

26. H. J. Lidholm: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dicyandiamid.

(Eingegangen am 24. Dezember 1912.)

Im Jahre 1862 fand Haag¹⁾, daß Dicyandiamid beim Verdampfen mit Säuren durch Wasseraddition in eine neue Base überging, welche er Dicyandiamidin nannte. Baumann²⁾ faßte den Körper als Guanyl-harnstoff auf, und seit jener Zeit ist der Körper (oder seine Salze) mehrmals dargestellt worden, ohne daß die Kinetik dieser Reaktion studiert wurde.

Da viele verdünnte Säuren auf Dicyandiamid eine solche wasseraddierende Einwirkung ausüben, lag es ziemlich nahe zu vermuten, daß es die Wasserstoffionen sind, die diese Umwandlung durchführen. Um die Reaktion quantitativ verfolgen zu können, war es doch unerlässlich, entweder das Dicyandiamid oder den Guanyl-harnstoff quantitativ zu bestimmen. Nach einigem Experimentieren zeigte es sich, daß der Guanyl-harnstoff eine so starke Base ist, daß er mit Schwefelsäure unter Benutzung von Methylorange als Indicator titriert werden konnte.

Um die Verhältnisse einfacher zu gestalten, wurden Säure und Dicyandiamid stets in äquivalenten Mengen verwendet; wenn die Konzentrationen von Säure und Dicyandiamid in üblicher Weise mit $(A-x)$ bezeichnet werden, ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^2,$$

wo K die Reaktionskonstante ist. Bekanntlich gibt die integrierte Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A(A-x)}.$$

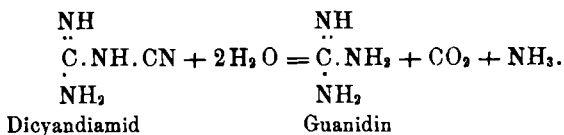
Die gefundenen Werte für K bestätigen auch ganz diese Annahme, daß die Reaktion bimolekular verläuft.

Diese Haagsche Reaktion ist somit eine Folge der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen, aber wenn die Konzentration der Schwefelsäure gesteigert wird, wird der Vorgang ein anderer. Konzentrierte Schwefelsäure ruft eine Reaktion hervor, die mit reichlicher Gasentwicklung und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung stürmisch vonstatten geht. Dabei geht die Hälfte des im Dicyandiamid vorhandenen Kohlenstoffs und ein Viertel des vorhandenen Stickstoffs als Kohlensäure bzw. Ammoniak über, und Guanidin wird

¹⁾ A. 122, 22.

²⁾ B. 7, 1766 [1874].

gebildet. Wird die Strukturformel für Dicyandiamid nach Pohl¹⁾ gewählt, so verläuft der Abbau des Moleküls in folgender Weise:



Da Guanyl-harnstoff dieselbe Reaktion gibt, leuchtet es ein, daß dieser Körper durch die Schwefelsäure in seine beiden Komponenten, Guanidin und Harnstoff, gespalten wird, von welchen der Rest des letzteren allerdings verseift wird. In analoger Weise ist die Reaktion auch eine Stütze für die Pohlsche Formel für Dicyandiamid, das als Guanidino-ameisensäurenitril aufgefaßt werden kann.

Experimenteller Teil.

Zunächst galt es, festzustellen, daß die Titrierung des Guanyl-harnstoffs mit genügender Sicherheit ausgeführt werden konnte. Als Ausgangsprodukt diente ein lufttrocknes Guanylharnstoff-sulfat, das nach Haag²⁾ dargestellt wurde. Das Salz wurde mittels einer Schwefelbestimmung auf Reinheit geprüft:

0.1526 g Sbst.: 0.1047 g BaSO₄.

(C₂H₆N₄O)₂, H₂SO₄ + 2aq. Ber. S 9.47. Gef. S 9.44.

2.0022 g des Salzes wurden in Wasser gelöst, mit Barythydrat entschwefelt und der Überschuß an Baryt mit Kohlensäure entfernt. Nach Zusatz von Methylorange wurde mit normaler Schwefelsäure titriert, wovon 12.0 ccm verbraucht wurden. Gefunden wurden somit $\frac{338}{2} \times 12.0 = 2.03$ g Guanylharnstoff-sulfat; eine Übereinstimmung, die ja befriedigend ist. Da Dicyandiamid auf den Farbumschlag von Methylorange nicht den geringsten Einfluß zeigte, wurde daraus geschlossen, daß die obige Titrierung auch in Gegenwart von Dicyandiamid genau ist.

Das zu den Versuchen verwendete Dicyandiamid wurde in üblicher Weise aus käuflichem Kalkstickstoff durch Kochen mit Wasser dargestellt, durch Umkrystallisieren gereinigt und bei 140° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 205°, und die Reinheit des Präparates wurde noch mittels Analysen festgestellt:

0.3046 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.1265 g H₂O. — 0.3000 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.1274 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 93.6 ccm N (20.5°, 740 mm).

C₂H₄N₄. Ber. C 28.6, H 4.76, N 66.7.
Gef. » 28.6, 28.6, » 4.62, 4.76, » 66.6.

¹⁾ J. pr. [2] 77, 533.

²⁾ a. a. O.

Versuchsreihe mit 1.045-normaler Schwefelsäure bei 100°.

2.1 g = 0.025 g-Äquivalente Dicyandiamid wurden mit der äquivalenten Menge (23.9 ccm) 1.045-normaler Schwefelsäure auf 100° erhitzt. Die Erhitzung erfolgte im Wasserbade in mit Rückflußkühler versehenen Kolben, wobei das Dicyandiamid beim Umschwenken sich fast augenblicklich löste. Nach der Erhitzung wurde schnellst möglich mit kaltem Wasser abgekühlt und mit Methylorange und normaler Lauge zurücktitriert. Folgende Tabelle zeigt die Resultate:

1.	Dauer 20'	angew. Lauge 4.73 ccm	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{A}{A(A-x)}$	8.6
2.	» 31'	» » 3.29 »	»	8.5
3.	» 55'	» » 1.97 »	»	8.5
				Mittel 8.5

Versuchsreihe mit 0.1-normaler Schwefelsäure bei 100°.

Für diese Versuche kamen 0.21 g oder 0.0025 g-Äquivalente Dicyandiamid zur Verwendung, und die zugegebene äquivalente Menge n_{10} -Säure betrug somit 25 ccm.

1.	Dauer 30'	angew. Lauge 14.32 ccm	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{A}{A(A-x)}$	9.9
2.	» 60'	» » 10.25 »	»	9.6
3.	» 90'	» » 7.88 »	»	9.7
4.	» 120'	» » 6.26 »	»	10.0
				Mittel 9.8

Diese Werte der Reaktionskonstante weichen von denen der ersten Versuchsreihe beträchtlich ab, obwohl sie theoretisch denselben Wert geben sollten. Wahrscheinlich kommt dies daher, daß die Titrierung mit den schwächeren Lösungen einen anderen Umschlagpunkt gibt, wie dies besonders bei Methylorange üblich ist.

Versuchsreihe mit 0.1-normaler Schwefelsäure bei 80°.

Wurde analog der vorhergehenden Versuchsreihen ausgeführt, nur wurden die Kolben in Thermostaten von 80° eingesenkt.

1.	Dauer 60'	angew. Lauge 18.08 ccm	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{A}{A(A-x)}$	2.6
2.	» 90'	» » 16.07 »	»	2.5
3.	» 120'	» » 14.47 »	»	2.4
4.	» 180'	» » 12.10 »	»	2.4
5.	» 240'	» » 10.55 »	»	2.3
6.	» 300'	» » 9.20 »	»	2.3
				Mittel 2.4

Die Reaktionskonstante hat somit einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten, und bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion so

langsam, daß man in 24 Stunden keine Veränderung im Titer wahrnehmen kann.

Nach diesen Messungen sollte die Reaktion, praktisch genommen, quantitativ verlaufen. Es wäre somit eine Möglichkeit gegeben, auch Dicyandiamid quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 2.1 g Dicyandiamid mit 50 ccm (die doppelt äquivalente Menge) normaler Schwefelsäure versetzt und eine Stunde gekocht. Bei der Titrierung wurden 24.72 ccm normaler Lauge verbraucht und somit $(50 - 24.72) \cdot 0.084 = 2.12$ g Dicyandiamid gefunden, welche Übereinstimmung befriedigend ist.

Nach dem Titrieren zeigte der Kolbeninhalt mit Kupfersulfat und Lauge stets die Biuretreaktion und, um ganz sicher festzustellen, daß Guanyl-harnstoff gebildet war, wurden 16.8 g Dicyandiamid mit 200 ccm normaler Schwefelsäure 4 Stunden lang gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das Sulfat in Nadeln schön aus. Das Salz enthielt 2 Mol. Wasser.

0.8712 g Sbst. im Trockenschrank bei 90°: 0.0935 g H₂O.

(C₂H₆N₄O)₂, H₂SO₄ + 2H₂O. Ber. H₂O 10.65. Gef. H₂O 10.72.

Die wasserfreie Verbindung zeigte die folgende Zusammensetzung:

0.2401 g Sbst.: 0.1438 g CO₂, 0.1013 g H₂O. — 0.2691 g Sbst.: 0.2077 g BaSO₄. — 0.1413 g Sbst.: 48.0 ccm N (20.5°, 734.8 mm).

(C₂H₆N₄O)₂, H₂SO₄. Ber. C 15.88, H 4.64, S 10.57, N 37.1.

Gef. » 16.3, » 4.68, » 10.57, » 37.2.

Es lag somit reines Guanyl-harnstoff-Sulfat vor.

Bildung von Guanidin.

Wenn Dicyandiamid mit immer stärkerer Schwefelsäure behandelt wird, bemerkt man bei 60-proz. lauwarmer Säure das Entweichen von einigen Gasblasen. Wird Säure vom spez. Gew. 1.84 verwendet, so erhitzt sie sich mit dem Dicyandiamid, und eine sehr stürmische Reaktion findet statt. Guanyl-harnstoff zeigt dieselbe Reaktion, nur viel weniger stürmisch. Um zu sehen, in welcher Richtung diese Reaktion verläuft, habe ich das entwickelte Gas, das nur Kohlensäure sein konnte, über Quecksilber im Apparat von Pettersson¹⁾ aufgefangen. Es wurde gefunden, daß 0.1305 g Dicyandiamid mit konzentrierter Schwefelsäure 33.1 ccm trockne Kohlensäure gab. Die Hälfte des im Dicyandiamid vorhandenen Kohlenstoffs würde unter denselben Bedingungen 34.4 ccm Kohlensäure geben. Das Reaktionsprodukt im Gasentbindungsgefäß wurde einer Destillation mit Magnesia unter-

¹⁾ Hempel, Gasanal. Meth., 3. Aufl., S. 48 u. ff.

worfen und das übergehende Ammoniak in n_{10} -Schwefelsäure aufgefangen. Es wurden davon 15.3 ccm verbraucht, was fast genau einem Viertel des vorhandenen Stickstoffs entspricht (15.54 ccm).

Nachdem so nachgewiesen war, daß die Hälfte des Kohlenstoffs und ein Viertel des Stickstoffs abgespalten werden, war es zu vermuten, daß Guanidin gebildet wird. Zum Nachweis dieses Körpers wurde eine Quantität Dicyandiamid mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde die stark saure Flüssigkeit mit Eiswasser verdünnt und mit gelöschtem Kalk gesättigt. Nach dem Filtrieren wurde der Überschuß an Kalk aus der Lösung mittels Kohlensäure entfernt, und nach Eindampfen der filtrierten Lösung mit einer heiß gesättigten Pikrinsäurelösung gefällt. Das ausgeschiedene Pikrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 333°¹⁾.

0.2837 g Sbst.: 75.2 ccm N (20.5°, 734 mm).

$C_7H_8N_6O_7$. Ber. N 29.17. Gef. N 29.2.

Das Salz war somit Guanidin-pikrat.

Chem. Laboratorium der Alby Carbidfabrik (Schweden), im Dez. 1912.

27. N. Zelinsky: Über das Spirocyclan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.

(Eingegangen am 4. Dezember 1912.)

Bei sorgfältiger Untersuchung des Kohlenwasserstoffes, welcher bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Tetrabromid des Penta-erythrits entsteht, kam G. Gustavson²⁾ zu dem Schluß, daß dieser seiner Konstitution nach als Vinyl-trimethylen anzusprechen sei. Demnach wäre das Vinyltrimethylen nicht als direktes Reaktionsprodukt von Zinkstaub auf das genannte Tetrabromid anzusehen, sondern es entsteht nach vorausgegangener verhältnismäßig durchgreifender Isomerisation des Bromids unter dem Einflusse von Zinkbromid. Es schien auch nicht ausgeschlossen, daß dem Kohlenwasserstoff Gustavsons die Konstitution des Methylen-cyclobutans zukommt, letzteres könnte gleichfalls als Resultat einer noch durchgreifenderen Isomerisation des Tetrabromides entstehen.

¹⁾ Kutscher und Schenk, B. 38, 458 [1905] geben 313° an.

²⁾ J. pr. 54, 97 [1896]; 56, 93 [1897].