Ueber polymeres Trichloracetonitril;

von

A. Weddige.

I.

Unter den Abkömmlingen des Cyankohlensäureäthyläthers, $\text{CNCOOC}_2\text{H}_5$, welche im Bd. 10, 193 ff. (1874) dieses Journals von mir beschrieben sind, befindet sich der durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf Cyankohlensäureäther entstehende polymere oder Paracyankohlensäureäthyläther. Es war damals nicht gelungen, die Molekulargrösse dieses Körpers zu ermitteln und noch weniger war daran zu denken, eine Ansicht über die Constitution desselben zu äussern. Neuere Untersuchungen haben es ermöglicht, diese offen gebliebenen Fragen theilweise zu beantworten und zwar durch Ueberführung des Aethers in polymeres Trichloracetonitril $(\text{CNCCl}_3)_3$ und Umwandlung dieses Körpers in Cyanursäure, resp. Derivate dieser Säure.

In Folgendem gebe ich einen Theil der wegen der schwierigen und langwierigen Beschaffung des Materials noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung.

Entstehung des polymeren Trichloracetonitrils

Dasselbe entsteht, wie bereits aus einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hervorgeht, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Cyankohlensäureäthyläther nach folgender Gleichung:

Die Verarbeitung des p-Cyankohlensäureäthers zu dem polymeren Nitril liefert eine so geringe Ausbeute, dass kaum grössere Mengen auf diesem Wege zu gewinnen sind. Es wurde daher nach einer Methode gesucht, die Verbindung aus dem leicht zu beschaffenden gewöhnlichen Trichloracetonitril darzustellen. Die Einwirkung von Natrium, welches

¹⁾ Dies. Journ. [2] 28, 188.

die halogenfreien Nitrile in so ausgezeichneter und leichter Weise polymerisirt, führte nicht zum Ziele; es zeigte sich jedoch nach manchen vergeblichen Versuchen, dass trockne Salzsäure die Umwandlung des Nitrils bewirkt, wenn auch viel schwieriger und langsamer, als dieses beim Cyankohlensäureäther beobachtet wurde. Das hierbei entstehende Produkt ist vollkommen identisch mit dem aus p-Cyankohlensäureäther und Phosphorpentachlorid dargestellten Nitril.

Darstellung des p-Trichloracetonitrils aus polymerem Cyankohlensäureäther.

100 Grm. p-Cyankohlensäureäther werden mit 200 Grm. Phosphorpentachlorid so lange am Rückflusskühler gekocht, bis der Chlorphosphor verschwunden ist. Das entstandene, braun gefärbte Oel, ein Gemenge von p-Cyankohlensäurechlorid $(\text{CNCOCl})_3$ und Phosphoroxychlorid wird mit gleichen Theilen Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf $150^\circ\text{--}155^\circ$, 12—15 Stunden erhitzt, das in den Röhren befindliche, flüssige Produkt zunächst durch Destillation von Phosphoroxychlorid befreit und darauf in kleinen Portionen in möglichst kaltes Wasser eingetragen, wobei das braune, anfangs flüssige, allmählich zu einem Krystallbrei erstarrende Nitril ungelöst bleibt. Dasselbe wird zuerst durch Trocknen auf Gypsplatten vom Wasser befreit und dann einige Minuten mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salpetersäure zerstört die dem Nitril anhaftende, braune, schmierige Materie, ohne ersteres anzugreifen, so dass beim Behandeln mit kaltem Wasser in den meisten Fällen das Nitril direct farblos erhalten wird. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt zur vollkommenen Reindarstellung der Verbindung. Die Ausbeute beträgt 4—8% des angewandten p-Cyankohlensäureäthers.

Darstellung des p-Trichloracetonitrils aus gewöhnlichem Nitril.

Das zur Polymerisation dienende gewöhnliche Nitril wurde nach den Angaben von Bischoff¹⁾ durch Destil-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 732.

78 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

lation von Trichloracetamid mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen.

Das hierzu dienende Amid wird am vortheilhaftesten durch Einwirkung der berechneten, in Alkohol gelösten Menge Ammoniaks (10 procentige Lösung) auf die alkoholische Lösung des Trichloressigsäureäthyläthers (1 Thl. dieses und $1\frac{1}{2}$ Thl. Alkohol) dargestellt. Wenn man durch Abkühlen dafür sorgt, dass die Umsetzung ohne Erwärmen erfolgt, so kommt die Menge des entstehenden Amids der theoretischen fast gleich. Ein Theil des Amids krystallisirt nach etwa 12 stündigem Stehen aus der Lösung sofort vollkommen rein aus; der Rest wird durch Abdampfen des Alkohols, Auspressen des Rückstandes zwischen Fliespapier und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Zur Ueberführung in die polymere Modification wird das Nitril in Portionen von 70—100 Grm. mit vollkommen trockner Salzsäure gesättigt, und am besten, um jede Feuchtigkeit fern zu halten, in Glasröhren eingeschmolzen, so hingestellt, dass es dem Sonnenlichte möglichst viel ausgesetzt ist. Die Umwandlung erfolgt sehr langsam und scheint wesentlich vom Lichte abzuhängen. Sieben Röhren, je 70 bis 80 Grm. mit trockner Salzsäure gesättigten, flüssigen Nitrils enthaltend, welche während der lichtärmeren Wintermonate, von Ende October 1884 beginnend, in einem nach Süden und Osten mit hohen Fenstern versehenen Raume hingestellt wurden, zeigten am Ende April 1885 nur eine ganz geringe Abscheidung von Krystallen. Sie wurden darauf geöffnet und, nachdem nochmals Salzsäure eingeleitet war, wiederum dem Lichte ausgesetzt. Der Inhalt von sechsen war Ende Juli 1885 vollständig in die feste Modification übergeführt, während ein Röhreninhalt, dem Licht weniger ausgesetzt, flüssig geblieben war. Die letztere Röhre wurde bis heute im dunkeln aufbewahrt, und zeigt noch keinen Ansatz zur Krystallisation. Auch die Farbe des Glases scheint von Einfluss zu sein, wenigstens wurde beobachtet, dass die Polymerisation in Selterwasserflaschen von dunkelgrünem Glase keine Fortschritte machte, während das in einer hellgrünen Flasche befindliche gewöhnliche Nitril unter sonst gleichen

Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril. 79

Umständen vollständig in die feste Modification übergeführt wurde. Es wurde selbstredend versucht, die Polymerisation durch Erhitzen der Röhren zu beschleunigen, aber auch mehrtägiges Erwärmen bis auf 150° — 160° ist ohne viel Einfluss auf den Inhalt. Werden die das umgewandelte Nitril enthaltenden Röhren geöffnet, so zeigt sich ein starker Druck, und die früher gelöste Salzsäure entweicht in Strömen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die neue Verbindung sofort rein.

0,5257 Grm. Substanz	lieferten	0,3186 Grm. CO_2
0,4000 " " "		1,1597 " AgCl .
0,3600 " " "		31,4 Ccm. N (bei 17° und 749 Mm. Druck).

Berechnet:	Gefunden:
C 16,61	16,46
Cl 73,71	73,43
N 9,68	9,97

Das polymere Trichloracetonitril krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, oft zolllangen, farblosen und durchsichtigen Prismen, welche bei 96° schmelzen. Es ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem leicht löslich. Von Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform wird es ebenfalls ziemlich leicht aufgelöst, in Wasser, auch in kochendem ist es sehr wenig löslich. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150° — 170° bleibt es unverändert. Erhitzt man es mit conc. Salzsäure längere Zeit auf 200° , so wird ein Theil zersetzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure und die vom unzersetzten Nitril abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen Chlorammonium. Eine leicht zu verfolgende Umwandlung erleidet das Nitril beim Behandeln mit Alkalien und mit Ammoniak.

Einwirkung von Alkalien auf p-Trichloracetonitril.

Kaltes, wässriges Aetzkali ist ohne Einwirkung auf das Nitril; beim Kochen wird allmählich Chloroform abgespalten. Alkoholisches Kali bewirkt dieselbe Zersetzung unter starker Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher

80 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

Temperatur. Wird die bei dieser Reaction entstehende alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich nach mehrstündigem Stehen weisse Krystalle ab, welche sich durch die Analyse und ihre Reactionen als gewöhnliche Cyanursäure erwiesen.

0,6847 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure 0,1481 Grm. Wasser ab.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CNOH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$:
-----------	---

Wasser 21,63	21,8 %
--------------	--------

0,2944 Grm. der entwässerten Säure lieferten 0,3086 CO_2 und 0,067 H_2O .

0,1878 Grm. derselben Säure gaben bei 17,7° t. und 739,7 Mm B. 55,5 Ccm. N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CNOH})_3$
-----------	---------------------------------

C 28,25	27,9
---------	------

H 2,53	2,3
--------	-----

N 32,8	32,5
--------	------

Wird die Lösung der Säure in Wasser mit einer ammoniakalischen Kupferlösung versetzt, so entsteht der für Cyanursäure charakteristische amethystfarbene Niederschlag. Die letzte Reaction und der Wassergehalt der Säure scheinen mir genügend die Identität derselben mit der gewöhnlichen Cyanursäure zu konstatiren. Die Entstehung der Säure entspricht folgender Gleichung:

Das polymere Trichloracetonitril enthält nach dieser Reaction dieselbe Gruppe (C_3N_3) wie die Cyanursäure, verbunden mit Perchlormethyl (CCl_3). Man kann dasselbe daher zu den Abkömmlingen der trimolekularen Blausäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ zählen, deren Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffradikale substituiert sind, eine Körperklasse, für welche Pinner¹⁾ den Namen Kyanidine vorgeschlagen hat. Das p-Trichloracetonitril würde dem entsprechend als Perchlortrimethylkyanidin (C_3N_3)(CCl_3)₃ zu betrachten sein.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 18, 760.

Einwirkung von Ammoniak auf p-Trichloracetonitril.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf p-Trichloracetonitril gelingt es bei Einhaltung gewisser Bedingungen ein und zwei At. CCl_3 als Chloroform abzuscheiden und durch Amid zu ersetzen, Reactionen, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:

Versucht man durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak das letzte Mol. Chloroform zu entfernen, so wirkt das Ammoniak wie ein Alkali; es tritt unter Bildung einer zweifach amidirten Cyanursäure Hydroxyl in die Verbindung ein.

Monamid, Amidodiperchlormethylkvanidin.

Wird das p-Trichloracetonitril mit alkoholischem oder conc. wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chloroform die Bildung obiger Verbindung.

Zur Darstellung wird das Nitril am besten in alkoholischem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak und der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, die trockene Masse mit warmen Wasser behandelt, um eine geringe Menge

82 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

mit entstandenen Chlorammoniums zu entfernen, und der Rückstand durch einmaliges Umkrystallisiren aus 98% Alkohol gereinigt.

Die Analyse der so erhaltenen Substanz gab folgende Zahlen.

0,4505 Grm. Substanz gaben 0,2996 Grm. CO_2 und 0,0268 Grm. H_2O .
 0,3026 Grm. Substanz gaben 43,8 Ccm. N. bei 14° u. 758 Mm. Bar.
 0,5023 Grm. Substanz gaben 1,3002 Grm. AgCl .

Berechnet:	Gefunden:
5 C 18,1	18,0
4 N 16,9	17,09
2 H 0,6	0,66
6 Cl 64,0	63,9

Das Monamid krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche eine beträchtliche Grösse (bis zu 1 Cm.) erreichen können. Der Schmelzpunkt liegt bei 165° — 166° . In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, in Wasser nur wenig. Es besitzt keine basischen Eigenschaften. Durch Kochen mit alkoholischem oder wässerigem Kali wird das Amid unter Abspaltung von Chloroform gelöst. Die Lösung liefert beim vorsichtigen Neutralisiren mit Salzsäure ein weisses, kreideähnliches, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Ammoniak, Alkalien und Säuren lösliches Pulver, dessen Eigenschaften seine Identität mit dem Ammelid wahrscheinlich machen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung des Amids entsteht eine gut krystallisirende, bei 150° schmelzende Substanz, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Dasselbe entsteht durch Erhitzen von p-Trichloracetonitril mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 105° — 110° . In kleiner Menge wird es auch durch Erhitzen des Nitrils mit wässerigem Ammoniak auf 120° gebildet. Zur Darstellung wird am besten alkoholisches Ammoniak benutzt, und das Nitril etwa 5—6 Stunden mit demselben erhitzt. Wird eine Temperatur von 110° nicht über-

schritten, so bleibt der Röhreninhalt farblos, während er sich andernfalls braun färbt. Nachdem derselbe durch Abdampfen von Alkohol befreit ist, wird der Rückstand mit Wasser behandelt und dann, eventuell unter Zusatz von Thierkohle in Alkohol gelöst, worauf die Substanz sofort in reinem Zustande auskrystallisirt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,3683 Grm. Substanz gaben 0,2881 Grm. CO_2 und 0,0644 H_2O .
 0,2695 Grm. Substanz gaben 74 Ccm. N bei 17° und 738 Mm. Dr.
 0,303 Grm. Substanz gaben 0,5764 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
4 C 21,00	21,3
5 N 30,63	31,0
4 H 1,76	1,9
3 Cl 46,68	47,0

Das Diamid krystallisirt aus Alkohol unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen entweder mit oder ohne Krystallalkohol. Im ersteren Falle bildet es lange, durchsichtige, diamantglänzende, doppelte Pyramiden, welche beim Stehen an der Luft sofort Alkohol verlieren, wobei sie undurchsichtig werden und leicht zu einem weissen Pulver zerfallen. Ohne Alkohol krystallisirt das Diamid in kurzen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 235° — 236° . Es ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. In Aether ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Benzol, aus dessen heisser Lösung kleine Prismen krystallisiren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, wird jedoch von kochendem aufgenommen und beim Erkalten in glänzenden, kleinen Nadeln wieder abgeschieden.

Das Diamid ist eine schwache Base, welche sich in Mineralsäuren in der Kälte, noch leichter beim Kochen auflöst. Aus der heissen salzsauren Lösung scheidet sich ein in grossen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes

Salz aus, welchem nach der Analyse die Formel $\text{C}_3\text{N}_3 \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CCl}_3 \end{Bmatrix}$.

$\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Wasserbestimmung. Da das Salz über Schwefel-

84 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

säure nur einen Theil des Wassers abgibt und beim Erwärmen einen Theil der Salzsäure verliert, so wurde es längere Zeit auf 100° erhitzt, wobei das Krystallwasser und die ganze Salzsäure entweichen. Die Bestimmung ist etwas zu hoch ausgefallen, weil es nicht zu vermeiden ist, dass ein kleiner Theil des Diamids sich bei 100° durch Sublimation verflüchtigt.

Berechnet für C_3N_3	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \cdot HCl + 2H_2O : \\ CCl_3 \end{array} \right.$	Gefunden :
	$HCl + 2H_2O \quad 24,06$	25,09.

Analyse des wasserhaltigen Salzes:

0,7496 Grm. Substanz gaben 0,4277 Grm. CO_2 u. 0,2307 Grm. H_2O .
 0,4757 Grm. Substanz gaben 0,9012 AgCl; 0,3030 gaben 0,5764 AgCl.

Berechnet für C_3N_3	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \cdot HCl + 2H_2O : \\ CCl_3 \end{array} \right.$	Gefunden :
4 C	15,94	15,54
5 N	—	—
9 H	2,99	3,41
4 Cl	47,17	47,08—47,07
2 O	—	—

Die Eigenschaften des salzsauren Salzes zeigen die schwach basische Natur des Diamids. Das Salz löst sich in mässig conc. Salzsäure leicht auf und kann ohne Zersetzung zu erleiden mit derselben gekocht werden. In reinem erwärmten Wasser ist es ebenfalls vollständig löslich, wird jedoch die klare Lösung gekocht, so erfolgt sehr bald eine Zersetzung unter Abscheidung des reinen Diamids. Das Entweichen der Salzsäure beim Erhitzen wurde schon erwähnt. Mit Platinchlorid bildet es ein in grossen, orangegelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Die Verbindungen des Diamids mit Salpetersäure und Schwefelsäure, von denen die letztere in Wasser schwer löslich ist, sind ebenfalls gut krystallisirende Substanzen, welche jedoch nicht weiter untersucht wurden. Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet die Lösung des salzsauren Diamids durch wässriges Ammoniak und Alkalien. Wird dieselbe mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich sofort

ein aus kleinen weissen, perlmutterglänzenden Krystallen bestehendes Pulver aus, während gleichzeitig der Geruch nach Chloroform auftritt. Das Krystallpulver wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Kochen der trockenen Masse mit Alkohol ging ein sehr kleiner Theil in Lösung und erwies sich als unzersetzt abgeschiedenes Diamid, während die grösste Menge in Alkohol ungelöst zurückblieb. Eine Probe auf Chlor zeigte nur ganz geringe Mengen dieses Elementes. Die Analyse der Substanz führte zu der

Formel $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{Bmatrix}$ wobei ich bemerken will, dass der Stick-

stoffgehalt, aus nichtersichtlichen Gründen, bei zwei Bestimmungen zu niedrig gefunden wurde.

0,412 Grm. Substanz gaben 0,4238 Grm. CO_2 u. 0,1474 Grm. H_2O .

0,1334 Grm. Substanz gaben 65 Ccm. N. bei 24° u. 753 Mm. Dr.

Berechnet für $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{Bmatrix}$	Gefunden:
3C 28,3	28,02
5N 55,1	54,15
5H 3,9	3,97

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsaures Diamid wird also der grösste Theil nach folgender Gleichung zersetzt:

Die Verbindung bildet, wie schon bemerkt, kleine Krystalle, welche unter dem Mikroskope als Nadeln erscheinen. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc. In Alkalien und Mineralsäuren wird sie leicht löslich. Die Lösung in Salzsäure liefert beim Eindampfen ein gut krystallisirendes Salz. Beim Versetzen mit überschüssigem Platinchlorid scheiden sich lange gelbe Prismen eines wasserfreien Platindoppelsalzes aus, dessen Platingehalt der Formel

86 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

1,4636 Grm. Substanz gaben 0,4302 Pt.

Berechnet:

Gefunden:

Pt 29,1

29,4

Durch Ammoniak wird die salzsaure Lösung unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzt. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Alkalien wird ebenfalls ein weisses Pulver gefällt, welches sich im Ueberschuss des Alkalis auflöst, und daraus durch Chlorammonium niedergeschlagen wird. Essigsäure fällt die Alkalisalze ebenfalls. Die Zusammensetzung der Verbindung und ihre Eigenschaften stimmen bis auf die krystallinische Structur mit denen des Ammelids überein.

Zweifach amidirte Cyanursäure, $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{array} \right.$

Wird das polymere Nitril mit wässerigem Ammoniak 6—8 Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt die obige Verbindung, welche sich in Form von schwach gefärbten, kleinen Nadeln in dem Rohr abscheidet. Dieselben werden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und durch Kochen mit Alkohol, in welchem sie vollständig unlöslich sind, von einer geringeren Menge Diamid $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} (NH_2)_2 \\ CCl_3 \end{array} \right.$ befreit. Die Verbindung, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether etc., löslich in Säuren und Alkalien, zeigt sammt ihren Verbindungen, z. B. dem Platinsalz, dieselben Eigenschaften, wie die aus salzsaurem Diamid: $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} (NH_2)_2 \\ CCl_3 \end{array} \right. \cdot HCl$ mittheist Ammoniak erhaltene Substanz, mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung besitzt.

0,1295 Grm. Substanz gaben 63,5 Ccm. N. bei 20° u. 762 Mm. Dr.

Berechnet für die Formel: $\begin{array}{l} (CNNH_2)_2 \\ CNOH \end{array}$

Gefunden:

55,15 N.

55,5

Von dem gleich zusammengesetzten Ammelin unterscheidet sie sich nur durch die krystallinische Structur.

Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 160°—170° unter Bildung einer gleich zusammengesetzten Verbindung auf das polymere Nitril ein. Dieselbe findet sich als braunes Pulver

in der alkoholischen Lösung abgeschieden, wird jedoch aus ihrem mit Thierkohle entfärbten salzsauren Salz, als weisses Pulver gefällt. Die Zusammensetzung wurde durch das in langen, gelben Prismen krystallisirende salzsaure Platindoppelsalz bestimmt.

0,6440 Grm. Substanz gaben 0,188 Grm. Pt.

Berechnet für die Formel: $\left(\text{C}_3\text{N}_3 \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \text{ HCl} \\ \text{OH} \end{Bmatrix} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$ Gefunden:

29,1 Pt 29,11

Es muss weiteren Versuchen vorbehalten werden, festzustellen, ob diese Verbindungen identisch oder nur isomer mit dem Ammelin sind.

Einwirkung von Methylamin auf p-Trichloracetonitril.

Methylamin wirkt ähnlich dem Ammoniak unter Abspaltung von ein, zwei und drei Mol. Chloroform und Bildung analoger Verbindungen auf das Nitril ein.

Methylmonamid, Methylamidodiperchlorkyanidin.

oder alkoholischem Ammoniak auf das Nitril bei gewöhnlicher Temperatur. Zu seiner Darstellung wurde das Nitril mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Methylamins eingedampft, wobei der Geruch eines Isonitrils auftritt, und der Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

0,4002 Grm. Substanz gaben 0,9978 Grm. AgCl.

Berechnet für die Formel: $\text{C}_3\text{N}_3 \begin{Bmatrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{CCl}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{Bmatrix}$ Gefunden:

61,7 Cl 61,7 Cl

88 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

Die Verbindung bildet kleine, farblose, bei 115°—117° schmelzende Krystalle. Sie ist leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwer in kaltem. Basische Eigenschaften besitzt sie nicht.

Dimethyldiamid. Dimethylamidoperchlormethylkyanidin: $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$ entsteht in fast theoretischer Menge

durch mehrstündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Methylamin auf 110°. Als Nebenprodukt wird es auch durch Erhitzen des Nitrils mit wässrigem Methylamin auf 120° gewonnen. Zu seiner Darstellung wird der alkoholische Röhreninhalt, der ebenfalls den Geruch eines Isonitrils besitzt, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, und der Rückstand aus Benzol, wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

0,4398 Grm. Substanz gaben 0,7354 Grm. AgCl.

Berechnet für die Formel: $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$	Gefunden:
41,2 Cl.	41,3

Das Dimethylamid bildet kleine, weisse Krystalle, welche bei 206°—207° schmelzen. In heissem und kaltem Alkohol ist es löslich, ebenso in Benzol. Es verbindet sich mit Säuren zu krystallinischen Salzen. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid feine, gelbe Nadeln eines ziemlich schwerlöslichen Doppelsalzes. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak oder Alkalien versetzt, so wird ebenfalls, wie bei

dem Salz des Diamids $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$ Chloroform abgespalten.

Methyldiamid, Amidomethylamidoperchlormethylkyanidin $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$ entsteht durch Erhitzen des Monamids $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ CCl_3 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$ mit alkoholischem Methylamin oder des

Methylmonamids, $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ CCl_3 \\ CCl_3 \end{array} \right.$ mit alkoholischem Ammoniak auf 110° . Zur Reinigung wird das Produkt nach dem Verdampfen des Alkohols und Waschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisirt.

0,4016 Grm. Substanz gaben 0,7158 Grm. AgCl.

Berechnet für die Formel: $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{array} \right.$ Gefunden:

43,9 Cl

43,5

Die Verbindung bildet kleine, farblose, bei 153° — 155° schmelzende Krystalle. Sie ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Sie verbindet sich mit Säuren zu Salzen.

Zweifach methylamidirte Cyanursäure, $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ OH. \end{array} \right.$

Wird das p-Trichloracetonitril mit wässerigem Methylamin mehrere Stunden auf 120° erhitzt, so finden sich nach dem Erkalten in der Röhre eine Menge feiner, schwach gelbgefärbter Nadeln, während die Flüssigkeit eine hellbräunliche Farbe angenommen hat. Die Krystalle wurden abfiltrirt und getrocknet. Beim Kochen derselben mit Alkohol ging ein Theil in Lösung und schied sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus, welche durch den Schmelzpunkt als

das Dimethyldiamid $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{array} \right.$ charakterisirt wurden.

Der in Alkohol unlösliche Theil bildet ein Haufwerk von feinen Nadeln, welche auch von siedendem Wasser kaum aufgenommen werden. Die Krystalle lösen sich in Säuren, z. B. in Salpetersäure leicht auf, die Lösung wird durch Ammoniak unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags gefällt; durch Alkalien entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag, welcher jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Die Verbindung ist nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften identisch mit der kürzlich von A. W. Hof-

90 Göttig: Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide

mann¹⁾ durch Einwirkung von Methylamin auf Cyanurchlorid erhaltenen zweifach methylamidirten Cyanursäure. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurde das ebenfalls von A. W. Hofmann dargestellte Platindoppelsalz benutzt. Dasselbe entsteht leicht auf Zusatz von überschüssigem Platinchlorid zu einer Lösung der Verbindung in Salzsäure, und bildet, wie schon in der citirten Abhandlung angegeben, schwer lösliche, schöne lange Nadeln.

0,6478 Grm. Substanz gaben 0,1752 Grm. Pt

Berechn. für die Formel: $\left[\text{C}_3\text{N}_3 \begin{Bmatrix} (\text{NHCH}_3)_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{OH} \end{Bmatrix} \right]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ Gefunden:
27,04 Pt 27,04.

Auf eine weitere Untersuchung der Verbindung wurde verzichtet.

Nach vorläufigen Versuchen lassen sich auch durch Einwirkung von Aethylamin und Anilin auf das p-Trichloracetonitril krystallinische Produkte erzeugen. Ich behalte mir vor, die dabei entstehenden Körper, sowie einige sauerstoffhaltige Derivate des Nitrils in einer späteren Abhandlung zu beschreiben.

Zum Schluss spreche ich Herrn M. Koerner, welcher mich bei der Darstellung des Nitrils in ausgiebigster Weise unterstützt hat, meinen herzlichen Dank für seine Hülfe aus.

Leipzig, 24. December 1885.

Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Aether;

von

Christian Göttig.

Die Analogien, welche zwischen Alkalihydrosulfiden und Alkalihydroxyden in Bezug auf Zusammensetzung und chemischen Charakter bestehen, lassen bei apriorischer Betrachtung darauf schliessen, dass durch Hydrosulfide zusammengesetzte Aether in analoger Weise zersetzt werden, wie

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 18, 2770.