

Oxydationsproduct in Sodalösung mit Permanganat. Nach Zerstörung des Permanganatüberschusses und Abfiltriren des Braunsteins wurde angesäuert und der klaren Lösung die Säure durch Ausäthern entzogen. Der Aether hinterliess beim Abdampfen einen festen Körper, der nach dem Umkristallisiren aus wenig heissem Wasser bei 218° unter Zersetzung schmolz. Die Säure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$.

Procente: C 64.97, H 4.46.

Gef. » » 64.15, 64.66, 64.28, » 4.77, 5.19, 4.60.

Die Säure ist, wie es der angenommenen Formel entspricht, dreibasisch, wie das Kalk- und Barytsalz zeigen, die beide durch Kochen mit überschüssigem Calcium- resp. Baryumcarbonat und Wasser erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ca_3$.

Procente: Ca 16.17.

Gef. » » 15.47, 16.21.

Ber. für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ba_3$.

Procente: Ba 39.79.

Gef. » » 39.80.

Das Silbersalz wurde wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht dargestellt.

Die Säure ist demnach durch Oxydation auch der zweiten Methylgruppe des Xylylrestes entstanden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

302. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Ueber die Constitution des Dicyandiamids.

[Mitgeth. von E. Bamberger aus dem chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Seitdem ich gegenüber dem Baumann'schen Schema



die Formel eines Cyanguanidins



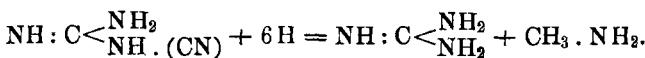
für das Dicyandiamid in Vorschlag gebracht habe ¹⁾, war ich wiederholt bemüht ²⁾, derselben durch Herbeischaffung experimenteller und

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Berlin 1880.

²⁾ Diese Berichte 16, 1074 und 1462; 23, 1856; 24, 899.

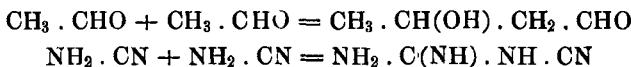
theoretischer Gründe zur Annahme zu verhelfen. Allein die bisher vorgebrachten Argumente waren — so wahrscheinlich sie jene Formel auch machten — doch nicht von zwingender Beweiskraft. Solche liegen nun — wie mir scheint — in den nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen vor¹⁾.

Ist Dicyandiamid ein cyansubstituirtes Guanidin, so sollte es sich in letzteres und einen Cyanabkömmling zerlegen lassen; diese Zerlegung ist thatsächlich erreichbar, wenn man eine wässrige Dicyandiamidlösung längere Zeit bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure überlässt. Es zerfällt unter diesen Umständen in Guanidin und Methylamin:



Das Methylamin ist voraussichtlich kein primäres Product der Reaction, sondern durch weitere Wasserstoffaddition aus zunächst abgespaltener Blausäure hervorgegangen; es war daher wünschenswerth, letztere auch als solche unter den Spaltungsproducten des Dicyandiamids nachzuweisen. Dies ist — nach manchem vergeblichen Versuch — mit Hülfe des Hydroxylamins gelungen: kocht man wässrige Lösungen äquimolecularer Mengen von Dicyandiamid und salzaurem Hydroxylamin, so findet lebhafte Gasentwicklung statt (es entweicht Kohlensäure und Stickoxydul) und aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Reactionsflüssigkeit, welche hauptsächlich Guanyl-harnstoff und daneben geringe Mengen von Ammelin enthält, destilliren beim Erwärmen reichliche Mengen von Cyanwasserstoff ab.

Die Cyanguanidinformel des Dicyandiamids schmiegt sich nicht nur sämmtlichen Umsetzungen dieser Substanz auf eleganteste Weise an, sondern sie enthält auch — worauf ich schon bei früherer Gelegenheit hinwies²⁾ — den einfachsten Ausdruck ihrer Bildung aus Cyanamid: die »Polymerisation« des letzteren entspricht durchaus dem Uebergang des Acetaldehyds in Aldol:



oder — um ein noch näher liegendes Gebiet zu berühren — der Polymerisation des Cyanmethyls:



¹⁾ Zur Constitution des Dicyandiamids, Inaug.-Dissert. v. L. Seeberger, München 1893.

²⁾ Diese Berichte 23, 1867; vgl. auch E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 38, 340; ebendort 39, 238.

Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Dicyandiamid.

1. 5 g Dicyandiamid wurden in 45 g Wasser gelöst, und dazu 9 g Zinkgranalien und 15 g (38 procentige) Salzsäure gegeben; letztere portionenweise, so dass neue erst nachfolgte, wenn die Wasserstoffentwicklung schwächer wurde; das Ganze befand sich in einem Gefäß mit kaltem Wasser. Nach fünf Tagen goss man die Flüssigkeit vom Zink ab und fügte gesättigte Pikrinsäurelösung hinzu; es schied sich nach wenigen Augenblicken ein krystallinischer, gelber Niederschlag ab, welcher sich beim Stehen erheblich vermehrte. Derselbe zeigte alle Eigenschaften des reinen Guanidinpikrats: er löste sich in viel kochendem Wasser auf und schied sich beim Erkalten grossenteils in mattglänzenden, aus kleinen Nadelchen bestehenden, fest am Boden und an der Gefäßwandung haftenden Krystallwarzen oder auch in hübsch ausgebildeten, glasglänzenden, gelben Prismen ab; dieselben schmolzen — genau übereinstimmend mit einer Probe gleichzeitig beobachteten, reinen Guanidinpikrats — bei 325 — 330° zu einem schwarzbraunen Oel, nachdem sie bereits bei etwa 285° angefangen hatten, sich zu schwärzen. Mit Nessler'schem Reagens gab die wässrige Pikratlösung die für Guanidin charakteristische¹⁾ gelblich weisse Ausscheidung. Endlich zeigte auch die Analyse, dass hier reines pikrinsaures Guanidin vorlag:

Analyse: Ber. für C₇H₈N₆O₇.

Procente: N 29.16, H 2.77, C 29.16.

Gef. » » 29.26, 29.14, » 2.95, » 29.29.

Das Filtrat des Guanidinpikrats entwickelt — mit Natronlauge übersättigt — intensiven Methylamingeruch; um die Base zu isoliren wurde durch die schwach erwärmte Lösung ein Luftstrom geleitet, welcher eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Vorlage passirte; der Rückstand der eingedampften Absorptionsflüssigkeit enthielt ein Gemenge von salzaurem Ammoniak — durch Zersetzung des Guanidins entsteht auch dieses — und salzaurem Methylamin, welche in bekannter Weise getrennt werden können. Da ich das Methylamin unter den Reductionsproducten des Dicyandiamids schon vor langer Zeit nachgewiesen habe²⁾), waren Analysen überflüssig.

Wir haben in einem besonderen Falle das Guanidin auch in Form seines Goldsalzes abgeschieden. Zu diesem Zweck wurde die vom Zink abfiltrirte Lösung mit Natriumcarbonat versetzt, das Filtrat des basischen Zinkcarbonats genau mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, bis sich reichliche Mengen von Chlornatrium ausschieden;

1) Vergl. E. Schulze, diese Berichte 25, 661.

2) Diese Berichte 16, 1461. Schon damals (1883) wurde Dicyandiamid mit Zink und Salzsäure reducirt, ohne dass der Nachweis des Guanidins gelungen wäre.

die Mutterlauge derselben wurde zur Trockniss gebracht, mit absolutem Alkohol extrahirt und diese Alkoholextraction des öfteren wiederholt, indem der jedesmalige alkoholische Auszug wieder eingedampft wurde. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in wenig heissem Wasser aufgenommen und schied beim Abkühlen weisse glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 204° ab — Dicyandiamid; das Filtrat derselben — mit etwas Salzsäure und Goldchlorid versetzt — gab nun einen gelben Niederschlag, der sich in der Hitze unter Goldabscheidung zersetzte, also eine reducirende Substanz neben dem Guanidin enthielt. Um dieselbe zu beseitigen, wurde die Fällung einige Zeit mit kochendem Wasser behandelt; das Filtrat vom Gold schied jetzt, nachdem es hinreichend eingeengt war, die charakteristischen feinen Nadeln des Guanidinaurochlorats ab.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicyandiamid.

Gleiche Moleküle Dicyandiamid und salzaures Hydroxylamin wurden in conc. wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; das lebhaft entweichende Gas bestand aus einem Gemenge von Kohlensäure und Stickoxydul; ob demselben Stickstoff beigemengt war, vermögen wir nicht zu sagen. Die wässrige Lösung setzte nach eintägigem Stehen geringe Mengen eines weissen, feinkristallinischen Pulvers ab, welches alle Eigenschaften des Ammelins zeigte. Das Filtrat desselben enthielt neben Ammoniak das Hauptproduct der Reaction, Guanylharnstoff, $\text{CO} \leftarrow \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{N} \end{matrix} \left(\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right)$, welcher in Form seiner rosarothen Kupferverbindung abgeschieden und analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2\text{Cu}$.

Procente: N 42.26, Cu 23.77.

Gef. » » 41.46, » 23.74.

Säuert man die nach beendet Gasentwicklung erhaltene Lösung mit Schwefelsäure an, so entweicht bei darauffolgender Destillation Blausäure, welche — schon am Geruch erkennbar — durch Ueberführung in Rhodanammonium identifizirt wurde. Dieselbe ist in dem Product der Einwirkung von Hydroxylamin noch nicht als solche enthalten, sondern wird aus demselben erst durch die Wirkung der heissen Mineralsäure abgeschieden.

Ueber den Nachweis des Dicyandiamids.

Dicyandiamid wird durch Mineralsäuren bekanntlich in Gyanylharnstoff übergeführt. Dies geschieht — wie wir fanden — auch durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, welche vor den stärkeren Säuren den Vorzug besitzt, dass sie beim Kochen keine zerstörende Wirkung auf den bereits gebildeten Guanylharnstoff ausübt. Diese Eigenschaft der Essigsäure heben wir hervor, weil sie einen einfachen

Nachweis auch von geringen Mengen¹⁾ Dicyandiamid gestattet. Man kocht einige Stunden mit verdünnter Essigsäure und versetzt die resultirende Lösung mit Natronlauge und (wenig) Kupfervitriol; die rosenrothen Krystalle — bei kleineren Quantitäten die Biuretfarbe — des Kupferguanylbarinstoffs zeigen alsdann die Anwesenheit von Dicyanamid an. Selbstverständlich muss man sich zwar vergewissert haben, dass das Untersuchungsobject kein Biguanid, Biuret, Guanylbarinstoff etc. enthält.

Dass die Ursache dieser Reaction thatsächlich die Kupferverbindung des Guanylbarinstoffs ist, haben wir festgestellt, indem wir das Einwirkungsproduct der Essigsäure mit Natronlauge und Kupferacetat abschieden.

Der rosenrothe, krystallinisch glänzende Niederschlag wurde in weinsäurehaltiger Schwefelsäure gelöst und mit Natronlauge wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $(C_2H_6N_4O)_2Cu$.

Procente: Cu 23.77.

Gef. » » 23.47.

Durch Zusatz von Pikrinsäure zur essigsauren Lösung schied sich ein feinpulveriger, sattgelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag ab, welcher — aus erkaltetem Wasser im glänzenden Nadeln krystallisirend — in jeder Beziehung mit (zum Vergleich von uns dargestellten) Guanylbarinstoffpikrat übereinstimmte und wie dieses bei 253—254° unter Bräunung schmolz.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_7O_8$.

Procente: N 29.60.

Gef. » » 30.00.

303. A. Wohl: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Diazobenzol müsste — analog der Bildung von Diazoamidobenzol, $C_6H_5N : N \cdot NH C_6H_5$ aus Diazobenzol und Anilin — zu einem Diazohydrazobenzol, $C_6H_5N : N \cdot NH \cdot NH C_6H_5$ führen. E. Fischer²⁾ fand, dass sich Phenylhydrazin mit Diazobenzolsulfat entsprechend der Gleichung:



¹⁾ In einer Lösung, welche $\frac{1}{10}$ Procent Dicyandiamid enthielt, konnte dasselbe noch scharf erkannt werden, als dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 94.