

zusammengesetzt. Wenn auf ein Hydrazin Halogenverbindungen von Säureradikalen von der Formel  $R\text{---CO---X}$  oder  $R\text{---SO}_2\text{---X}$  einwirken, dann wird zunächst 1 Atom Wasserstoff in dem  $\text{NH}_2$  durch das Säureradikal ersetzt; wirken aber Halogenverbindungen von Alkylen ein, so wird der Wasserstoff des  $\text{NH}$  durch das Alkyl substituiert. Im ersten Falle entstehen bei der Oxydation Diazoverbindungen, im zweiten Fall Azoverbindungen u. s. w. Weitere Ausführungen behalte ich mir vor bis zur Vollendung meiner experimentellen Arbeit.

Frankfurt a/M., 10. Juni 1883.

### 284. Eug. Bamberger: Ueber Dicyandiamid (II).

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dicyandiamid hat Baumann<sup>1)</sup> vor längerer Zeit studirt in der Absicht, das schwefelhaltige Analogon des Guanylharnstoffs<sup>2)</sup> (Dicyandiamidins), den Guanylthioharnstoff zu erhalten; seine Versuche haben jedoch nicht zu Resultaten geführt. Einige Jahre später ist der gesuchte Körper von Rathke<sup>3)</sup> auf anderem Wege isolirt worden, so dass es mir dadurch leicht gemacht war, bei Wiederaufnahme von Baumann's Versuchen das von ihm erstrebte Ziel zu erreichen. Die Bildung von Guanylthioharnstoff aus Dicyandiamid und Schwefelwasserstoff, von welcher unten die Rede sein soll, entspricht derjenigen des Thioharnstoffs aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff; während sich diese aber nach Baumann's Angabe fast quantitativ vollzieht, addirt sich nicht die theoretisch geforderte Menge Schwefelwasserstoff zum Dicyandiamid, vielmehr entzieht sich stets ein beträchtlicher Theil desselben der Einwirkung. Gleichwohl wird die zu beschreibende Darstellungsweise vor derjenigen ihres Entdeckers, welcher den Guanylthioharnstoff durch Entschwefelung von Thiocarbamid mittelst Phosphorpentachlorid erhielt, den Vorzug verdienen, da man nach Rathke ein Pfund Schwefelharnstoff verarbeiten muss, um »einigermaassen nennenswerthe« Mengen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1375.

<sup>2)</sup> Indem ich die einwerthige Gruppe  $\left(\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}\right)^1$  Guanyl nenne, wende ich eine von mir vor mehreren Jahren vorgeschlagene Nomenklatur an. (Diese Berichte XIII, 1580.) Dicyandiamidin wird als Guanylharnstoff, Thiodicyandiamidin als Guanylthioharnstoff, Biguanid als Guanylguanidin bezeichnet.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 962.

der Schwefelbase zu gewinnen, während mir 4 g Dicyandiamid (entsprechend etwa 8 g Schwefelharnstoff) genügend Material lieferten, um die Base und ihr oxalsaures Salz durch qualitative und quantitative Eigenschaften zu identificiren.

Digerirt man Dicyandiamid einige Tage mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser bei 60—70°, so fällt auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak und Oxalsäure zur Lösung ein schwerer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich durch Stehenlassen oder Reiben an den Wänden des Glases beträchtlich vermehrt. Er wurde in heissem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Barythydrat versetzt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat vom Baryumcarbonat zur Krystallisation eingedampft; beim Erkalten schossen weisse, stark glänzende, häufig treppenförmig über einander geschichtete Prismen an, welche durch Silbersalze selbst in saurer Lösung entschwefelt wurden, sich beim Schmelzen in das isomere Rhodanguanidin umlagerten und durch ein schwerlösliches, hübsch krystallisirendes Oxalat charakterisirt waren, kurz alle Eigenschaften des von Rathke kürzlich entdeckten Guanylthioharnstoffs besaßen. Eine Schwefelbestimmung, durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt<sup>1)</sup>, ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	27.13	27.07 pCt.

Auch im oxalsauren Salz wurde der Schwefel bestimmt:

	Berechnet	Gefunden
S	19.63	19.7 pCt.

Erhitzt man Dicyandiamid mit schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, so findet man das Digestionsrohr bisweilen mit den seidenglänzenden, weissen Nadeln der schwefelsauren Thiobase angefüllt.

Dem Guanylthioharnstoff, welcher sich im Sinne der Gleichung



bildet, hat Rathke die Formel  $\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N H}_2 \\ \searrow \text{N H} \end{array} \left( \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N H} \\ \searrow \text{N H}_2 \end{array} \right)$  ertheilt; man

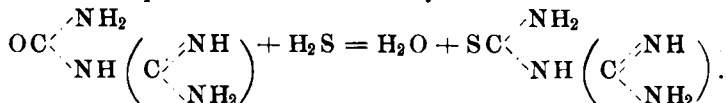
erkennt leicht, dass die Entstehung eines derartig constituirten Körpers aus Dicyandiamid und Schwefelwasserstoff in beiden Dicyandiamidformeln meiner ersten Mittheilung einen gleich guten Ausdruck findet, so dass die beschriebene Bildungsweise für die Frage nach der Constitution ohne Werth ist.

Wendet man den Schwefelwasserstoff nicht in neutraler oder saurer, sondern in ammoniakalischer Lösung an und zwar bei einer über 60°

<sup>1)</sup> Vergl. Rathke, diese Berichte XII, 775.

liegenden Temperatur, so beobachtet man neben der erwähnten Addition eine zweite Reaktion, als deren Endprodukte Rhodanammonium und gewöhnlicher Schwefelharnstoff<sup>1)</sup> auftreten; findet aber die Einwirkung des Schwefelammoniums bei Zimmertemperatur statt, so vollzieht sich wiederum lediglich jene Addition, welche zur Bildung des Guanylthioharnstoffs führt. Letztere geht in der Kälte sehr langsam von Statten; nach zweimonatlichem Stehen war noch der weitaus grösste Theil des Dicyandiamids intakt geblieben.

Ich habe den Guanylthioharnstoff noch auf anderem Wege erhalten. Erhitzt man ein Salz des Guanylharnstoffs mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird der Sauerstoff durch Schwefel deplacirt und es resultirt das entsprechende Salz des Guanylthioharnstoffs:



Da Guanylthioharnstoff nach Baumann's<sup>2)</sup> eleganter Methode leicht zu beschaffen ist, dürfte letztere Methode zur Darstellung der Thio-base die empfehlenswertheste sein.

Wenn man Dicyandiamid mit Zink und Salzsäure in der Kälte reducirt, so entsteht neben Ammoniak Methylamin; die Chloride wurden wiederholt durch absoluten Alkohol getrennt und mit dem Methylaminchloroplatinat eine Platinbestimmung ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41.68	41.3 pCt.

Guanidin konnte unter den Reduktionsprodukten nicht aufgefunden werden.

Wenn man Dicyandiamid in absolutem Alkohol löst und mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat vermischt, so scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt war, sofort, wenn sie verdünnt war, nach einigem Stehen ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, dessen Analyse ihn als ein Natriumsalz des Dicyandiamids von der Formel  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_3\text{Na}$  charakterisirt.

<sup>1)</sup> Als ich zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure Eisenchlorid zur sauren Lösung gab, bemerkte ich, dass die anfangs eintretende Rothfärbung nach kurzer Zeit wieder verschwand, besonders schnell beim Erwärmen, und erst bestehen blieb, nachdem eine gewisse Menge des Reagens zugesetzt war. Als Ursache dieser Erscheinung stellte sich die gleichzeitige Anwesenheit des Sulfoharnstoffes heraus; diesem wird nämlich durch Eisenchlorid Schwefelwasserstoff entzogen, indem letzteres unter Schwefelabscheidung reducirt wird zu Chlorür. Daher ist die Einwirkung des Eisenoxydsalzes auf das Rhodansalz erst erkennbar, nachdem sämmtlicher Schwefelharnstoff zersetzt ist. Zur Titration ist die Reaktion übrigens nicht zu verwerthen, da sie sich zu langsam vollzieht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 447.

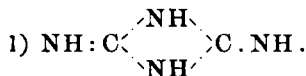
	Berechnet	Gefunden
Na	21.69	21.24 pCt.

Der Körper ist in verdünntem Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich. Feuchte Kohlensäure zersetzt ihn, so dass er behufs Analyse davor zu schützen ist. Lässt man ihn mit Salzsäure einige Zeit in Berührung, so verwandelt er sich in den an seiner rothen Kupferverbindung leicht erkennbaren Guanylarnstoff. Bisher kannte man nur Salze des Dicyandiamids, in welchen zwei Wasserstoffatome<sup>1)</sup> substituirt waren; und zwar waren als Substituenten nur Schwermetalle (Silber, Quecksilber) bekannt.

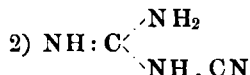
Die Einwirkung der Salzsäure auf Dicyandiamid verläuft bei höherer Temperatur anders als bei niederer. Während es bei dieser nach Haag's Beobachtung durch Wasseraufnahme in Guanylarnstoff übergeht, bildet sich bei 130—140° ein Körper von dem ausgesprochenen Charakter einer Amidosäure, welcher sich leicht in Säuren sowohl als in Alkalien löst und sich aus heissem Wasser — man braucht grosse Mengen, um ihn darin aufzunehmen — in weissen, amorphen Flocken ausscheidet. Er steht seinem Verhalten nach in nächster Beziehung zum Ammelin, Ammelid und der Dicyandiamid-carbonsäure; seine wenig einladenden Eigenschaften hielten mich von näherer Untersuchung ab<sup>2)</sup>.

#### Zur Formel des Dicyandiamids.

Baumann<sup>3)</sup> folgerte aus der von ihm festgestellten Constitution des Guanylarnstoffs  $O : C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \end{array} \left( C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \right)$ , dass diejenige des Dicyandiamids, welches durch Wasseraddition in jenen übergeht, wahrscheinlich folgendermaassen zu formuliren sei:



Allein ich glaube, man kann mit demselben Recht auf die Formel:

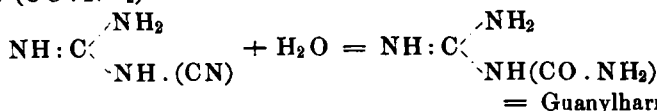


<sup>1)</sup> Aehnliche Verhältnisse hat man beim Cyanamid beobachtet; Schwermetalle ersetzen vorzugsweise zwei Wasserstoffatome, Leichtmetalle nur eins.

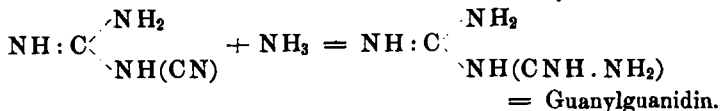
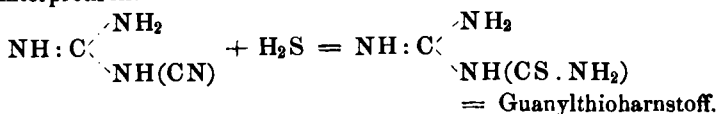
<sup>2)</sup> Körper mit fast genau denselben Eigenschaften entstehen, wenn man Dicyandiamid längere Zeit auf 200—205° erhitzt; ebenso beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin, welche Beobachtung schon vor längerer Zeit von Hrn. Nencki gemacht ist, wie mir derselbe gütigst mittheilte.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 447.

schliessen. Bei Zugrundelegung dieser erklärt sich die Entstehung des Guanylharnstoffs aus Dicyandiamid durch Wasseraufnahme einfach durch den Uebergang des Cyanradikals in den einwerthigen Harnstoffrest ( $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ )<sup>1)</sup>:

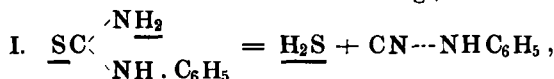


Ganz analog wäre die Addition von Schwefelwasserstoff (Bildung von Guanylthioharnstoff) und diejenige von Ammoniak (Bildung von Guanylguanidin) durch Verwandlung der Cyangruppe in die Reste des Thiocarbamids ( $\text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ), beziehungsweise des Guanidins ( $\text{CNH} \cdot \text{NH}_2$ ) zu interpretiren:

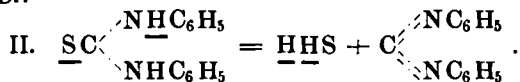


Allein ich gebe zu, dass die genannten Umsetzungen des Dicyandiamids eine gleich befriedigende Erklärung in der Baumann'schen Formel finden. Folgende Thatsache scheint mir dagegen zu Ungunsten der letzteren zu sprechen. Rathke fand, dass Guanylthioharnstoff durch Verlust von Schwefelwasserstoff in Dicyandiamid übergeht. Nun wissen wir aber, dass aus Schwefelharnstoff und seinen Substituten durch Entziehung der Elemente des Schwefelwasserstoffs Körper gebildet werden, welche entweder vom Cyanamid  $\text{CN} \cdots \text{NH}_2$  oder vom

Carbodiimid  $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH} \end{array}$  deriviren; erstere, wenn sich der Schwefel mit den Wasserstoffen eines Stickstoffatoms vereinigt, z. B.:



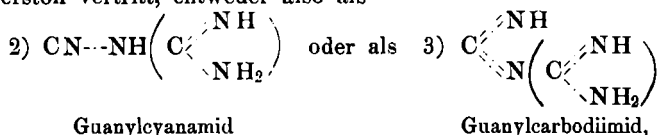
letztere, wenn der Schwefel von jedem Stickstoffatom ein Wasserstoff löst, z. B.:



<sup>1)</sup> Baumann sagt, seine Formel bringe die Analogie der Dicyandiamidinbildung aus Dicyandiamid + Wasser mit derjenigen der Harnstoffbildung aus Cyanamid + Wasser zum Ausdruck. Wenn man aber — wozu man wohl berechtigt ist — die Cyanamidformel  $\text{CN} \cdots \text{NH}_2$  für wahrscheinlich hält, fällt diese Analogie fort und tritt vielmehr in Formel 2) zu Tage.

Rathke's Guanylthioharnstoff ist nun aber ein Schwefelharnstoff in welchem ein Wasserstoffatom durch den einwerthigen Guanidinrest

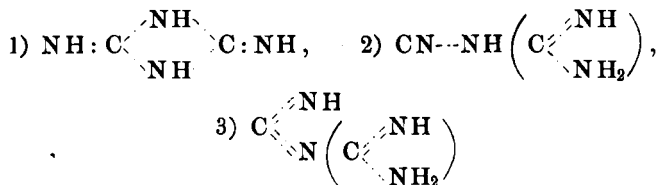
$\left( \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)^1$ , d. h. Guanyl ersetzt ist; folglich müssen wir sein Entschwefelungsprodukt, das Dicyandiamid, entweder als ein Cyanamid oder als ein Carbodiimid auffassen, in welchem die Guanylgruppe ein Wasserstoff vertritt, entweder also als



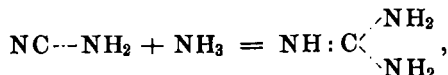
Guanylcyanamid

Guanylcarbodiimid,

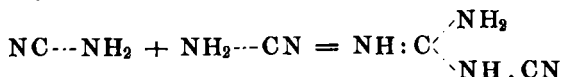
je nachdem nämlich der Entschwefelungsprocess im Sinne der oben entwickelten Gleichung I oder II verläuft. — Von den drei Formeln des Dicyandiamids



halte ich die erste von Baumann gegebene aus den oben entwickelten Gründen für die unwahrscheinlichste; unter den anderen möchte ich der zweiten, in welcher das Dicyandiamid als Cyanguanidin erscheint, vor der dritten (bisher noch nicht aufgestellten) den Vorzug geben, weil sie die Bildung des Dicyandiamids aus dem Cyanamid (welche man als Polymerisation bezeichnet, ohne jedoch mit diesem Wort etwas zu erklären) am einfachsten zur Auffassung bringt. Wie nämlich Cyanamid<sup>1)</sup> durch Aufnahme von Ammoniak in Guanidin übergeht:



so geht es durch Aufnahme von Cyanamid selbst, d. i. cyanirtem Ammoniak in cyanirtes Guanidin d. i. Dicyandiamid über:



<sup>1)</sup> Man darf wohl, wie es bei obiger Betrachtung vorausgesetzt ist, nach der entscheidenden Arbeit von Fileti und Schiff (diese Berichte X, 425) von der Richtigkeit der Cyanamidformel  $\text{CN} \cdots \text{NH}_2$  überzeugt sein.