

welche sich bei der weiteren Prüfung (siehe oben) ebenfalls als Xanthhydrol-Harnstoff erwies.

Diese geringe, nur noch 0,041 g betragende Menge von Xanthhydrol-Harnstoff kann ihre Entstehung dem Umstande verdanken, daß der Aether aus dem trockenen Entschwefelungsprodukte des Thioharnstoffes eine geringe Menge Harnstoff, im Verein mit dem Cyanamid, aufgelöst hat, die dann allmählich wieder zur Ausscheidung gelangte. Da diese Ausscheidung jedoch bei der weiteren Aufbewahrung des abfiltrierten Aethers allmählich von neuem auftrat, so dürfte nach den in einer folgenden Abhandlung dargelegten Beobachtungen sich jedoch auch ein Teil dieses Harnstoffes erst noch nachträglich aus dem in dem Aether in großer Menge gelösten Cyanamid durch Wasseraufnahme gebildet haben. Jedenfalls ist jedoch die Menge des auf diese Weise in der Aetherlösung gebildeten Harnstoffes auch nur eine so geringe, daß die Isolierung und Kennzeichnung derselben nur mit Hilfe der Xanthhydrolreaktion möglich ist.

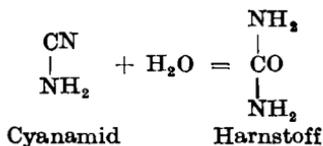
Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

259. Ueber die Bildung von Harnstoff aus Cyanamid.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. VII. 1917.)

Bei der Untersuchung der Entschwefelungsprodukte des Thioharnstoffes¹⁾ habe ich die Beobachtung gemacht, daß das hierbei gebildete Cyanamid bereits bei gewöhnlicher Temperatur, bei Gegenwart von Essigsäure, durch Wasseraufnahme zum Teil in Harnstoff verwandelt wird. Diese Umwandlung gestaltet sich zu einer vollständigeren, wenn die betreffende Lösung erwärmt und eingedampft wird:



¹⁾ Dieses Archiv 1917, 344 u. f.

Auch bei der längeren Aufbewahrung einer Lösung von Cyanamid in Aether, welche bei der Extraktion des Entschwefelungsproduktes des Thioharnstoffes erhalten war und jedenfalls eine geringe Menge von Wasser enthielt, konnte ebenfalls durch die Xanthhydrolyse die Bildung kleiner Mengen von Harnstoff konstatiert werden.

Im weiteren Verfolg dieser Reaktion schien es zunächst von Interesse zu sein, dieselbe auch direkt mit reinem Cyanamid zu wiederholen, um dabei zugleich auch das Verhalten dieser Verbindung gegen Wasser überhaupt zu studieren.

Das zu diesen Versuchen verwendete Cyanamid war zum Teil aus Thioharnstoff, zum Teil aus technischem Natriumcyanamid nach dem von Thuman¹⁾ hier ausgearbeiteten Verfahren dargestellt und durch dreimaliges Umkrystallisieren aus wasserfreiem Aether gereinigt worden.

1. Verhalten des Cyanamids in wasserhaltigem Aether.

10 g Cyanamid wurden in 500 ccm Aether, der zuvor mit wenig Wasser versetzt war, gelöst und die klar filtrierte Flüssigkeit hierauf gut verschlossen 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Auch in dieser Lösung trat, ebenso wie bei den früheren Versuchen, zunächst eine weiße Trübung und dann allmählich eine weiße, an den Wandungen des Aufbewahrungsgefäßes fest anhaftende Ausscheidung auf. Letztere wurde zur Entfernung des anhaftenden Cyanamids wiederholt mit wasserfreiem Aether behandelt und dann mit Wasser ausgezogen. Die hierdurch erhaltene Lösung erwies sich als frei von Cyanamid; dieselbe lieferte mit Silbernitrat und wenig Ammoniak eine rein weiße Fällung. Diese Lösung wurde zur weiteren Prüfung auf Harnstoff hierauf zur Trockne verdampft, der Rückstand im Exsikkator noch vollständig ausgetrocknet, dann mit siedendem Aceton wiederholt extrahiert und die erzielte Lösung schließlich im Exsikkator über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunstet. Die hierbei erhaltenen nadelförmigen Krystalle zeichneten sich bereits durch das Äußere und durch den Schmelzpunkt als ein Gemisch von Harnstoff und Dicyandiamid. Dieselben sinterten gegen 130° stark zusammen, schmolzen aber erst vollständig gegen 200° Harnstoff schmilzt bei 134°, Dicyandiamid bei 207°.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser, aus Alkohol und aus Aceton konnte trotz der verschiedenen Löslichkeit eine vollständige

¹⁾ Daselbst 1912, 351.

Trennung beider Verbindungen, die nur in kleiner Menge vorlagen, nicht erzielt werden. Zur Isolierung des in diesem Gemisch enthaltenen Harnstoffes wurde dasselbe daher in Eisessig gelöst und diese Lösung dann mit einer frisch bereiteten Xanthhydrol-Eisessiglösung versetzt (l. c.). Hierbei erfolgte sofort die Ausscheidung eines weißen, fein krystallinischen Niederschlages. Dicyandiamid liefert, wie ich früher ermittelte (l. c.), mit Xanthhydrol unter diesen Bedingungen keine Fällung.

Die durch Xanthhydrol erhaltene Fällung wurde nach Verlauf von 24 Stunden gesammelt, mit Eisessig ausgewaschen, zwischen Tonplatten gepreßt und getrocknet. Das auf diese Weise gewonnene Produkt erwies sich bei der weiteren Prüfung als Xanthhydrol-Harnstoff. Dasselbe bildete sehr kleine, feine, weiße, etwas glänzende Nadeln, welche bei 262—264° zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen und mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie mit heißem, salzsäurehaltigem Alkohol die früher beschriebenen Farbenreaktionen lieferten. Durch Zerlegung dieser Verbindung mit heißem, salzsäurehaltigem Alkohol und Umkrystallisieren des in Wasser löslichen Spaltungsproduktes aus siedendem Aceton (siehe S. 344) resultierten daraus dünne, nadelförmige, farblose Krystalle, die bei 134° schmolzen und auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure, sowie gegen Merkurinitratlösung mit dem des Harnstoffes übereinstimmten.

10 g Cyanamid hatten jedoch unter diesen Versuchsbedingungen nur 0,35 g Xanthhydrol-Harnstoff geliefert.

2. Verhalten des Cyanamids gegen Wasser.

Die sehr geringe Menge von Harnstoff, welche aus der ätherischen Cyanamidlösung nur zur Abscheidung gelangte, bedingte bezüglich der Einwirkung des Wassers eine Aenderung der Versuchsbedingungen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Cyanamid in 100 g Wasser gelöst und wurde diese Lösung dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand, welcher neben Dicyandiamid noch große Mengen von unverändertem Cyanamid enthielt, wurde hierauf von neuem in Wasser gelöst und diese Lösung dann abermals zur Trockne eingedampft. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis in dem Reaktionsprodukt nur noch eine geringe Menge von Cyanamid durch Silbernitrat und Ammoniak nachweisbar war. Letzteres wurde aus dem trockenen, fein zerriebenen Rückstande durch wiederholte Behandlung desselben mit Aether entfernt, das Ungelöste in heißem Wasser gelöst und die von den ausgeschiedenen weißen Flocken abfiltrierte Lösung, zur Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten Dicyandiamids, zunächst

der freiwilligen Verdunstung überlassen. Als keine weitere Ausscheidung der kompakten, nadelförmigen Dicyandiamidkrystalle erfolgte, wurde die Mutterlauge, in welcher der etwa gebildete, leicht lösliche Harnstoff im wesentlichen noch enthalten sein mußte, zur Trockne verdampft und der zerriebene Rückstand wiederholt mit siedendem Aceton extrahiert.

Bei der Verdunstung der vereinigten Acetonauszüge im Exsikkator schieden sich nadelförmige und prismatische Krystalle aus, welche nach dem Äußeren und dem Schmelzpunkt ebenfalls aus einem Gemisch von Dicyandiamid und Harnstoff bestanden. Versuche, dieses Produkt aus Alkohol oder Aceton umzukrystallisieren und hierdurch zu trennen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Ich habe daher auch dieses Gemisch, in welchem Cyanamid durch Silbernitrat und Ammoniak nicht mehr nachweisbar war, ebenfalls in Eisessig gelöst und diese Lösung mit frisch bereiteter Xanthydro-Eisessiglösung versetzt. Hierbei erfolgte sofort eine Ausscheidung von Xanthydro-Harnstoff in der charakteristischen, fein krystallinischen Form. Nach 24 stündigem Stehen wurde dann diese Ausscheidung gesammelt, mit Eisessig ausgewaschen, zwischen Tonplatten gepreßt und getrocknet.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt bestand aus sehr feinen, weißen, glänzenden Nadeln, die bei 262—263° zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen. Auch in dem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen heißen, salzsäurehaltigen Alkohol stimmte dieses Reaktionsprodukt durchaus mit dem des Xanthydro-Harnstoffes überein. Bei der Zerlegung desselben durch Eindampfen mit salzsäurehaltigem Alkohol und dem Umkrystallisieren des in Wasser löslichen Spaltungsproduktes aus siedendem Aceton resultierte ohne weiteres Harnstoff in den charakteristischen langen, bei 134° schmelzenden Nadeln.

Die Menge von Xanthydro-Harnstoff, welche unter diesen Versuchsbedingungen aus 10 g Cyanamid erhalten wurde, war zwar etwas beträchtlicher als bei dem ersten, unter Anwendung von Aether ausgeführten Versuche, jedoch war dieselbe immer noch verhältnismäßig gering: 0,68 g.

3. Verhalten des Cyanamids gegen Wasserstoffsperoxydlösung.

Schneller und in größerem Umfange als dies bei dem unter 1. und 2. beschriebenen Versuchen der Fall ist, erfolgt die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff durch Wasser, wenn demselben Wasserstoffsperoxydlösung zugefügt wird.

Dampft man eine wässrige Lösung von Cyanamid unter Zusatz von Wasserstoffsperoxydlösung, welche zuvor neutralisiert ist, wiederholt zur Trockne ein, so verbleibt schließlich ein gelblich-weißer Rückstand, dessen wässriger Auszug mit Silbernitrat und wenig Ammoniak keine gelbe Ausscheidung von Cyanamidsilber mehr liefert. Wird dieser Rückstand dann mit wenig Wasser ausgezogen, wobei ein beträchtlicher Teil desselben ungelöst bleibt, dieser Auszug hierauf zur Trockne verdampft und der im Exsikkator nachgetrocknete Rückstand mit siedendem Aceton extrahiert, so scheidet sich aus letzterem direkt reiner Harnstoff in langen, dünnen, bei 134° schmelzenden Nadeln aus. Ein Teil dieses Harnstoffes wurde zur weiteren Identifizierung in das charakteristische, schwer lösliche Nitrat verwandelt.

0,1454 g dieses Nitrats erforderten, unter Anwendung von Methylrot als Indikator, 11,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zur Neutralisation.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{HNO}_3$:
HNO_3 51,13	51,22

4. Verhalten des Cyanamids gegen Oxalsäure.

Die leichte Ueberführbarkeit des Cyanamids in Harnstoff bei Gegenwart von Essigsäure (siehe S. 340 ff.), ließ vermuten, daß auch andere organische Säuren eine ähnliche Wirkung auf dasselbe ausüben würden. Dies ist in der Tat der Fall, wie zunächst das Verhalten gegen Oxalsäure lehrte.

Versetzt man eine Lösung von Cyanamid in Aether, der eine geringe Menge Wasser enthält, mit ätherischer Oxalsäurelösung, so tritt alsbald eine weißliche Trübung auf. Ueberläßt man dann das filtrierte, klare Gemisch der Ruhe, so bekleiden sich allmählich die Wandungen des Gefäßes mit durchsichtigen, prismatischen Krystallen von Harnstoffoxalat.

0,1508 g der mit Aether ausgewaschenen und im Exsikkator getrockneten Krystalle erforderten, unter Anwendung von Methylrot als Indikator, 14,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zur Neutralisation.

Gefunden:	Berechnet für $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$:
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 42,66	42,86

Zur Isolierung des Harnstoffes wurden diese Krystalle in Wasser gelöst, die Lösung dann mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, hierauf zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Aceton extrahiert. Beim Erkalten bzw. Verdunsten dieser Auszüge im Exsikkator schied sich derselbe dann in langen, feinen, bei 134° schmelzenden Nadeln aus.

Die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff vollzieht sich unter obigen Versuchsbedingungen jedoch nur sehr langsam. Nach Verlauf von sechs Tagen war sowohl Cyanamid, als auch Oxalsäure noch in großer Menge in der ätherischen Lösung enthalten. Der Aether wurde daher abdestilliert und der Rückstand, nach Zusatz von noch etwas Oxalsäure, wiederholt mit Wasser zur Trockne eingedampft, bis in demselben durch Silbernitrat und Ammoniak kein Cyanamid mehr nachweisbar war. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, hierauf zur Trockne verdampft und schließlich wiederholt mit Aceton ausgekocht. Hierbei resultierten reichliche Mengen von Harnstoff vom Schmelzpunkt 134° . Das hieraus dargestellte, in den typischen Formen krystallisierte Nitrat lieferte folgende analytische Daten:

0,1739 g erforderten, unter Anwendung von Methylrot als Indikator, 14,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zur Neutralisation.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, HNO_3 :
HNO_3 51,08	51,22

Bei der leichten Umwandlung in Harnstoff, welche das Cyanamid bei Gegenwart von Oxalsäure durch Wasser erleidet, war wohl anzunehmen, daß sich die gleiche Reaktion auch bei direkter Anwendung von Calciumcyanamid als Ausgangsmaterial vollziehen würde. Dies ist in der Tat der Fall, wie ein in dieser Richtung angestellter Versuch lehrte.

Technisches Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) wurde zu diesem Zwecke in einer Menge von 50 g mit 250 g Wasser angerieben, das Gemisch unter Abkühlung allmählich mit 90 g roher Oxalsäure versetzt und hierauf auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken so lange erwärmt, bis in einer Probe des Reaktionsproduktes kein Cyanamid durch Silbernitrat und Ammoniak mehr nachweisbar war. Zur Entfernung der im Ueberschuß angewendeten Oxalsäure wurde das Gemisch dann mit 10 g Calciumkarbonat, welches mit Wasser angerieben war, versetzt und das Erwärmen bis zur Abscheidung der Oxalsäure fortgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf auf ein Saugfilter gebracht, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate zur Trockne verdampft. Hierbei verblieb ein weißer, krystallinischer, in seinem Aeußeren an rohen Harnstoff erinnernder Rückstand im Gewicht von 26 g.

Zur Identifizierung des auf obige Weise erhaltenen Reaktionsproduktes wurde ein Teil desselben mit Aceton gekocht. Die hierdurch erzielte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Haufwerk von feinen, farblosen Nadeln, welche nach dem Absaugen und

Trocknen bei 133—134° schmolzen und auch in dem sonstigen Verhalten durchaus mit Harnstoff übereinstimmten.

Die Hauptmenge des aus Calciumcyanamid erhaltenen Rohharnstoffes wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei ein beträchtlicher Teil des Trockenrückstandes ungelöst blieb. Immerhin wurden aus 50 g rohem Calciumcyanamid 12,5 g reiner Harnstoff erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Cyanamid durch Wasser, wenn auch nur in sehr geringem Umfange, direkt in Harnstoff verwandelt wird, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur (in ätherischer Lösung), als auch beim Verdampfen. Wesentlich größer ist die Menge des durch direkte Wasseraufnahme gebildeten Harnstoffes, wenn dem Wasser vor dem Eindampfen Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt wird. In ähnlicher Weise vollzieht sich die Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff nicht nur bei Gegenwart von Essigsäure (siehe vorstehende Abhandlung), sondern auch von Oxalsäure und vermutlich auch noch von anderen stärkeren organischen Säuren.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

260. Ueber die Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum.

Von Dr. August Eberhard.

(Eingegangen den 6. VIII. 1917.)

Die Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum hat in den letzten 30 Jahren wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet, ohne daß es jedoch bisher gelungen ist, eine einfache, allgemein anwendbare Prüfungsvorschrift hierfür einwandfrei aufzustellen. Es mußte daher von großem Interesse sein, daß L. W. Winkler¹⁾ vor kurzem Mitteilung über eine sehr einfache, bisher jedoch ziemlich unbekannt gebliebene Methode zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum machte.

Nach Winkler läßt sich der Gehalt an metallischem Eisen in dem mit Wasserstoff reduzierten Eisen einfach dadurch ermitteln,

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1917, 64.