

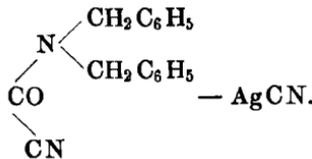
269. H. Hammerich: Ueber die Einwirkung des Silbercyanids auf das Dibenzyl- und *p*-Ditolylharnstoffchlorid¹⁾.

(Eingegangen am 28. Mai 1892.)

Die grosse Affinität des Silbers zum Chlor machte es wahrscheinlich, dass das Cyansilber mit den Harnstoffchloriden in der Weise reagiren würde, dass unter Bildung von Chlorsilber das Chloratom durch die CN-Gruppe ersetzt würde und substituirte Cyankohlenensäureamide, welche bis jetzt noch gänzlich unbekannt sind, entstünden.

Wie die Reaction jedoch in der That verlaufen ist, geht aus dem Folgenden hervor.

a) Dibenzylcyankohlenensäureamid-Silbercyanid.



5 g Dibenzylharnstoffchlorid wurden in einem kleinen Kolben in viel Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge (2.6 g = 1 Mol.) Cyansilber versetzt und ca. 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit, sowie nach weiterem zwei-stündigem Erhitzen zeigte sich die alkoholische Lösung noch nicht chlorfrei. Es wurde deswegen noch Cyansilber hinzugefügt und so lange weiter erhitzt, bis kein Chlor mehr durch den Kupferoxydspahn nachgewiesen werden konnte, was nach ca. 8 stündigem Erhitzen erreicht war. Nach Beendigung der Reaction, die unter Blausäureentwicklung vor sich gegangen war, wurde abfiltrirt und das Chlorsilber mit etwas heissem Alkohol ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde ein schön krystallinischer Körper, der durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde, erhalten.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.0923 g Substanz gaben 0.1784 g Kohlensäure und 0.0374 g Wasser, entsprechend 0.0487 g Kohlenstoff und 0.0041 g Wasserstoff, oder in Procenten 52.75 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff.

Das erwartete Harnstoffcyanid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, verlangte aber Kohlenstoff = 76.8 pCt. und Wasserstoff = 5.6 pCt.

¹⁾ Nähere Angaben siehe Hammerich, Inaug.-Dissert. Basel 1891.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1218 g Substanz lieferten 11.5 ccm Stickstoff, Barom. 762 mm, Temperatur 17.5°.

Gefunden	Ber. auf das Cyanid
11.004	11.2 pCt.

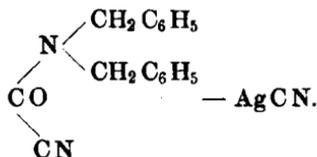
Während also der Stickstoffgehalt auf das erwartete Harnstoffcyanid hindeutete, so ging doch aus den für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen hervor, dass hier ein anderer Körper entstanden war.

Zur näheren Untersuchung wurde etwas von der Substanz auf dem Platinblech erhitzt. Unter Entwicklung eines intensiven Blausäuregeruches verbrannte der Körper und hinterliess auf dem Platinblech einen schwarzen Rückstand, der leicht als metallisches Silber erkannt werden konnte.

Eine quantitative Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1552 g Substanz gaben 0.0458 g Silber oder in Procenten 28.86 pCt.

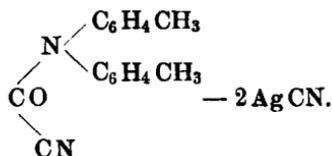
Es stellt der erhaltene Körper mithin eine Doppelverbindung des erwarteten Harnstoffcyanides mit 1 Molekül Silbercyanid dar:



	Gefunden	Berechnet
C	52.75	53.12 pCt.
H	4.5	3.6 >
N	11.004	10.93 >
Ag	28.86	28.13 >

Das Dibenzylcyankohlensäureamid - Silbercyanid krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 165—167° liegt. Es löst sich nur in Alkohol und theilweise in Wasser, ist dagegen unlöslich in Aether, Benzol, Eisessig (fast) und Ligroïn. Längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, wird es, ähnlich den meisten Silberverbindungen, geschwärzt.

b) *p*-Ditolylcyankohlensäureamid — 2 Silbercyanid.



Die Darstellung dieses Körpers geschieht der des vorigen völlig analog. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung von Spuren unangegriffen gebliebenen Harnstoffchlorids mit wenig Aether gewaschen.

Analyse: Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0.1347 g Substanz gaben 0.0399 g Wasser und 0.2078 g Kohlensäure, entsprechend 0.0044 g Wasserstoff und 0.0567 g Kohlenstoff, oder in Procenten Kohlenstoff = 42.09 pCt. und Wasserstoff = 3.28 pCt.

Silberbestimmung.

0.0842 g Substanz gaben 0.0352 g Silber, entsprechend 41.8 pCt.

Das *p*-Ditolylcyanokohlensäureamid-2-Silbercyanid krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, die bei 103° zu schmelzen beginnen und sich bei höherem Erhitzen allmählich zersetzen. Am Licht schwärzt sich die Verbindung nach und nach.

	Gefunden	Berechnet
C	42.09	41.7 pCt.
H	3.28	2.7 „
Ag	41.8	41.7 „

Bemerkenswerth erscheint es, dass der Körper nur bedingungsweise zu entstehen scheint; denn trotzdem der Versuch ca. 6 Mal wiederholt worden ist, gelang es doch nicht, die Doppelverbindung zum zweiten Mal zu erhalten.

Die analoge Verbindung des isomeren Benzyl-*p*-tolylharnstoffchlorides konnte nicht erhalten werden.

270. Lassar-Cohn: Vorkommen der Myristinsäure in der Rindergalle.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Bei der Darstellung der Cholalsäure nach Mylius¹⁾ werden fremde Säuren derart entfernt, dass sie, die neben cholalsaurem Baryum in einer 20 pCt. Alkohol enthaltenden Lösung vorhanden sind, mit Baryumchlorid, welches die Cholalsäure nicht beeinflusst, ausgefällt werden.

Die so erhaltene Menge von Baryumsalzen ist nicht bedeutend. Bei der Verarbeitung von 100 Liter Galle war aber doch allmählich

¹⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie 12, 262, und diese Berichte XXV, 803.