

Die Abspaltung der Blausäure aus dem Cyanhydrat des Benzoylanilid's gelingt übrigens auch durch einfaches Erhitzen desselben mit wässriger Salzsäure.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass sich die Blausäure dem Benzoylanilid direct anlagert, ein Verhalten, welches ich auch bei anderen Aniliden, so wie nicht minder bei Toluididen zu erproben gedenke.

Benzaldehyd verhält sich demnach bei Gegenwart von Anilin und Kaliumcyanid anders als der Triehloraldehyd.

Versuche über das Verhalten anderer Aldehyde unter den angegebenen Umständen sind noch im Gange, und ich erwähne nur, dass ich aus dem Butylchloral eine schöne, krystallinische bei 145° schmelzende Substanz erhalten habe, in welcher das Chlor vollständig eliminiert ist. Ueber die Natur dieses Körpers behalte ich mir Mittheilungen vor.

55. C. O. Cech und B. Dehmel: Umwandlung des Cyanamids in Ammelid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLVII.)

Von der Voraussetzung ausgehend, dass sich durch Einwirkung von Bromcyan auf Cyanamid das Dicyanimid bilden könnte, nach der Formel:



haben wir beide Substanzen in geschlossenen Röhren auf einander einwirken lassen.

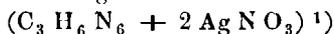
Das hierzu verwendete, nach der Volhard'schen Methode ¹⁾ durch Entschwefelung von Sulfoharnstoff dargestellte Cyanamid hatte etwa vierzehn Tage unter dem Recipienten der Luftpumpe gestanden und dürfte wohl zum Theil in das polymere Dicyandiamid verwandelt gewesen sein, obwohl es mit ammoniakalischem Silbernitrat noch deutlich die für das Cyanamid charakterische gelbe Fällung gab.

Die Darstellung des Cyanamids betreffend, wollen wir eine Beobachtung nicht unerwähnt lassen, welche theilweise wenigstens die verhältnissmässig geringen Ausbeuten an Cyanamid erklären könnte.

Kocht man nämlich das bei der Darstellung des Cyanamids gebildete Schwefelquecksilber mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, so erhält man beim Abdampfen der Lösung einen krystallinischen Körper, welcher mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, einen krystallinischen Niederschlag giebt. Dieser löst sich in der Hitze und liefert

¹⁾ Diese Berichte III, 100.

beim Erkalten der Lösung schöne, lange¹, seidenglänzende Nadeln, welche sich als Melamindiargentonitrat



erwiesen.

Behufs Darstellung des Dicyanimids wurde das Cyanamid mit einem Ueberschuss von Bromcyan im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Bereits nach einviertelstündigem Erhitzen verwandelte sich das Cyanamid in eine gelbe Masse, während sich nach dem Erkalten Bromcyan in langen Krystallen an den Wänden des Rohrs ansetzte. Bei weiterem Erhitzen, welches nicht die Dauer von zwei Stunden erreichte, war keine Veränderung mehr bemerkbar; als man die Röhren öffnete, wurde ein kaum wahrnehmbarer Druck beobachtet. Das noch im Rohre unverändert gebliebene Bromcyan wurde nun durch einen warmen Luftstrom ausgetrieben und das gelbe Reactionsproduct mit siedendem Wasser erschöpft und heiss filtrirt. Auf dem Filter blieb ein hellgelb gefärbter Körper, während sich aus dem wässerigen Filtrat beim Erkalten ein weisser Körper in dicken Flocken abschied und in der Lösung Bromammonium nachgewiesen werden konnte. Das gelbe in Wasser unlösliche Pulver löste sich in Natronlauge und wurde aus der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Dauerte die Erhitzung des Rohres im Wasserbade länger als etwa zwei Stunden, so bildete sich stets eine graue Masse, welche eine geringere Menge der in Wasser unlöslichen Substanz lieferte, ein Zeichen, dass die Reaction eine tiefergehende gewesen war.

Der sich aus den wässerigen Lösungen in Flocken ausscheidende Körper liess sich nur sehr schwer filtriren und auswaschen und gab nach dem Trocknen minimale Mengen einer weissen amorphen Masse. Das in heissem Wasser nur sehr wenig lösliche weisse oder gelbliche Pulver löste sich in siedend heisser Salzsäure und schied sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischer Form als schneeweisses Pulver aus der Lösung ab. Dieses Pulver ist unlöslich in Aether, Chloroform und Alkohol.

Die Reinigung des Products durch Auflösen in Salzsäure ist mit erheblichem Verluste verbunden, weil offenbar ein Theil des Körpers hierbei zersetzt wird.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrate schieden sich bei weiterem Eindampfen neben unkrystallinischen Krusten kleine Kryställchen von Chlorammonium aus, welches nur durch eine theilweise Zersetzung des ursprünglichen Reactionsproductes entstanden sein konnten. Die Substanz löst sich in warmer, concentrirter Schwefelsäure und scheidet sich auf Zusatz von

¹) Diese Berichte VII, 288.

Ammoniak aus der Lösung wieder ab; sie löst sich in Natronlauge, in Ammoniak hingegen nur in geringem Maasse.

Das unlösliche weisse Pulver gab bei 100° getrocknet folgende analytische Zahlen, welche einem Körper von der Zusammensetzung



entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
C ₃	36	28.12	27.87	28.24	28.57	—
H ₄	4	3.12	3.98	3.79	—	—
N ₄	56	43.73	—	—	—	43.28
O ₂	32	25.03	—	—	—	—
	128	100.00.				

Formel und Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers führen unzweifelhaft zu der Ueberzeugung, dass derselbe nichts anderes sei als Ammelid, obwohl die Wasserstoffbestimmungen etwas hoch ausgefallen sind.

Aus den beschriebenen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das Bromcyan ohne Einwirkung auf Cyanamid ist, dass sich letzteres durch die Einwirkung der Wärme Anfangs zu einem mit dem Melamin isomeren Körper polymerisirt, welcher alsdann unter dem Einfluss des Wassers bei der Behandlung mit Salzsäure in Ammoniak und Ammelid übergeht.

Das neben dem Ammelid beobachtete Bromammonium verdankt seine Entstehung der Einwirkung des Wassers auf das unveränderte Bromcyan, welches hierbei bekanntlich in Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Correspondenzen.

56. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 190. 3) theilt zunächst Hr. Wislicenus seine ausführlichen Untersuchungen über „die Spaltung des Acetessigäthers und seiner Alkylsubstitutionsproducte durch Basen“ mit. Die Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchungen, dass nicht nur die Spaltung in ein Keton, CO₂ und C₂H₆O, sondern stets auch in zwei Säuren (von denen die eine C₂H₄O₂) und in letzterem Sinne um so mehr erfolge, je concentrirter die Lösung der Base und in je grösserem Ueberschusse dieselbe angewendet wird, sind bereits den Mitgliedern durch den Bericht über die Naturforscherversammlung in München (X, 2226) bekannt geworden.