

Über eine neue Synthese und die wahrscheinliche Constitution des Ammelins $C_3 H_5 N_5 O$

von

A. Smolka und A. Friedreich.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1888.)

Wir beabsichtigten, durch Einwirkung von Säureamiden auf Dicyandiamid Biguanide darzustellen, in welchen Wasserstoff durch Säureradikale ersetzt wäre; dieses Ziel erreichten wir nicht, trotzdem wir unsere Versuche in der mannigfachsten Weise abänderten. Dafür erhielten wir unlösliche Körper, deren Untersuchung uns lohnend erschien. Wir untersuchten zunächst jenes Product, das nach Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid resultirte.

Erhitzt man Harnstoff mit Dicyandiamid, so schmilzt der erstere (bei 132°) und löst bei etwa 150° fast alles Dicyandiamid auf; bei 155° wird die klare Schmelze trüb und zugleich beginnt Ammoniak aus der breiigen Masse zu entweichen.

Bei ungefähr 170° kennzeichnet die sehr lebhaft entwickelte Ammoniakentwicklung einen stürmischen Verlauf der Reaction, worauf sich endlich bei etwa 180° das Ganze beruhigt und der Process der Hauptsache nach als beendet angesehen werden kann.

Wird die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen, so hinterbleibt ein unlöslicher weisser Rückstand; das Filtrat davon zeigt mit Kupfervitriol und Natronlauge die Biuretreaction; Harnstoff gibt ja beim Erhitzen auf 150 bis 170° Biuret neben Ammoniak, Cyanursäure etc.

Der nach dem Auskochen mit Wasser bleibende Rückstand war in Ätzalkalien löslich, ebenso in Mineralsäuren, Essigsäure bewirkte jedoch in der alkalischen Lösung eine Fällung. Dies

Verhalten gab uns einen Fingerzeig zu einer vorläufigen Reinigung des Productes. Der durch Auflösen in Natronlauge und Fällung mit Essigsäure gereinigte Körper gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd zur empirischen Formel $C_3 H_5 N_5 O$ führten; ausserdem zeigte er folgende Eigenschaften:

1. Unter dem Mikroskop liess das feine, weisse Pulver Nadeln erkennen, die manchmal baumförmig verzweigt, manchmal hingegen in kugeligen Gruppen angeordnet waren.

2. In kaltem Wasser war die Substanz ganz, in heissem Wasser fast ganz unlöslich; in Kalilauge findet, besonders beim Erwärmen, leicht Lösung statt; die alkalische Lösung wird durch Essigsäure, ebenso durch Ammonsalze gefällt. In warmer Sodalösung löst sich der Körper ebenfalls auf und fällt aus dieser Lösung beim Erkalten wieder heraus. In Mineralsäuren löst sich die Verbindung auf, in Essigsäure nicht.

3. Beim Erhitzen für sich entweicht Ammoniak; ein hellgelber Körper (Mellon) bleibt dabei als Rückstand zurück.

4. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure bildet sich Ammoniak und Cyanursäure; die eine Hälfte des Productes gab nämlich nach der Reaction beim Erwärmen mit Lauge Ammoniak, der andere Theil hingegen nach dem Auflösen in verdünntem Ammoniak und Erwärmen mit einer verdünnten ammoniakalischen Kupfervitriollösung den charakteristischen, amethystfarbenen Niederschlag.

Aus diesem Verhalten, sowie aus der obenangeführten beiläufigen Zusammensetzung, liess sich annehmen, dass die in Rede stehende Verbindung Ammelin $C_3 H_5 N_5 O$ sei.

Zur Analyse wurde der auf die oben angeführte Weise dargestellte Körper noch durch Umkrystallisiren aus warmer Sodalösung wiederholt gereinigt. Es muss hervorgehoben werden, dass die vollständige Reinigung schwer gelingt, weil sich neben dem Ammelin noch andere schwer lösliche Körper, wie: Cyanursäure, Melamin, Melanurensäure aus dem Harnstoff oder dem Dicyandiamid beim Erhitzen bilden, von denen sehr geringe Mengen die Procentzahlen erheblich ändern können.

Die so gereinigte, von verschiedenen Darstellungen herführende Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0·3598 *g* der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0·3674 *g* CO₂ und 0·1263 *g* H₂O, entsprechend 27·85% C und 3·90% H.

2. 0·1450 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 738·2 *mm* Barometerstand 71·4 *cm*³ = 55·60% N.¹

3. 0·2605 *g* der Verbindung gaben 0·2676 *g* CO₂ und 0·093 *g* H₂O, das sind 27·98% C und 3·97% H.

4. 0·1555 *g* Substanz gaben bei 20·5° C. und 733·0 *mm* Druck 76·0 *cm*³ = 55·07% N.

Für C₃ H₅ N₅ O im Mittel

Gefunden	Berechnet
C 27·92%	28·35 %
H 3·94	3·94
N 55·34	55·12

Um die Identität unserer Verbindung mit dem Ammelin weiter festzustellen, verwandelten wir sie in das salzsaure Salz, welches die von P. Klason² angegebenen Eigenschaften zeigte.

1. 0·1464 *g* des Salzes gaben bei 23·5° C. und 726 *mm* Barometerstand 57·2 *cm*³ = 43·17% N.

2. 0·361 *g* der trockenen Verbindung gaben 0·0075 *g* Ag und 0·305 *g* Ag Cl, zusammen entsprechend 21·58% Cl.

Für salzsaures Ammelin C₃ H₅ N₅ O·H Cl

Berechnet	Gefunden
N 42·81%	43·17%
Cl 21·71	21·58

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden je 1·5 *g* Dicyandiamid mit 1·08 *g* Harnstoff, das ist die je einem Molekül entsprechende Menge geschmolzen; die Ausbeuten betragen 1·2 bis 1·57 *g*; im letzten Falle wurde das Schmelzen durch 2½ Stunden bei 170 bis 180° C. fortgesetzt, während in den früheren Fällen der Process früher unterbrochen und bei niedrigerer Temperatur durchgeführt wurde. Die Ausbeute scheint somit mit der Dauer der Schmelzung und mit der Höhe der Temperatur zu steigen.

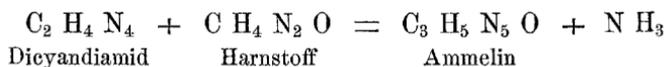
¹ Der Stickstoff wurde in allen Fällen nach Dumas' Methode bestimmt und im Zulkowsky'schen Apparat gemessen.

² Journ. f. prakt. Chem. [2] Bd. 33, S. 296.

Nimmt man an, dass die Reaction nach dem weiter unten angeführten Prozesse stattfindet, so beträgt die höchste erzielte Ausbeute etwa 70% von der berechneten.

Bei der Reaction entweicht Ammoniak. Um beiläufig zu bestimmen, ob es als wesentliches Nebenproduct oder nur in minimaler Menge in Folge von secundär auftretenden Processen (Biuret- und Cyanursäure-Bildung) auftritt, wurde es unter Ausserachtlassung von Massregeln, die ein quantitatives Auffangen des Gases ermöglichen, von Salzsäure absorbiren gelassen, aus welcher es mit Platinchlorid gefällt ward. Es wurden so 0·62 g Platin erhalten, entsprechend 0·1065 g Ammoniak; auf Grund der unten angeführten Reaktionsgleichung sollten allerdings 0·2 g Ammoniak entstehen; wenn jedoch erwogen wird, dass sich ausser dem Hauptprocesse noch secundäre Nebenprocesse abspielten und ferner, dass die Bestimmung des Ammoniaks in ziemlich roher Weise ausgeführt wurde, so kann doch die gefundene Zahl als Beleg dafür dienen, dass sich Ammoniak in der der aufgestellten Gleichung entsprechenden Menge entwickelte.

Darnach wäre nun die Reaktionsgleichung folgend zu formuliren:



Wir vermutheten, dass die beim Schmelzen des Harnstoffes entstehende Cyanursäure von dem Dicyandiamid veranlasst wird, sich in Cyansäure CONH umzuwandeln, und dass sich dann diese mit dem Dicyandiamid zu Ammelin verbindet. Ist diese Voraussetzung richtig, so müsste auch Ammelin aus Dicyandiamid und Cyansäure, respective Cyanursäure zu erhalten sein.

Wir erhitzen daher Dicyandiamid (3 Moleküle) mit Cyanursäure (1 Molekül) gerade wie früher beschrieben wurde. Bei etwa 205° C. schmolz das Dicyandiamid, worauf das Ganze wieder fest wurde; Ammoniak entwich in so geringer Menge, dass sein Auftreten wohl in keinem Zusammenhange mit dem Hauptprocesse stand. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, und der gelbgefärbte Rückstand durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure, darauf durch öfteres Umkrystallisiren aus warmer Sodalösung gereinigt.

Es muss hier bemerkt werden, dass dieses Product noch viel schwerer zu reinigen ist als das aus Dicyandiamid und Harnstoff erhaltene; hartnäckig zeigt es einen gelblichen Stich, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen zwar annähernd mit den für das Ammelin berechneten Werthen überein, doch kommen z. B. beim Stickstoff Differenzen von mehr als 1% vor, wenn die Verbindung nicht auf das sorgfältigste gereinigt wurde. Die Eigenschaften waren aber übereinstimmend mit jenen des aus Dicyandiamid und Harnstoff erhaltenen Ammelins; zum Überflusse wurden noch beide Verbindungen mit aus Melam dargestellten Ammelin verglichen und damit — wenn sie völlig rein waren — gleich befunden.

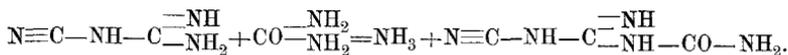
Die Bildungsgleichung für das Ammelin aus Cyanursäure und Dicyandiamid lässt sich leicht aufstellen, wenn erwogen wird, dass die Cyanursäure in der Hitze, hier vielleicht noch leichter unter dem Einflusse des schmelzenden Dicyandiamids, in Cyansäure zerfällt; da bei unserer Reaction fast kein Ammoniak entwich, so muss man eine Addition der Cyansäure zum Dicyandiamid annehmen:



Nach dieser Gleichung sollten aus 1 g Dicyandiamid 1.5 g Ammelin erhalten werden, während wir thatsächlich etwa 1 g darstellten; das entspricht einer Ausbeute von beiläufig 67%.

Unsere beiden Synthesen des Ammelins laufen also auf eine Addition von Cyansäure mit Dicyandiamid hinaus; denn bei der Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid zerfiel ja der Harnstoff in Ammoniak und Cyansäure, welche sich sonst zu Cyanursäure polymerisirt, hier aber gleich in statu nascendi mit dem Amid sich verbinden konnte.

Die Bildung des Ammelins aus Dicyandiamid und Harnstoff liesse sich durch folgende Structurformeln zum Ausdruck bringen:

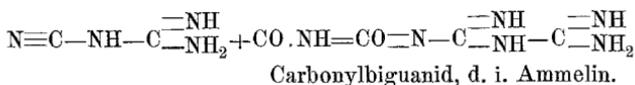
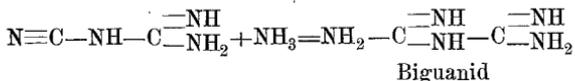


Diese Verbindung wäre eine Carbaminsäure, in welcher die Hydroxylgruppe durch den einwerthigen Rest des Dicyandiamids ($\text{C}_2 \text{H}_3 \text{N}_4$)' ersetzt ist, oder ein Dicyandiamid, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical Carbamin ($\text{CO}-\text{NH}_2$)' vertreten erscheint, also ein Carbaminidicyandiamid.

Diese Strukturformel lässt sich zwar auch aus unserer zweiten Darstellungsmethode ableiten, denn:



Es lässt sich aber auch annehmen, dass die Addition der Cyansäure zum Dicyandiamid in derselben Weise erfolgt, wie die Addition von Ammoniak und Dicyandiamid zu Biguanid¹:



Es bleibt zu überlegen, welche von diesen zwei Formeln die wahrscheinlichere ist.

Würde das Ammelin ein Carbonylbiguanid sein, so sollte es, wie es bei den übrigen Biguaniden der Fall ist, mit Kupfer-, Kobaltsalzen etc. und Natronlauge gefärbte Metallverbindungen geben; es ist uns nicht gelungen, solche Metallderivate des Ammelins darzustellen, weshalb wir uns nicht veranlasst sehen, dem Ammelin die angeführte Biguanidformel zu geben, und zwar umsoweniger, als die Biguanide sehr kräftige Basen sind, was beim Ammelin keineswegs der Fall ist, da seine Salze schon durch Wasser theilweise wieder zersetzt werden.

Wir sind daher geneigt, das Ammelin als ein Carbamin-dicyandiamid $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{CO}-\text{NH}_2$ hinstellen; damit würde auch der schwach basische Charakter der Verbindung leicht in Einklang zu bringen sein. Den völligen Beweis für diese Annahme sind wir vorläufig nicht in der Lage zu erbringen, wir hoffen ihn aber nachzutragen.

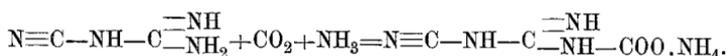
Würde unsere Annahme richtig sein, so sollte die Carbamin-gruppe (CO—NH₂)' des Ammelins bei geeigneter Behandlung, etwa durch Einschliessen desselben mit Wasser im Rohr, in die Carboxylgruppe übergehen, oder aber durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen. Beim Erhitzen auf 135 bis 140° C. hätte sich zwar etwas Ammoniak gebildet, aber in so

¹ Herth, diese Ber. I. 88.

geringer Menge, dass wir den Versuch nochmals anstellen müssen. Dagegen ist schon von früher her bekannt ¹, dass sich Ammelin beim Erwärmen mit Vitriolöl in Ammoniak und Melanurensäure $C_3 H_4 N_4 O_2$ spaltet. Die Melanurensäure entsteht somit aus Ammelin durch Wasseraufnahme und gleichzeitigen Austritt von Ammoniak



also ganz so, wie wir uns die Bildung einer Carbonsäure aus dem Ammelin vorstellen. Dazu kommt noch folgender Umstand: Bamberger ² stellte eine „Dicyandiamidcarbonsäure“ durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Wasser dar; er führt aus, dass dabei das Dicyandiamid in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, und dass sich dann diese beiden Componenten mit dem Dicyandiamid verbinden:



Es würde darnach thatsächlich die Melanurensäure eine Dicyandiamidcarbonsäure sein; erst als Bamberger ³ die Identität seiner Verbindung mit der Melanurensäure erkannte, liess er seine ursprüngliche — wie wir vermuthen sehr richtige Bezeichnung — fallen. Wir halten somit für sehr wahrscheinlich und hoffen noch den weiteren Beweis hiefür zu erbringen, dass das Ammelin ein Carbamindicyandiamid ist und zugleich ein Amid der Melanurensäure, welche darnach eine Dicyandiamidcarbonsäure wäre. Diese Auffassung kommt übrigens auch in den Formeln, welche A. W. Hofmann ⁴ in seinem lehrreichen Aufsatz für das Ammelin und die Melanurensäure aufstellte, zum Ausdruck, nur ging Hofmann dabei nicht vom Dicyandiamid, sondern von der Cyanursäure aus.

¹ Beilsteins Handbuch, II. Aufl., S. 1141.

² Berl. Ber. Bd. 16, S. 1074.

³ Berl. Ber. Bd. 16, S. 1703.

⁴ Berl. Ber. Bd. 18, S. 3217.