

Über die Amide der Kohlensäure

(II. Mittheilung)

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Im vorigen Jahre habe ich auf die Zusammengehörigkeit einiger Körper hingewiesen,¹ welche als „Amide der Kohlensäure“ bezeichnet werden können, weil sie direct oder indirect aus Kohlendioxyd und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehen, beim Erhitzen aber leicht Wasser aufnehmen und glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen.

Die Amide der Kohlensäure sind noch durch andere gemeinsame Reactionen, welche in dem Verhalten beim Erhitzen mit Ätzkali oder Kalk und im Verhalten beim Erhitzen für sich allein bestehen, ausgezeichnet.² Diese Reactionen waren bisher nur bei dem einen oder anderen dieser Körper bekannt, für viele mussten sie erst gefunden werden; nachdem dies geschehen, war es möglich, dieselben in einer zusammenfassenden Darstellung, wie sie die vorliegende Arbeit bringt, zu behandeln.

Im Folgenden sollen zuerst die benützten Methoden allgemein besprochen, dann Einzelheiten über die Versuche angeführt werden.

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 378 oder Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., XCVII. Bd., II b, April 1888.

² Vergl. meine vorläufige Mittheilung im Anzeiger der k. Akad. d. Wissensch., 1888, S. 167.

A. Allgemeiner Theil.

I. Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Ätzkalk auf die Amide der Kohlensäure.

1. Schmelzen mit Ätzkali. Schmilzt man Kaliumhydroxyd¹ in einem Silberschälchen, ohne dass Rothgluth erreicht wird und trägt in kleinen Antheilen ein Amid der Kohlensäure ein, so findet unter meist lebhaftem Verzischen Bildung von cyansaurem Kalium statt. Zum Nachweise desselben benützte ich folgende Reactionen:

1. Die wässerige Lösung der Schmelze gibt auf Zusatz von Silbernitrat bei vorsichtigem Neutralisiren mit sehr schwacher Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Verdünnte Salpetersäure löst ihn unter Zersetzung, die beim Erwärmen vollständig wird, ebenfalls, es entweicht Kohlensäure und auch bei sehr vorsichtigem Zufügen von verdünntem Ammon lässt sich nun nichts mehr fällen. Zusatz von Lauge zur salpetersauren Lösung verursacht Ammoniakentwicklung. Dass auch die Schmelze selbst durch Behandlung mit Wasser, Säure und Lauge in dieser Art geprüft werden konnte, ist selbstverständlich.

2. Setzt man zur Schmelze wasserfreies Chlorcalcium und erhöht die Temperatur zum Glühen, so findet Gasentwicklung statt und das Product gibt nun die Cyanamidreactionen.²

Ich glaube, dass man auf diese Art Cyansäure ebenso sicher nachweisen kann, wie durch die Überführung in Harnstoff; ausserdem gestatten aber diese Methoden eine annähernde Bestimmung der Ausbeute.

Sollte das cyansaure Silber analysenrein dargestellt werden, so fällte man aus der wässerigen Lösung der Schmelze meist zuerst die Kohlensäure mit Baryumnitrat, schied aus dem Filtrate das Silbercyanat mittelst salpetersaurem Silber und Salpetersäure ab, löste es nach dem Auswaschen nochmals in Ammoniak und

¹ Es wurde „Kal. hydr. alk. dep.“ benützt.

² Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema $2\text{KNCN} + \text{CaCl}_2 = 2\text{KCl} + \text{CaN.Cy} + \text{CO}_2$. Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 206.

fällte mit sehr verdünnter Salpetersäure, die immer nur zugesetzt wurde, bis ganz schwach saure Reaction eintrat.

In Form von Cyankalium enthält die Schmelze Cyan nicht oder nur in Spuren, wie wiederholte Versuche, Berlinerblau zu erhalten, gezeigt haben.

2. Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 100°. Die Untersuchungen von Haller und Arth (s. u.), welche ergeben hatten, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Harnstoffe und Urethane ebenfalls Kaliumcyanat gebildet wird, boten Veranlassung, auch andere Amide der Kohlensäure auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Weingeist zu prüfen.

Nachdem ich mich durch Vorversuche überzeugt hatte, dass cyansaures Kalium bei mehrstündigem Erhitzen mit gewöhnlicher, d. h. wasserhältiger alkoholischer Kalilauge merklich unter Ammoniakbildung zersetzt wird, habe ich jene Versuche, bei denen die Ausbeute bestimmt werden sollte, in der Regel mit möglichst wasserfreien Materialien ausgeführt und zu diesem Zwecke folgendermassen operirt: In das sorgfältig getrocknete Einschmelzrohr kam die ebenfalls getrocknete gewogene Substanz (0.3—1.5 g), dann etwas absoluter Alkohol (10—20 cm^3), endlich rasch ein Stängelchen (1—3 g) eben bei Rothgluth geschmolzenes und im Exsiccator erkalten gelassenes Ätzkali.¹ Nach dem Zerschmelzen wurde das Rohr allmählig auf circa 100° C. erhitzt, dabei anfangs öfter geschüttelt und endlich auf dieser Temperatur 12 Stunden oder länger erhalten. (So angestellte Versuche sind als mit „absolut alkoholischer Kalilauge“ ausgeführt bezeichnet.) Nach der angegebenen Zeit hatte sich Kaliumcyanat in oft centimeterlangen Nadeln abgeschieden, wenn die Einwirkung im gewünschten Sinne verlaufen war.

Zum sicheren Nachweis der Cyansäure wurde das Kaliumcyanat, wie oben angegeben, in das Silbersalz übergeführt und dieses entweder auch durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure gereinigt, oder, was mir oft zweckmässiger schien,

¹ Diese Vorsichtsmassregeln haben übrigens nur relativen Werth, weil bei mehreren Versuchen Wasser chemisch frei wurde (z. B. aus Dicyandiamidinsulfat und Kaliumhydroxyd).

in zwei Fractionen gefällt, und die zweite (Haupt-) Fraction analysirt. Es soll damit nicht gesagt sein, dass das zuerst erhaltene (unten als „roh“ bezeichnete) Silbercyanat noch besonders unrein war, immerhin betrug aber sein Silbergehalt um $1-1\frac{1}{2}\%$ weniger als die Rechnung verlangte.

Die Versuche haben gelehrt, dass alle Amide der Kohlensäure, welche zwei oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge reichlich Cyanat bilden. Ausgenommen ist die Cyamidokohlensäure.

3. Glühen mit Calciumoxyd. Die Anregung zur Untersuchung über das Verhalten der Amide der Kohlensäure beim Glühen mit Kalk gab folgende Überlegung: Die cyansuren Salze der Erdalkalimetalle gehen nach Drechsel's Untersuchungen beim Glühen in Cyamide über.¹ Wenn nun die Kohlensäureamide beim Erhitzen mit Kali Cyanat bildeten, so mussten sie dementsprechend beim Glühen mit Kalk Cyamid liefern.

In dem Ergebniss der einen Versuchsreihe lag eine Controle für die andere.

Die Cyamidbildung ist also keine von der Cyanatreaction grundsätzlich verschiedene Reaction, wohl aber ist sie eine bequemere Form derselben, denn man kann Cyanamid mit Hilfe seines charakteristischen Verhaltens zu Silbersalzen u. s. w. leichter in geringer Menge sicher nachweisen als Cyansäure.

Zu den Versuchen benützte ich aus unten angeführtem Grunde möglichst wasserfreies Calciumoxyd. Dasselbe wurde im gepulverten Zustande mehrere Stunden in Koksfeuer geglüht und dann in sehr sorgfältig verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Eine gewogene Menge dieses gebrannten Kalkes verlor beim mehrmaligen neuerlichen Glühen am Gebläse nur 0.4% an Gewicht.

Mit solehem Kalk wurde der zu untersuchende Körper in einem Reibschälchen in dem beiläufigen Verhältnisse von 1 Substanz auf 4 Calciumoxyd innig gemischt, das Gemenge in ein Proberröhrchen gebracht (bei quantitativem Arbeiten natürlich nachgespült) und nun über dem Bunsenbrenner einige Minuten einer

¹ $\text{Ca}(\text{NCO})_2 = \text{CO}_2 + \text{CaCN}_2$; Drechsel l. c.

Temperatur ausgesetzt, bei der gewöhnliches Glas eben weich wird. Dabei entwickeln die Amide der Kohlensäure selbstverständlich Ammoniak, meist entsteht eine kleine Menge weissen Sublimates,¹ von einer Verkohlung oder Braunfärbung ist nichts zu bemerken. Zieht man das Product mit kaltem Wasser aus und setzt ammoniakalische Silberlösung zu, so entsteht der bekannte gelbe Niederschlag von Silbercyanid, der noch nöthigenfalls durch Auflösen in Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak gereinigt werden kann. Zur sicheren Identificirung habe ich öfters den Silbergehalt bestimmt, auch Cyanamid selbst daraus dargestellt oder endlich wenigstens das Verhalten beim Erhitzen beobachtet, welches bekanntlich sehr charakteristisch ist.

Die eben beschriebene Reaction soll in Hinkunft kurz „Cyanamidreaction“ genannt werden.

Sie gelingt nicht nur bei den eigentlichen Kohlensäureamiden, sondern auch bei vielen Derivaten derselben, wie Monophenylharnstoff, Methyl-, Äthyl- und Isobutylbiguanidverbindungen, weiters bei Harnsäure,² Theobromin, (wasserfreiem) Caffein, Parabansäure, Oxalursäure, Fulminursäure, Kreatin, ferner mit Rhodan ammonium und Schwefelharnstoff (bei welch' letzteren natürlich nach dem Ausziehen mit Wasser der Schwefel des Schwefelcalciums mit Silber und Salpetersäure gefällt werden muss, bevor man auf Cyanamid reagirt) u. s. w.

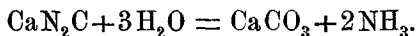
Besonders hervorheben möchte ich, dass bei den eigentlichen Amiden der Kohlensäure sehr geringe Mengen hinreichen, um die Cyanamidreaction hervorzubringen. Mit einigen Centigrammen arbeitet man am bequemsten, ich habe aber auch z. B. mit bloss einem Milligramm Harnstoff, Biuret, Ammelin, saurem Biguanidsulfat, Dicyandiamidincarbonat u. s. w., ja auch mit 0.3 mg Mellon noch deutliche Silberniederschläge erhalten. Bei so geringen Mengen verfuhr man folgendermassen: In ein wenige Millimeter weites, einseitig geschlossenes Röhrchen brachte man die Substanz, mischte mittelst eines Glasstäbchens einige

¹ Melamin?

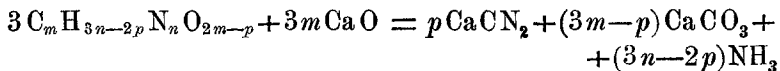
² In drei Versuchen wurden 15, 16 und 17% Cyanamid vom Gewichte der Harnsäure erhalten.

Milligramme Kalk bei, erhitzte, setzte im Röhrchen ein paar Tropfen Wasser zu, brachte mit Hilfe eines Pipettchens einen Tropfen in ein auf dunkler Unterlage befindliches Uhrglas und fügte endlich etwas ammoniakalische Silberlösung zu, die keinen grossen Überschuss an Ammoniak enthielt.

Dass man auf die Trockenheit der Materialien sein Hauptaugenmerk zu lenken hat, will ich noch besonders bemerken; auch etwa vorhandenes Krystallwasser soll entfernt werden. Wahrscheinlich zersetzt Wasser das Calciumcyanid im Sinne der Gleichung:



Wird z. B. ein Gemisch von Guanidincarbonat und Kalk, mit welchem die Reaction prachtvoll gelingt, mit einigen Tropfen Wasser vor dem Glühen befeuchtet, so bleibt die Cyanidbildung vollständig aus. In Folge dessen habe ich bei den unten angegebenen Gleichungen kein Wasser als chemisch frei werdend angeführt, sondern die Umsetzung nach dem allgemeinen Schema



angenommen, welches allerdings nur eine Gesamtgleichung darstellt, deren Einzelglieder noch zum Theile nicht bekannt sind (wie Drechsel¹ in einem speciellen Falle [beim Melam] bemerkt hat). Thatsache ist übrigens, dass beim Glühen von Amidn der Kohlensäure mit Kalk nur wenig, vielleicht auch mitunter kein Wasser entweicht, und dass im Rückstande Kohlensäure immer nachgewiesen werden konnte, wenn darauf geprüft worden war.

Aus dem Besprochenen ist noch zu entnehmen, dass man die „Cyanamidreaction“ bei der qualitativen Prüfung stickstoffhaltiger organischer Körper verwerthen können wird, sobald festgestellt ist, dass Substanzen, welche nicht Amide der Kohlensäure sind und auch in keinen Beziehungen zu ihnen stehen, nicht so leicht oder überhaupt kein Cyanamid bilden. Es war mir

¹ Journal für praktische Chemie (2), 21, 81.

noch nicht möglich, eine grössere Anzahl von Versuchen in dieser Richtung anzustellen, ich habe bisher nur etwa ein Dutzend Repräsentanten der verschiedensten Körperclassen auf ihr Verhalten beim Glühen mit Kalk u. s. w. geprüft und dabei allerdings nie Cyanamid in nennenswerther Menge erhalten. In Spuren entstand es in einem Falle, doch braucht dies nicht Wunder zu nehmen, da beim Erhitzen von stickstoffhaltigen Körpern mit Calciumoxyd leicht etwas Cyancalcium gebildet wird, welches durch Oxydation in Calciumcyanamid übergehen kann.

Zur Vermeidung von Wiederholungen stelle ich die besprochenen Versuchsanordnungen in einer Übersicht zusammen, aus welcher die später gebrauchten Bezeichnungen zu entnehmen sind. Es bedeutet:

Methode I: Schmelzen mit Ätzkali und qualitativen Nachweis der Cyansäure.

Methode II: Schmelzen mit Ätzkali und quantitative Analyse des Silbercyanats.

Methode III: Schmelzen mit Ätzkali, Zusatz von Chlorcalcium, Fällung von Silbercyanid, Wägung oder Titrirung desselben zur Ermittlung der Ausbeute.

Methode IV: Behandlung mit alkoholischer Lauge bei 100°, quantitative Analyse des Silbercyanats.

Methode V: Glühen mit Kalk und qualitative Prüfung des Silbercyanids.

Methode VI: Glühen mit Kalk und Wägung oder Titrirung des Silbercyanids behufs Ermittlung der Ausbeute.

II. Verhalten der Amide der Kohlensäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen bis zum schwachen Glühen verkohlen die Amide der Kohlensäure nicht; auch geben sie nur wenige Endproducte, von welchen neben Kohlendioxyd und Ammoniak Cyansäure und Mellon die wichtigsten, wenn nicht einzigen sind. Da der letztgenannte Körper sich bekanntlich bei starkem Glühen ohne Hinterlassung eines Rück-

standes unter Bildung flüchtiger Producte zersetzt, gilt ein Gleiches auch für sämtliche Kohlensäureamide.

Die meisten der zu besprechenden Körper sind übrigens auf ihr Verhalten beim Erhitzen bereits von Anderen untersucht worden.

A n h a n g.

Zur quantitativen Bestimmung der Cyansäure und des Cyanamids mittelst ihrer Silberverbindungen.

Um zu erfahren, mit welcher Genauigkeit Cyansäure und Cyanamid als Silberverbindungen abgeschieden werden können, mussten einige Versuche ausgeführt werden, von denen hier die Rede sein soll.

1. Cyansäure. Silbereyanat wird bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat durch neutrale oder ganz schwach saure, Ammoniumverbindungen enthaltende wässrige Lösungen kaum aufgenommen. Je mehr Ammoniumsalze zugegen sind, desto wichtiger ist die gleichzeitige Anwesenheit des Silbersalzes.

Versuche.

1. 0·7411 g cyansauren Silbers in Ammoniak gelöst, mit verdünnter Salpetersäure allein vorsichtig gefällt, einige Stunden stehen gelassen, filtrirt, nun zuerst im Vacuum, dann bei 100° getrocknet, gaben 0·6905 g, d. i. 93·2 Theile statt 100·0 Theilen.

2. 1·1147 g in Ammoniak gelöst und unter Zusatz von Silbernitrat gefällt, dann wie oben behandelt, gaben 1·0800 g oder 96·9 Theile statt 100·0 Theilen.

Der zweite Versuch zeigt, dass man die Ausbeute an Cyansäure bis auf einige Procente genau ermitteln konnte. Einen wesentlichen Verlust durch die Bildung von Harnstoff hatte man unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu befürchten.

2. Cyanamid liess sich nicht so genau bestimmen, denn seine Silberverbindung ist, wie bekannt, nicht bloss in starker Ammoniakflüssigkeit, sondern auch bei Gegenwart von viel Wasser, Ammoniumsalzen und freiem Ammon merkbar löslich. Von neutralen Flüssigkeiten wird es weniger leicht aufge-

nommen,¹ doch habe ich auf eine so zu erreichende grössere Genauigkeit verzichtet, weil ich bei der Fällung aus ammoniakalischer Lösung reineres Silbercyanamid zu erhalten hoffte. Die Gegenwart von Silbernitrat vermindert auch beim Cyanamidsilber die Löslichkeit; denn löst man etwas von dem frischgefällten gelben Niederschlag in verdünnter Salpetersäure, so fällt schwache Ammoniakflüssigkeit allein oft nichts, erst nach Zusatz von salpetersaurem Silber erhält man eine Trübung oder einen Niederschlag.

Über die Fällbarkeit aus ammoniakalischer Lösung geben die folgenden Versuche Aufschluss; sie zeigen, dass man das Cyanamid bis auf circa 10% genau ermitteln konnte.

1. 0·3823 *g* Cyanamidsilber wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages, vom Filter abgelöst, wog 0·3180 *g*; am Filter blieb eine Menge, welche nach dem Verbrennen desselben und Abzug der Asche 0·0175 *g* Silber gab; also wurden im Ganzen 0·3396 *g* wieder gewonnen, d. i. 88·8 Theile statt 100·0 Theilen.

2. 0·3168 *g*, ebenso behandelt, gaben 0·2678 *g* Niederschlag und 0·0107 *g* Silber, also zusammen 0·2809 *g* Silbercyanamid, d. i. 88·7 Theile statt 100 Theilen.

Zur unvollständigen Abscheidbarkeit kommt noch die wechselnde chemische Zusammensetzung des Silbercyanamids als weitere Fehlerquelle, die nur durch jedesmalige Analysen hätte umgangen werden können. Da solche die Arbeit unnötig in die Länge gezogen haben würden, nahm ich bei den Ausbeutestimmungen einen Theil des bei 100—105° getrockneten gelben Niederschlages gleich 0·1914 Theilen Cyanamid, was einem Silbergehalt von 81·6% entspricht (wenn man voraussetzt, dass der Niederschlag aus Disilbercyanamid und Monosilbercyanamid besteht). Diese Zahl ist ein arithmetisches Mittel mehrerer von Drechsel, Mulder und Beilstein und Geuther veröffentlichter Analysenresultate.²

Natürlich konnten nach all' dem die Ausbeuten meist nur annähernd bestimmt werden, und dies musste auch im Allge-

¹ Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 191.

² Vergl. Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 11, 308.

meinen genügen; sind doch die Versuchsmethoden „Schmelzen mit Kali“ und „Glühen mit Kalk“ nicht derart, dass man hiebei auf constante Ergebnisse hätte rechnen können. Jedenfalls musste aber wenigstens an einzelnen Beispielen gezeigt werden, dass die Ausbeuten an Cyansäure und Cyanamid relativ bedeutende sind.

B. Specieller Theil.

1. Carbaminsäure.

a) Zum Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Carbaminsaure Alkalien geben beim Glühen Cyanate.¹

β) Die Ester der Carbaminsäure liefern, mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, ebenfalls cyansaures Salz. Untersucht sind bisher: Borneol,² Äthyl,³ Isobutyl-, Amyl- und Caprylurethan.⁴

b) Zum Glühen mit Kalk.

Carbaminsaure Erdalkalien geben beim Glühen Cyamide.⁵

2. Cyansäure.

Über die Umwandlung der Erdalkalicyanate in Cyamide siehe oben.

3. Harnstoff.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Eintragen von Harnstoff in geschmolzenes Ätzkali erhält man Cyanat, dessen Menge nach Methode III annähernd bestimmt worden ist.

¹ Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 199.

² Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch., 14, 2074; die Verbindung wurde damals für Borneolcyanat gehalten; vergl. daselbst 15, 1086.

³ Arth, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch., 17, Ref. 205.

⁴ Arth, Compt. rend., 102, 977; Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 19, Ref. 338.

⁵ Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 199.

Versuche.

1. Die aus 1 g Kaliumhydroxyd, 2 g Harnstoff und Chlorcalcium erhaltene Schmelze wurde in 500 cm^3 Wasser gelöst; davon wurden 100 cm^3 nach dem Filtriren mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt und so 0·1478 g gelber Niederschlag und 0·0076 g Silber, entsprechend 0·0300 g Cyanamid, d. i. 21% der möglichen Ausbeute an Cyanamid oder Cyansäure erhalten.

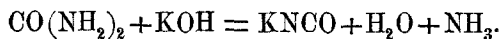
2. 1 g Harnstoff in 1 g Kalihydrat eingetragen, 1 g Chlorcalcium zugesetzt, in 250 cm^3 Wasser gelöst, 100 cm^3 davon, wie oben gefällt, das Silbercyanid in Salpetersäure gelöst, und mit Salzsäure titirt. Gefunden wurden durch Umrechnung 0·0398 mg Cyanamid oder 28% der möglichen Ausbeute an Cyansäure.

3. und 4. Bei Anwendung von 2 g Harnstoff auf 1 g Kaliumhydroxyd wurden 18%, aus 1 g Harnstoff und 2 g Kali 11% der möglichen Ausbeute erhalten.

Man erkennt, dass das Verhältniss von 1 : 1 unter den angegebenen das günstigste ist.

Die Bildung des cyansauren Kaliums hat man sich wohl so zu erklären, dass man annimmt, das Carbamid verwandle sich zunächst in Ammoniumcyanat, welches mit der starken Base Kaliumcyanat liefert.

Reactionsgleichung:



Diese Umsetzung erklärt die Angabe von Dumas,¹ dass der Harnstoff unter Umständen beim Erhitzen mit Ätzkali nicht allen Stickstoff als Ammoniak abgebe. (Allerdings ist nicht einzusehen, warum Dumas bei Anwendung von gewöhnlichem, d. h. wasserhaltigem Ätzkali weniger Ammoniak erhalten hat als mit Hilfe von wasserfreiem.)

β) Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geben gewöhnlicher Harnstoff, sowie Monoäthyl- und unsymmetrisches Diäthylearbamid nach Haller cyansaures Kalium.² Eine Wiederholung des Versuches mittelst „absolut“

¹ Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 4, 293.

² Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 1886, Ref. 338.

alkoholischer Lauge und gewöhnlichem Harnstoff hat nach Methode IV 80% der theoretischen Ausbeute ergeben.

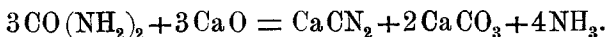
b) Glühen mit Kalk.

Die Bildung von Cyamid wird durch folgenden Versuch bewiesen, der nach Methode VI ausgeführt worden ist.

1 g Harnstoff wurde mit 4 g Calciumoxyd innig gemischt, geglüht, das Product fein gepulvert, mit Wasser verrieben und auf 250 cm³ verdünnt, 100 cm³ davon mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt, der gelbe Niederschlag in Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure titirt; es wurden 10·1 cm³ (1 cm³ = 30·9 mg Ag) verbraucht, also 18·2% Cyanamid vom Gewichte des Harnstoffes erhalten; die unten angegebene Reaktionsgleichung verlangt 23·3%, die Ausbeute betrug demnach 78% der theoretischen.

Durch diese Reaction ist Cyanamid leicht in grösserer Menge direct aus Harnstoff zu bekommen.

Reaktionsgleichung:



Ist die directe Bildung von Cyanamid aus Harnstoff auch nicht neu — in Beilstein's Handbuch wird ja sogar als Darstellungsmethode von Cyanamid angegeben, man solle nach Fenton Harnstoff mit Natrium gelinde erwärmen, mit Silber fällen u. s. w. —, so hat doch die Reaction deshalb Interesse, weil sie vielleicht die glatteste Überführung des einen Körpers in den anderen ermöglicht. Dass sie sich zur Darstellung von Cyanamid eignet, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Man hat nur zu verfahren, wie es Drechsel für die Gewinnung von Cyanamid aus rohem Melam empfiehlt, d. h. den Glührückstand mit kaltem Wasser anzurühren, zu filtriren, Kohlensäure einzuleiten, aufzukochen und das Filtrat vom Calciumcarbonat unter Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure einzudampfen. Selbstverständlich lässt sich das Gesagte auf jedes andere Amid der Kohlensäure oder auf ein Gemisch mehrerer ohne Weiteres übertragen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Es entstehen zunächst bekanntlich Kohlensäure, Ammoniak, Biuret, Ammelid, Cyanursäure; siehe daher diese.

4. Cyanamid.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Schmelzen von Ätznatron mit Kaliumcyanat hat Drechsel¹ Cyamid erhalten. Die Reaction lässt sich aber auch umkehren. Dampft man z. B. Cyanamid mit starker Lauge ab und erhitzt den Rückstand bis nicht ganz zum Glühen, so gibt er nach dem Übersättigen mit verdünnter Säure und Zusatz von Lauge etwas Ammoniak ab.

β) Beim Erhitzen von Natriumcyanid mit wässrigem Alkohol entsteht nach Drechsel² Harnstoff. In Folge dessen war die Cyanatbildung bei der Einwirkung alkoholischer Lauge von vorneherein zu erwarten. Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt, doch muss bemerkt werden, dass es nicht gelungen ist, eine vollständige Umsetzung zu erzielen; etwas Cyanamid bleibt immer unangegriffen, manchmal mehr, manchmal weniger. Wasserhältige alkoholische Kalilauge wirkt erklärlicher Weise besser als absolute. Mitunter wurde gar kein Cyanat erhalten.

Versuche.

1. 0·7 g Cyanamid mit 10 *cm*³ gewöhnlicher 20-procentiger alkoholischer Lauge circa 18 Stunden auf 100° erhitzt, gaben nach Methode IV 1·15 g rohes Silbercyanat, welches gereinigt und analysirt wurde: 0·5127 g gaben 0·4889 g Chlorsilber oder 71·8% Silber statt 72·0%.

2. Nach 24-stündigem Erhitzen von 0·7195 g Cyanamid mit circa 1·7 g Kaliumhydroxyd, 10 *cm*³ absolutem Alkohol und 1 *cm*³ Wasser auf 100—103° wurden beim Fällen des mit Wasser stark verdünnten Rohrinhaltes zunächst 1·5815 g aus Cyanat und Cyamid bestehenden Niederschlages und 0·0255 g Silber erhalten. 1·577 g des Niederschlages wurden über Nacht in der Kälte mit ammoniakalischem Wasser stehen gelassen; ungelöst blieben 0·2405 g. Aus dem Filtrate erhielt man durch Fällung mit verdünnter Salpetersäure 1·2943 g Niederschlag. Nimmt man

¹ Journal für prakt. Chemie (2), 21, 89.

² Daselbst (2), 11, 328.

denselben als reines Silbercyanat an, so wurden über 51% vom Cyanamid in Cyansäure verwandelt.

3. 0.454 g Cyanamid, welche gleichzeitig mit circa 1.7 g Kaliumhydroxyd und 10 cm³ Alkohol derselben Temperatur ausgesetzt wurden, gaben fast kein Cyanat.

4. Bei einem anderen Versuch wurden unter Anwendung von „absolut alkoholischer“ Kalilauge 61.2% vom Cyanamid in Cyansäure verwandelt.

b) Verhalten beim Erhitzen.

Es entstehen zunächst Dicyandiamid, Melam und Ammoniak.¹

5. Guanidin.

Die zu besprechenden Versuche sind mit dem kohlen-sauren Salze ausgeführt worden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Guanidincarbonat in geschmolzenes Ätzkali wird durch folgende Versuche bewiesen:

1. 1 g Guanidinsalz, in 1 g Kaliumhydroxyd eingetragen, gab nach Methode III Cyanamidsilber, von welchem zwei Fünftel 6.4 cm³ Salzsäure entsprachen; also wurden 11.6% Cyanamid vom Gewichte des Guanidincarbonats oder 50% der möglichen Cyansäureausbeute erhalten.

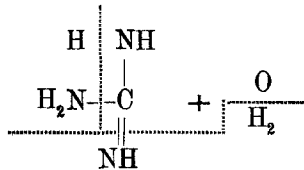
2. Beim Eintragen von 0.5 g Guanidincarbonat in 2 g Ätzkali erhielt man nach Methode II Silbercyanat, das bei der Analyse 71.5% Silber statt 72.0% ergab: 0.382 g lieferten 0.363 g Silberchlorid.

β) Da Guanidin beim Kochen mit Barythwasser Harnstoff gibt,² war die Cyanatbildung beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge ebenfalls wahrscheinlich. Die Versuche haben diese Annahme als richtig erwiesen. Man erhält etwa 50% der theoretischen Ausbeute. Nach der Analogie mit der Harnstoffumsetzung

¹ Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 13, 331.

² Baumann, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 6, 1376.

dürfte die Spaltung durch folgendes Formelbild veranschaulicht werden:



Versuche.

1. 1·5 *g* Guanidincarbonat gaben nach zwölfstündigem Erhitzen mit 20 *cm*³ 20-procentiger gewöhnlicher alkoholischer Kalilauge (Methode IV) 1·1 *g* Silbercyanat oder 44% der theoretischen Ausbeute.

Analyse: 0·5435 *g* gaben 0·5180 *g* Chlorsilber oder 71·8% Silber, statt 72·0%.

2. 0·4108 *g* des Guanidinsalzes gaben bei 15-stündiger Behandlung mit absoluter Lauge 0·344 *g* Silberniederschlag oder 50% der Theorie.

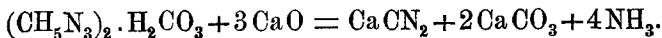
3. 0·4185 *g* gaben nach 24-stündigem Erhitzen mit absoluter Lauge 0·3540 *g* Niederschlag und 0·0235 *g* Silber, d. i. 55% der Theorie.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Glüht man ein Guanidinsalz mit Kalk, so findet Zersetzung nach dem Schema



statt. Für das kohlen saure Salz lautet mit Rücksicht auf das im allgemeinen Theil Angegebene die Gleichung:



Bekanntlich entsteht aus Cyanamid und Salmiak Guanidin; es kann also die in Rede stehende Reaction auch als Umkehrung von Erlenmeyer's Synthese aufgefasst werden.

Die Ausbeute an Cyamid ist keine geringe.

Übrigens ist die Bildung eines Cyanamids aus Guanidin nicht neu, denn Melamin entsteht ja beim Erhitzen von dem kohlen-

sauren Salze, wie Nencki¹ und Smolka und Friedreich² gezeigt haben.

Versuche.

1. Aus 0·2322 *g* Guanidincarbonat wurden nach Methode VI 0·1125 *g* gelber Niederschlag und 0·0192 *g* Silber erhalten, d. i. 48% von der aus obiger Gleichung berechneten Menge.

2. Aus 0·2072 *g* derselben Substanz wurden 0·0886 *g* Niederschlag und 0·0222 *g* Silber, d. i. 46% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Das Cyanamidsilber vom ersten Versuch wurde analysirt: 0·1125 *g* gaben 0·1151 *g* Chlorsilber und 0·0038 *g* Silber oder 80·3% Silber.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Guanidincarbonat gibt Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, ein weisses Sublimat und einen gelben mellonartigen Körper als Rückstand.³

6. Biuret.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Nachdem durch Einwirkung von heissem Barytwasser auf Biuret Harnstoff erhalten werden kann,⁴ musste die Bildung von cyansaurem Salz beim Eintragen vom Allophanamid in geschmolzenes Ätzkali oder beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge zu erwarten sein. Die Versuche haben die Richtigkeit des Vorausgesetzten nachgewiesen.

α) Eintragen in geschmolzenes Kalihydrat. Versuch nach Methode III:

0·5 *g* Biuret wurden in 0·5 *g* Kaliumhydroxyd eingetragen; zwei Drittel der Schmelze entsprachen beim Titiren des Silbercyamids 4·1 *cm*³ Salzsäure und diese 22% der theoretischen Ausbeute.

¹ Journal für prakt. Chemie (2), 17, 235.

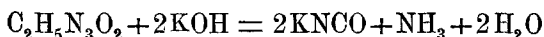
² Monatshefte für Chemie, X, 91.

³ Strecker, Annalen der Chemie, 118, 161.

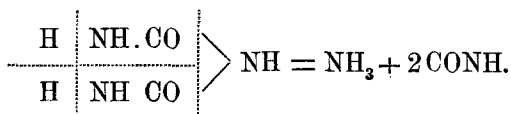
⁴ Finckh, Annalen der Chemie, 124, 336.

β) Alkoholische Kalilauge zersetzt das Biuret ebenfalls leicht. Die Ausbeute an Cyanat überstieg wiederholt 50% der theoretisch möglichen; dies beweist, dass beide Kohlenstoffatome an der Bildung des cyansauren Salzes teilnehmen. Cyanursäure konnte in dem Rohrinhalt nicht nachgewiesen werden, denn nach dem Erwärmen des Silberniederschlags mit verdünnter Salpetersäure fällt Ammoniak nichts mehr.

Reaktionsgleichung:



oder



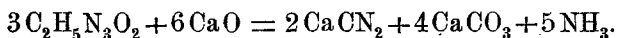
Versuche.

1. Aus 1 g Biuret und 15 cm³ gewöhnlicher alkoholischer Lauge wurde bei zwölfstündigem Erhitzen nach Methode IV Silbercyanat erhalten, wovon 0.4202 g 0.3998 g Chlorsilber gaben; der Silbergehalt betrug also 71.6%, die Rechnung verlangt 72.0%.

2. 0.5737 g Biuret gaben mit absolut alkoholischer Lauge aus 1.5 g Kalihydrat und 13 cm³ Alkohol nach Methode IV zunächst 1.4107 g weissen Silberniederschlag und 0.0323 g Silber (was 87% der möglichen Ausbeute entspricht). Nun wurden 0.8971 g dieses rohen cyansauren Silbers in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt und so 0.786 g erhalten. Diese entsprechen noch immer 76% von der theoretischen Ausbeute. Analyse: 0.786 g gaben bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink im Platintiegel 0.5663 g Silber oder 72.0%, berechnet 72.0%.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Es entstehen Calciumcyanid und Ammoniak nach dem Reactionsschema:



Versuch nach Methode VI.

0·25 g Biuret wurden mit 1 g Kalk geglüht; zwei Drittel des wässrigen Auszuges gaben Silbercyanid, welches 4·6 cm³ Salzsäure oder 0·0333 g Cyanamid entsprach. Also wurden 73% der theoretischen Ausbeute gewonnen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Das Biuret gibt zunächst Cyanursäure und Ammoniak.¹

7. Dicyandiamidin.

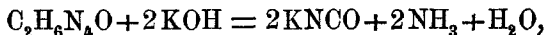
Die Versuche sind fast durchwegs mit dem schwefelsauren Salze ausgeführt worden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

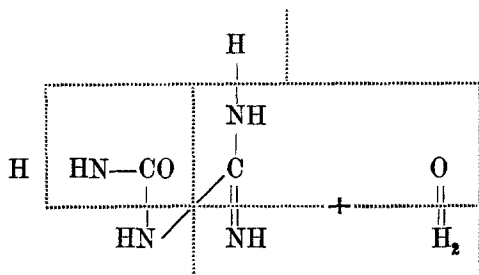
α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Dicyandiamidinsulfat in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nach Methode I nachgewiesen worden.

β) Alkoholische Kalilauge wirkt auf das Dicyandiamidin ebenfalls leicht ein. Die Ausbeute an Cyanat ist eine bedeutende und übersteigt wahrscheinlich wie beim Biuret 50% der theoretischen. Die definitive Entscheidung darüber muss ich mir aber noch vorbehalten.

Reactionsschema:



oder nach der Analogie mit Biuret:



¹ Baeyer, Annalen der Chemie, 130, 155.

Versuche.

1. 1·5 g krystallisirten Dicyandiamidinsulfats gaben bei Behandlung mit gewöhnlicher alkoholischer Lauge nach Methode IV circa 1 g rohes Silbercyanat, welches nach der Reinigung analysirt wurde: 0·4850 g gaben 0·4629 g Chlorsilber oder 71·8% Silber; die Rechnung verlangt 72·0%.

2. 0·4392 g wasserfreien Salzes, die mit absolut alkoholischer Kalilauge 20 Stunden erhitzt wurden, gaben 0·595 g rohes cyansaures Silber und 0·0228 g Silber; da der Silbergehalt des Cyanats bloss 70·2% betrug, sollen aus diesem Versuche keine bestimmten Schlüsse über die mögliche Ausbeute gezogen werden; wäre der Silberniederschlag rein gewesen, so würde die Ausbeute 72% der theoretischen betragen haben.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Cyamidbildung kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Versuch.

0·5 g wasserfreien Sulfates wurden mit 2 g Kalk nach Methode VI verarbeitet; zwei Drittel des Cyamids entsprachen 22·3 cm³ Rhodanlösung (1 cm³ = 11·262 mg Ag), daher wurden 64% der theoretischen Ausbeute erzielt.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Dicyandiamidincarbonat¹ schmilzt, braust auf, gibt nach Ammoniak riechende Dämpfe ab und wird dann fest, schliesslich gelb, mellonartig.

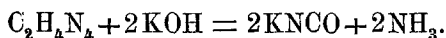
8. Dicyandiamid.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

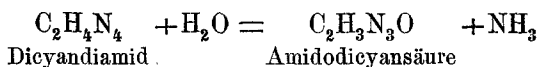
α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Dicyandiamid in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ (nach Methode I) nachgewiesen worden.

¹ Beim Sulfat wäre der Einwand möglich, dass die Schwefelsäure störend wirke.

Reaktionsgleichung:



β) Einwirkung alkoholischer Kalilauge. Beim Kochen von Dicyandiamid mit concentrirter Kalilauge hat Hallwachs¹ neben etwas amidodicyansaurem Salz Kaliumcyanid und -Cyanat (aus dem Geruche der mit Säure freigemachten Cyansäure geschlossen), sowie Melamin erhalten. Die Einwirkung alkoholischer Lauge verläuft (bei 100°) ähnlich, denn die Hauptmenge des Dicyandiamids verwandelt sich ebenfalls in Cyansäure und Cyanamid. Da man unter günstigen Umständen aus einem Molekül Dicyandiamid etwas mehr als ein Molekül der ersteren und etwas weniger als ein Molekül des letzteren erhält, dürfte vorerst nach dem Schema



Amidodicyansäure gebildet werden, welche dann (siehe unten) in Cyansäure und Cyanamid zerfällt; dieses verwandelt sich zum Theil in jene.

Versuche.

1. 1 g Dicyandiamid gab nach zwölfstündigem Erhitzen mit 15 cm³ 20-procentiger gewöhnlicher alkoholischer Lauge nach Methode IV circa 1·8 g rohes Silbercyanat; dasselbe war nach dem Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure rein, denn 0·7894 g gaben 0·754 g Chlorsilber, enthielten also 71·9% Silber (Rechnung: 72·0%).

2. 0·4556 g Dicyandiamid wurden mit absolut alkoholischer Lauge aus 1 g Kalihydrat und 5 cm³ Alkohol zuerst 15, dann (nachdem der Rohrinhalt noch starke Cyanamidreaction gab) noch 24, endlich noch 14 Stunden auf 100—104° erhitzt. Der wie gewöhnlich erhaltene Silberniederschlag war gelb und wog 1·3224 g. 1·2794 g davon wurden über Nacht mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit stehen gelassen, filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt. So erhielt man 0·804 g

¹ Annalen der Chemie, 153, 298.

weissen (in NH_3 löslichen) und 0.414 g gelben (in NH_3 unlöslichen) Niederschlag; zu letzterem ist noch die 0.022 g Silber (mit der Filterasche gewogen) entsprechende Menge hinzuzufügen.

Analyse des weissen Niederschlages: 0.7776 g gaben 0.7396 g Chlorsilber oder 71.6% Silber; die Rechnung verlangt für Silbercyanat 72.0% .

Analyse des gelben Niederschlages: 0.414 g gaben 0.442 g Chlorsilber oder 80.4% Silber; Silbercyanamid enthält 80.6 bis 84.37% Silber.

Rechnet man den beim Digeriren des gemischten Silberniederschlages mit Ammon erlittenen Verlust von 34 mg als Cyanid, so wurden aus 0.4556 g Dicyandiamid 0.2383 g Cyansäure und 0.0941 g Cyanamid erhalten. Also hatten sich verwandelt:

In Cyansäure	51%	}	vom Gewichte des
in Cyanamid	21%		

3. Ein ebenso mit 0.5 g Substanz, 10 cm^3 Alkohol und 2 g Kaliumhydroxyd ausgeführter Versuch ergab nach 15-stündigem Erhitzen:

Cyansäure	44%	}	vom Gewichte des
Cyanamid	36%		

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyanid ist durch Drechsel¹ nachgewiesen worden.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Die Substanz gibt Ammoniak und Melamin, welches sublimirt, und einen gelben Rückstand² (wohl Mellon).

9. Biguanid.

Die zu besprechenden Reactionen sind meist nicht mit Verbindungen von Rathke's einfachem, sondern mit jenen des

¹ Journal für prakt. Chemie (2), 21, 81.

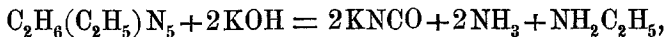
² Drechsel, daselbst, (2), 13, 331.

(zuerst von mir dargestellten) Äthylbiguanids ausgeführt worden, hauptsächlich, weil ich von diesem eine grössere Menge in Form von neutralem und saurem Sulfat vorrätig hatte. Dass sich das eigentliche Biguanid nicht wesentlich anders verhält als das äthylirte, ist durch einige qualitative Versuche festgestellt worden. Über die Ausbeute bei der Einwirkung alkoholischer Lauge sollen noch Versuche unternommen werden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Cyanatbildung beim Eintragen von Biguanidkupfer- und Äthylbiguanidkupfersulfat in geschmolzenes Kalihydrat ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge zerfällt Äthylbiguanid unter Bildung von Cyansäure, Ammoniak und Äthylamin, wahrscheinlich nach dem Schema



obschon bemerkt werden muss, dass es mir bisher nicht gelungen ist, 1 Molekül oder mehr Cyanat zu erhalten.

Versuche.

I. Der durch Erhitzen von 0·8574 g saurem Äthylbiguanidsulfat gewonnene Rohrinhalt wurde zuerst filtrirt (Rückstand A) und das Filtrat destillirt.

1. Das Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag analysirt: 0·5871 g gaben 0·2591 g Platin oder 44·1%; die Rechnung verlangt für Platinsalmiak 43·9%. Das Filtrat, zur Krystallisation eingedampft, schied Äthylaminchlorplatinat ab: 0·3030 g Substanz gaben 0·1193 g Platin oder 39·4% (berechnet 39·3%).

2. Der Destillationsrückstand wurde mit A vereinigt, in Wasser gelöst, Silbercyanat fractionirt gefällt und die zweite (Haupt-) Fraction analysirt: 0·414 g gaben 0·3898 g Chlorsilber und 0·004 g Silber oder 71·7% Ag; die Rechnung verlangt 72·0%.

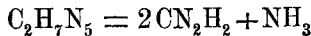
II. Aus 0·681 g wasserfreiem neutralem Äthylbiguanidsulfat, 1 g Kalihydrat und 10 cm³ absolutem Alkohol wurden 0·495 g

rohes Silbercyanat und 0·025 g Silber erhalten, welche Mengen 46^o/₁₀₀ der berechneten Ausbeute entsprechen.

Zahlreiche andere Versuche haben keine wesentlich höheren Ausbeuten ergeben.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

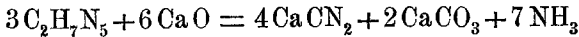
Beim Glühen von Biguanidverbindungen mit Kalk entsteht Cyamid und Ammoniak; diese Zersetzung, welche durch die Gleichung



in der einfachsten Weise versinnlicht wird, ist, wie man leicht erkennt, die Umkehrung von Herth's schöner Biguanidsynthese.

Versuch.

0·3 g Biguanidkupfersulfat wurden, mit 1·2 g Kalk gemischt, geglüht; fünf Sechstel der Lösung gaben 0·25 g Cyanamidsilber oder 61^o/₁₀₀ der aus der Gleichung



berechneten Menge.

c) Verhalten beim Erhitzen.

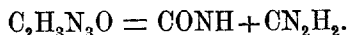
Biguanidcarbonat verhält sich wie das entsprechende Dicyandiamidsalz. (Äthylbiguanidverbindungen zersetzen sich unter Verkohlung.)

10. Amidodicyansäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Amidodicyansäure in geschmolzenes Kalihydrat ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Durch alkoholische Kalilauge wird der Körper so gespalten, wie es Hallwachs bei der Einwirkung von kochendem Barytwasser als „sehr wahrscheinlich“ annimmt, d. h. es wird aus einem Molekül Amidodicyansäure ein Molekül Cyansäure und ein Molekül Cyanamid gebildet:



Versuche.

1. 0·8992 *g* amidodicyansauren Silbers wurden 20 Stunden lang mit alkohol. Lauge erhitzt und sonst wie Dicyandiamid behandelt und gaben 0·4955 *g* gelben Niederschlag (dazu noch 0·0366 *g* Silber) und 0·7913 *g* weissen Niederschlag; werden diese Fällungen als reines Cyamid und Cyanat angenommen, so ergibt sich mit Rücksicht auf die oben angeführte Gleichung folgendes Verhältniss zwischen Theorie und Versuch:

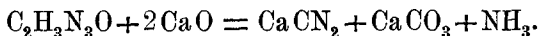
	Berechnet	Gefunden
Cyansäure	0·2014 <i>g</i>	0·2269 <i>g</i>
Cyanamid	0·1967	0·1032.

Offenbar hatte sich secundär ein Theil des Cyanamids in Cyanat verwandelt.

2. 0·2 *g* reiner Amidodicyansäure gaben bei gleicher Behandlung cyansaures Silber, das bei der Analyse folgendes Resultat lieferte: Aus 0·1610 *g* erhielt man nach Auflösung in verdünnter Schwefelsäure und Reduction im Platintiegel 0·1162 *g* Silber oder 72·2⁰/₀; berechnet 72·0⁰/₀.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist nach Methode V nachgewiesen worden und entspricht wohl dem Schema:



c) Verhalten beim Erhitzen.

Amidodicyansäure gibt zuerst weisses Sublimat,¹ dann schmilzt sie und liefert einen aus gelben Nadelchen bestehenden Beschlag; als Rückstand bleibt ein hellbrauner mellonartiger Körper.²

11. Cyamidokohlensäure.

a) Zum Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Cyamidokohlensaure Alkalien verwandeln sich beim Glühen in Cyanate.³

¹ Melamin?

² Hallwachs, Annalen der Chemie, 153, 308.

³ G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 422.

β) Auf den Äthylester wirkt alkoholische Kalilauge nach Bässler's¹ Untersuchungen nur unter Bildung von Kaliumcyamidokohlensäureäther ein. Beim Erhitzen von cyamidokohlensaurem Natrium mit Kalihydrat und Alkohol habe ich Folgendes beobachtet:

1. Bei zwölfstündiger Einwirkung von 0·5 g Natriumsalz und absolut alkoholischer Lauge bei 99—100° wurde kein oder nur sehr wenig Cyanat gebildet, denn der wie gewöhnlich erhaltene Silberniederschlag war gelb und gab an verdünntes Ammon nichts durch schwache Salpetersäure Fällbares ab; es hatte daher vermuthlich keine Einwirkung stattgefunden.

2. Nach 45-stündigem Erhitzen derselben Menge des obigen Salzes auf 100—101° bei Anwendung von 3 g Kaliumhydroxyd und 10 cm³ 95-procentigem Alkohol gab der Rohrinhalt keine Cyanamidreaction mehr, aber die wie sonst dargestellte Silberfällung war ganz gewiss kein reines Cyanat, denn sie löste sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur zum kleinen Theile unter Brausen, und in der Lösung erzeugte Ammoniak wieder einen Niederschlag; Natronlauge entwickelte beim Zusammenbringen mit jener Lösung eine Spur Ammoniak. Etwas Cyansäure mag also wohl entstanden sein.

b) Zum Glühen mit Calciumoxyd.

Cyamidokohlensaures Calcium gibt beim Erhitzen Carbonat und Cyamid.²

12. Cyanursäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Schmelzen von cyanursaurem Kalium mit Ätzkali hat Liebig³ Cyanat erhalten. In Folge dessen habe ich bei Körpern, von denen bekannt ist, dass sie beim Kochen mit Laugen Cyanursäure geben, die Bildung von cyansaurem Salz bei höherer Temperatur als selbstverständlich angenommen.

β) Alkoholische Lauge wirkt bei 100° auf Cyanursäure nicht ein.

¹ Journal für prakt. Chemie (2), 16, 155.

² G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 427.

³ Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 5, 147.

b) Glühen mit Calciumoxyd

erzeugt natürlich Cyamid, was zum Überflusse auf qualitativem Wege nachgewiesen wurde. Durch Glühen von cyanursaurem Baryum hat Drechsel¹ Cyanamidbaryum erhalten.

c) Beim Erhitzen

entsteht bekanntlich Cyansäure.

13. Cyanilsäure

verwandelt sich so leicht in Cyanursäure,² dass ein gleiches Verhalten beim Glühen mit Kalk und Schmelzen mit Kali ohne Anstellung von Versuchen angenommen werden konnte.

14. Cyamelid

gibt beim Auflösen in Kalilauge cyansaures und cyanur-saures Salz,³ beim Erhitzen entsteht Cyansäure, es gilt daher das bei der Cyanilsäure Gesagte.

15. Melanurensäure.*a)* Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Beim Kochen mit Alkalien entsteht ein cyanursaures Salz unter Entbindung von Ammoniak.⁴

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist nach Methode V nachgewiesen worden. Direct entsteht bekanntlich Cyanamid aus Melanurensäure durch Erhitzen und Überleiten von Kohlenröhre und Wasserdampf.⁵

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melanurensäure zerfällt, ohne eine Spur Wasser abzugeben, in Ammoniak, Cyansäure, Cyanursäure und Mellon.⁶

¹ Journal für prakt. Chemie (2), 16, 207.

² Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 153.

³ Derselbe l. c. 5, 154.

⁴ Wöhler und Liebig, daselbst, 5, 161.

⁵ Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 11, 293.

⁶ Laurent und Gerhardt, Gmelin's Handbuch, 5, 161.

16. Ammelin.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd
gibt cyansures Kalium.¹

b) Glühen mit Kalk
erzeugt Cyamid, was qualitativ nachgewiesen worden ist.

c) Verhalten beim Erhitzen.
Wie Melanurensäure.²

17. Melamin.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.
 α) Melamin gibt beim Schmelzen mit Kali Cyanat.³
 β) Alkoholische Lauge spaltet bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° Ammoniak ab, bildet aber jedenfalls nur Cyanursäure, nicht Cyansäure.

b) Glühen mit Calciumoxyd
erzeugt Cyamid.⁴

c) Verhalten beim Erhitzen.
Bei vorsichtigem Erwärmen sublimierend,⁵ entwickelt es bei rascherem Erhitzen Ammoniak und hinterlässt Mellon.⁶

18. Carbonyldiharnstoff

gibt beim Kochen mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien Cyanursäure, beim Erhitzen Ammoniak und Cyanursäure, beziehungsweise Cyansäure.⁷ In Folge dessen war die Prüfung auf die „Cyanamidreaction“ unnöthig.

¹ Liebig, Annalen der Chemie, 10, 29.

² Laurent und Gerhardt, Gmelin's Handbuch, 5, 164.

³ Liebig, daselbst, 5, 170.

⁴ Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 21, 81.

⁵ Drechsel, daselbst, (2), 13, 332.

⁶ Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 169.

⁷ E. Schmidt, Journal für prakt. Chemie (2), 5, 41, 42.

19. Biuretdicyanamid

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Cyanatbildung beim Eintragen von Biuretdicyanamid in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Alkoholische Kalilauge wirkt bei 100—103° nach mehrstündigem Erhitzen ein, doch entsteht dabei keine Cyansäure, sondern vermuthlich Cyanursäure. Der Versuch wurde hauptsächlich deshalb unternommen, weil das Gelingen desselben eine Bestätigung der Richtigkeit von Rasiński's Constitutionformel



gewähren würde. Wenn nämlich diese Verbindung aus einem Molekül Biuret und zwei Molekülen Guanidin durch Austritt von zwei Molekülen Ammoniak entstanden gedacht werden kann, so war es möglich, dass bei der Spaltung mit alkoholischer Lauge die Einwirkungsproducte von diesem Reagens auf Biuret und Guanidin, d. i. Ammoniak und Kaliumcyanat gebildet würden.

Versuch.

Das wie gewöhnlich dargestellte Silbersalz war in Salpetersäure ohne Brausen löslich und durch Ammoniak wieder fällbar; von diesem wurde es nur schwer aufgenommen, war also kein cyansaures Silber. Mit Salzsäure zerlegt, vom Chlorsilber filtrirt und eingedampft, wurden cyanursäureartige Krystalle erhalten, mit denen zwar Hofmann's Reaction, nicht aber die Darstellung des Kupferammonsalzes gelang.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Cyanamidbildung ist qualitativ (Methode V) nachgewiesen worden.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Wie Ammelin.

20. Carbonyldiuret.

Es gilt das beim Carbonyldiharnstoff Angegebene, weil die Substanz beim Erhitzen für sich oder mit Lauge das gleiche Verhalten zeigt.¹

21. Melam.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Melam gibt beim Schmelzen mit Kali das cyansaure Salz.²

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Rohes Melam gibt, wie bekannt, beim Glühen mit Kalk Cyamid.³

Ich habe den Versuch mit reinem Melam wiederholt und nach Methode V selbstverständlich Cyanamid nachweisen können.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melam gibt Ammoniak und Mellon.⁴

22. Melem.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Melem gibt beim Eintragen in geschmolzenes Kali Cyanat, wie von vorneherein anzunehmen war, nachdem beim Kochen mit concentrirter Lauge Ammelid gebildet wird,⁵ welches (siehe unten) leicht in Cyansäure übergeführt werden kann.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Obschon kein Zweifel darüber sein konnte, dass Melem die Cyanamidreaction gibt, sind doch einige Versuche ausgeführt

¹ E. Schmidt, Journal für prakt. Chemie (2), 5, 50.

² Liebig, Annalen der Chemie, 10, 16.

³ G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 425; Drechsel, daselbst, (2), 21, 79.

⁴ Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 172.

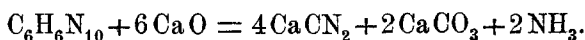
⁵ Klason, Journal für prakt. Chemie (2), 33, 287.

worden, welche über die mögliche Ausbeute Rechenschaft geben mussten. Einer möge hier Platz finden.

Versuch.

0·5 g Melem wurden mit 2 g Kalk geglüht; 100 cm³ der auf 200 cm³ gebrachten Lösung gaben Silbercyanamid, das 53·8 cm³ Rhodanlösung = 142·1 mg Cyanamid entsprach; es wurden also 74⁰/₁₀₀ der theoretischen Ausbeute erzielt.

Reaktionsgleichung:



c) Verhalten beim Erhitzen.

Melem gibt Ammoniak und ein weisses Sublimat, als Rückstand bleibt eine mellonartige Masse.

23. Ammelid, 24. Mellon, 25. Cyamelursäure und 26. Mellonwasserstoff.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

1. Ammelid gibt beim Kochen mit Alkalien (oder Säuren) Cyanursäure.¹

2. und 3. Mellon gibt beim Kochen mit Kalilauge erst cyamelursaures Kali, dieses beim Schmelzen Cyanat.²

4. Mellonwasserstoff gibt Cyamelursäure und Ammelid.³

b) Glühen mit Calciumoxyd.

1. Beim Ammelid wurde die Cyamidbildung qualitativ nachgewiesen.

2. Mit Mellon wurde folgender Versuch gemacht:

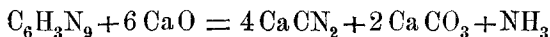
0·5 g glühte man mit 2 g Kalk; für ein Drittel der wässrigen Lösung waren zur Fällung des Silbers 50·9 cm³ Rhodan-

¹ Liebig, Annalen der Chemie, 95, 264.

² Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 99; Suppl. 570.

³ Henneberg, Gmelin's Handbuch, Suppl. 568.

lösung erforderlich, welche 134.5 mg Cyanamid entsprechen, d. i. 96% der nach der Gleichung



berechneten Menge.

3. Cyamelursäure.

Versuch.

0.5 g cyamelursäuren Kaliums wurden mit 2 g Kalk geglüht; die Hälfte der Lösung gab Silbercyanid, das 4.85 cm^3 Salzsäure entsprach. Daraus berechnet sich die Menge des Cyanamids zu 21% vom Gewichte der Cyamelursäure.

4. Mit Mellonkalium wurde die Reaction bloss qualitativ ausgeführt.

c) Verhalten beim Erhitzen.

1. Ammelid liefert Mellon.¹

2. Cyamelursäure erzeugt Cyansäure, Cyanursäure und Mellon.²

R ü c k b l i c k.

Durch die vorstehende Arbeit ist der experimentelle Nachweis für folgende Thatsachen erbracht worden, die, wie man leicht erkennt, in nahem Zusammenhange untereinander stehen:

1. Alle Amide der Kohlensäure bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd **Cyanat**; in einigen Fällen erfolgt diese Umwandlung schon durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge von 100° , so bei Carbaminsäure, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Biuret, Dicyandiamidin, Biguanid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure.

2. Alle Amide der Kohlensäure liefern dementsprechend beim Glühen mit Ätzkalk **Cyanid**. Auch viele Abkömmlinge von ihnen, wie Phenylharnstoff, Äthylbiguanid, Parabansäure, Harnsäure u. s. w., zeigen ein ähnliches Verhalten.

¹ Bineau, Gmelin's Handbuch, 5, 96.

² Henneberg, Annalen der Chemie, 73, 243.

Diese Reaction kann bei der qualitativen Prüfung organischer Körper Anwendung finden.

3. Die Amide der Kohlensäure verkohlen beim Erhitzen **nicht**, sondern geben als Hauptproducte neben Kohlendioxyd und Ammoniak nur Cyansäure und Mellon.

Die Entstehung von Cyanat und Cyamid beim Erhitzen der Kohlensäureamide mit Kali, beziehungsweise Kalk, erklärt das Stickstoffdeficit bei den Analysen des Guanidins und Biguanids nach der Methode von Will-Varrentrapp; darüber soll nächstens ausführlicher berichtet werden.
