

Studien über einige Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka und A. Friedreich.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1889.)

Im Nachstehenden geben wir die Ergebnisse der Untersuchungen über einige Abkömmlinge des Cyanamids, welche besonders das Dicyandiamidin, Melamin, Ammelin die Melanurensäure und das Biuretdicyanamid zum Gegenstande hatten; nebenbei zogen wir auch das Biguanid in den Kreis unserer Betrachtungen.

Diese Studien bezwecken, Synthesen von Derivaten des Cyanamids (Cyanverbindungen) experimentell durchzuführen, und auf diesem Wege, sowie aus anderweitigen, noch zu verfolgenden Reactionen Aufschlüsse über die Constitution mancher Körper dieser Reihe zu erlangen. Die Frage über die Constitution der im Nachfolgenden behandelten Verbindungen lassen wir — soweit sie noch offen ist — vorläufig unberührt; wir gedenken noch mehr experimentelles Beweismaterial beizubringen, welches eine mehrseitigere Erörterung dieser Frage zulässt.

I. Biguanid.

(Guanylguanidin.)

Zu Versuchen, welche das Ammelin zum Gegenstande hatten, brauchten wir Biguanid; zum Zwecke einer raschen Darstellung desselben suchten wir die von uns¹ beschriebene Synthese der Biguanide in der Weise zu vereinfachen und rascher ausführbar zu machen, dass wir Dicyandiamid nicht mit Salmiak und

¹ Monatshefte für Chemie IX. 228.

Alkohol im Rohr eingeschlossen, sondern beide Substanzen zusammenschmolzen. Bei etwa 160° wurde das Gemisch, das etwas mehr als die berechnete Menge von Ammoniumchlorid enthielt, weich; nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser gab die Lösung mit Kupfervitriol und Natronlauge den bekannten rosenrothen Niederschlag von Biguanidkupfer.

Auch Ammoniumsulfat reagirt beim Erhitzen auf Dicyandiamid; bei $145\text{--}150^\circ$ beginnt die Mischung zu erweichen, eine Umwandlung, welche bei $170\text{--}175^\circ$ C ihren Höhepunkt erreicht, wobei sich indessen bereits Ammoniak zu entwickeln beginnt; man unterbricht nun den Process. Die Lösung der Schmelze gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge ebenfalls eine rothe Fällung. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Biguanidsulfat wurde bei 110° entwässert und analysirt.

0.2381 g des wasserfreien Salzes gaben 0.1817 g $\text{BaSO}_4 =$
 $= 0.0624$ g oder 26.19% SO_3 (Biguanidsulfat $[\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5]_2$.
 H_2SO_4 verlangt 26.67% SO_3).

Diese Darstellungsweise der Salze des Biguanids beruht, wie erwähnt, durchaus nicht auf neuem Princip. Im Wesen rührt ja diese Synthese schon von Herth¹ her, und auch Rathke² fand, dass sich beim Einschliessen von Dicyandiamid mit Salmiak und Wasser im Rohr secundär etwas Biguanid bildet. Wir glaubten, sie aber doch aus dem Grunde veröffentlichen zu sollen, weil sie sich wegen ihrer sehr leichten und raschen Ausführbarkeit ganz besonders zur Anwendung empfiehlt.

II. Dicyandiamidin.

(Guanylharnstoff.)

Das Dicyandiamidin unterscheidet sich bekanntlich dadurch vom Biguanid, dass in diesem eine Imidgruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist.

Das Biguanid entsteht nach Rathke³ durch Vereinigung von Cyanamid mit Guanidin, nach Herth⁴ durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Ammoniak.

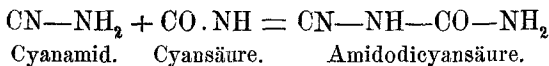
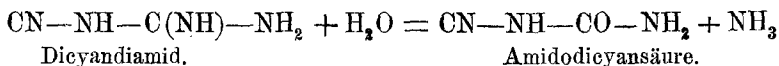
¹ Monatshefte für Chemie I. 88.

² Berl. Ber., XVIII. 3107.

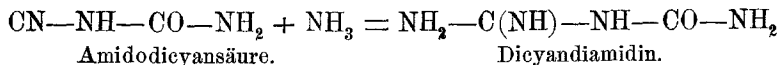
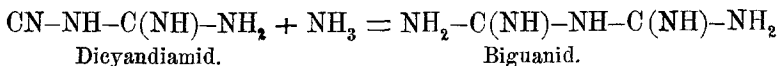
³ Daselbst, XII. 777.

⁴ L. c.

Alle Wahrscheinlichkeit sprach dafür, dass Dicyandiamidin entstehen müsse, wenn man bei diesen Synthesen an Stelle des Cyanamids, des Guanidins oder Dicyandiamids eine Verbindung nimmt, die sich von den angeführten Substanzen dadurch unterscheidet, dass sie statt einer Imidgruppe ein Sauerstoffatom enthält. Die Wahl dieser Verbindungen war von vornherein bestimmt: dem Guanidin entspricht der Harnstoff, dem Cyanamid die Cyansäure. Statt Dicyandiamid nahmen wir die Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O$, von der es sowohl ihrer Bildung aus dem Dicyandiamid, wie ihrer Synthese aus Cyanamid und Cyansäure nach sehr wahrscheinlich ist, dass sie in dem gewünschten Verhältnisse zum Dicyandiamid steht:



a) Wie nun Dicyandiamid, d. i. nach Bamberger¹ Cyan Guanidin, mit Ammoniak, Biguanid oder Guanylguanidin gibt, so sollte auch die Amidodicyansäure, d. i. Cyanharnstoff,² mit Ammoniak Dicyandiamidin, d. i. Guanylharnstoff, geben:



Um Gewissheit darüber zu erlangen, haben wir amidodicyansaures Silber (aus Cyanamid und cyansaurem Kalium in bekannter Weise dargestellt) einige Stunden mit Salmiak und Wasser im Rohr auf 130—140° erhitzt. Der filtrirte Röhreninhalt gab mit

¹ Berl. Ber. XVI. 1074.

² Diese unsere Ansicht über die Constitution der Amidocyan Säure theilt auch Herr Dr. Eug. Bamberger, wie aus einer Privatmittheilung desselben hervorgeht. Wir werden auf diese Mittheilung, die eine Fülle von schätzenswerthen Beiträgen zur Lösung der Frage über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids enthält, bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

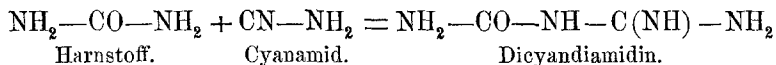
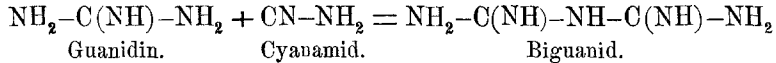
Kupfervitriol und Natronlauge eine rothe Fällung von Dicyandiamidinkupfer:

0·4033 g der wasserfreien Substanz gaben 0·1182 g Cu_2S =
= 0·0944 g oder 23·40% Cu; Dicyandiamidinkupfer
($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}$)₂ Cu verlangt 23·89% Cu.

Bei diesem Prozesse entstand also thatsächlich Dicyandiamidin.

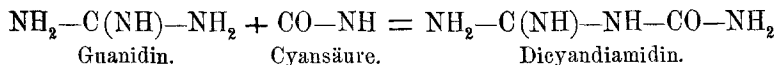
b) Rathke¹ erhielt Biguanid durch Digestion von Guanidinsalzen mit Cyanamid am Wasserbade.

Wir versuchten Dicyandiamidin in ganz analoger Weise darzustellen, indem wir eine Lösung von Harnstoff mit Cyanamid ein bis zwei Tage am Wasserbade digerirten. Darnach färbte sich die Lösung auch wirklich nach Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge roth, ein Niederschlag entstand jedoch nicht; es bildeten sich eben nur sehr geringe Mengen von Dicyandiamidin; dass es aber entstanden war, kann wohl als sicher angenommen werden, der Bildungsprocess ist ja ganz derselbe, wie bei der entsprechenden Synthese des Biguanids:



Eine Bildung von Biguanid, welches auch mit Kupfersalzen rothe Verbindungen gibt, ist ausgeschlossen; denn es ist kein Ammoniak gegenwärtig gewesen und konnte sich auch weder aus Cyanamid noch aus Harnstoff beim blossen Digeriren am Wasserbade bilden.

c) Nun erübrigte noch der dritte Fall: die Vereinigung von Guanidin mit Cyansäure zu Dicyandiamidin, welche ebenfalls der Synthese des Biguanids aus Guanidin und Cyanamid entspricht.



Beim Zusammenschmelzen von Guanidinchlorhydrat mit Kaliumcyanat entsteht allerdings etwas Dicyandiamidin, jedoch nur in sehr geringer Menge; laugt man nämlich die Schmelze

¹ L. c.

aus und versetzt die Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge, so tritt eine schwache Rothfärbung ein.

Besser ist die Ausbeute, wenn man Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 150—160° erhitzt; ohne dass ein eigentliches Schmelzen stattfindet, reagiren beide Substanzen auf einander und das Ganze erweicht. Das Filtrat von der mit Wasser ausgelaugten Schmelze gibt mit Kupfervitriol und Natronlauge einen rothen Niederschlag.

0·3784 g des trockenen Niederschlages gaben 0·1106 g Cu_2S = 0·0883 g = 23·34% Cu (gegen 23·89% Cu, welche im Dicyandiamidkupfer $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2\text{Cu}$ enthalten sind.)

Bei dieser Reaction zerfällt die Cyanursäure unter dem Einflusse des Guanidinsalzes in Cyansäure und diese addirt sich dann zu dem Guanidin; in ganz ähnlicher Weise findet die Bildung von Ammelin¹ aus Dicyandiamid und Cyanursäure statt bei der sich ebenfalls die aus der letzteren entstehende Cyansäure zu dem Dicyandiamid addirt.

Bemerkt sei hier noch, dass Dicyandiamidsalze mit Nickelsalzen und Natronlauge gelbe, und mit Kobaltsalzen und Natronlauge dunkelrothe Lösungen geben; das Dicyandiamidin verhält sich also auch in dieser Beziehung wie die Biguanide, welche ebenfalls gelbe Nickel- und rothe Kobaltverbindungen bilden; nur sind diese Metallverbindungen des Dicyandiamidins in Wasser viel leichter löslich als die Nickel- und Kobaltverbindungen der Biguanide.

III. Melamin.

a) Rhodanammonium gibt beim Erhitzen bekanntlich zuerst Thioharnstoff; bei höherer Temperatur entstehen als Producte eines complicirten chemischen Processes Guanidin, Melamin, Melam, Melem und endlich in bedeutender Hitze Mellon.

Rhodanganidin bildet sich aus Rhodanammonium bei etwa 170°, Rhodanmelamin hingegen erst über dieser Temperatur; nichts ist naheliegender, als die Annahme, Guanidin zerlege sich beim Erhitzen in Melamin und Ammoniak.

¹ Monatshefte für Chemie, IX. 704.

Eigentlich brachte Nencki¹ schon vor zehn Jahren den Nachweis dafür, indem er durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Phenol und wenig Wasser auf 160° Melamin erhielt; nur schien Nencki bei diesem Prozesse die Gegenwart von Phenol für nothwendig zu erachten, was aber, wie wir zeigen werden, durchaus nicht der Fall ist.

Wir erhitzen 2.5 g Guanidincarbonat für sich im Paraffinbade auf 180–190°; ausser einer Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure war dabei nichts wahrzunehmen. Wir unterbrachen das Erhitzen beiläufig nach einer Stunde und kochten das erhitzte Guanidinsalz mit Wasser aus; darnach blieben 0.31 g Unlösliches zurück und aus dem Filtrate krystallisirte beim Erkalten ein ziemlich schwerer, weisser Körper heraus, der — möglichst quantitativ bestimmt — im Ganzen 0.45 g wog.

Dieser Körper war in kaltem Wasser fast unlöslich; in heissem löste er sich dagegen ziemlich leicht auf; beim Erhitzen desselben war ein schön krystallinisches Sublimat bemerkbar — kurz, die physikalischen Eigenschaften liessen in dieser Substanz mit Grund Melamin vermuthen, welche Annahme in der Elementaranalyse dieser Verbindung ihre volle Bestätigung fand.

1. 0.2691 g der Substanz gaben 0.2810 g CO₂ = 0.0766 g oder 28.48% C und 0.1194 g H₂O = 0.0133 g oder 4.93% H.
2. 0.0908 g Substanz lieferten bei 21.5° und 744.3 mm Druck 53.6 cm³ = 0.0611 g = 67.31% N.²

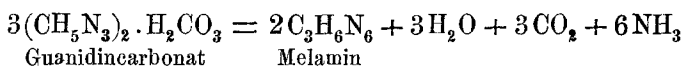
Für Melamin C₃H₆N₆

	berechnet:	gefunden:
C	28.57%	28.48%
H	4.76 „	4.93 „
N	66.67 „	67.31 „

¹ Journ. f. prakt. Chem. [2]. XVII. 235.

² Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome mit vorgelegter Silberspirale ausgeführt; die Stickstoffbestimmungen geschahen nach der Methode von Dumas, der Stickstoff wurde im Zulkowsky'schen Apparate gemessen. Wenn zwei Analysen bei derselben Substanz angeführt sind, so stammten die Präparate stets von verschiedenen Darstellungen her.

Nimmt man den Process



als Bildungsgleichung für das Melamin aus dem Guanidincarbonat an, so hätten 1·17 *g* Melamin aus 2·5 *g* Guanidincarbonat entstehen sollen; die gewonnenen 0·45 *g* stellen daher 38·5% der theoretischen Ausbeute vor. Auch Nencki¹ erhielt nicht viel mehr, nämlich 43·8%.

Wir erwähnten, dass neben dem Melamin noch 0·31 *g* eines in Wasser unlöslichen Körpers entstanden, der sich in heisser Kalilauge löste, aus welcher Lösung er beim Erkalten derselben wieder herausfiel; in dieser Substanz sind 65·91% Stickstoff gefunden worden, sie war daher Melam $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}$. Nur nebenbei bemerken wir das hier, weil Nencki in seiner citirten Arbeit ebenfalls die Bildung von einem unlöslichen amorphen Körper constatirt, der jedenfalls auch Melam war. Wir kommen auf den Zusammenhang der „Melamverbindungen“ unter einander demnächst zurück und tragen dann alle Einzelheiten nach. Als wir andermale Guanidincarbonat erhitzten, erhielten wir nach ungefähren Schätzungen dieselben Mengen von Melamin; wenn aber die Temperatur höher stieg, verminderten sich die Ausbeuten an Melamin, während sich gleichzeitig mehr Melam gebildet hatte.

Wir erhitzten auch Guanidinchlorhydrat für sich und hielten die Temperatur durch etwa drei Stunden hindurch absichtlich auf 270°, also höher wie sonst. Zuerst entwich Ammoniak, dann wurde die anfangs klare Schmelze dickbreiig. Nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser, blieb ein unlöslicher Rückstand, der durch Auflösen in heisser Kalilauge gereinigt wurde, es war wieder Melam; aus 2·5 *g* Guanidinchlorhydrat erhielten wir in dieser Weise 0·6 *g* Melam. Das Filtrat vom Melam schied nach entsprechender Concentration und nach dem Erkalten der Lösung bloss 0·13 *g* eines krystallisirten, weissen Körpers aus, der allem Anscheine nach Melamin war. 0·1086 *g* dieser Substanz gaben bei 17° und 737·7 *mm* Barometerstand $63\cdot2 \text{ cm}^3 = 0\cdot0725 \text{ g} = 66\cdot79\%$ N, sie war demnach wirklich

¹ L. c.

Melamin, nur bildete sich davon bei der hohen Temperatur weniger, während gleichzeitig viel mehr Melam entstand.

Die Bildung von Melamin durch Erhitzen von Rhodan Guanidin, resp. Rhodanammonium, ist bereits bekannt.

Diese Versuche zeigen, dass Guanidinsalze beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen beiläufig 180—250° in Melamin und Ammoniak zerfallen; das Einhalten einer höheren Temperatur vermindert die Ausbeute an Melamin, die Schmelze enthält dann aber umso mehr Melam.

b) Vor Kurzem haben wir¹ gezeigt, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt zu Ammelin verbindet.

Nun versuchten wir in ähnlicher Weise aus Dicyandiamid und Guanidin Melamin darzustellen; das Guanidin wurde in Form von Guanidincarbonat und Guanidinchlorhydrat angewendet.

Beim Schmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid verfährt man folgend am zweckmässigsten:

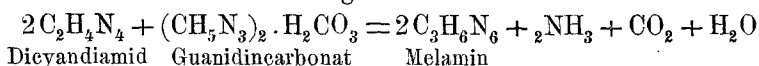
Die pulverisirten Substanzen werden nach molecularen Verhältnissen innig gemischt und in ein auf 160° angewärmtes Paraffinbad gebracht, worauf eine sehr lebhafte Kohlensäure- und Ammoniakentwicklung erfolgt. Wie die Reaction vorüber ist, nimmt man die Schmelze mit kochendem Wasser auf, filtrirt von einer geringen Menge eines amorphen, unlöslichen Körpers ab und concentrirt das Filtrat; nach dem Auskühlen scheiden sich weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem aber leicht löslich sind und beim Erhitzen sublimiren.

1. 0·1708 g des trockenen Körpers gaben 0·1795 g CO₂ = 0·0489 g C = 28·64% C und 0·0730 g H₂O = 0·0081 g = 4·75% H.

2. 0·1049 g Substanz gaben bei 15·5° und 734·3 mm Barometerstand 61·3 cm³ = 0·0704 g = 67·11% N.

Es war also wieder Melamin.

Aus 1 g Guanidincarbonat wurde auf diese Weise 1 g Melamin erhalten. Nach der Gleichung



sollten 1·4 g Melamin entstehen; jene Menge von 1 g Melamin kommt also 71% der berechneten Ausbeute gleich.

¹ Monatshefte für Chemie, IX. 701.

Ein zweitesmal wurden je 2 g von beiden Substanzen zusammengeschmolzen; als die erste stürmische Reaction vorüber war, wurde die Schmelze noch längere Zeit auf 180° erhitzt. Obzwar über die Natur des erhaltenen Körpers kein Zweifel obwalten konnte, wurde doch eine Stickstoffbestimmung darin ausgeführt, welche 66·47% N ergab (0·0924 g Substanz, 17° Temperatur, 742 mm Druck, 53·2 cm³ = 0·0614 g N).

Diesmal wurden 1·7 g Melamin, das sind bloss 61% der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten; die Menge des unlöslichen Rückstandes war aber grösser wie früher. Dieser Rückstand war seinem Aussehen und seinem ganzen Verhalten nach zu schliessen nichts anderes als Melam.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich bei diesem Process die Ausbeute an Melamin verringert, wenn man die Temperatur über 160° steigen lässt, während gleichzeitig grössere Mengen von Melam entstehen.

Guanidinchlorhydrat reagirt schwieriger auf Dicyandiamid als das Carbonat. Erst gegen 200° findet eine lebhafte Reaction unter Ammoniakentwicklung statt. Die Schmelze wurde ausgekocht, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Soda versetzt und concentrirt; nach dem Erkalten der Lösung schieden sich kleine Krystalle aus, welche die Eigenschaften des Melamins zeigten; eine Stickstoffbestimmung erwies mit Sicherheit die Identität der Verbindung mit Melamin.

0·1126 g Substanz gaben bei 23° und 735·9 mm Druck 66·5 cm³ = 0·0746 g = 66·25% N (Theorie für Melamin 66·67% N).

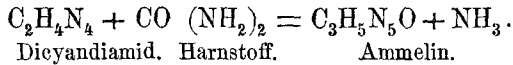
Die Ausbeute an Melamin bei Anwendung von Guanidinchlorhydrat ist kleiner wie früher; es wurden bloss 50% der berechneten Ausbeute erzielt.

Aus dem Angeführten ergibt sich, dass die Bildung von Melamin am leichtesten durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid erfolgt, und dass dabei auch die reichlichsten Ausbeuten erhalten werden.

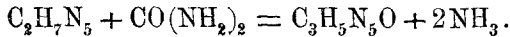
IV. Ammelin.

Schon früher hatten wir¹ gefunden, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Bildung von Ammoniak zu Ammelin vereinigt:

¹ Monatshefte für Chemie, IX. 701.



Nicht unwahrscheinlich schien es, dass auch Biguanid $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5$ mit Harnstoff unter Austritt von Ammoniak Ammelin gibt:



Wir haben daher einen diesbezüglichen Versuch in folgender Weise durchgeführt:

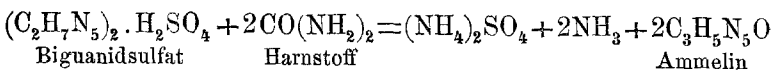
Gleiche Gewichtsmengen von entwässertem Biguanidsulfat und Harnstoff wurden im Paraffinbade erhitzt; bei 140° beginnt Ammoniak zu entweichen und nach etwa einstündigem Erhitzen auf $150-160^\circ$ wird die Masse dickbreiig. Nach dem Aufnehmen der Schmelze mit heissem Wasser hinterblieb ein unlöslicher Rückstand, welcher in heisser Sodalösung löslich war, nach dem Erkalten der Flüssigkeit aber in mikroskopischen Nadeln herausfiel; auch von fixen Ätzalkalien wurde der Körper aufgenommen, aus welcher Lösung er durch Essigsäure gefällt ward.

1. 0.3221 g der aus Sodalösung umkrystallisirten Substanz lieferten $0.3306\text{ g CO}_2 = 0.0902\text{ g} = 28.00\%$ und $0.1226\text{ g H}_2\text{O} = 0.0136\text{ g} = 4.23\%$ H.
2. 0.0954 g Substanz gaben bei 739.1 mm Druck und 15° Temperatur $45.6\text{ cm}^3 = 0.0528\text{ g} = 55.35\%$ N.

Für Ammelin $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$

	berechnet:	gefunden:
C	28.35%	28.00%
H	3.94%	4.23%
N	55.12%	55.35%

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche sind aus 2 g wasserfreiem Biguanidsulfat 0.92 g Ammelin erhalten worden, während nach der Bildungsgleichung:



1.69 g davon entstehen sollten. Jene 0.92 g kommen 54.5% der berechneten Ausbeute gleich.

Ammelin entsteht auch bei mehrtägigem Erwärmen einer Biguanidsalzlösung mit Harnstoff am Wasserbade; es scheidet sich ein weisser Körper aus, der in jeder Beziehung das Verhalten des Ammelins zeigt, aber es bildet sich davon nur eine sehr geringe Menge.

V. Melanurensäure.

(Ammelid.)

Harnstoff gibt bekanntlich beim Zusammenschmelzen mit Guanidincarbonat nach Baumann¹ Dicyandiamidin. Wir stellten nach dieser Methode Dicyandiamidin zu anderen Zwecken dar und erhielten, namentlich wenn das Erhitzen nicht sofort nach Aufhören der stürmischen Reaction unterbrochen wurde, beim Aufnehmen der Schmelze mit Wasser einen sehr schwer löslichen Rückstand; derselbe war in fixen Alkalien und in Ammoniak leicht löslich, lieferte aber bei der Analyse Zahlen, die keine bestimmten Schlüsse gestatten; der Körper schien überhaupt ein Gemenge zu sein. Im Filtrat von dieser Verbindung wurde — wie nicht anders zu erwarten — mit Kupfervitriol und Natronlauge Dicyandiamidin nachgewiesen.

Wir hatten ein Interesse daran, zu erfahren, was eigentlich dieser unlösliche Rückstand sei.

Baumann² schreibt zur Darstellung des Dicyandiamidins $2\frac{1}{2}$ Theile Harnstoff auf 1 Theil Guanidincarbonat vor; wir versprachen uns von einer grösseren Harnstoffmenge einen Erfolg für unsere Zwecke und nahmen 4 Theile davon und erhitzen solange auf 160—170°, bis das Ganze dickbreiig wurde. Die erkaltete Schmelze wurde mit heissem, verdünntem Ammoniak aufgenommen, worin sie sich sehr leicht löste; diese Lösung gab mit Essigsäure einen weissen pulverigen Niederschlag, welcher sich am Glase nach Art der Barytniederschläge hinaufzog und so fein in der Flüssigkeit vertheilt war, dass er anfangs immer durch's Filter ging. Der Körper ist in Alkalien, in heisser Soda-lösung, sowie in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure aber nicht; in der Sodalösung bleibt er auch beim Abkühlen gelöst.

¹ Berl. Ber. VII. 446.

² Daselbst. VII. 1766.

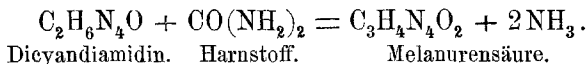
Dies Verhalten liess uns vermuthen, dass wir Melanurensäure vor uns haben; die Elementaranalyse verschaffte darüber völlige Sicherheit:

1. 0·2641 g Substanz gaben 0·2720 g CO₂ = 0·0742 g = 28·10⁰/₀ C und 0·0812 g H₂O = 0·0090 g = 3·42⁰/₀ H.
2. 0·1544 g Substanz gaben bei 16·5° C und 729 mm Druck 60·0 cm³ = 0·0682 g = 44·15⁰/₀ N.
3. 0·1346 g Substanz lieferten bei 21° und 743·2 mm Barometerstand 52·2 cm³ = 0·0595 g = 44·23⁰/₀ N.

Für Melanurensäure (Ammelid) C₃H₄N₄O₂

	berechnet:	gefunden:	
C	28·13 ⁰ / ₀	28·10 ⁰ / ₀	
H	3·12 „	3·42 „	
N	43·75 „	44·19 „	(Mittel).

Die Bildung der Melanurensäure bei diesem Prozesse erklärt sich am ungezwungensten, wenn man annimmt, dass sich bei dem Schmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff zunächst Dicyandiamidin bildet und dass dieses dann mit dem überschüssigen Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak Melanurensäure gibt:



Die Annahme ist umso wahrscheinlicher, als ja auch der Process, nach dem Ammelin aus Biguamid und Harnstoff entsteht, analog verlaufend zu denken ist.

VI. Biuretdicyanamid.

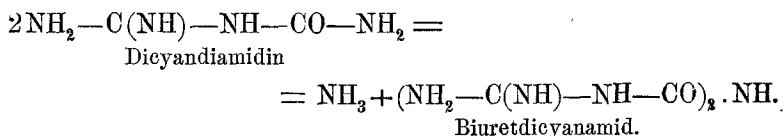
Wenn bei der Darstellung des Dicyandiamidins das von Baumann¹ angegebene Verhältnis zwischen Harnstoff und Guanidincarbonat eingehalten wird, und wenn man das Gemisch nach dem Aufhören der stürmischen Reaction noch längere Zeit (1—2 Stunden) auf 160—170° erhitzt, so bildet sich ein in Wasser sehr schwer löslicher Körper, welcher in seinem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem Ammelin zeigt, bis auf den Unterschied, dass er in warmem Ammoniak ziemlich leicht löslich ist.

¹ L. c.

Bei der Analyse gab er auch einen vom Ammelin abweichenden Stickstoffgehalt, z. B. 51·41 und 50·57%, während Ammelin 55·12% N verlangt.

Wir vermutheten in dieser Verbindung das von Rasiński¹ durch Schmelzen von Guanidincarbonat mit Acetylharnstoff dargestellte Biuretdicyanamid $[\text{NH}_2\text{—C}(\text{NH})\text{—NH—CO}]_2\cdot\text{NH}$.

Die Erklärung für seine Bildung ist unschwer zu geben: zunächst bildet sich nämlich Dicyandiamidin und dieses tritt dann in höherer Temperatur unter Ammoniak-Abspaltung zu Biuretdicyanamid zusammen:



Arbeitet man aber nach Baumann's Vorschrift, so ist überschüssiger Harnstoff vorhanden, von welchem sich ein Theil mit dem fertig gebildeten Dicyandiamidin zu Melanurensäure verbinden wird; wenn diese Voraussetzung richtig ist, so müsste der unlösliche Körper bei der Analyse Zahlen geben, die in der Mitte zwischen den Werten für Melanurensäure und Biuretdicyanamid liegen. Dies wurde denn auch in der That gefunden, zum Beispiel:

für Melanurensäure berechnet	Gefunden	für Biuretdicyanamid berechnet
C.. 28·13%	26·19%	25·67%
H.. 3·12 „	3·81 „	4·81 „
N.. 43·75 „	50·57 „	52·41 „

Wir änderten nun das Verhältniss von Harnstoff und Guanidincarbonat in der Weise ab, dass wir von beiden Substanzen gleiche Gewichtstheile nahmen, sonst wurde das früher beschriebene Verfahren eingehalten. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze lösten wir in verdünntem heissen Ammoniak auf und fällten die Lösung mit Essigsäure.

¹ Journ. f. prakt. Chem. [2]. XXVII. 157.

Der Körper hatte die von Rasinski¹ für sein Biuretdicyanamid angegebenen Eigenschaften. Analysirt wurden von verschiedenen Darstellungen herrührende Verbindungen:

1. 0·3157 g Substanz gaben 0·3041 g CO₂ = 0·0829 g C = 26·27% C und 0·1354 g H₂O = 0·0150 g = 4·78% H.
2. 0·2835 g Substanz lieferten 0·2698 g CO₂ = 0·0736 g = 25·96% C und 0·1217 g H₂O = 0·0135 g = 4·76% H.
3. 0·1443 g Substanz gaben bei 18° und 742 mm Druck 65·4 cm³ = 0·0752 g = 52·14% N.
4. 0·1032 g Substanz gaben bei 15° und 738 mm Barometerstand 46·4 cm³ = 0·0536 g = 51·98% N.

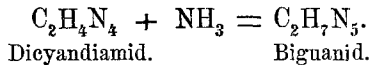
Für Biuretdicyanamid C₄H₉N₇O₂

	berechnet:	gefunden:
C	25·67%	26·12%
H	4·81 „	4·77 „
N	52·41 „	52·06 „

Es entsteht also thatsächlich Biuretdicyanamid bei diesem Prozesse, vorausgesetzt, dass Harnstoff nicht in zu grossem Überschuss vorhanden ist.

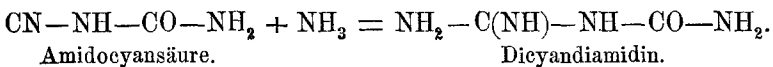
Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in nachstehenden Sätzen zusammenfassen:

1. Biguanid erhält man in vereinfachter Weise durch Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Ammoniumsalzen:

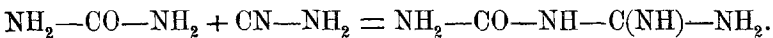


2. Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) entsteht:

a) Durch Vereinigung der Amidodicyansäure mit Ammoniak:

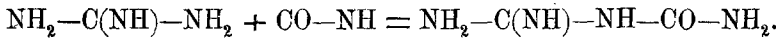


b) Durch Addition von Harnstoff und Cyanamid:



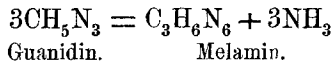
¹ L. c.

c) Durch Addition von Guanidin zu Cyansäure:

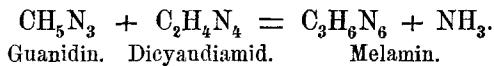


3. Melamin bildet sich:

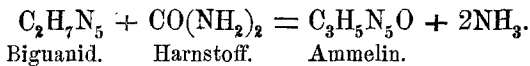
a) Beim Schmelzen von Guanidinsalzen für sich:



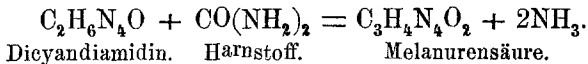
b) Beim Schmelzen von Guanidinsalzen mit Dicyandiamid:



4. Ammelin entsteht durch Vereinigung von Biguanidsalzen mit Harnstoff:



5. Melanurensäure (Ammelid) entsteht beim anhaltenden Schmelzen von Guanidincarbonat und Harnstoff im Überschuss; dabei reagiert das zuerst entstehende Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) auf Harnstoff:



6. Biuretdicyanamid erhält man durch Schmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff nach molecularen Verhältnissen; dabei bildet sich jedenfalls zunächst Dicyandiamidin, von dem sich dann wahrscheinlich zwei Moleküle unter Austritt von Ammoniak zu Biuretdicyanamid vereinigen:

