

mit ihren Kanten gleichsam die Flächen des quadratischen Prismas erster Ordnung bildeten (Fig. 2). Das Prisma selbst wurde aber bei keiner Messung beobachtet. An den Krystallen wurden die folgenden Winkel gemessen und berechnet:

			Gemessen	Berechnet	
aP	(001)	(111)	$74^{\circ} 6' (*)$	—	(9 Kanten)
PP''	(111)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	$31^{\circ} 35'$	$31^{\circ} 48' 0''$	(1 Kanten)
PP'	(111)	($\bar{1}11$)	$85^{\circ} 36'$	$85^{\circ} 41' 45''$	(4 Kanten)
an	(001)	(112)	$60^{\circ} 33'$	$60^{\circ} 19' 45''$	(3 Kanten)
ar	(001)	(774)	$80^{\circ} 52'$	$80^{\circ} 45' 17''$	(4 Kanten).

Infolge der oben erwähnten Aufwachsung aufeinander, die nicht vollkommen parallel vor sich gegangen, reflectirten die Krystalle bei der Messung von ihren Flächen eine Menge von verschwimmenden Bildern des Signals, wodurch die Messung zu ungenügendem Resultate führte. Die Krystalle besaßen eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, die der Basopinakoïd-Fläche OP (001) parallel ging. Das Vorhandensein dieser Spaltbarkeit wird dadurch bedingt, dass von den gemessenen Winkeln die Mehrzahl solche sind, die von dieser letzteren Fläche mit denen der Pyramide gebildet werden.

Optisch sind die Krystalle einaxig und negativ.«

St. Petersburg, Forst-Institut, Februar 1887.

225. B. Rathke: Ueber die Constitution der Melamine.

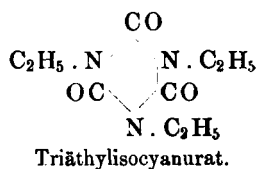
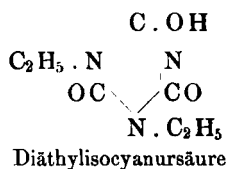
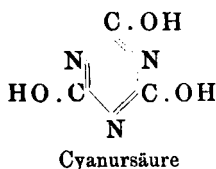
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. März.)

Indem ich in den folgenden Aufsätzen meine Beobachtungen über einige Verbindungen aus der Gruppe der Melamine mittheile, muss ich zunächst einige Worte bezüglich ihrer Constitution und Formulirung vorausschicken.

Während über die Natur der Cyanursäureäther und substituirten Melamine, der normalen sowohl wie der Isoverbindungen, kaum jemals ein Zweifel bestehen konnte, erschien es weniger sicher, welcher der beiden Klassen die Cyanursäure und das Melamin selbst zuzuzählen sind, und in den letzten zwei Jahren ist diese Frage mehrfach erörtert

worden¹⁾, am Eingehendsten von A. W. Hofmann. Jetzt ist diese Frage meines Erachtens entschieden, und zwar im Sinne des genannten Forschers, durch die Beobachtung Ponomarew's, dass cyanursäures Silber mit Jodalkylen sich umsetzend nicht, wie man früher meinte, ausschliesslich Isocyanurat, sondern daneben auch normalen Cyanursäureäther erzeugt, und zwar um so mehr des letzteren, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Da bekanntlich die normalen Aether in der Wärme sich leicht in die Isoäther verwandeln, nicht aber umgekehrt, so müssen erstere die primären Producte der Umsetzung sein, d. h. Cyanursäure ist $(\text{C}(\text{OH})\text{:N})_3$; die wichtige Beobachtung Ponomarew's hat Hofmann am Aethyläther bestätigen können und hat ihr durch seine Untersuchung der Diäthylisocyanursäure eine erwünschte Ergänzung hinzugefügt. Die normale Diäthylcyanursäure (aus normalem Triäthylcyanurat durch Natronlauge erhalten) verwandelt sich in der Wärme in Diäthylisocyanursäure, und deren bewegliches Wasserstoffatom ist ebenfalls (wie die drei Wasserstoffatome der Cyanursäure) ein Hydroxylwasserstoff; denn das Silbersalz bei Zimmertemperatur mit Jodäthyl umgesetzt erzeugt, neben Triäthylisocyanurat, einen isomeren Aether, welcher durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure, unter Abspaltung eines Aethyls als Chloräthyl, in die Säure zurückverwandelt wird. Für diese darf somit die unsymmetrische Constitution als erwiesen gelten.



Sehr zu beachten ist dabei der Umstand, dass der durch die Wärme bewirkte Uebergang aus der normalen in die Isostellung sich nur auf diejenigen Theile des Moleküls erstreckt, in welchen an Stelle des beweglichen Wasserstoffs das nicht mehr bewegliche Alkyl getreten ist. Darin finde ich eine wichtige Bestätigung der Annahme, an welcher ich in Uebereinstimmung mit früheren Ausführungen²⁾ bis zu ihrer etwaigen Widerlegung durch neue Thatfachen glaube festhalten zu müssen: dass nämlich eine Isomerie der Formen $\text{C}(\text{OH})\text{:N}$. und CO.NH ., resp. $\text{C}(\text{NH}_2)\text{:N}$. und $\text{C}(\text{NH}).\text{NH}$. nicht thatsächlich, sondern nur in unserer Vorstellung besteht und erst durch Eintritt organischer Radicale Wirklichkeit empfängt: mit anderen Worten,

¹⁾ Vergl. besonders: Hofmann, diese Berichte XVIII, 2781, 3217; XIX, 2084; Ponomarew, XVIII, 3261; Rathke, XVIII, 3108. Klason, Journ. f. prakt. Chemie, 33, 124.

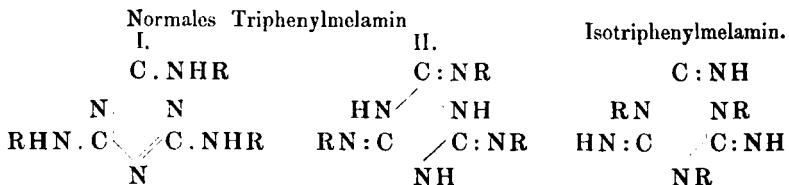
²⁾ Rathke, diese Berichte XVIII, 3110.

dass die Verbindungen: Cyansäure, Thiocyansäure, Cyanursäure, Cyanamid, (Phenylcyanamid), Melamin etc. immer nur in einer Form existenzfähig sind. Allerdings hat Klason¹⁾ Beobachtungen angekündigt, aus denen hervorgehen soll, dass Cyamelid die wahre Isocyanursäure sei, dass ferner Cyansäure und Thiocyansäure in Lösung als Nitrile, dagegen wasserfrei oder in dissociirtem Zustande der Lösung als Imide vorhanden seien, und dass dieses Verhältniss bei Dicyanverbindungen durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Isomeren sich augenfällig darthun lasse. Nähere Mittheilungen, welche ein Urtheil über die Beweiskraft dieser Beobachtungen gestatteten, sind aber meines Wissens bisher nicht erfolgt und müssen abgewartet werden.

In dem Folgenden werde ich mich daher im Allgemeinen der Hofmann'schen Schreibweise bedienen, da aber, wo es das Verständniss erleichtert, mir gestatten, auch die »Imidformeln« zu gebrauchen.

Und ich halte es für erlaubt, noch einen Schritt weiter zu gehen. Bedenkt man, mit welcher Leichtigkeit die Gruppe .CS.NHR durch Wanderung eines Wasserstoffatoms in .C(SH):NR übergeht (ich erinnere an die Schwefelharnstoffe) und umgekehrt, so darf man voraussetzen, dass mit gleicher Leichtigkeit auch die Gruppe .C(NHR):N. in .C(NR).NH. sich verwandelt und umgekehrt. Und in der That wissen wir durch die Untersuchungen Hofmann's²⁾, dass der Polymerisation des Phenylcyanamids entweder zu normalem oder (im Entstehungszustande) zu unsymmetrischem Triphenylmelamin eine solche Verschiebung des Wasserstoffatoms vorausgehen muss, mögen wir nun dem Phenylcyanamid die Formel CN.NHC₆H₅ oder HN:C:NC₆H₅ ertheilen; und das bei einem Vorgange, der schon bei Wasserbadtemperatur sich vollzieht. Danach ist es denn ziemlich gleichgültig, welche der beiden letzteren Formeln wir wählen.

In gleicher Weise erscheint es statthaft und unter Umständen zweckmässig, dem normalen Triphenylmelamin neben der Nitrilformel I als Nebenform noch eine Imidformel II zuzutheilen.



Dadurch tritt die nahe Beziehung der normalen zu den Isomelaminen augenfälliger hervor; der eigentlich wesentliche Unter-

¹⁾ Klason, Journ. f. prakt. Chemie 33, 124—129.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 3233.

schied zwischen ihnen besteht darin, dass die Alkyle bei ersteren in den Seitenketten, bei den Isomelaminen hingegen im Ringe selbst stehen.

Diese Betrachtung mag vielleicht zunächst als ein müssiges Spiel erscheinen. Indess, wenn es mir auch fern liegt, ihr eine grosse Bedeutung beizumessen, so wird sich im Folgenden doch zeigen, dass durch die Entstehung und Umwandlung gewisser Verbindungen viel leichter verständlich werden — ganz ebenso, wie für das Verständniss der mittelst Acetessigester ausgeführten Synthesen die Bezugnahme auf eine »Nebenform« des letzteren sich nützlich erwiesen hat.

226. B. Rathke: Ueber Thiammelin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eigegangen am 29. März.)

Eine Untersuchung, welche ursprünglich auf ein anderes Ziel gerichtet war, führte mich vor einiger Zeit zu einer Synthese des Thiammelins $C_3N_5H_5S = (CN)_3(NH_2)_2SH$, welche ich bereits in Kürze mitgetheilt habe ¹⁾. In derselben entsteht dieser Körper durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Thiocyanssäure:



Inzwischen ist die gleiche Verbindung von Klason ²⁾ dargestellt worden, indem er die aus Cyanurchlorid durch Ammoniak erhaltene Verbindung $(CN)_3(NH_2)_2Cl$ auf Kaliumhydrosulfid einwirken liess. Die Angaben Klason's lassen keinen Zweifel an der Identität der auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen. — Im Besitz einer etwas grösseren Menge von Thiammelin habe ich das Verhalten desselben näher untersucht und einige Derivate dargestellt.

Man erhält das Thiammelin durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Thiocyanssäure, welche aus einem Salze in Freiheit gesetzt wird. Zuerst wendete ich Rhodansilber an, welches in einer Lösung von Dicyandiamid suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Einfacher und ergiebiger ist folgendes Verfahren. Man löst ein Molekül Dicyandiamid und mindestens 2 Moleküle Rhodanammonium in wenig Wasser, setzt in der Kälte die dem Ammoniumsalz äquivalente Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu, erhitzt längere Zeit im Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3106.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 33, 296.