

Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung und wird auch durch den Luftsauerstoff oxydirt, unter Bildung eines rostbraunen, flockigen Niederschlages.

Kocht man das Sulfat der Base, unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumformiat, mit der 10—15-fachen Gewichtsmenge etwa 90-procentiger Ameisensäure, so erfolgt nach einiger Zeit Auflösung und später Bildung eines Niederschlages.

Zur Reinigung kann man diesen entweder aus Wasser umkrystallisiren, oder ihn in verdünntem Alkali lösen und mit Essigsäure wieder fällen. Er ist der Analyse nach ein Formylderivat des 4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidins.

0.2015 g Sbst.: 0.2468 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 764 mm).

C₅H₆N₄O₃ + 1/2 H₂O. Ber. C 33.54, H 3.91, N 31.28.

Gef. » 33.40, » 4.17, » 31.28.

Durch Erhitzen auf 150° wird die Substanz wasserfrei.

0.1420 g Sbst.: 39 ccm N (13°, 766 mm).

C₅H₆N₄O₃. Ber. N 32.94. Gef. N 32.71.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das freie Diaminodioxypyrimidin mit wasserfreier Ameisensäure kocht.

Die Formylverbindung besitzt saure Eigenschaften und bildet z. B. ein gut krystallisirendes Natriumsalz.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird sie unter Abspaltung von Ameisensäure in das 4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidin zurückverwandelt.

Hrn. Dr. Felix Heinemann, der mich bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche mit grossem Eifer und Geschick unterstützte, sage ich hierfür meinen verbindlichsten Dank.

222. Wilhelm Traube und Ernst v. Wedelstädt:

Zur Kenntniss des Phenylcyanamids.

[Aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Julius Stieglitz und Ralph H. Mc. Kee: »Ueber die Sauerstoffäther der Harnstoffe«¹⁾, die sich unter Anderem auch mit der Einwirkung des Natriumäthylats auf Cyanamide beschäftigt, veranlasst uns, einige Versuche, ebenfalls die Cyanamide betreffend, schon jetzt vor ihrem Abschlusse, kurz zu veröffentlichen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 807.

Wir haben die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die mit Natriumäthylat versetzten alkoholischen Lösungen, d. h. also auf die Natriumsalze der Cyanamide, speciell des leicht zugänglichen Phenylcyanamids, einer näheren Untersuchung unterzogen und haben dabei gefunden, dass auf diese Weise sehr leicht unter Austritt von Halogennatrium mannigfache Derivate des Phenylcyanamids entstehen, die zum Theil sehr reactionsfähig zu sein scheinen.

Durch Einwirkung von Methyljodid auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Phenylcyanamid-Lösung wurde so das Methylphenylcyanamid vom Schmp. 30° erhalten, das neuerdings auch von Wallach ¹⁾ aus Bromcyan und Methylanilin und von J. Stieglitz und R. H. Mc. Kee ²⁾ durch Entschwefeln des Methylphenylthioharnstoffs dargestellt worden ist.

Aus Benzylchlorid und Natriumphenylcyanamid entstand das schön krystallisirende, bei 64° schmelzende, benzylirte Phenylcyanamid.

0.2536 g Sbst.: 0.7489 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — 0.1564 g Sbst.: 18.6 ccm N (15° , 764 mm).

C₁₄H₁₃N₂. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 80.54, » 5.65, » 14.01.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird er unter Abspaltung der Cyangruppe in Benzylanilin übergeführt.

Aus Aethylenbromid und der Natriumverbindung des Phenylcyanamids kann man je nach den Mengenverhältnissen der beiden reagirenden Substanzen zwei verschiedene Körper erhalten, entweder das Bromäthylphenylcyanamid, C₆H₅.N(CN).CH₂.CH₂.Br, oder das Diphenyl-dicyan-äthylendiamin,

C₆H₅.N(CN).CH₂.CH₂.N(CN).C₆H₅.

Um die erstere Verbindung darzustellen, fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Natriumphenylcyanamids einen grossen Ueberschuss von Aethylenbromid (etwa drei Moleküle auf ein Molekül Cyanamid) und kocht ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Darauf verdampft man den grössten Theil des Alkohols, treibt das nicht angegriffene Aethylenbromid mit Wasserdampf ab und versetzt den Rückstand mit Aether, der alles Bromäthylphenylcyanamid aufnimmt, während das gleichzeitig entstandene Di-phenyl-di-cyan-äthylendiamin im Wasser suspendirt zurückbleibt.

Nach dem Abdunsten des Aethers verbleibt ein Oel, das bald zu schönen Krystallen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 42° .

¹⁾ Diese Berichte 32, 1495.

²⁾ Diese Berichte 33, 808.

0.2011 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 755 mm).

C₉H₉N₂Br. Ber. C 48.00, H 4.00, N 12.44.
Gef. » 48.09, » 4.24, » 12.24.

Durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge wird das Brom-äthylphenylcyanamid leicht in eine bromfreie Verbindung übergeführt, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Während bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen die Reaction zwischen Aethylenbromid und Phenylcyanamid das Diphenyl-dicyan-äthylendiamin nur in verhältnissmässig geringer Menge liefert, entsteht dieser Körper ausschliesslich beim Kochen von einem Mol.-Gew. Aethylenbromid mit zwei Mol.-Gew. Natriumphenylcyanamid in alkoholischer Lösung.

Das Derivat des Aethylendiamins schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 133°.

0.2002 g Sbst.: 0.5358 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 767 mm).

C₁₆H₁₄N₄. Ber. C 73.28, H 5.34, N 21.37.
Gef. » 72.99, » 5.47, » 21.35.

Der Körper besitzt kaum noch basische Eigenschaften. Kocht man ihn etwa 30 Minuten lang mit 20-procentiger Salzsäure, so geht er allmählich in Lösung, indem die eine seiner beiden Cyangruppen in Gestalt von Kohlensäure und Ammoniak abgespalten wird.

Das Reactionsproduct bleibt auch nach dem Erkalten in der Säure gelöst und wird daraus durch Zusatz von Natronlauge in farblosen, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 162° schmelzenden Kry- stallen erhalten.

0.2214 g Sbst.: 0.6154 g CO₂, 0.1333 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 757 mm).

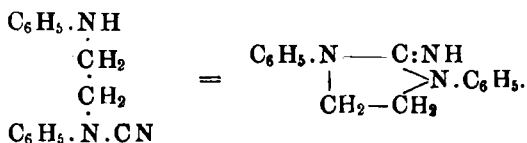
C₁₅H₁₅N₃. Ber. C 75.95, H 6.32, N 17.72.
Gef. » 75.82, » 6.68, » 17.87.

Der neue Körper besitzt im Gegensatz zu dem vorigen stark basische Eigenschaften; er bläut rothes Lakmuspapier und löst sich leicht auch in schwachen Säuren unter Salzbildung auf.

In Folge dieses ausgeprägt basischen Charakters ist es nicht wahrscheinlich, dass der Körper aus dem Di-phenyl-di-cyan-äthylendiamin einfach durch Austausch einer Cyangruppe gegen Wasserstoff entstanden ist, da das so gebildete Diphenyl-cyan-äthylendiamin nur schwach basische Eigenschaften besitzen könnte.

Man muss vielmehr annehmen, dass letzterer Körper wohl intermediär entsteht, aber sich sogleich unter Ringschliessung in ein Derivat des Glyoxalins, ein Diphenyl-imino-tetrahydro-glyoxalin oder Aethylen-diphenyl-guanidin umlagert, indem die intact

gebliebene Cyangruppe mit der neu entstandenen Phenylaminogruppe unter Amidinbildung zusammentritt:



Der Ringschluss erfolgt hier in ähnlicher Weise wie bei der von R. Pschorr beobachteten Umlagerung der *o*-Amidozimmtsäurenitrile in Amidochinoline¹⁾.

Wir haben ferner aus Natriumphencycyanamid und Chloressigester den Phenyl-cyan-amido-essigester vom Schmp. 49° erhalten.

0.2090 g Sbst.: 0.4933 g CO₂, 0.111 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 16ccm N (18°, 760 mm).

C₁₁H₁₂N₂O₂. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.
Gef. » 64.35, » 5.90, » 13.94.

Auch Chloraceton wirkt energisch — und zwar schon in der Kälte — unter Abscheidung von Chlornatrium auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Phenylcyanamid ein, indem ein gut krystallisirender, bei 130° schmelzender, noch nicht näher untersuchter Körper sich bildet.

223. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVII. Natriumnaphtolate und α -Bromfettsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. April.)

Die Natriumverbindung des α -Naphtols, die L. Schäffer²⁾ weder mit schmelzendem noch mit wässrigem Natron in analysenreinem Zustand erhalten konnte, wurde mit quantitativer Ausbeute erhalten, als 4.6 g Natrium in Alkohol gelöst, mit 28.8 g Naphtol versetzt und im Vacuum bis zu constantem Gewicht erhitzt wurden (erhalten: 33.5; 33.58; 33.5; 33.56 g, ber. 33.2 g). Nach 4-stündigem Erhitzen auf 160° mit der 2 Moleküle entsprechenden Menge α -Brompropionsäure-(A), α -Brombuttersäure-(B), α -Bromisobuttersäure-(C) und α -Bromisovaleriansäure-Aethyl ester (D) war die alkalische Reaction verschwunden. Die übliche Aufarbeitung der Reaktionsmasse gab olgendes Bild:

¹⁾ Diese Berichte 31, 1289.

²⁾ Ann. d. Chem. 152, 286.