Anch das Golddoppelsalz wurde noch dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissen Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 204 bis 206° beobachtet. Auch sonst zeigte es alle Eigenschaften des Piperidingoldchlorids. Von einer Analyse wurde desshalb abgesehen, da der Nachweis, dass hier Piperidin und zwar im Zustand vollständiger Reinheit vorlag, zweifellos erbracht ist.

Hrn. Dr. Laun sage ich auch diesmal für seine werthvolle Unterstützung besten Dank 1).

605. B. Rathke: Ueber Additionsproducte der Cyanverbindungen und über die Constitution des Dicyandiamids und Melamins.

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

Die grosse Neigung der Cyanverbindungen, Additionsproducte zu bilden unter Lösung der mehrfachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff des Cyans, ist allgemein bekannt. Gleichwohl scheint mir noch nicht hingewiesen worden zu sein auf eine Regelmässigkeit, welche in einer ganzen Klasse derartiger Vorgänge deutlich hervortritt. Vereinigt sich nämlich eine Cyanverbindung mit den Elementen einer solchen Verbindung, welche unter günstigen Umständen in zwei zweiwerthige Gruppen zerspalten werden kann, wie $H_2 = 0$, $NH = H_2$, CO = 0, so heftet sich die eine dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere an das Stickstoffatom des Cyans, indem die dreifache Bindung dieser beiden Atome in eine einfache übergeht.

1. Anlagerung von H2O; von H2S.

$$\begin{array}{cccc} \mathbf{N} & \mathbf{H_2} & \mathbf{N} = \mathbf{H_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{C} & + & \mathbf{O} & = & \mathbf{C} = \mathbf{O} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathbf{R} & & & \mathbf{R} \\ \end{array}$$

Die Nitrile nehmen Wasser oder Schwefelwasserstoff auf und verwandeln sich in Säureamide oder -thiamide. Cyanamid und Phenylcyanamid vereinigen sich mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelharnstoff und Phenylschwefelharnstoff, z. B.:

Ebenso kann Cyanamid (bei Gegenwart von Säuren) unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Harnstoff übergehen. Die Entstehung eines Esters NH₂. CO.SCH₃ bei der Einwirkung starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Methylalkohol ¹) kann so interpretirt werden, dass zunächst entstehendes Rhodanmethyl Wasser aufnimmt:

Dem entsprechend wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Rhodanäthyl der Ester der Dithiocarbonsäure erhalten. 2)

Alkohol und Mercaptan wirken auf Cyanverbindungen nicht in gleicher Weise wie Wasser und Schwefelwasserstoff, weil aus ihnen nicht O oder S, sondern nur O.C₂H₅ und S.C₂H₅ abgespalten wird. So erhielt Pinner³) aus Nitrilen und Alkohol bei Gegenwart von

2. Anlagerung von Ammoniak und Aminen; von Hydroxylamin.

Durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin wurde das Salzsäuresalz eines Amidins erhalten 4):

¹⁾ Blankenhorn, Journ. f. pr. Chem. [2] 16, 358.

²⁾ Jeaujeau; Salomon und Conrad, Journ. f. pr. Chem. [2] 10, 29.

³⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 352.

⁴⁾ Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 348.

Ebenso erhielt Tiemann 1) aus Nitrilen und Hydroxylamin eine Reihe von Oxyamidinen:

Ein ganz analoger Vorgang ist die Vereinigung von Cyanamid mit Ammoniak oder Hydroxylamin zu Guanidin oder Oxyguanidin.

In gleicher Weise möchte aber auch zu erklären sein die Entstehung der Schwefelharnstoffe aus dem Rhodanammonium. Ich wähle, um dieses zu zeigen, den Monophenylthioharnstoff. Obgleich den NH₂

Schwefelharnstoffen selbst wohl die symmetrische Constitution CS

NH2

u. s. w. zukommt, so bilden sie doch bekanntlich Salze (die aromatischen Thioharnstoffe lösen sich in Kalilauge) und Alkylsubstitutionsproducte, welche letztere unzweifelhafte Mercaptide sind und sich von

einer unsymmetrischen Form des Harnstoffs C===NH ableiten. Deshalb

ist es erlaubt, die Entstehung des Phenylthioharnstoffs beim Kochen von Anilin mit Rhodanammoniumlösung in der Weise zu deuten, dass zunächst eine Anlagerung des Anilins in der beschriebenen Weise stattfindet,

worauf dann NH3 abgespalten und das restirende

umgelagert wird. Folgende Thatsachen nöthigen, wie mir scheint, dazu, dieser Interpretation vor der sonst gebräuchlichen und einfacheren den Vorzug zu geben. Einmal fand Clermont, dass fertig gebildetes

¹⁾ Tiemann, diese Berichte XVII, 126, und spätere Mittheilungen.

sulfocyansaures Anilin auf keine Weise mehr zu dem isomeren Phenylthioharnstoff sich umlagert. Sodann habe ich jetzt beobachtet, dass eine concentrirte Lösung des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs beliebig lange mit Anilin gekocht werden kann, ohne dass eine Einwirkung stattfindet, während Rhodanammonium in gleicher Weise behandelt mit Leichtigkeit grosse Mengen des gewünschten Productes liefert. Es kann also Phenylthioharnstoff aus keiner der beiden ihm scheinbar viel näher stehenden Verbindungen erhalten werden, weder aus sulfocyansaurem Anilin, noch aus Schwefelharnstoff, vielmehr ist das Sulfocyanammonium seine eigentliche Muttersubstanz. Der Analogie nach ist die Bildung des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs nun so zu erklären, dass beim Erhitzen des Rhodanammoniums Dissociation in Ammoniak und Säure stattfindet, welche dann zum Theil sich nicht mehr zu dem ursprünglichen Salze zusammenfügen, sondern nach der Gleichung:

zu Schwefelharnstoff.

Als eine Cyanverbindung, nämlich als Cyanguanidin, ist wahrscheinlich auch das Dicyandiamid zu betrachten. Dafür spricht seine
grosse Neigung, Additionsproducte zu bilden, wie sie den Cyanverbindungen eigenthümlich ist, und die vollkommene Analogie dieser
Vereinigung mit den eben betrachteten Vorgängen. Die Zusammenstellung der bezüglichen Formeln lässt diese Analogie deutlich hervortreten. Dicyandiamid nimmt leicht Wasser, Schwefelwasserstoff 1) und
Ammoniak auf unter Bildung von Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff
und Biguanid, über deren Constitution kein Zweifel bestehen kann.

Ŋ	$\dot{N}H_2$	N_1H_2	NH ₂
Č.	Ċо	ċs	Č== NH
ŅН	NН	ЙH	ŅН
Ċ==NH	Ċ ≕= NH	C===NH	Ċ==NH
$\dot{N}H_{2}$	$\overset{\mathtt{h}}{\mathbf{N}}\mathbf{H_{2}}$	$\dot{ m N}$ H $_2$	$\dot{N}H_2$
Cyanguanidin	Guanyl- harnstoff	Guanyl- thioharnstoff	Biguanid.

¹⁾ Vergl. Bamberger, diese Berichte XVI, 1459.

Entscheiden wir uns dieserhalb dafür, das Dicyandiamid als eine Cyanverbindung anzusehen, so gelangen wir aber sogleich zu einer weiteren Ausdehnung der oben gegebenen Regel. Bamberger 1) hat nämlich gezeigt, dass Dicyandiamid unter geeigneten Bedingungen Kohlensäure aufnehmen kann, um in Melanurensäure überzugehen. Und ich habe neuerdings die Beobachtung gemacht (worüber ausführlichere Mittheilung demnächst folgen soll), dass es sich sehr leicht mit Sulfocyansäure verbindet, indem es damit Thioammelin erzeugt. Um diesen Körper zu erhalten, und zwar fast in der Hälfte der theoretischen Ausbeute, braucht man nur Dicyandiamid mit Sulfocyanammonium und Salzsäure zu vermischen und im Wasserbade zur Trockne zu dampfen. In vollkommener Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Wassers oder des Ammoniaks spaltet sich die Sulfocyansäure zunächst in die heiden zweiwerthigen Bruchstücke S und und C (NH), welche sich resp. mit dem Kohlenstoff und dem Stickstoff des Cyans vereinigen, worauf dann noch Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet unter gleichzeitiger Ringschliessung:

oder, symmetrischer geschrieben,

Ganz ebenso ist die Aufnahme von $\mathrm{CO}_2=\mathrm{CO}+\mathrm{O}$ und Entstehung von Melanurensäure zu formuliren.

Ich vermuthe, dass andere Cyanverbindungen ebenfalls und in der gleichen Weise solche Bruchstücke auch von kohlenstoffhaltigen Körpern werden aufnehmen können; es mögen derartige Reactionen bisher nur deshalb nicht beobachtet worden sein, weil die Aufmerksamkeit ihnen noch nicht zugewendet war. Ich erwarte Erfolg besonders von dem Kohlenoxysulfid und von den Aldehyden, da diese besonders leicht

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1074.

in dem verlangten Sinne sich spalten, wie durch die Formeln CO === S und R. CH === O angedeutet wird. Auch das Kohlenoxychlorid könnte in der gleichen Weise reagiren.

Es mag hier noch eines Versuches Erwähnung geschehen, welcher angestellt wurde in der Hoffnung, die Constitution des Dicyandiamids als eines Cyanguanidins nachzuweisen. Bekanntlich polymerisirt sich das Cyanamid dann besonders leicht, wenn seine Lösung unter Zusatz von Ammoniak erwärmt wird. Dieses konnte darauf beruhen, dass ein Theil desselben sich zunächst mit Ammoniak zu Guanidin vereinigt (Ammoniaksalze wirken bekanntlich in dieser Weise) und dass das so entstandene Guanidin mit weiterem Cyanamid sich zu Cyanguanidin und Ammoniak umsetzt. Um hierüber Aufschluss zu erhalten. wurde das Guanidin, einer anderen Quelle entnommen, von vornherein zugesetzt. Innerhalb der wässerigen Lösung von 1 Molekül Cyanamid (frisch bereitet durch Entschwefelung von 1 Molekül Thioharnstoff) wurde 1 Molekül Guanidin aus seinem kohlensauren Salze durch die eben erforderliche Menge Barytwasser freigemacht, längere Zeit im Wasserbade digerirt und endlich zur Trockne verdampft. War obige Vermuthung richtig, so musste aus 1 Molekül Cyanamid und 1 Molekül Guanidin 1 Molekül Dicyandiamid entstanden sein; war dagegen das Guanidin gar nicht in die Reaction eingetreten, so konnte aus I Molekül Cyanamid nur 1/2 Molekül Dicyandiamid erhalten werden. Das letztere traf ein 1). Der Versuch hat also ein negatives Resultat ergeben und es bleibt unaufgeklärt, worauf die »katalytische« Wirkung des Ammoniaks beruht.

Bemerkenswerth ist es, dass aus dem Dicyandiamid verhältnissmässig leicht wieder Cyanamid losgelöst werden kann. Wird es nämlich mit Salmiak und Wasser auf 1500 erhitzt, so entstehen bedeutende Mengen von chlorwasserstoffsaurem Guanidin; durch Extrahiren des Trockenrückstandes mit Alkohol wurde dasselbe vom Salmiak getrennt und mittelst des Goldsalzes nachgewiesen. Anscheinend noch leichter wird aus Dicyandiamid und Rhodanammonium das entsprechende Guanidinsalz gebildet; nach zweistündigem Erhitzen auf 1300 war die Reaction vollendet und das Dicyandiamid verschwunden. — Das Guanidinsalz kann nicht dem Dicyandiamid selbst, sondern es muss daraus entstandenem Cyanamid seinen Ursprung verdanken, welches, in bekannter Weise mit dem Ammoniaksalz zusammentretend, dasselbe

¹) Um das Dicyandiamid vom Guanidin trennen zu können, wurde letzteres in kohlensaures Salz übergeführt, indem man unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak mehrmals abdampfte; darauf wurde das Dicyandiamid mit absolutem Alkohol ausgezogen, Aus 4.5 g Schwefelharnstoff wurden erhalten 2.8 g Dicyandiamid (berechnet 2.5 g).

erzeugt hat. In beiden Fällen war gleichzeitig viel Ammoniak frei geworden und Kohlensäure gebildet, worauf das Dicyandiamid mit einem Theil des ersteren Biguanid, mit der letzteren Melanurensäure 1) gebildet hatte. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$\begin{array}{l} NH . CN \\ | \\ C = NH + 2H_2O = NH_2 . CN + CO_2 + 2NH_3, \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

oder ob zunächst eine Spaltung in zwei Moleküle Cyanamid stattgefunden hat und Kohlensäure und Ammoniak nur secundäre Producte
sind. Ich halte das erstere für wahrscheinlicher. — Uebrigens habe
ich nicht unterlassen, das Guanidingoldchlorid zu analysiren, um einer
etwaigen Verwechselung mit der entsprechenden Verbindung des Biguanids zu entgehen, welches übrigens leichter löslich ist und nicht in
Nadeln, sondern in kurzen, derben Krystallen anschiesst. Statt der
für das Guanidinsalz sich berechnenden 49.28 pCt. wurden 48.9 pCt.
Gold gefunden.

Ganz kürzlich ²) hat A. W. Hofmann die Constitution des Melamins und verwandter Verbindungen besprochen. Er zeigt, wie von dem Melamin und der Cyanursäure zwei Reihen isomerer Substitutionsproducte sich ableiten, und untersucht, welcher Reihe diese beiden Verbindungen selbst angehören, ob ihnen also die Formeln I oder II zukommen.

¹⁾ Vergl. Bamberger, diese Berichte XVI, 1074.

²) Diese Berichte XVIII, 2781.

Trotz einiger Schwierigkeiten entscheidet er sich aus gewichtigen Gründen für die »normale« Constitution, welche durch die Formeln I wiedergegeben wird.

Jene Schwierigkeiten werden nun aber sehr erheblich vermehrt durch zwei Reactionen, nämlich durch die in Obigem besprochene Vereinigung des Dicyandiamids mit Sulfocyansäure zu Thiammelin und die mit Kohlensäure zu Melanurensäure. Nimmt man nämlich Rücksicht darauf, dass Dicyandiamid leicht durch Aufnahme von Wasser in Guanylharnstoff übergeht 1), so sollte seine Formel aus der des

Von keiner derselben aus kann man ohne Verschiebung von Wasserstoffatomen zu der Formel des Thioammelins,

noch weniger aber zu der der Melanurensäure,

¹⁾ Oder auch auf die entsprechende Bildung von Biguanid durch Ammoniak.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XVIII.

gelangen, d. h. zu denjenigen Formeln, welche man diesen Verbindungen geben müsste, um sie mit der »normalen« Cyanursäure in Uebereinstimmung zu bringen, während die Formeln des Typus II sich ganz einfach ergeben, wie oben bei Besprechung des Dicyandiamid gezeigt wurde. Es ist also geradezu unmöglich, eine Formel zu finden, welche alle Bildungsweisen und Metamorphosen dieser Klasse von Körpern ungezwungen erklärt, und soweit befinde ich mich in Uebereinstimmung mit Hrn. Hofmann. Aber ich glaube sogar, dass es niemals möglich sein wird, die wahre Constitution dieser Verbindungen zu ermitteln, - genauer gesagt die Stellung ihrer beweglichen Wasserstoffatome, nach deren Ersatz durch organische Radicale erst ein stabiles Gleichgewicht hergestellt wird, und dass wir daher berechtigt sind, uns unbedenklich beider Formeln neben einander zu Mannigfache Erfahrungen der letzten Jahre nöthigten zu der Annahme, dass bei Substitutionen und anderen Vorgängen oft die normale Form einer Verbindung zunächst in eine Nebenform übergehe. So der Acetessigester, CH3---CO---CH2---CO2. C2H5, in die Nebenform, CH₃...-C(OH)=::CH-...CO₂.C₂H₅, oder die Gruppe (...-CO-..NH-...) der Lactame in die (--- C(OH) === N---) der Lactime. Ein Hinweis auf diese letzteren liegt hier um so näher, als ihre Verdreifachung gerade die beiden streitigen Formeln der Cyanursäure ergiebt. - Nun kann zwar unzweifelhaft irgend welche Substanz immer nur eine Constitution besitzen; da wir aber diese (bisher wenigstens 1)) nur durch das Studium chemischer Umsetzungen ermitteln können, so sind unsere rationellen Formeln doch eigentlich nichts Anderes als Umsetzungsformeln, und so kann es gar wohl geschehen (was bereits von mehreren Seiten ausgesprochen ist), dass zwei Formeln für dieselbe Substanz ganz gleichberechtigt neben einander stehen - dann nämlich, wenn diese mit gleicher Leichtigkeit in zwei verschiedenen Richtungen sich umzuwandeln fähig ist. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung (besonders durch die schönen Arbeiten von Bernthsen und von Will²)) die oben schon berührte Untersuchung über die Natur des Schwefelharnstoffs geworden, welche angestellt wurde in der Absicht, darüber

NH₂

zu entscheiden, ob diesem die symmetrische Constitution CS oder

¹) Ob die Beziehungen zwischen Constitution und physikalischen Eigenschaften künftig einmal einen sicheren Rückschluss auf erstere ermöglichen werden, muss dahingestellt bleiben.

Vergl. besonders Bernthsen und Friese, diese Berichte XV, 563 und 1530; Will, diese Berichte XV, 338.

NH₂

die unsymmetrische C=NH zukommt. Für die letztere schien der

Umstand zu sprechen, dass aus dem Schwefelharnstoff (und aus den alkylirten Schwefelharnstoffen, soweit sie noch unersetzten Wasserstoff enthalten) durch Jodäthyl mit grösster Leichtigkeit ein Mercaptid NH₂

C == NH erzeugt wird. Aber Bernthsen's Tetraphenylthioharnstoff : SC_2H_5

kann nur symmetrisch constituirt sein und giebt denn auch kein Mercaptid, weil ihm der Wasserstoff fehlt, welcher entweder von vorne herein am Schwefel stehend oder im Moment der Reaction zu diesem herüberwandernd durch Aethyl ersetzt werden könnte. Für ihn giebt es keine Nebenform, dadurch scheint mir aber die Annahme einer solchen für die unvollständig substituirten Harnstoffe noch keineswegs ausgeschlossen. 1) Genau ebenso liegt die Sache für die Sulfocyanursäure; zwar enthält ihr Aether unzweifelhaft die Gruppe C--S. CH₃, in der Säure selbst aber kann ebensowohl C== S als C--SH angenommen werden.

Auf der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs und der Metalle beruht die prompte Wechselzersetzung der Salze im Gegensatz zu der trägen und unvollständigen Umsetzung organischer Verbindungen; wegen desselben Unterschiedes zwischen jenen Elementen und dem so schwer beweglichen Kohlenstoff sind die Salze Elektrolyte, die organischen Verbindungen im Allgemeinen nicht. Auf ganz derselben

1) Will hat gezeigt, dass der Phenyläthylendithiocarbaminsäureäther,

$$C$$
 $N \cdot C_6 H_5$,
 $S - C_2 H_4$

obgleich ihm solcher Wasserstoff ebenfalls fehlt, dennoch sich mit Jodmethyl verbinden kann zu einem Körper, welcher mit den schwächsten Basen behandelt, sogleich Mercaptan abspaltet. Ich möchte daraus keine weitgehenden Schlüsse auf die Natur des Schwefelharnstoffs ziehen, denn genannter Körper kann ganz wohl ein Sulfinjodid mit vierwerthig functionirendem Schwefel sein, während in den vorher besprochenen Additionsproducten oder wenigstens in NH. C6 H5

den zugehörigen Basen, welche selbst hier darstellbar sind, z. B. in C=== N.C₆H₅
S.C₂H₅

nur zweiwerthiger Schwefel angenommen werden kann.

Ursache beruht es nun auch, dass Isomerieen häufig verschwinden, sobald kohlenstoffhaltige Gruppen durch unorganische Radicale oder durch Metalle ersetzt werden. Schwerlich wird es jemals gelingen, dem Cyanmetall ein Isocyanmetall, der Cyansäure eine Isocyansäure an die Seite zu stellen, oder die Isomerie von Rhodanäthern und Senfölen, von Salpetrigsäureäther und Nitroäthan auf zugehörige Metallsalze auszudehnen. Und so ist es im Grunde gleichgültig, ob man z. B. die Cyanmetalle als M---CN oder als M---NC betrachtet, während man doch Alkylcyanide und -Isocyanide neben einander aus ihnen gewinnt.

606. W. Roser: Beobachtungen in der Campherreihe. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.] (Eingegangen am 26. November.)

Bildung der Camphansäure.

Als nach der Vorschrift von Wreden Camphersäure aus Campher durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt und ihre Mutterlauge, nach Verdampfen der Salpetersäure, zur Entfernung der Camphoronsäure mit Barythydrat neutralisirt worden war, beobachtete ich beim Concentriren derselben die Ausscheidung eines schön krystallisirenden Baryumsalzes, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

 $0.3016\,g$ gaben bei $100^{o}\,0.0350$ Wasser und 0.1168 BaSO₄ $0.3766\,g$, gaben 0.0441 Wasser.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_4)_2Ba + 4H_2O$		Gefunden	
H ₂ O	11.94	11.6	11.71 pCt.
Ba	22.72	22.77	<u> </u>

Aus diesem Baryumsalz wurde eine gegen 200° schmelzende, salmiakähnlich krystallisirende, an der Luft verwitternde Säure gewonnen, deren directer Vergleich mit der aus Bromcamphersäureanhydrid dargestellten Camphansäure 1) sie als mit dieser identisch erkennen liess.

¹) Das Baryumsalz der Camphersäure wurde vor Kurzem von Woringer (Ann. Chem. Pharm. 227.5) beschrieben, nach ihm enthält es 3¹/₂ Molekül Wasser, er fand 10.5 und 11.3 pCt. Wasser.