

93. J. Traube: Bemerkungen über die Darstellung von Cyanamid.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Versuchen, welche in letzter Zeit in verschiedenen Laboratorien angestellt wurden, Cyanamid nach der bekannten Methode durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs darzustellen, zeigte sich, dass der reine Sulfoharnstoff in der Kälte selbst nach tagelangem Stehen unter häufigstem Schütteln niemals vollständig zu entschwefeln ist.

Das Interesse, welches das Cyanamid und seine immerhin einfachste Darstellungsmethode verdient, liess es angezeigt erscheinen, zu prüfen, unter welchen Bedingungen die völlige Entschwefelung gelingt.

Der Schmelzpunkt des Sulfoharnstoffs ist von Volhard und anderen zu 149° angegeben, obwohl der reine Sulfoharnstoff erst bei 169° schmilzt. Es zeigen jedoch die ersten Krystallisationen des nach Volhard's Methode aus Rhodanammonium dargestellten Sulfoharnstoffs Schmelzpunkte, welche um 149° herum schwanken. Daher lag die Vermuthung nahe, dass Volhard und diejenigen anderen Forscher, welche nicht auf obengenannte Schwierigkeiten bei der Cyanamidbereitung gestossen waren, zu ihren Entschwefelungsversuchen sich eines nicht völlig reinen Sulfoharnstoffs bedient hatten.

In der That zeigte sich auch bei meinen hierauf angestellten Versuchen, dass die ersten Krystallisationen des aus Rhodanammonium dargestellten Sulfoharnstoffs, in nicht zu concentrirter, wässriger Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd behandelt, stets nach 2—3stündigem Schütteln völlig entschwefelt wurden, während reiner Sulfoharnstoff, ganz gleichen Bedingungen unterworfen, auch nach mehrtägigem Stehen unter häufigstem Schütteln nur theilweise in Cyanamid umgewandelt wurde. Um zu entscheiden, ob das dem unreinen Sulfoharnstoff anhaftende Rhodanammonium dasjenige Agens war, welches die Entschwefelung begünstigte, wurden den Lösungen des reinen Sulfoharnstoffs so viel Krystalle reinen Rhodanammoniums zugesetzt, dass die Lösung die tiefrothe Eisenreaktion zeigte. Diese Lösungen wurden mit derselben Schnelligkeit entschwefelt, wie diejenigen, welche die unreinen Krystallisationen des Sulfoharnstoffs enthielten.

Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs würde demnach wohl kaum als einfacher, sondern als ein secundärer Vorgang aufzufassen sein.

Das Rhodanammonium löst bekanntlich in wässriger Lösung das Quecksilberoxyd unter Bildung von Doppelrhodaniden auf, und macht dadurch dieses Oxyd, dem Sulfoharnstoff gegenüber, reaktionsfähiger. Entsprechende Versuche zeigten, dass das Doppelrhodanid durch Sulfo-

harnstoff unter Abscheidung von Quecksilbersulfid leicht zersetzt wird. Ein näherer Einblick in den betreffenden Vorgang dürfte uns vorläufig versagt sein.

Es sei hier bemerkt, dass auch Rhodanammonium enthaltender Sulfoharnstoff in wässriger Lösung ebenso leicht wie durch Quecksilberoxyd durch Bimercurammoniumchlorid (weisses unschmelzbares Präcipitat) entschwefelt wird. Die Reaktionsprodukte sind Quecksilbersulfid, Cyanamid, Chlorammonium und freies Ammoniak. Auch hier dürfte der Vorgang demnach kein einfacher sein.

Will man das Cyanamid darstellen nach der von Cloëz und Cannizzaro angegebenen Methode, durch Einwirkung von Chlorcyan auf Ammoniak, so gelangt man schneller und besser zum Ziel, wenn man, anstatt jenes Gas in eine absolut wasserfreie, ätherische Lösung von trockenem Ammoniak zu leiten, eine wässrige Lösung von Ammoniak anwendet. Hierbei wird das Ammoniak gleichfalls quantitativ in Cyanamid umgesetzt. Da ein direktes Eindampfen wegen der zu befürchtenden Polymerisation vernieden werden muss, so wird zweckmässig das Cyanamid durch Blei- oder besser Silberlösung gefällt. Man erhält in letzterem Falle jenes charakteristische, gelbe Silbersalz, welches, in Wasser suspendirt, beim Hindurchleiten eines starken Stromes von Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefelsilber wieder zu Cyanamid regenerirt wird. Eine Addition von Schwefelwasserstoff an Cyanamid ist hierbei nicht zu befürchten; die Filtrate von Schwefelsilber enthielten, obwohl mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nach 6stündigem Stehen keine Spur von Sulfoharnstoff. Vor dem Eindampfen wurden dieselben zweckmässig mit einem Tropfen Essigsäure versetzt. — Uebrigens ist diese Methode der Cyanamidbereitung naturgemäss weit weniger empfehlenswerth, wie die erstgenannte aus Sulfoharnstoff.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit noch einige von mir mit dem Chlorcyan angestellte Versuche zu erwähnen, die, obwohl resultatlos, doch nicht ganz ohne Interesse sein dürften.

In der Hoffnung, vielleicht Cyanamid zu erhalten, wurde Chlorcyan durch eine Suspension von Bimercurammoniumchlorid geleitet; es erfolgte keine Einwirkung. Ein ähnlicher Versuch, ein Oxycyanamid oder Hydroxylharnstoff durch Behandlung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Chlorcyan zu gewinnen, schlug gleichfalls fehl; jenes Salz blieb unverändert. Auch concentrirte wässrige wie alkoholische Lösungen von Harnstoff wurden mit Chlorcyan gesättigt, ohne dass eine Einwirkung erfolgt wäre. Ebenso wurde eine concentrirte Lösung von Silbernitrat nicht angegriffen, desgleichen eine ätherische Lösung von Jodoform, eine wässrige Lösung von oxaminsaurem Ammonium und eine wässrige Suspension von Oxamid. Auch über Phosphonium-

jodid wurde feuchtes Chlorcyan geleitet, ohne dass eine Einwirkung festgestellt werden konnte.

Diese Versuche zeigen, gleich denen einer früheren Arbeit (diese Berichte XV), wie wenig reaktionsfähig im Allgemeinen das Chlorcyan ist.

94. F. Mylius: Ueber das Oxyjuglon.

(Eingegangen am 23. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor einigen Monaten habe ich in einer kurzen Notiz¹⁾ über zwei mit einander isomere in den grünen Wallnusschalen vorkommende Phenole berichtet, das α - und β -Hydrojuglon, aus deren ersterem das schon seit längerer Zeit bekannte Juglon durch Oxydation entsteht. Die Phenole besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$, während das Juglon durch die Formel $C_{10}H_6O_3$ ausgedrückt wird.

Kurz zuvor hatte Bernthsen²⁾ das Juglon durch Destillation mit Zinkstaub zu Naphtalin reducirt. Die Phenole durften daher unbedenklich als Trioxynaphtalin, das Juglon als Oxynaphtochinon bezeichnet werden. Eine Reihe von Derivaten, welche ich erhalten hatte, dienen dieser Ansicht als Stütze.

In Folgendem möchte ich mir erlauben, einen Theil meiner Untersuchung ausführlicher mitzuthemen.

Bernthsen und Semper³⁾ haben inzwischen ihre angekündigte Arbeit über denselben Gegenstand ausgeführt und liefern in Heft 2 eine umfassende und genaue Beschreibung des Juglons, der ich in allen wesentlichen Punkten beipflichte.

Das Juglon, welches zu meinen Versuchen angewendet wurde, ist durch Oxydation des α -Hydrojuglons in wässriger Lösung mit Eisenchlorid und Umkrystallisiren des erhaltenen voluminösen Niederschlages aus Petroleumäther gewonnen worden; es stellt orangegelbe Prismen dar, die sich bei etwa 140° braun färben, so dass der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind den von der Theorie geforderten gegenüber gestellt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2411.

²⁾ Bernthsen, diese Berichte XVII, 1945.

³⁾ Bernthsen und Semper, diese Berichte XVIII, 203.