

erforscht ist⁵⁾ und über den 4-Dimethylaminozimtaldehyd gerade während unserer Arbeit eine Veröffentlichung von König und Treichel⁶⁾ erschien, in welcher die Verfasser noch weitere Mitteilungen über diese Verbindung ankündigten, beschränkten wir uns in der Hauptsache auf die nähere Untersuchung des 4-Dimethylaminobenzalacetons und seiner Derivate.

Wir prüften das 4-Dimethylaminobenzalaceton auf die Möglichkeit der Bildung von Additionsprodukten an der Äthylenbindung seiner Seitenkette, ferner auf die Reduzierbarkeit dieser Doppelbindung, wie auch seiner Carbonylgruppe; schließlich versuchten wir, von einem Hydrierungsprodukt des 4-Dimethylaminobenzalacetons zu einem Tetrahydrochinolinderivat zu gelangen:

I. Reaktionen des 4-Dimethylaminobenzalacetons mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin:

Die Bildung von Additionsprodukten mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin in der Weise, wie sie bei anderen α - β -ungesättigten Ketonen mehrfach beobachtet worden ist⁷⁾, trat bei dem 4-Dimethylaminobenzalaceton nicht ein; es entstanden lediglich normales Oxim, normales Semicarbazon und normales Phenylhydrazon. Auch die von Lobjoy de Bruyne empfohlene Methode⁸⁾, mit Hydroxylamin Anlagerungsverbindungen zu erhalten, führte nur wieder zum normalen Oxim.

II. Hydrierungen in der Seitenkette des 4-Dimethylaminobenzalacetons:

Die Reduktion der Seitenkette des 4-Dimethylaminobenzalacetons gelang nicht mit metallischem Natrium in feuchter ätherischer Lösung, auch nicht in siedender alkoholischer Lösung, dagegen führte die Anwendung von metallischem Natrium in siedender amyalkoholischer Lösung unmittelbar zum 4-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol; durch Reduktion der schwach essigsauren Lösung des 4-Dimethylaminobenzalacetons mittels Natriumamalgam unter Druck, ebenso auch durch Hydrierung der alkoholischen, wie der eisessigsauren Lösung bei Verwendung von Palladium-Bariumsulfat-Katalysator entstanden als Reduktionsprodukte neben Spuren von 4-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol etwa 80% 4-Dimethylaminobenzylacetone und 10—20% 4',4'-Tetramethyldiamino-4,5-diphenylocta-2,7-dion. Bei der Reduktion mittels Natriumamalgam fanden sich noch Spuren eines gelben kristallinischen, bei 190° schmelzenden Nebenproduktes, die nicht näher untersucht werden konnten.

Zur Charakterisierung der Hydrierungsprodukte wurden nach den üblichen Methoden hergestellt:

⁵⁾ Knöfler u. Boessneck, B. 20, 3193/3195 [1887]; Ullmann u. Frey, B. 37, 860 [1904]; Bresler, Friedemann u. Mai, B. 39, 882 [1906]; Brady u. Dunn, Journ. Chem. Soc. 105, 2872/2878 [1914].

⁶⁾ Journ. f. pr. Chem. 102, 79 [1921].

⁷⁾ Harries, Ann. 330, 191, 200, 203 [1904]; Tiemann, B. 33, 562 [1900]; Rupe u. Schlochhoff, B. 36, 4377 [1903]; Wallach, Ann. 331, 326 [1904]; Blaise, Compt. rend. 138, 1107 [1904]; Blaise u. Maire, Compt. rend. 142, 216 [1906]; Semmler, B. 41, 3991 [1908]; Rupe u. Käßler, B. 42, 4503 [1909]; Mazurewitsch, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45, 1925 [1913]; C. 1914, 1653; Rupe, Werder u. Takagi, Helv. Chim. Acta 1, 310 [1918]; v. Auwers, Ann. 421, 13 [1920]; B. 54, 989 [1921]; v. Auwers u. Lämmerhirt, B. 54, 1002 [1921].

⁸⁾ B. 30, 2731 [1897].

1. aus dem 4-Dimethylaminobenzylacetone: das Oxim, das Semicarbazone, das Phenylhydrazone und das Nitrophenylhydrazone,
2. aus dem 4',4'-Tetramethyldiamino-4,5-diphenylocta-2,7-dion: das Semicarbazone,
3. aus dem 4-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol: der Benzoesäureester.

III. Versuch, von einem Hydrierungsprodukte des 4-Dimethylaminobenzalacetons zu einem Tetrahydrochinolinderivat zu gelangen:

Das 4-Dimethylaminobenzylacetone wurde der Nitrierung unterworfen; es resultierte in wenig guter Ausbeute ein Mononitroderivat, das nicht völlig zu reinigen war. Bei der Reduktion dieses Nitroproduktes mittels Zinkstaub und Salzsäure entstand eine Base, deren Hydrochlorid sich an der Luft momentan zersetzte; ein oxalsaurer Salz dieser Base war nicht erhältlich. Zu Untersuchungen über die Stellung der NO₂-Gruppe in der schwer darstellbaren Nitroverbindung, wie auch zum Studium der hieraus durch Reduktion gebildeten Base fehlte es uns an Material; die Frage, ob jene Base, die wir nach der Reduktion des Nitroproduktes in Händen hatten, etwa das m-Dimethylaminotetrachinaldin war, mußte infolgedessen offen gelassen werden.

Die Benzolacetonderivate wurden dargestellt zwecks physiologischer Prüfung und eventueller therapeutischer Verwendung. Das Beweismaterial für die vorstehende Arbeit wird an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

[A. 284.]

Zur Kenntnis der Natriumsalze des Cyanamids

von WILHELM TRAUBE, FRANZ KEGEL und H. E. PAUL SCHULZ.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 18. Juni 1926.)

Vor längerer Zeit wurde von uns beobachtet¹⁾, daß hinreichend konzentrierte wässrige Lösungen des käuflichen Dinatriumcyanamids bei längerem Stehen bisweilen freiwillig farblose Kristalle ausscheiden, deren Menge allmählich zunimmt, so daß die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die Kristalle erwiesen sich als kristallwasserhaltiges Mononatriumcyanamid von der Zusammensetzung CN·NH₂·2H₂O²⁾. Bisher war Mononatriumcyanamid nur in der wasserfreien Form bekannt, wie es beim Zugeben von Natriumäthylat zu alkoholischen Cyanamidlösungen ausfällt.

Ist man einmal im Besitz der wasserhaltigen Kristalle des Mononatriumcyanamids, so kann man durch Einbringen kleiner Mengen derselben in genügend konzentrierte wässrige Lösungen des käuflichen Dinatriumcyanamids das neue Salz ohne Schwierigkeit in jeder Menge gewinnen.

¹⁾ Vgl. F. Kegel, Inaugural-Dissertation, gedruckt zu Berlin 1920.

²⁾ Von Drechsel wurde schon vor längerer Zeit (J. pr. Ch. (2) 16, 209—210 [1877]) die Ansicht ausgesprochen, daß beim Lösen des Dinatriumcyanamids in Wasser Hydrolyse des Salzes zu Mononatriumcyanamid und Natriumhydroxyd eintrete. Er schloß dies aus gewissen Eigenschaften der Lösung. Eine Isolierung des Mononatriumsalzes aus einer solchen Lösung hat Drechsel nicht versucht.

Es wurden z. B. 590 g des käuflichen Dinatriumsalzes, nachdem sie im Eisenmörser fein gepulvert worden waren, in 690 ccm Wasser gelöst und in die durch Glaswolle filtrierte Flüssigkeit einige Kristallchen des wasserhaltigen Mononatriumsalzes eingetragen. Zur vollständigen Abscheidung des neuen Salzes war es nötig, die Flüssigkeit etwa 20 Stunden im Eisschrank stehen zu lassen. Die scharf abgesaugten Kristalle wurden darauf auf Tontellern im leeren Exsiccator getrocknet, wobei der letztere zweckmäßig an einen kühlen Ort gestellt wurde, weil bei zu hoher Außentemperatur der Salzkuchen schmierige Beschaffenheit annimmt. Die Ausbeute an lufttrockenem Mononatriumsalz betrug 442 g, entsprechend etwa 68 % der theoretisch möglichen³⁾.

Man kann die Kristallabscheidung nach dem Impfen der Lösung des Dinatriumsalzes mit den Kristallen des Mononatriumsalzes durch Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstäbe beschleunigen, doch ist dies nicht zweckmäßig, da die dann ausfallenden sehr kleinen Kristalle sich nicht so gut für die weitere Verarbeitung eignen.

Das mit zwei Molekülen Wasser kristallisierende Mononatriumcyanamid ist in Wasser — mit alkalischer Reaktion — sehr leicht löslich, sehr viel schwerer in Alkohol und kann aus letzterem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Da es schon bei gelindem Erwärmen mit Alkohol zusammenschmilzt und in diesem verflüssigten Zustand nur langsam vom Alkohol aufgenommen wird, so wurde das folgende Verfahren für die Reinigung des Salzes ausgearbeitet.

100 g des nach den obigen Angaben hergestellten rohen, lufttrocknen Salzes werden ein bis zwei Tage mit 1,5 l absolutem Alkohol auf der Maschine geschüttelt, und die filtrierte Lösung sodann im guten Vakuum aus einem in ein Bad eingesenkten Kolben eingedampft. Die Temperatur des Bades darf keinesfalls 50° überschreiten, da sonst Schmelzung des sich abscheidenden Salzes eintritt. Wir bedienten uns für das Abdampfen eines kurz- und weithalsigen Kjeldahl-Kolbens. Die sich an den Wandungen ausscheidenden und sehr fest anhaftenden Salzkrusten können aus einem derartigen Gefäß ohne Schwierigkeit entnommen werden. Die Kristalle des nunmehr reinen Mononatriumcyanamids, die wieder zwei Moleküle Wasser enthalten, werden an kohlensäurefreier Luft auf Tontellern getrocknet.

0,1511 g Subst.: 0,0657 g CO₂ und 0,0655 g H₂O.

0,1043 g Subst.: 25,3 ccm N (17°, 742 mm).

0,1647 g Subst.: 0,1197 g Na₂SO₄.

CN·NHNa·2 H₂O. Ber. C 11,99 H 5,04 N 28,00 Na 22,98

Gef. C 11,86 H 4,85 N 27,47 Na 23,54.

Das Salz verliert sein Kristallwasser im Hochvakuum bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1754 g verloren unter diesen Bedingungen 0,0597 g H₂O, entsprechend 34,04% ihres Gewichtes, während sich 36,00% berechnen.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

0,1835 g Subst.: 0,1256 g CO₂ und 0,0269 g H₂O.

0,0960 g Subst.: 35,2 ccm N (16°, 766 mm).

0,0875 g Subst.: 0,0941 g Na₂SO₄.

CN·NHNa. Ber. C 18,75 H 1,57 N 43,76 Na 35,92

Gef. C 18,67 H 1,64 N 42,88 Na 34,82.

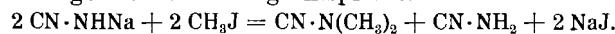
Nach W. Traube und A. Engelshardt⁴⁾ werden sowohl technisches Calcium- wie auch technisches Dinatriumcyanamid beim Behandeln mit verschiedenen Alkylierungsmitteln sehr glatt in Dialkylcyanamide übergeführt, und es schien hiernach wohl möglich zu sein, durch Alkylierung des Mononatriumcyanamids zu Monalkylcyanamiden

³⁾ Hierbei ist angenommen, daß das technische Dinatriumcyanamid etwa 95%ig ist.

⁴⁾ B. 44, 3149 [1911].

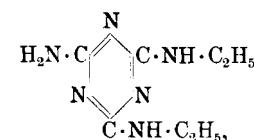
bzw., da diese nicht beständig sind, zu deren Polymerisationsprodukten zu gelangen.

Die diesbezüglichen Umsetzungen des Mononatriumsalzes verlaufen aber keineswegs so einfach. Es ist nicht zu vermeiden, daß bei der Umsetzung auch des Mononatriumsalzes mit Alkylierungsmitteln gewisse Mengen Dialkylcyanamide entstehen, und daß dementsprechend freies Cyanamid zurückgebildet wird, eine Umsetzung, die z. B. bei Verwendung von Methyljodid folgender Gleichung entspricht:



Gerade bei der Umsetzung des Mononatriumcyanamids mit Methyljodid konnte allerdings das Dimethylcyanamid als solches nicht isoliert werden; seine Entstehung geht mit Sicherheit aber aus der Tatsache hervor, daß bei der Verseifung des bei der Methylierung entstehenden, aus verschiedenen Körpern zusammengesetzten Rohproduktes neben Ammoniak und Monomethylamin auch Dimethylamin erhalten wird. Die Mengen der entstehenden Dialkylamine und damit auch der dieselben liefernden Dialkylcyanamide sind aber nie sehr beträchtlich, und es entstehen daneben in verhältnismäßig viel größerer Menge Monoalkylcyanamide, die aber, wie schon erwähnt wurde, bekanntlich für sich nicht existenzfähig sind und darum sich entweder mit den im System vorhandenen oder entstehenden Verbindungen umsetzen oder sich polymerisieren müssen. Aus dem bei der Umsetzung des entwässerten Mononatriumcyanamids mit Brom- oder Jodmethyl entstehenden Körpergemisch wurde z. B. als ein Produkt, das primär entstandenem Monomethylcyanamid entstammt, ein Guanylmethylnahrstoff isoliert. Seine Entstehung ist darauf zurückzuführen, daß ein Molekül Monomethylcyanamid sich mit einem Molekül des nach obiger Gleichung regenerierten Cyanamids zu einem Monomethylidicyanamid vereinigt, das dann bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Wasser sich zu Guanylmethylharnstoff verbindet.

Bei der Äthylierung des Mononatriumcyanamids geht das zunächst entstehende Monoäthylcyanamid nicht in analoger Weise in Äthyldicyanamid und weiter in Guanyläthylharnstoff über, sondern in Diäthylmethylamin:



indem sich zwei Moleküle Äthylcyanamid mit einem Molekül Cyanamid unter Ringschluß zusammenlagern:



Freies Cyanamid bildet sich auch hier zurück in dem Maße, wie im Verlauf der Äthylierung Diäthylcyanamid entsteht. Dieses letztere konnte aus dem Reaktionsprodukt als solches isoliert werden. Für die Umsetzung des Mononatriumcyanamids mit Äthylchlorid kann nach allem folgende Gleichung aufgestellt werden:



Methylierung des Mononatriumcyanamids mit Hilfe von Methyljodid. Guanylmethylharnstoff.

Man gibt zu 10 g wasserfreiem, in absolutem Methylalkohol suspendiertem Mononatriumcyanamid 23 g Methyljodid und mäßigt die alsbald einsetzende Reaktion durch äußere Kühlung. Schließlich erhitzt man das Gemisch noch solange auf dem Wasserbade, bis klare Lösung ein-

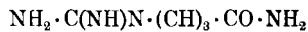
getreten ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Läßt man dann erkalten, so scheiden sich geringe Mengen farbloser Kristalle ab, die sich als Tetramethylammoniumjodid erwiesen, und von denen die Lösung abfiltriert wird. Die letztere wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und der entstandenen Lösung solange Silberchlorid zugefügt, bis die Jodidionen aus der Lösung verschwunden sind. Das Filtrat vom Silberjodid wird darauf, nachdem es mit Salzsäure stark angesäuert wurde, zur Trockne gebracht und das hierbei erhaltene Gemisch von Kochsalz und Guanymethylharnstoffchlorhydrat mit absolutem Alkohol extrahiert. Die Auszüge hinterlassen beim Abdampfen einen kristallinischen Rückstand, der von geringen Mengen anhaftenden Sirups durch Aufstreichen auf Ton befreit wird. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man das Chlorhydrat des Guanymethylharnstoffs rein. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 155°. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwa 3,5 g aus 10 g Natriumcyanamid.

0,1670 g Subst.: 0,1301 g CO₂ und 0,0951 g H₂O.
0,1027 g Subst.: 29,25 ccm N (20°, 760 mm).

0,0680 g Subst.: 0,0569 g AgCl.

C₃H₈N₄O·HCl·H₂O. Ber. C 21,18 H 6,47 N 32,85 Cl 20,83
Gef. C 21,23 H 6,37 N 32,70 Cl 20,70.

Die Verbindung gibt in wässriger Lösung beim Versetzen mit Kupfersulfat und Natronlauge ein rotes Kupfersalz, das in seiner Zusammensetzung dem bekannten roten Kupfersalz des Guanymethylharnstoffs entspricht. Durch die Eigenschaft, ein derartiges charakteristisch gefärbtes Kupfersalz zu bilden, ist die Konstitution der Verbindung unzweifelhaft festgestellt, da nach den Untersuchungen Schiff's nur solche stickstoffhaltigen Verbindungen rote Kupfersalze zu bilden vermögen, die zwei intakte Amidogruppen enthalten. Danach kommt der hier beschriebenen Verbindung die Formel



zu und nicht die isomere



Zur Darstellung der reinen Kupferverbindung bringt man 0,5 g Guanymethylharnstoffchlorhydrat mit einer Lösung von 0,1 g Kupferhydroxyd in 25%igem Ammoniak zusammen und erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist. Erhitzt man jetzt weiter, so scheidet sich in dem Maße wie das Ammoniak verdampft, das Kupfersalz in rosaroten Nadeln ab, bis schließlich die zuerst tiefblaue Flüssigkeit völlig entfärbt ist. Das bei 208° schmelzende Salz ist kaum löslich in Wasser.

0,1345 g Subst.: 0,0989 g CO₂ und 0,0774 g H₂O.
0,1077 g Subst.: 28,5 ccm N (16°, 749 mm).
0,1287 g Subst.: 0,0221 g Cu.

Cu(C₃H₇N₄O)₂·4H₂O. Ber. C 19,69 H 6,06 N 30,63 Cu 17,38
Gef. C 20,06 H 6,44 N 30,39 Cu 17,17

Auch ein charakteristisch gelb gefärbtes Nickelsalz des Guanymethylharnstoffs, das dem Kupfersalz analog zusammengesetzt ist, wurde dargestellt.

Verseifung der bei der Methylierung des Mononatriumcyanamids entstehenden Produkte.

10 g entwässertes Mononatriumcyanamid wurden nach den obigen Angaben mit Methyljodid umgesetzt, die erhaltene Lösung nach Entfernung des Tetramethylammoniumjodids eingedampft und der Rückstand mit 33%iger Kalilauge sechs Stunden lang erhitzt, wobei die abdestillierenden Basen in Salzsäure aufgefangen wurden. Die beim Abdampfen der salzsäuren Lösung verbleibenden Chlorhydrate wurden zunächst mit Chloroform be-

handelt und ihnen dadurch 1,8 g Dimethylamin-chlorhydrat entzogen. Das hiernach verbleibende Gemisch von Salmiak und Methylamin-chlorhydrat gab beim Auskochen mit Alkohol 5,2 g des letzteren Salzes an das Lösungsmittel ab. Hieraus berechnet sich, daß bei der Umsetzung mit Methyljodid etwa 50% des Natriumsalzes primär in Mono-methyl-, 14% in Dimethylcyanamid übergegangen waren.

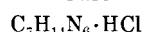
Bei Verwendung von Brommethyl als Alkylierungsmittel wurden etwa gleiche Resultate erhalten.

Mononatriumcyanamid und Bromäthyl-Diäthylcyanamid und Diäthylmelamin.

Zu 20 g gepulvertem, wasserfreiem Mononatriumcyanamid wurden 35 g Äthylbromid gefügt, die mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols verdünnt waren, und das Gemisch etwa drei Stunden im Sieden erhalten, nach welcher Zeit die Umsetzung gewöhnlich vollendet war. Der in der Flüssigkeit entstandene Niederschlag war reines Natriumbromid. Er wurde entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne gebracht und der Abdampfrückstand mit 33%iger Kalilauge versetzt, wobei Abscheidung eines Öles eintrat. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und die nach dem Verdampfen des letzteren zurückbleibende sirupartige Flüssigkeit — ein Gemisch von Diäthylcyanamid und Diäthylmelamin — der Fraktionierung unter stark verminderter Druck unterworfen. Da das Diäthylmelamin im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens sofort erstarrt, so benutzt man für die Operation zweckmäßig einen Fraktionierkolben mit breitem Ansatzrohr, einen sogenannten Anschütz-Kolben.

Das Diäthylcyanamid ging bei unserem Versuch unter einem Druck von 12 mm bei 60—70° als wasserhelles Liquidum über; sein Siedepunkt lag unter Atmosphärendruck bei 186°, die Ausbeute betrug etwa 6 g, d. h. etwa 19% des angewandten Salzes waren an seiner Entstehung beteiligt.

Ließ man den Kolben nach dem Abdestillieren des Diäthylcyanamids erkalten, so erstarrte der Rückstand zu einer glasharten durchsichtigen Masse, die zum erheblichen Teile unter 11 mm Druck bei einer Temperatur von mehr als 200° überging. Das wasserhelle Destillat erstarrte, wie oben schon erwähnt wurde, im Kolbenansatzrohr sofort wieder zu einem keinerlei kristallinischen Struktur aufweisenden durchsichtigen farblosen Glase, dessen Menge etwa 5 g betrug. Im Kolben verblieb ein beträchtlicher nicht destillierbarer Rückstand. Wie die zahlreichen von der glasartigen Substanz ausgeführten Analysen zeigten, ist der Körper ein noch nicht ganz reines Diäthylmelamin, und auch durch wiederholte Fraktionierung gelangte man nicht zu einer analysenreinen Substanz. Die einmal destillierte Verbindung wurde deshalb zunächst in ihr Chlorhydrat übergeführt entweder dadurch, daß man sie in wässriger Salzsäure löste und die Lösung eindampfte oder besser, indem man sie in Alkohol löste und in die Lösung Salzsäuregas bis fast zur Sättigung einleitete. Das sich hiernach ausscheidende Chlorhydrat wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Das reine Salz schmilzt bei 265° und ist, wie die Analyse ergab, nach der Formel



zusammengesetzt. Setzt man zu seiner konzentrierten, heißen wässrigen Lösung starkes Ammoniak, so scheiden sich ölige Tropfen aus, die beim Abkühlen und Durcharbeiten mit einem Glasstäbe allmählich kristallinisch erstarrten. Diese bei 155—156° schmelzenden Kristalle konnten ohne Schwierigkeit aus Alkohol um-

kristallisiert werden und gaben bei der Analyse scharf auf ein Diäthylmelamin stimmende Werte.

0,1039 g Subst.: 0,1764 g CO₂ und 0,0740 g H₂O.
0,0792 g Subst.: 32,0 ccm N (23°, 766 mm).
C₇H₁₄N₆. Ber. C 46,13 H 7,74 N 46,13
Gef. C 46,32 H 7,97 N 45,98.

Wurde das so erhaltene reine Diäthylmelamin erhitzt, so destillierte es unter Atmosphärendruck bei 330° unzersetzt und gab wieder ein durchsichtiges glasartig erstarrendes Destillat. Diese amorphe Substanz stellt also eine besondere Modifikation des Diäthylmelamins dar. Löst man kristallisiertes oder glasiges Diäthylmelamin in der hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure, so erhält man durch Eindampfen das gleiche bei 169—170° schmelzende Nitrat der Zusammensetzung C₇H₁₄N₆·HNO₃.

Daß das hier beschriebene Diäthylmelamin der normalen und nicht der Isoreihe angehört, ergab sich aus der Spaltung, die die Verbindung beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure erfährt. Hierbei entstanden Cyanursäure, Äthylamin und Ammoniak. Das gleich zusammengesetzte Diäthylmelamin der Isoreihe hätte bei der Spaltung neben Cyanursäure ester ausschließlich Ammoniak liefern dürfen. Es ist bemerkenswert, daß hier durch Zusammentreten von zwei Molekülen Monoäthylcyanamid mit einem Molekül Cyanamid ein Melamin der normalen Reihe entsteht. Sonst entstehen beim Zusammenlagern von drei Molekülen eines einfach alkylierten Cyanamids immer Melamine der Isoreihe, wofür auch die weiter unten beschriebene Entstehung des Iso-trimethylmelamins beim Methylieren des Cyanamids in wässriger alkalischer Lösung ein Beispiel bietet. Benutzt man für die Äthylierung des entwässerten Mononatriumcyanamids eine alkoholische Lösung von Äthylchlorid, so waren die Ergebnisse ähnlich wie bei Anwendung des Bromids.

Einwirkung von Dialkylsulfaten auf wässrige Lösungen des Mononatriumcyanamids.

Wir haben auch die Einwirkung von Alkylierungsmitteln, insbesondere der Dialkylsulfate, auf wässrige Lösungen des Mononatriumcyanamids untersucht. Zur Bereitung derartiger Lösungen, die dann allerdings nicht ganz rein sind, bedarf es nicht erst der Darstellung des kristallisierten Mononatriumsalzes. Man kann einfacher in der Weise verfahren, daß man eine wässrige Lösung des käuflichen Dinatriumcyanamids in zwei gleiche Teile teilt, den einen Teil mit Salzsäure gerade neutralisiert und ihn dann mit der anderen Hälfte wieder vereinigt. Eine solche Lösung enthält natürlich alle Verunreinigungen des Handelsproduktes und eine große Menge Kochsalz; man kann sie aber für die hier beschriebenen Umsetzungen fast ebenso gut verwenden wie Lösungen, die aus reinem Mononatriumcyanamid hergestellt werden.

Iso-Trimethylmelamin.

5 g des käuflichen Dinatriumcyanamids wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung in der eben angegebenen Weise mit der Hälfte der zur völligen Neutralisation erforderlichen Menge Salzsäure versetzt. Wurden zur Lösung nunmehr allmählich 8 g Dimethylsulfat gefügt, so trat lebhafte Reaktion ein, und die ölichen Tröpfen des Esters verschwanden sehr rasch. Aus der Flüssigkeit schied sich beim darauffolgenden Abkühlen eine reichliche Menge farbloser Nadeln ab, die durch ihren bei 179° liegenden Schmelzpunkt und durch die

Analyse als Iso-Trimethylmelamin identifiziert wurden. Die Verbindung entsteht hier natürlich durch Polymerisation primär gebildeten Monomethylcyanamids. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich nur etwa 18—19% der theoretisch möglichen. Unter Verwendung des reinen Mononatriumcyanamids konnte die Ausbeute bis auf etwa 25% gesteigert werden. Aus der von dem Melamin abfiltrierten Flüssigkeit können kleine Mengen desselben Guanylmethylharnstoff isoliert werden, der, wie oben angegeben wurde, in größerer Menge bei der Umsetzung des Mononatriumcyanamids mit Methylierungsmitteln in nicht wässrigen Medien entsteht.

Darstellung von Monomethylamin aus käuflichem Dinatriumcyanamid.

Während die früheren Untersuchungen W. Traubes und A. Engelhardt⁵⁾ zeigten, daß bei der Umsetzung des käuflichen Dinatriumcyanamids mit Alkylierungsmitteln ausschließlich Dialkylcyanamide entstehen, geht aus den vorstehend mitgeteilten Versuchen hervor, daß die Einwirkung der Alkylierungsmittel einen wesentlich anderen Verlauf nimmt, wenn der wässrigen Lösung des käuflichen Salzes soviel einer Mineralsäure zugefügt wird, wie der Hälfte des in ihm vorhandenen Natriums entspricht. Die Lösung verhält sich dann wie eine solche des Mononatriumcyanamids und liefert bei der Behandlung mit z. B. Dimethylsulfat in erheblicher Menge Produkte wie Iso-Trimethylmelamin und Guanylmethylharnstoff, die ihre Entstehung einer Umbildung primär entstandenen Monomethylcyanamids verdanken. Verfährt man nun in der Weise, daß man unter Verzicht auf die Isolierung der zuletzt genannten Verbindungen die Reaktionsprodukte direkt der alkalischen Spaltung unterwirft, so ergibt sich, daß monomethyliertes Cyanamid primär in sehr viel größerer Menge entsteht, als die oben angegebenen Ausbeuten an isolierbarem Iso-Trimethylmelamin und Guanylmethylharnstoff vermuten lassen. Es zeigte sich, daß aus dem technischen Dinatriumcyanamid Monomethylamin in einer Ausbeute erhalten werden kann, die etwa 70% der theoretisch möglichen entspricht. Dimethylamin entsteht daneben in etwa 15—20%iger Ausbeute.

7 g käufliches Dinatriumcyanamid wurden in konzentrierter wässriger Lösung in der oben beschriebenen Weise mit der Hälfte der zur vollständigen Neutralisation erforderlichen Menge Salzsäure versetzt und der gut gekühlten Lösung 10,7 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen zugefügt. Die erhaltene Lösung wurde darauf mit 150 ccm 50%iger Natronlauge aus einem in ein Ölbad eingesenkten kupfernen Kolben destilliert, wobei die Temperatur des Bades allmählich bis 220° gesteigert wurde. Die entweichenden Basen wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen und das beim Abdampfen der letzteren verbleibende Gemenge der Chlorhydrate in üblicher Weise getrennt. Es wurden hierbei neben Ammoniumchlorid 1,9 g Dimethyl- und 4,0 g Monomethylaminchlorhydrat erhalten.

Wenn es nach den früheren Versuchen von W. Traube und A. Engelhardt möglich war, aus den technischen Cyanamidsalzen in befriedigender Weise Dialkylcyanamide und durch deren Spaltung Dialkylamine zu gewinnen, so bereitet jetzt auch die Darstellung primärer Amine besonders des Methylamins aus dem käuflichen Dinatriumcyanamid keine Schwierigkeiten.

⁵⁾ B. 44, 3149 [1911].

Geht man für die Gewinnung des Methylamins statt von einer halbneutralisierten Lösung käuflichen Dinatriumcyanamids von reinem Mono-natriumcyanamid aus, so steigt die Ausbeute an primären Amin bis auf 76%.

Darstellung von Äthylamin.

Die Umsetzung von Diäthylsulfat mit einer wässerigen Lösung von Mono-natriumcyanamid — bereitet in der mehrfach angegebenen Weise aus dem Dinatriumsalz — verläuft wesentlich träger als diejenige des Methylesters. In der Kälte erfolgt fast gar keine Reaktion. Eine solche tritt erst bei erhöhter Temperatur ein, verläuft dann aber sehr rasch. Wurde eine Lösung nach Verschwinden des Äthylsulfats in der oben für die Gewinnung der Methylamine beschriebenen Weise verarbeitet, so wurde Monoäthylamin in einer Ausbeute von etwa 40—50% der Theorie erhalten, Diäthylamin daneben in einer Ausbeute von 30—40%.

Gewinnung von Cyanamid aus kristallwasserhaltigem Mono-natriumcyanamid.

Das aus den Lösungen des käuflichen Dinatriumcyanamids nach den obigen Angaben leicht zu gewinnende kristallwasserhaltige Mono-natriumcyanamid kann im Laboratorium mit Vorteil zur raschen Darstellung kleinerer Mengen freien Cyanamids Verwendung finden. Das Salz braucht hierfür nicht erst durch Umkristallisieren gereinigt oder von seinem Kristallwasser befreit zu werden; man verwendet es, nachdem es, wie oben angegeben, durch Verweilen auf Ton trocken geworden ist. Man übergießt es dann mit nicht zuviel Äther, verteilt es gut in demselben und gibt, während man die Flüssigkeit dauernd kühlt, in kleinen Anteilen Eisessig zu dieser letzteren, in einer Menge, die zur Neutralisation des Salzes nicht ausreicht. Wird das Gemisch jetzt während einiger Stunden auf der Maschine geschüttelt, so erfolgt Umsetzung, und das neben Natriumacetat entstandene Cyanamid wird vom Äther aufgenommen. In zahlreichen Versuchen haben wir hierbei niemals eine Polymerisation des Cyanamids beobachtet; es hinterbleibt ganz rein beim Verdampfen des Äthers.

[A. 165.]

Benutzungspflicht für Warenzeichen?

Von Patentanwalt Dr. F. WARSCHAUER, Berlin.

(Eingeg. 7. Okt. 1926.)

Bereits im Jahre 1913 wurde in dem vorläufigen Entwurf eines Warenzeichengesetzes auf die außerdörflichen Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten des Prüfungssystems hingewiesen und vorgeschlagen, das bestehende System der vorgängigen Prüfung der Anmeldungen durch die Einführung des Aufgebotsverfahrens zu ergänzen. Der Entwurf von 1913 ist bekanntlich infolge des Weltkrieges nicht zur Ausführung gelangt, das Gesetz vom Jahre 1894 ist noch heute in Geltung. Die in der Nachkriegszeit vorgenommene Einführung der Klassengebühren hat nicht mehr zu einer erheblichen Entlastung der Zeichenrolle beitragen können, da sie, trotzdem wiederholt auf ihre Notwendigkeit hingewiesen worden war, erst nach 28 jährigem Bestehen des Warenzeichengesetzes erfolgte. Wenn man bedenkt, daß zur Zeit die Prüfer, die jährlich mehr als 30 000 Anmeldungen zu prüfen haben, nur ungefähr zwölf an der Zahl sind, daß außerdem seit dem Beitritt des Deutschen Reichs zum Madrider Abkommen (1. Dezember 1922) bei der deutschen Prüfung auch die international eingetragenen Zeichen berücksichtigt werden müssen, so kann

man sich des Gefühls nicht erwehren, daß das noch immer geltende Prüfungssystem in ein äußerst kritisches Stadium gelangt ist, und daß Abhilfe dringend nottuft.

Die Vorarbeiten für die Revision des Warenzeichengesetzes sind erneut im Gange, und der Vorschlag einer durch das Aufgebotsverfahren ergänzten Prüfung wird wohl wieder aufgenommen werden. Daß das Aufgebotsverfahren unter anderm den sehr erheblichen Nachteil hat, daß viele Zeichenbesitzer, namentlich kleinere Fabrikanten, der Aufgabe nicht gewachsen sein werden, die bekanntgemachten Anmeldungen zu prüfen und zu verfolgen, und daß durch Unachtsamkeit ihrerseits unrechtfertigte Eintragungen und nachfolgende Prozesse zunehmen werden, wird man vielleicht als das kleinere Übel hinnehmen. Voraussichtlich wird der Inhaber eines eingetragenen Zeichens nicht ex officio von einer mit seinem Zeichen kollidierenden Neuanmeldung benachrichtigt werden. Dem jüngeren Anmelder werden jedoch wahrscheinlich wie bisher die entgegengehaltenen Zeichen bekanntgegeben, und es wird seinem Ermessen überlassen bleiben, ob er es darauf ankommen läßt, daß seine Anmeldung im Aufgebotsverfahren von dem Inhaber des älteren Zeichens angefochten wird. Ob ein derart aus Prüfung und Aufgebot kombiniertes Verfahren erhebliche Vorteile gegenüber dem jetzigen Prüfungsverfahren haben wird, ist natürlich schwer zu sagen. Es wird jedoch kaum dazu beitragen, die jetzt durch die große Zahl von bestehenden Warenzeichen vorhandene Unübersichtlichkeit zu beseitigen. Da das geltende Gesetz dem Inhaber eines Zeichens keinerlei Verpflichtung zu seiner Benutzung auferlegt, gibt es eine viel größere Anzahl von Zeichen, als es dem tatsächlichen Bedürfnis von Handel und Industrie entspricht. Daher führt überflüssigerweise eine große Anzahl von Zeichen in der Rolle nur ein papiernes Dasein und versperrt anderen ungerechtfertigterweise den Weg. Die Anregung, alle nichtbenutzten Warenzeichen von Amts wegen zur Löschung zu bringen, ist praktisch vollkommen undurchführbar, da das Patentamt nicht wissen kann, welche Zeichen nicht benutzt werden.

Meines Erachtens besteht aber eine Möglichkeit, die überlastete Zeichenrolle allmählich von den sogenannten „blind“en Marken zu befreien, darin, daß man nur dem Inhaber eines benutzten Zeichens ein wirksames Widerspruchsrecht gewährt. Übrigens hat bereits das Reichsgericht neuerdings unbenutzten Zeichen den Schutz versagt, trotzdem es die Berechtigung von Vorratszeichen anerkennt. Jedoch verlangt das Reichsgericht, daß schon bei der Anmeldung eines Zeichens die Absicht vorliegen soll, den bezeichneten Geschäftsbetrieb in angemessener Zeit zu eröffnen und die aufgeführten Waren tatsächlich zu führen; und es soll weiter auch die Verwirklichung dieser Absicht in angemessener Zeit erfolgen. Es muß aber im Einzelfalle ein schutzwürdiges Bedürfnis bestehen, und es darf keine unangemessene oder übermäßige Beeinträchtigung des freien Wettbewerbs durch das nichtgebrauchte Zeichen vorliegen, da sonst der Zeichenschutz auch bei einem Vorratszeichen nicht mehr wirksam ist.

Benutzt also ein bestehendes Unternehmen sein Vorratszeichen nicht in absehbarer Zeit, so verliert es ebenso seine Rechtsgültigkeit, wie ein Zeichen eines in absehbarer Zeit überhaupt nicht eröffneten oder eines nicht fortgesetzten Geschäftsbetriebes, welches bekanntlich gelöscht werden kann.

Meines Erachtens wäre es vorteilhaft, wenn man den Einwand der Nichtbenutzung außer in einer neu zu