und Cannizzaro und Cahours durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diäthylamin dargestellten Diäthylcyanamid zu gelangen. Es ist uns diese Umwandlung des Cyanamids in das Diäthylderivat bei Anwendung des Disilbercyanamids geglückt.

¹⁾ Bedenkt man die Schwierigkeit, die Substanz zu reinigen, so kann dieses Resultat als genügend betrachtet werden. Uebrigens würde jede andere hier mögliche Verbindung vielmehr Chlor verlangen.

Erhitzt man das auf die bekannte Weise dargestellte Disilbercyanamid mit einem Ueberschusse von Jodäthyl während einiger Stunden auf dem Wasserbadé, so findet eine starke Ausscheidung von Jodsilber statt. Die auf Zusatz von Aether von demselben abfiltrirte rothe Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des letzteren in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde in einem Ueberschusse von concentrirter Salzsäure gelöst und einige Zeit sich selbst überlassen, der andere Theil der Destillation unterworfen ¹⁾. Wir besaßen im Ganzen etwa 9 Gramm Produkt.

Das erhaltene Liquidum siedete constant bei 186° (uncorr.), während Cloëz und Cannizzaro für das Diäthylcyanamid den Siedepunkt 190° (ebenfalls uncorr.) angeben.

Die Analyse gab für die Formel



stimmende Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.22 pCt.	60.66 pCt.
H	10.30 -	10.11 -

Die nicht destillirte, mit HCl versetzte Portion wurde einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt und hierauf zur Trockne eingedampft. Schon Cloëz und Cannizzaro bemerken, dass sich das Diäthylcyanamid durch Säuren und Alkalien in CO₂, Ammoniak und Diäthylamin zersetze. Wir hätten also bei unserem Versuche zu erwarten, ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Diäthylamin zu erhalten, was sich auch völlig bestätigte.

Nach einigen Bemühungen gelang es uns, durch fractionirte Krystallisation der Chloroplatinate dieselben soweit zu trennen, dass die Natur der neben Ammoniak erzielten Base völlig zweifellos sicher gestellt ist. Die ersten Krystallisationen enthielten 42.51 pCt. Pt, bestanden also grösstentheils aus Salmiakplatinchlorid, die letzten Portionen hingegen zeigten einen Platinegehalt von

36.3 pCt. Pt,

während sich berechnet für:

Ammoniak	Aethylamin	Diäthylamin
44.04 pCt. Pt	39.24 pCt. Pt	35.30 pCt. Pt.

Wir hatten also ein von geringen Spuren Platinsalmiak noch verunreinigtes Diäthylaminplatinchlorid in Händen.

¹⁾ Wir nahmen zur Zersetzung mit HCl absichtlich kein destillirtes Produkt, um einem etwaigen Einwurf bezüglich der erwähnten Resultate zu begegnen; denn Cloëz und Cannizzaro haben nachgewiesen, dass sich Monoäthylcyanamid bei der Destillation unter Zersetzung in Diäthylcyanamid verwandelt.

Da das Diäthylcyanamid, aus welchem das Diäthylamin gewonnen wurde, direct aus Cyanamid dargestellt worden war, so geht hieraus wohl mit Sicherheit hervor, dass in dem Cyanamid die beiden Wasserstoffatome an einem und demselben Stickstoffatome sich befinden und daher die für das Cyanamid allein zulässige Formel folgende ist:



Rom, Istituto chimico, Anfang März 1877.

111. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.

Erste Mittheilung.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 7. März.)

Ueber das Verhalten des Cyanbenzoyls gegen Salzsäure.

Schon mehrfach hat man sich bemüht, die schöne und glatte Umsetzung, die die Ueberführung der Alkylcyanide und Cyanwasserstoff-Aldehyde in Säuren mit gleich viel Kohlenstoffatomen gestattet, auch auf die Cyanide organischer Säureradikale auszudehnen und so zu jener Klasse eigenthümlicher Ketonsäuren $\overset{1}{\text{R}} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ zu gelangen, als deren einzigen Repräsentanten man gegenwärtig die Brenztraubensäure aufzufassen pflegt. Alle diesbezüglichen Versuche indess — so diejenigen Strecker's ¹⁾ über das Benzoylcyanid, die Hübner's ²⁾ über das Cyanacetyl — führten nur zu negativen Resultaten, indem sich die betreffenden Säurecyanide stets in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff zurückverwandelten. Am schlagendsten zeigte sich diese durch die Stellung bedingte Verschiedenheit der Cyangruppe an dem von Hübner studirten Verhalten zweier Isomeren, des Cyanacetylbromids und des Bromacetylcyanids, von denen ersteres bei Behandeln mit Alkalien in Malonsäure und Ammoniak, letzteres in Bromessigsäure und Cyanwasserstoff zerfiel. —

Immerhin schien mir dieses abweichende Verhalten der Säurecyanide interessant genug, um es an einem Beispiele, dem leicht und in jeder Menge darstellbaren Benzoylcyanid, einer erneuten und eingehenden Prüfung zu unterziehen. Die mit dieser Verbindung angestellten Versuche haben ergeben, dass es in der That möglich ist, dieselbe in eine Säure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ umzuwandeln, wenn man sich an Stelle der von Strecker angewandten alkalischen Agentien concen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XC, 62,

²⁾ Ebendas. CXX. 334; CXXIV, 315; CXXXI. 66.