

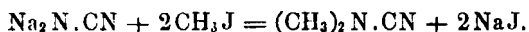
**418. Wilhelm Traube und Alfred Engelhardt:
Die Alkylierung der technischen Cyanamid-Salze.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Nachdem W. Traube und E. v. Wedelstaedt früher gezeigt hatten¹⁾, daß die Einführung von Alkylen in das Molekül der Arylcyanamide beim Behandeln der Natriumsalze der letzteren mit Halogenalkylen leicht erfolgt, haben wir jetzt versucht, auf dieselbe Weise die Alkylierung des Cyanamids selbst resp. der leicht zugänglichen technischen Cyanamid-Salze zu bewirken.

Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, setzt sich nicht nur das technische, schon ziemlich reine Dinatriumcyanamid, sondern überraschenderweise auch das rohe, noch sehr viele Verunreinigungen enthaltende Calciumsalz des Cyanamids, der sogenannte Kalkstickstoff, recht glatt mit Halogenalkylen sowie auch mit Dialkylsulfaten bei Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Gemischen beider um, entsprechend der Gleichung:



Da die disubstituierten Cyanamide ohne Schwierigkeit in sekundäre Amine überführbar sind, so ist hier ein neuer Weg zur Gewinnung der letzteren aus einem in beliebiger Menge zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial gegeben. Neben den Aminen entsteht bei der Spaltung der Dialkylcyanamide, die durch Säuren oder Alkalien bewerkstelligt werden kann, stets eine äquimolekulare Menge Ammoniak. Die Trennung dieses letzteren von den Aminen läßt sich in allen Fällen ohne Schwierigkeit ausführen.

Dimethylcyanamid.

9 g technisches Cyanamidnatrium (95% Na_2CN_2 enthaltend) werden fein gepulvert, in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert, dazu 28.4 g Methyljodid gefügt und das Gemisch am Rückflußkühler im Sieden erhalten, bis nahezu vollständige Auflösung des Cyanamid-salzes erfolgt ist. Destilliert man nun den Alkohol ab und extrahiert den Rückstand mit siedendem absolutem Äther, so wird das bei der Reaktion gebildete Dimethylcyanamid vom Äther aufgenommen, während das Jodnatrium ungelöst zurückbleibt.

Die abfiltrierte ätherische Lösung wird nach dem Verdampfen des Äthers bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der bei 163° über-

¹⁾ B. 33, 1383 [1900].

gehende Teil enthält die Hauptmenge des Dimethyl-cyanamids; geringe Mengen lassen sich noch aus der vorher übergegangenen Fraktion gewinnen. Das gesamte, so erhaltene Produkt wird nochmals der Destillation unterworfen und hierdurch reines, bei 163.5° (korr.) siedendes Dimethylcyanamid erhalten. Die Ausbeute betrug 4.2 g reines Präparat, d. h. 60 % der Theorie.

Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei der Destillation der zuerst erhaltenen alkoholischen Lösung ein Teil des Dimethyl-cyanamids sich mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt.

0.1098 g Sbst.: 0.2070 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.1061 g Sbst.: 37.2 ccm N (18° , 744 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$ (70.06). Ber. C 51.42, H 8.64, N 40.03.
Gef. » 51.41, » 8.65, » 39.72.

Dimethylamin aus Calcium-cyanamid.

88 g fein gemablenes, technisches Cyanamidcalcium (55 % CaCN_2 enthaltend) werden in einem gläsernen oder besser kupfernen Rundkolben in 100 ccm Wasser suspendiert und durch einen Tropftrichter allmählich unter beständigem Umschütteln 160 g Dimethylsulfat hinzugefügt. Durch den Kork des Kolbenhalses geht außer dem Tropftrichter das Kühlrohr eines Rückflußkühlers, dessen oberes Ende durch eine Rohrleitung mit einer 100 ccm 20-prozentige Salzsäure enthaltenden Stockschen Vorlage verbunden ist.

Beim Hinzutropfen des Dimethylsulfats erwärmt sich das Reaktionsgemisch bis zum Sieden, und gleichzeitig entweicht bereits eine kleinere Menge Dimethylamin, die in der Vorlage absorbiert wird. Ist alles Dimethylsulfat zugegeben, so erhält man das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde im Sieden und läßt dann erkalten. Alsdann kehrt man den Kühler um, fügt 100 g festes Natriumhydroxyd zum Kolbeninhalt hinzu und schickt auf 110° erhitzten Wasserdampf durch den Kolben so lange, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagiert. Dieses ist meist nach 5—6 Stunden der Fall, und die Vorlage enthält dann nahezu sämtliches, bei der Reaktion entstandenes Dimethylamin und Ammoniak als Chlorhydrat. Der Inhalt der Vorlage, der noch sauer reagieren soll, wird bei vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der absolut trockne Rückstand im Soxhlet-Apparat mit getrocknetem, alkoholfreiem Chloroform extrahiert. Hierdurch geht alles Dimethylaminchlorhydrat in Lösung, während das Ammoniumchlorid zurückbleibt. Aus der Chloroformlösung kristallisiert das Dimethylamin-

chlorhydrat beim Erkalten in feinen Nadeln aus, die bei 170° (unkorr.) schmelzen.

Die Ausbeute an krystallisiertem Präparat betrug bei drei in obigem Maße durchgeführten Versuchen 35 g, 35.3 g, 40.1 g, also 70—80 % der Theorie.

Diäthyl-cyanamid.

9 g pulverisiertes technisches Cyanamidnatrium (95-prozentig) werden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 31.2 g Jodäthyl hinzugefügt. Das Gemisch wird alsdann bis zur nahezu vollständigen Auflösung des Cyanamidsalzes am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Darauf wird der Alkohol bei vermindertem Druck abdestilliert und aus dem Rückstand mit Äther das entstandene Diäthyl-cyanamid extrahiert. Dasselbe geht nach dem Verdampfen des Äthers unter 16 mm Druck bei 78° über. Seine Menge betrug 5 g oder 50 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Diisoamyl-cyanamid.

9 g pulverisiertes technisches Cyanamidnatrium (95-prozentig) werden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 30.2 g Isoamylbromid hinzugefügt. Das Ganze wird ca. 12 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und das Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgezogen. Hierbei wird das Diisoamyl-cyanamid von dem Äther gelöst, während das Bromnatrium in der wäßrigen Lösung bleibt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, 12 Stunden über Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Abdampfen des Äthers bleibende Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Das bei 14 mm Druck und 134° übergehende Produkt ist Diisoamyl-cyanamid. Durch nochmalige Destillation wird es analysenrein erhalten. Die Ausbeute betrug 8.8 g reines Produkt, entsprechend 50 % der Theorie.

0.1464 g Subst.: 19.2 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{11}H_{23}N_2$ (182.19). Ber. N 15.37. Gef. N 15.26.

Durch sechsstündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge 25-prozentiger Salzsäure unter Druck auf 140—150° wird Diisoamyl-cyanamid unter Bildung des in Salzsäure schwer löslichen Diisoamylamin-Chlorhydrats gespalten.

Dibenzyl-cyanamid.

14.6 g fein gemahlene technisches Cyanamidcalcium (55 % $CaCN_2$ enthaltend) werden in 100 ccm 50-prozentigem Alkohol suspendiert, 25.3 g Benzylchlorid hinzugefügt und das Gemisch 12—24 Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Alsdann destilliert man das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, wobei Alkohol, unverändertes Benzylchlorid und ein öliges, nicht weiter untersuchtes Nebenprodukt übergehen. Im Kolben bleiben das bei der Reaktion entstandene Dibenzyl-cyanamid und die Verunreinigungen des Kalkstickstoffs, in Wasser suspendiert, zurück. Nach dem

Erkalten des Kolbeninhalts wird dieser filtriert und der Filtrerrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Man erhält so eine alkoholische Lösung des Dibenzylcyanamids, welches durch Verdampfen des Alkohols als glasige Masse erhalten wird. Durch Umlösen aus viel Petroläther gewinnt man es in großen, wasserhellen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 53.5° (korr.). Die Ausbeute betrug 9.8 g krystallisiertes Produkt oder 45% der Theorie.

0.2451 g Sbst.: 0.7278 g CO₂, 0.1394 g H₂O. — 0.2454 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 739 mm).

C₁₅H₁₄N₂ (222.13). Ber. C 81.04, H 6.35, N 12.61.

Gef. » 80.98, » 6.36, » 12.63.

Cyanamidnatrium und Benzylchlorid ergeben in absolut-alkoholischer Lösung beim Erhitzen ebenfalls Dibenzylcyanamid. Ist der Alkohol mit viel Wasser verdünnt, so geht das gebildete Dibenzylcyanamid sofort durch Wasseraufnahme in den unsymmetrischen Dibenzylharnstoff über.

Dibenzylamin-Chlorhydrat aus Cyanamidcalcium und Benzylchlorid.

14.6 g fein gemahlene technisches Cyanamidcalcium (50% CaCN₂ enthaltend) werden in 100 ccm 70-prozentigem Alkohol suspendiert, 25.3 g Benzylchlorid hinzugefügt und die Mischung ca. 12 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Alsdann wird vom Ungelösten abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, das alkoholische Filtrat mit Salzsäuregas gesättigt und die so erhaltene Lösung im Autoklaven 4–5 Stunden auf 140° erhitzt, wobei sich Dibenzylamin-Chlorhydrat in großen Blättchen ausscheidet. Die Ausbeute betrug 13 g Dibenzylamin Chlorhydrat (55% der Theorie).

419. Einar Billmann: Über Isomerie und Polymorphie. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit hat Hantzsch¹⁾ die Existenz einer ganz neuen Art von Isomerie, »Homochromisomerie«, behauptet. Homochromisomer sind nach Hantzsch u. a. die beiden Gattungen des Methylphenyl-pikramids, welche bei 108° resp. 128° schmelzen. Charakteristisch für Homochromisomere soll es sein, daß sie in festem Zustande verschieden hinsichtlich Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. sind, während ihre Lösungen optisch identisch sind.

Ich habe dann die Existenz der behaupteten Isomerie bestritten und das Phänomen als Polymorphie erklärt²⁾. Dadurch veranlaßt, versucht nun Hantzsch³⁾, doch die Homochromisomerie aufrecht zu erhalten, und zwar indem er gegen meine Kritik einwendet:

¹⁾ B. 43, 1651 [1910]. ²⁾ B. 44, 827 [1911]. ³⁾ B. 44, 2001 [1911].