

wachgerufen zu werden.<sup>1)</sup> Die chromophore Gruppe ihres Moleküls ist die doppelte, in Orthostellung befindliche — C $\equiv$ N — Kette. Sie erinnern in dieser Beziehung an das Anthrachinon, dessen chromophore Gruppe —  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$  — ebenfalls ihre stark färbenden Eigenschaften nur durch Beihülfe salzbildender Gruppen zu entfalten vermag.

Das weitere Studium der Eurhodine bleibt vorbehalten.

Berlin, den 22. Februar 1886.

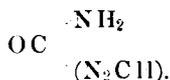
Organ. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Berlin.

### 103. A. Wunderlich: Ueber Carbamincyamide.

[Auszug aus einer Inauguraldissertation<sup>2)</sup> als vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die von Hallwachs<sup>3)</sup> im Anschluss an die Berichtigung über den Cyanharnstoff von Poensgen dargestellte und untersuchte Amidodicyansäure — vergl. auch Baumann<sup>4)</sup> — verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie ein Cyanamid, worin ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CONH<sub>2</sub> ersetzt ist, und kann demnach als Carbamincyamid bezeichnet und ihre Constitution durch folgende Structurformel ausgedrückt werden:



Sie ist nämlich eine einbasische Säure, weil der, durch die ihm anhaftende Gruppe CONH<sub>2</sub> noch stärker sauer gewordene Cyamidrest ein einziges Wasserstoffatom enthält; sie entsteht aus cyansaurem Kali und Cyanamid in wässriger Lösung, d. h. also auch aus Kaliumcyanamid und Cyansäure, wie Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak, und spaltet sich auch leicht in Cyansäure und Cyanamid; sie geht durch Wasseraufnahme in Biuret, Carbaminharnstoff, über, wie Cyanamid unter gleichen Bedingungen in Harnstoff.

<sup>1)</sup> Otto N. Witt, diese Berichte IX, 522.

<sup>2)</sup> Ueber Carbamincyamide. Inauguraldissertation von A. Wunderlich. Würzburg 1886.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 153, 293.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 708.

Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung der Amidodicyansäure zu erbringen, habe ich folgende Versuche angestellt.

Charakteristisch für die genannte Synthese der Amidodicyansäure wäre, dass Cyanamid wie Ammoniak ein Wasserstoffatom an den Cyansäurestickstoff abgibt und die so frei werdenden Valenzen sich binden. Ich habe daher die Bildungsweisen der verschiedenen Harnstoffe nachgeahmt, aber, da die freie Amidodicyansäure leicht zerfällt, nicht Cyanamid, sondern Natriumcyanamid auf Isocyanate und Senföle einwirken lassen. In quantitativer Reaction und bei Zimmertemperatur habe ich so erhalten: Aethylcarbaminnatriumcyanamid, Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Phenylthiocarbaminnatriumcyanamid.

Um diese Verbindungen darzustellen, setzt man zu der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid allmählich den betreffenden Isocyansäureäther oder das Senföl. Nach jedem Zusatz tritt fühlbare Erwärmung ein; nach beendigter Reaction reagirt das Gemisch neutral.

Das Additionsproduct scheidet sich während der Reaction nach Maass seiner grösseren oder geringeren Löslichkeit in Alkohol als weisses Pulver aus, vollständiger durch Zusatz von Aether, und kann nach den üblichen Methoden weiter behandelt werden; denn es darf mit Wasser und Alkohol eingedampft werden und verträgt trocken hohe Temperatur im Luftbade.

Aethylcarbaminnatriumcyanamid gleicht ganz dem amidodicyansauren Natrium, ist ebenso wenig löslich in Alkohol wie dieses, setzt sich auch mit Kupfersalzen in wässriger Lösung zu einer grünen, wasserhaltigen, krystallisirten Kupferverbindung um.

Die Natriumverbindungen der Thioreihe krystallisiren schön, liefern aber keine krystallisirten Kupferverbindungen, sondern mit Kupfersalzen, wie mit den Salzen anderer schwerer Metalle, weisse, flockige Niederschläge.

Im Uebrigen gleichen sich und dem amidodicyansauren Natrium die Carbamincyanide ebenso sehr wie die verschiedenen Harnstoffe unter einander.

Die Carbamincyanide selbst werden aus der wässrigen Lösung der Natriumverbindungen durch Säuren (nicht durch Kohlensäure) krystallinisch abgeschieden und zerfallen beim Erwärmen mit Wasser oder bei Gegenwart freier Säure (nicht Arsensäure) in Cyanamid und den anderen Bestandtheil.

#### Analysen:

##### 1. Aethylcarbaminsilbercyanamid.

0.7229 g wurden mit wässriger Chlornatriumlösung im Ueberschuss versetzt; das gebildete Chlorsilber wog 0.4707 g.

Dieses Resultat und die Verbrennung ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6N_3OAg$
C	22.0	21.8 pCt.
H	2.8	2.7 »
N	19.4	19.2 »
Ag	49.0	49.0 »

2. Methylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_4N_3SNa$
Na	16.5	16.8 pCt.

3. Aethylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6N_3SNa$
Na	15.3	15.2 pCt.

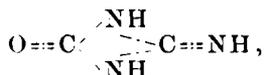
4. Allylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_3SNa$
Na	14.4	14.1 pCt.
S	19.8	19.6 »

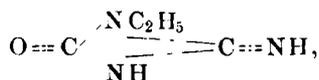
5. Phenylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_3SNa$
Na	11.4	11.6 pCt.

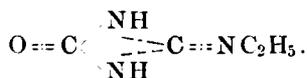
Wollte man die bisher angenommene Constitution der Amidodicyan-säure.



aufrecht erhalten und auch auf die neuen Körper ausdehnen, so wird durch Einführung von Alkyl für Natrium sofort ersichtlich, dass das saure Wasserstoffatom in die Gruppe  $C \equiv NH$  verlegt werden müsste. Denn aus Aethylisocyanat wird durch Addition von Cyanamid eine Säure, aus Amidodicyan-säure durch Substitution von Aethyl für das saure Wasserstoffatom aber ein neutraler Körper. Das ist nur möglich, wenn von den drei Wasserstoffatomen der Amidodicyan-säure dasjenige sauer ist, welches die exceptionelle Stelle einnimmt, denn dann entsteht in der That im ersteren Falle die Verbindung



im letzteren



Nach meiner Auffassung entstehen Aethylcarbaminocyamid und Carbaminäthylecyamid.

Hier ist auch der Isomerie und Verschiedenheit von Aethylthiocarbaminmethylecyamid und Methylthiocarbaminäthylecyamid zu gedenken. Ersteres wird erhalten aus Aethylcarbaminnatriumcyamid und Jodmethyl und schmilzt bei 162°, letzteres aus Methylthiocarbaminnatriumcyamid und Jodäthyl und schmilzt bei 106°.

Ausser den genannten Carbaminalkylecyamiden wurden noch dargestellt Allylthiocarbaminmethylecyamid und Phenylthiocarbaminäthylecyamid. Es sind gut krystallisirende, in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche, indifferente Substanzen von scharfem Schmelzpunkt. Ihre Bildung aus der Natriumverbindung in alkoholischer Lösung und Jodalkyl tritt in der Thioreihe bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung ein, etwas schwieriger in der Sauerstoffreihe.

#### Schmelzpunkte:

Methylthiocarbaminäthylecyamid .	106°	} Isomere
Aethylthiocarbaminmethylecyamid .	162°	
Allylthiocarbaminmethylecyamid .	110°	
Phenylthiocarbaminäthylecyamid .	119°	
Carbaminäthylecyamid . . . . .	121°.	

#### Analysen:

##### 1. Allylthiocarbaminmethylecyamid.

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S
C	46.1	46.4 pCt.
H	5.9	5.8 >
N	27.2	27.2 >
S	20.2	20.6 >
		-----
		100.0 pCt.

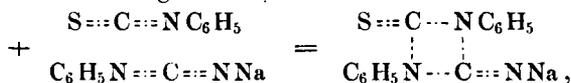
##### 2. Methylthiocarbaminäthylecyamid.

	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S
N	29.4	29.4 pCt.

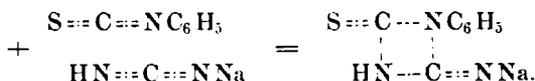
##### 3. Aethylthiocarbaminmethylecyamid.

	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S
N	29.3	29.4 pCt.

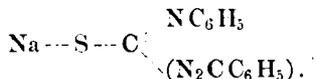
Für die Unzulässigkeit obiger Ringformeln möge hier geltend gemacht werden, dass Natriumphencycyanamid sich mit Phenylsenföl in folgender Weise vereinigen würde:



wenn Natriumcyanamid und Phenylsenföl nach folgendem Schema reagierten:



Diese Analogie wird aber durch den Versuch nicht bestätigt; denn im ersteren Falle bleibt die mit Natriumcyanamid eintretende Erwärmung und Neutralisation des reagirenden Gemisches aus. Wahrscheinlich entsteht folgender noch zu untersuchende Körper:



Entscheidende Versuche über die vorliegenden Constitutionsfragen bestehen in Veränderungen des Cyamidrestes und können sich auf die Addition von Schwefelwasserstoff an diesen beschränken.

Durch Kochen mit Schwefelammonium wurde aus Amidodiocyan-säure Monothiobiuret dargestellt und analog aus den betreffenden Thiocarbamincyaniden Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Phenyl-dithiobiuret. Davon giebt Monothiobiuret noch Biuretreaction, und Phenyl-dithiobiuret ist identisch mit dem von Glutz<sup>1)</sup> aus Persulfocyan-säure durch Kochen mit Anilin erhaltenen Biurete und zeigte alle von Glutz angeführten Eigenschaften seines Biurets.

Die Biurete sind in Alkalilösung und Ammoniak leicht löslich, die der Fettreihe auch in heissem Wasser und kaum in Aether, dagegen Phenyl-dithiobiuret gar nicht in Wasser, aber leicht in heissem Alkohol und Aether.

Monothiobiuret krystallisirt mit einem Molekül Wasser in Asbest-stäbchenform oder in breiten, stumpfen, traubig gruppirten Nadeln, Allyldithiobiuret in centimeterlangen, geraden Linien, die übrigen dargestellten derb flockig bis zart.

Alle geben mit Kupfersalzlösung weisse Niederschläge.

#### Analysen:

##### 1. Monothiobiuret.

	Gefunden	Berechnet
	durch Trocknen bei 100°	für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OS + H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	12.9	13.1 pCt.
	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OS
C	20.1	20.1 pCt.
H	4.2	4.2 >
N	35.8	35.4 >
S	26.9	26.9 >

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 44.

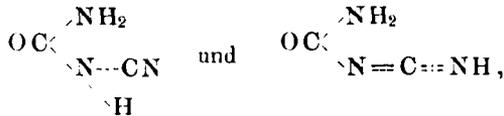
## 2. Phenylthiobiuret.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_3S_2$
C	45.6	45.4 pCt.
H	4.3	4.3 »
N	19.9	19.7 »

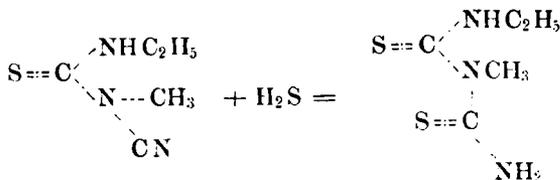
Durch ammoniakalische Silberlösung kann den Thiobiureten Schwefelwasserstoff wieder entzogen und die Muttersubstanz regeneriert werden. So wurden z. B. aus 0.35 g wasserfreiem Monothiobiuret durch Entschwefelung mit ammoniakalischer Silberlösung und Versetzen des gebildeten amidodicyansauren Ammoniaks mit Kupfersulfat 0.35 g grosse, himmelblaue Krystalle von Carbaminkupfercyanamid erhalten und etwas grünes, basisches Salz, was sich immer mit bildet. Die berechnete Menge wäre 0.39 g.

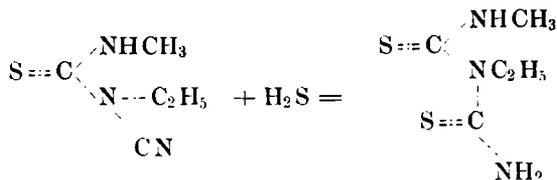
Die Biuretbildungen bedeuten Addition von Schwefelwasserstoff an substituirte Cyanamide; die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus den Biureten bedeutet Entschwefelung von Thioharnstoffen. Beides hat nichts Auffälliges an sich und fordert keine neue Hypothese wie die Hallwachs'schen Formeln.

Geht man in der Voraussetzung weiter, es mit Carbamincyaniden zu thun zu haben, so ist noch zu unterscheiden zwischen Carbamincyaniden im wörtlichen Sinne und Carbamincarbimiden, graphisch:



oder in anderer Nomenclatur zwischen Cyanharnstoffen und Carbylmidharnstoffen. Bemerket sei, dass sich beide Formen jedenfalls aus den gewonnenen Körpern, nämlich den Thiobiureten, darstellen lassen, und dass die Frage, ob gegenwärtig nur die Carbamincyanide oder nur die Carbamincarbimide vorliegen am einfachsten durch Addition von Schwefelwasserstoff an Aethylthiocarbaminmethylcyanamid einerseits und Methylthiocarbaminäthylcyanamid andererseits entschieden wird, wie folgende Skizze augenfällig macht:





Diese Producte wären isomer, während die Körper:



ein und dasselbe Biuret liefern müssten.

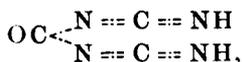
Ein Vorversuch hierüber mit kleinen Mengen ist schon gemacht und der Hauptversuch genauer durchzuführen. Sollte sich hierbei bewährheiten, dass das sogenannte Cyanamid stabile Verbindungen als Carbimid eingeht, so dürften die Carbamindicyandiamide, von denen ich auch ein Exemplar (Phenylthiocarbamindicyandiamid) dargestellt, jedoch noch nicht genügend untersucht habe, von Interesse sein, da sie eine Kette bilden, an deren einem Ende ein Amid (mit typischem Wasserstoffatom), an deren anderem Ende ein Cyamidrest sich befindet, die wegen passender Länge der Kette wie frei auf einander wirken und durch innere Guanidinbildung den Tricyanring schliessen könnten, so dass derartige Ringe, wie sie neuerdings von Peter Claësson und von A. W. Hofmann näher untersucht sind, in durchsichtiger Synthese zu erhalten wären.

Auch die von Rathke<sup>1)</sup> bewirkte Vereinigung von Dicyandiamid mit Rhodanwasserstoffsäure dürfte durch meine Arbeit in neuem Lichte erscheinen. — In der a. a. O. von Rathke discutirten Thatsache, dass Ammoniak die Bildung von Dicyandiamid aus Cyanamid sehr befördert, darf vielleicht ein Specialfall der von mir beschriebenen Carbamincyamidbildung erblickt werden. Denn vergleicht man eine Mischung von molekularen Mengen Natriumcyanamid und Cyanamid mit einer solchen von Natriumcyanamid und Senföl, so spielt das freie Carbimid im ersteren Falle die Rolle des Senföls im zweiten.  $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$  ist ähnlich  $\text{S}=\text{C}=\text{NH}$ , da nur die eine Gruppe  $\text{C}=\text{NH}$  in beiden Reactionen in Mitleidenschaft gezogen wird. Gebildet wird im ersten Falle Natriumdicyandiamid, im zweiten Thiocarbaminnatriumcyanamid. Beidemale ist nöthig, dass Natriumcyanamid ein basisches Wasserstoffatom an den Stickstoff eines fremden Moleküles abgibt, was eben freies Cyanamid nicht so leicht thut wie Alkali-cyanamid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII. 3102.

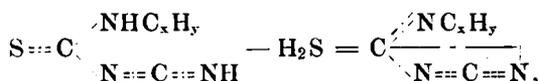
Gelänge es weiter, Dicyandiamid wieder mit Cyanamid zu vereinigen (wenn letzteres nicht selbst leichter in Dicyandiamid überginge), so würde die entstehende Kette sich zum sechsgliedrigen Ringe schliessen, wie es in der That bei Alkylcyaniden der Fall ist, bei welchen gerade die Reaction nicht beim Dicyandiamid stehen bleibt. Doch kann bei diesen der Vorgang in der Regel auch ein anderer sein, sich rein durch Lösung doppelter Bindungen vollziehen, oder ein gemischter, wie aus den verschiedenen Arten von Melaminringen, welche A. W. Hofmann kennen lehrt, hervorgeht.

In diesem Zusammenhange gewinnt auch die Synthese eines Carbonyldicyamids

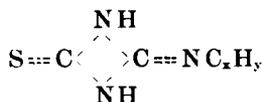


das aus Aethylcarbonat oder Phosgen mit überschüssigem Natriumcyanamid zu erhalten sein wird, Bedeutung, auch für die Constitution des Dicyandiamids. Denn die resultirende Kette besitzt ebenfalls die erforderliche Länge, dass die Cyamidgruppen an ihren Enden wie freies Cyanamid unter innerer Dicyandiamidbildung auf einander wirken und den sechsgliedrigen Ring schliessen dürften.

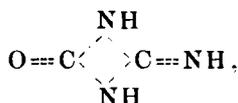
Was die viergliedrigen Kohlenstoffstickstoffringe betrifft, welche man bisher in Amidodicyansäure und Dicyandiamid annahm, so werden auch solche durch Entschwefelung der Carbaminthiocyanide resultiren z. B.



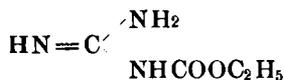
woraus durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff eventuell folgender Körper:



entstehen würde, d. h. ein Abkömmling der imaginären Amidodicyansäure:



die ich neuerdings aus dem Guanolin von Nencki:



durch einfaches Erwärmen im Luftbade auf 110—120° bis zu rich-

tigem, constanten Gewicht gewonnen zu haben glaube, aber noch nicht genügend untersucht und analysirt habe.

Diese Verbindung ist total verschieden von der aus cyansaurem Kali und Cyanamid entstehenden Amidodicyansäure von Hallwachs.

Hrn. Prof. Dr. Otto Hecht, in dessen Laboratorium vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine wohlwollende und wesentliche Unterstützung zum höchsten Danke verpflichtet.

Realgymnasium, Würzburg; Februar 1886.

#### 104. D. Mendelejeff: Notiz über die Contactwirkungen.

(Eingegangen am 25. Februar.)

[Uebersetzt von L. Jawein.]

Die Existenz einer inneren, unsichtbaren Bewegung in allen Körpern kann jetzt keinem Zweifel unterliegen. Werden aber die Moleküle als Einheiten einer Ordnung, nach Analogie z. B. mit denen des Sonnensystems, von den Atomen, als den Einheiten einer anderen Ordnung, analog denen der Planeten mit ihren Begleitern unterschieden, so lässt sich denken, dass die innere Bewegung aus der Gesamtheit der Bewegungen der Moleküle und der Atome besteht. Alles das, was auf die eine Art der Bewegung einwirkt und dieselbe verändert, muss daher auch die andere Art der Bewegung modificiren. Beim Erwärmen z. B. muss sich nicht nur die Bewegung der Moleküle, sondern auch die der Atome verändern.

Stellt man sich die isolirte Masse eines Körpers vor, so muss man in allen Zuständen desselben auf der Oberfläche eine andere Art der inneren Bewegung oder eine andere Vertheilung der Theile, Moleküle und Atome, annehmen, als im Innern der Masse. Wenn aber auf der freien, den Körper begrenzenden Oberfläche sowohl die molekularen Bewegungen, als auch die der Atome andere sind, als im Innern der Masse eines homogenen Körpers, so müssen auch beim Zusammentreffen zweier Körper an ihren Berührungspunkten die inneren Bewegungen in denselben verschieden sein. Es werden hierbei wirkliche Perturbationen, Abweichungen in den Bewegungen stattfinden und zwar anderer Art, als auf der freien Oberfläche, auf welche die verschiedenen Bewegungen durch die Wirkung der Moleküle und Atome der einen Reihe auf die an der Oberfläche befindlichen be-