

Hrn. Peter Claësson zu Gesicht kam, welches mir zeigt, dass ich in einem Theile meiner Versuche, in denen, welche das Cyanurchlorid angehen, mit dem ausgezeichneten schwedischen Forscher auf demselben Arbeitsgebiete zusammengetroffen bin.

Angesichts der früheren Veröffentlichung des Hrn. Peter Claësson will ich nur noch bemerken, dass der Ausgangspunkt meiner bereits im letzten Sommersemester angestellten Versuche die am 22. Juli der Gesellschaft vorgelegte Arbeit über die Sulfocyanursäure gewesen ist, an deren Schlusse¹⁾ einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über die Einwirkung von Aminen auf den Sulfocyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid besonders gedacht wird.

Berlin, 30. October 1885.

A. W. Hofmann.

542. A. W. Hofmann: Ueber die den Alkyloyanamiden entstammenden alkylirten Isomelamine und über die Constitution des Melamins und der Cyanursäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXVI; vorgetragen vom Verfasser.]

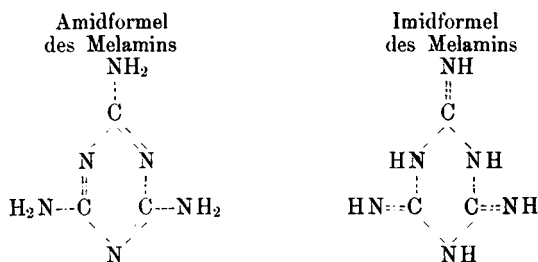
Durch die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche habe ich eine Reihe alkylirter Basen kennen gelehrt, welche sich ungezwungen dem Melamin unterordnen, obwohl sie aus demselben noch nicht dargestellt worden sind. Alle diese Basen, ebenso wie das Melamin selber, entstammen dem Sulfocyanursäuremethyläther, über dessen Constitution kein Zweifel obwaltet. Sie entstehen einfach, indem eine oder mehrere Amidgruppen, oder Substitute derselben, für einen oder mehrere Mercaptanreste in den Aether eintreten; auch habe ich kein Bedenken getragen, die ganze Reihe als Amidverbindungen anzusprechen. Mit dieser Auffassung stimmt auch die Wahrnehmung überein, dass sich viele derselben ebenso leicht, wenn nicht leichter, aus dem Cyanurchlorid bilden, indem man die Chloratome durch Amidgruppen ersetzt.

Bezüglich der Constitution des Melamins selber sind indessen die Ansichten der Chemiker getheilt geblieben. Liebig²⁾, in der

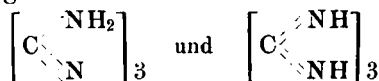
¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2207.

²⁾ Liebig a. a. O.

grossen Abhandlung über einige Stickstoffverbindungen, welcher wir die erste Kenntniss des Melamins verdanken, betrachtet diese Base als eine Amidverbindung, und dieser Ansicht huldigen wohl die meisten Chemiker. Neuerdings sind aber mehrfach Stimmen laut geworden, welche sich für eine imidartige Structur derselben ausgesprochen haben. Die einander gegenüber stehenden Auffassungen spiegeln sich in folgenden graphischen Formeln:

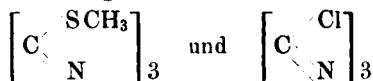


Diese Formeln mögen im Folgenden durch die knapperen, kaum minder durchsichtigen Ausdrücke



wiedergegeben werden, welche überdies den Vorzug haben, dass sie sich den in der vorhergehenden Abhandlung bereits gebrauchten anschmiegen.

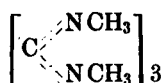
Betrachtet man die Bildung der in dieser Abhandlung beschriebenen Melamine nochmals unter Berücksichtigung dieser beiden Ansichten über die Structur des Melamins, so ist nicht zu verkennen, dass sich der Uebergang eines Aethers oder eines Chlorids von der Zusammensetzung beziehungsweise



unter dem Einflusse des Ammoniaks oder der Amine einerseits in Mercaptan oder Salzsäure, andererseits in Melamine weit einfacher erklärt, wenn man dem Melamin die erstere, als wenn man ihm die letztere Structur zuschreibt. Ohne bedenkliche Atomumlagerungen können Melamine der letzten Gattung aus dem Sulfocyanursäureäther oder dem Cyanurchlorid gar nicht zu Stande kommen. Welche Verschiebungen hier eintreten müssen, giebt sich am besten zu erkennen, wenn man die Melaminbildung durch secundäre Amine näher ins Auge fasst. Da in so gebildeten Basen, wenn man sie von einem imidartig construirt gedachten Melamin ableitet, die sechs Alkyle, welche den Wasserstoff in den sechs Imidgruppen ersetzen, von nicht mehr als drei Moleculen secundären Amins geliefert werden, so kann sich

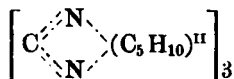
die Reaction nur vollziehen, indem sich eine Alkylgruppe des Amins von dem Stickstoffatome desselben löst, um sich mit einem anderen Stickstoffatome zu vereinigen. Bei der Zerlegung eines solchen sechsfach alkylirten Melamins unter Mitwirkung des Wassers würde sich — sollte man annehmen — auf der einen Seite ein Alkylcyanurat, auf der anderen ein primäres Alkylamin erzeugen. Der Versuch hat aber gezeigt, dass unter gleichzeitiger Ausscheidung von Cyanursäure das secundäre Alkylamin, welches als Ausgangspunkt gedient hat, zurückgebildet wird.

Das dem Dimethylamin entstammende sechsfach methyilirte Melamin würde die Zusammensetzung

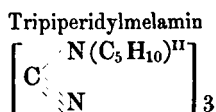
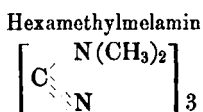
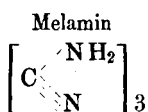


besitzen und sollte unter dem Einflusse des Wassers in Methylcyanurat und in Methylamin zerfallen. In Wirklichkeit entsteht aber neben Cyanursäure wieder Dimethylamin, (vergl. S. 2774) und es bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die Methylgruppe, welche sich bei der Bildung des sechsfach methyilirten Melamins von ihrem Stickstoffatome getrennt hatte, bei der Zerlegung wieder zu diesem Stickstoffatome zurückkehrt.

Lässt man die Melaminbildung durch secundäre Amine erfolgen, in denen, wie in dem Piperidin und Coniin zweiwerthige Atomgruppen functioniren, so stösst man auf ähnliche Schwierigkeiten. Bei der Bildung eines Piperidinabkömmlings von der Formel



muss sich die zweiwerthige Atomgruppe C_5H_{10} , welche noch eben mit ihrer ganzen Atombindekraft an einem Atom Stickstoff haftete, bei ihrer Einfügung in das Melaminmolecul alsbald dazu verstehen, zwei Stickstoffatome zu verketten, um sich im nächsten Augenblick bei der Spaltung des Körpers in Piperidin und Cyanursäure wieder mit einem Atom Stickstoff zu begnügen. Man sieht, dass, wer dem Melamin die Imidformel vindicirt, nicht ohne die Annahme mehrfacher, ziemlich umständlicher Verschiebungen fertig wird. Wie einfach und ungezwungen erklären sich dagegen alle diese Bildungen, alle diese Zersetzungen, wenn man den genannten Körpern den Charakter von Amidverbindungen beilegt!



In der That, hätte man das Melamin und die Alkylmelamine nur auf dem vorstehend verzeichneten Wege erhalten, so wäre es wohl Keinem eingefallen, diese Körper anders aufzufassen, als wie dies oben geschehen ist.

Dafür nun aber, dass zum wenigsten die aus dem Sulfoeyanursäuremethyläther und dem Cyanurchlorid entstehenden alkylirten Melamine einem Amidmelamin zugehören, lässt sich ein Grund geltend machen, dessen Triftigkeit man nicht beanstanden wird. Alkylmelamine, welche einem Imidmelamin entsprechen, können auf anderem Wege gewonnen werden; mehrere derselben sind in der That bereits bekannt. Diese Körper liefern, wie der Versuch gelehrt hat, keine Cyanursäure, sondern verwandeln sich unter Abspaltung von Ammoniak in die betreffenden Alkylcyanurate.

Alkylirte Isomelamine.

Schon vor Jahren habe ich gezeigt¹⁾, dass sich derartige Verbindungen mit Leichtigkeit aus den monoalkylirten Sulfoharnstoffen erzeugen lassen. Aus diesen Verbindungen entstehen zunächst monoalkylirte Cyanamide, welche sich schnell zu trialkylirten Melaminen polymerisiren. Die Versuche sind in der Methyl-, Aethyl- und Phenylreihe mit gleichem Erfolge ausgeführt worden. Ich habe dieselben gelegentlich der vorliegenden Arbeit wiederholt und die aus den Sulfoharnstoffen erhaltenen Verbindungen etwas eingehender studirt, als dies früher geschehen war.

Trimethylirtes Isomelamin. Diese Verbindung ist bereits in einer früheren Mittheilung²⁾ flüchtig erwähnt worden. Der Monomethylsulfoharnstoff, welcher neuerdings zu ihrer Darstellung diente, war durch Einwirkung des Ammoniaks auf das bei der Polymerisirung des Sulfoeyanmethyls als Nebenproduct auftretende Methylsenföl bereitet worden. Das so gewonnene Seföl enthält noch etwas unverändertes Sulfoeyanmethyl, sowie kleine Mengen anderer Producte. Um den Methylsulfoharnstoff daraus zu erhalten, muss man die Mischung mit concentrirtem Ammoniak schütteln, wobei sie sich stark erwärmt. Wenn die Flüssigkeit nach dem Erkalten nicht mehr nach Seföl riecht, so wird, nachdem die nicht gelösten Oele durch ein nasses Filter schnell entfernt sind, die ammoniakalische Flüssigkeit sofort eingedampft. Der Harnstoff bleibt in diesem Falle alsbald vollkommen weiss und bei 120° schmelzend zurück. Lässt man die ammoniakalische Flüssigkeit längere Zeit stehen, so färbt sie sich tief braunroth, und der Harnstoff ist dann nur schwer zu reinigen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 602.

²⁾ Hofmann, diese Berichte III, 264.

Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs kann mittelst Bleioxyd oder Quecksilberoxyd in wässriger oder alkoholischer Lösung bewerkstelligt werden; bei den in letzter Zeit angestellten Versuchen hatte ich zunächst mit Quecksilberoxyd und gewöhnlichem Alkohol gearbeitet. Wird die so gewonnene Lösung nach vollständiger Entschwefelung eingedampft, so krystallisirt bald, aus dem in erster Linie gebildeten Methylcyanamid durch Umsetzung und Polymerisation entstanden, etwas trimethylirtes Isomelamin aus. Man gewinnt indessen auf diese Weise keineswegs eine der Theorie entsprechende Ausbeute, insofern sich gleichzeitig verschiedene harzartige Producte bilden, welche in der alkoholischen Mutterlauge verbleiben und einen nicht unerheblichen Theil der Base zurückhalten. Die Bildung dieser harzigen Producte kann jedoch beschränkt, ja fast vermieden werden, wenn man die Gegenwart von Wasser bei der Entschwefelung sorgfältig ausschliesst, d. h. mit trockenem Quecksilberoxyd in absolutem Alkohol arbeitet. Jedenfalls wird durch den Ausschluss des Wassers eine ungleich befriedigendere Ausbeute gewonnen.

Das trimethylirte Isomelamin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die Lösungen haben eine entschieden alkalische Reaction. In Aether löst sich die Base nicht auf; die alkoholische Lösung wird von Aether krystallinisch gefällt. Aus concentrirter wässriger oder alkoholischer Lösung scheiden sich wohlausgebildete Nadeln aus, welche bei 179° schmelzen und gleichzeitig sublimiren. Diese Sublimation beginnt schon wenige Grade über 100°.

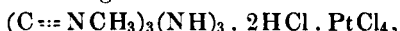
Seitdem ich die Base zuerst durch Entschwefelung des Monomethylsulfoharnstoffs erhielt, ist dieselbe von Baumann¹⁾ auch durch Polymerisirung von auf anderem Wege gebildetem Methylcyanamid gewonnen worden. Baumann fand bei dieser Gelegenheit, dass sie mit 3 Mol. Wasser krystallisirt, eine Beobachtung, welche ich bestätigen kann. Die 3 Mol. Wasser entweichen schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Der beobachtete Wasserverlust betrug 24.04 pCt. Der Theorie nach hätten 24.32 pCt. gefunden werden sollen. Bei 100° getrocknet hat das Trimethylmelamin die Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch	
C ₆	72	42.80	43.10	—
H ₁₂	12	7.14	7.28	—
N ₆	84	50.06	—	49.44
	168	100.00		

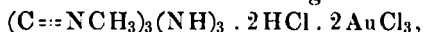
¹⁾ Baumann, diese Berichte VI, 1372.

Löst man die trimethylirte Base in concentrirter Salzsäure unter gelindem Erwärmen, so scheiden sich schon nach kurzer Frist schöne, prismatische Krystalle eines Chlorhydrates aus. Die Lösung dieses Salzes liefert mit Platin- und Goldchlorid schöne, in Nadeln krystallisirende Verbindungen. Für das Platinsalz



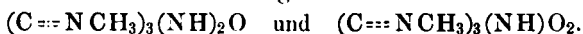
wurden 33.62 und 33.50 pCt. Platin gefunden, während die Theorie 33.69 pCt. verlangt.

Das Goldsalz hat die Zusammensetzung:

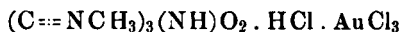


welcher 46.46 pCt. Gold entsprechen, der Versuch ergab 46.46 pCt.

Wird das Isotrimethylmelamin einige Stunden lang mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, so zerlegt es sich vollständig in Ammoniak und Isocyanursäuremethyläther, welcher durch sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften, zumal aber durch den bei 177° beobachteten Schmelzpunkt mit der Wurtz'schen Verbindung identificirt wurde. Schon längeres Kochen mit Salzsäure unter gewöhnlichem Druck oder mehrmaliges Abdampfen der Lösung genügt, die Umbildung zu bewerkstelligen. Man erkennt hierbei, dass sich die Wandlung nicht in einem Zuge vollzieht. Zwischen Amin und Aether liegen noch die beiden Verbindungen

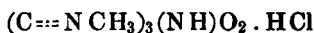


Ich habe versucht, diese Zwischenglieder zu isoliren, und es ist mir dies auch wenigstens mit dem zweiten derselben gelungen. Versetzt man eine frisch in der Kälte bereitete Lösung von Isotrimethylmelamin in Salzsäure mit Platinchlorid, so entsteht das schöne, nadelförmig krystallisirende Platinsalz der Base, welches oben erwähnt worden ist. Lässt man die salzsaure Lösung dagegen einige Stunden lang stehen oder hält man sie einige Augenblicke im Sieden, so fallen alsbald auf Zusatz von Platinchlorid die wohlbekannten Octaëder von Platinsalmiak. In der Flüssigkeit ist nunmehr neben 2 Mol. Salmiak das salzsaure Salz des zweiten Zwischengliedes vorhanden, welches man ohne Schwierigkeit in Form eines in schönen, schwerlöslichen Nadeln krystallisirenden Goldsalzes zu fassen vermag, während das Ammoniumgoldchlorid in der Mutterlauge bleibt. Die Natur der Verbindung wurde zumal durch die Stickstoffbestimmung festgestellt, da die Goldprocente in den Salzen der verschiedenen hier in Betracht kommenden Basen begreiflich kaum von einander abweichen. Das Goldsalz



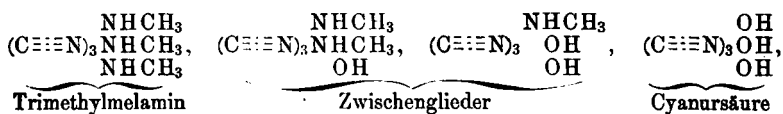
verlangt 10.98 pCt. Stickstoff und 38.63 pCt. Gold; gefunden wurden 10.79, 11.03 und 11.04 pCt. Stickstoff und 38.46, 38.5 und 38.66 pCt. Gold. Die analytischen Zahlen beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung, welche mehrfach wiederholt worden ist, weil

man immer gehofft hatte, durch Einhaltung besonderer Bedingungen — Arbeiten in der Kälte und mit verdünntester Säure — auf den sauerstoffärmeren Körper zu stossen. Für die Zusammensetzung der Zwischenbase kann ich übrigens auch noch die Analyse eines chlorwasserstoffsäuren Salzes anführen, welches durch Behandlung des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde. Beim Verdampfen der Lösung blieb ein Rückstand, der in absolutem Alkohol aufgenommen wurde; aus dieser Lösung liess sich das Chlorhydrat durch wasserfreien Aether in Nadeln ausfällen. Die Formel

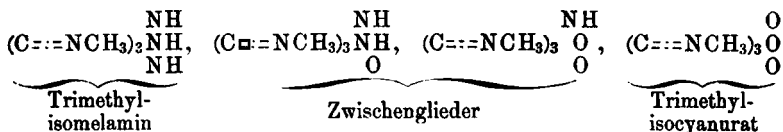


erheischt 27.11 pCt. Stickstoff und 17.19 pCt. Chlor; der Versuch ergab 26.56 pCt. Stickstoff und 16.95 pCt. Chlor. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali, so wird die Base als Oel in Freiheit gesetzt, welches auf Zusatz von Wasser verschwindet. Das Oel ist selbst nach längerem Stehen nicht fest geworden.

Wenn sich das trimethylirte Isomelamin von dem normalen Trimethylmelamin schon durch seine Bildungsweise und seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet, so spiegelt sich die fundamentale Verschiedenheit beider Substanzen doch zumal in den beiden Reihen von Umbildungen, welche sie unter dem Einflusse des Wassers bei Gegenwart von Salzsäure erleiden. Das normale Trimethylmelamin liefert unter diesen Umständen die Reihe:



während das trimethylirte Isomelamin in die Reihe



übergeht.

Triäthylirtes Isomelamin. Der für die Darstellung dieses Körpers erforderliche Monoäthylsulfoharnstoff war nach dem ursprünglich von mir angegebenen Verfahren ¹⁾, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsenföl gewonnen, nachdem Versuche, ihn durch Umsetzung von Schwefelcyanalkalium mit Aminsulfat zu erhalten — eine Methode, welche in der Phenylreihe treffliche Dienste leistet, — wenig befriedigende

¹⁾ Hofmann, diese Berichte I, 27.

Ergebnisse geliefert hatten. Der Aethylsulfoharnstoff ist seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser und Alkohol halber nur schwer in völlig reinem Zustande zu erhalten. Daher kommt es auch, dass ich den Schmelzpunkt des in zwei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Körpers früher einmal bei 89° , das andere Mal bei 106° beobachtet habe¹⁾. Bei erneuter Bereitung grösserer Quantitäten dieser Verbindung wurde Gelegenheit genommen, den Schmelzpunkt nochmals zu bestimmen. Für diesen Zweck wurde eine erhebliche Menge der aus reinem Aethylsenföl bereiteten Substanz mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, in dem sie in der Wärme etwas löslicher ist, als in der Kälte. So gewonnener Monoäthylsulfoharnstoff schmolz constant bei 113° .

Die Entschwefelung lässt sich wie bei der Methylverbindung sowohl mit Bleioxyd als auch mit Quecksilberoxyd in Wasser wie in Alkohol bewerkstelligen. Nach dem Eindampfen der entschwefelten Lösung bleibt ein alkalisch reagirender Syrup zurück, der, wenn man mit gewöhnlichem Alkohol gearbeitet hat, in der Regel nur äusserst schwierig krystallisirt. Der Syrup kann dann oft wochenlang stehen, oder wiederholt eingedampft und mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt werden, ohne dass sich Krystalle absetzen. Die Krystallisation des Körpers wird gerade so, nur in viel höherem Maasse, wie bei der entsprechenden Methylverbindung, durch die Gegenwart harziger Substanzen behindert, welche sich bei der Entschwefelung von Sulfoharnstoffen allgemein bilden. Auch in diesem Falle empfiehlt es sich daher, mit trockenem Quecksilberoxyd und absolutem Alkohol zu arbeiten. Man erhält alsdann gewöhnlich schon bei dem ersten Eindampfen eine schöne Krystallisation der Verbindung. Wenn der Körper einmal krystallinisch geworden ist, so lässt er sich sowohl aus Wasser als aus Alkohol und Aether leicht umkrystallisiren. Er bildet feine, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 92° schmelzen.

Das triäthylirte Isomelamin krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 4 Mol. Wasser, welche einem Wassergehalt von 25.52 pCt. entsprechen. Das lufttrockene Salz verlor unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 25.45 pCt. Wasser. Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung der Base durch eine Stickstoffbestimmung festzustellen. Die Formel

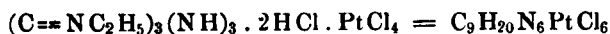


verlangt 40.00 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 39.81 pCt.

Ausserdem ist noch das Platin- und das Goldsalz analysirt worden. Das Platinsalz des triäthylirten Isomelamins krystallisirt in garbenförmig vereinigten Nadeln, ziemlich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich, welche bei 100° getrocknet werden können.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte a. a. O. u. III, 603.

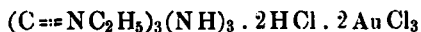
Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

Theorie			Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₉	108	17.43	17.56	—	—	—	—
H ₂₀	20	3.23	3.33	—	—	—	—
N ₆	84	13.56	—	—	—	—	—
Pt	194.6	31.41	—	31.48	31.53	31.55	31.61
Cl ₆	213	34.37	—	—	—	—	—
		619.6	100.00				

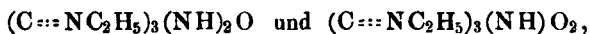
Das Goldsalz bildet schöne, rhombische Krystalle, welche bei langsamer Bildung beträchtliche Grösse annehmen können. In dem bei 100° getrockneten Salz wurden 44.18 pCt. Gold gefunden; der Formel



entsprechen 44.27 pCt.

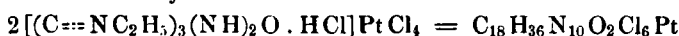
Unter dem Einflusse der Säuren erleidet das triäthylirte Isomelamin Veränderungen, welche denen der homologen Methylverbindung vollständig gleichen.

Durch Eindampfen mit Salzsäure, schneller durch Digestion mit Salzsäure bei 150° verwandelt sich die Base in Ammoniak und das Wurtz'sche Triäthylisocyanurat, welches durch Beobachtung seiner Eigenschaften namentlich des Schmelzpunkts (95°) als solches erkannt wurde. Aber auch hier durchläuft das triäthylirte Isomelamin ähnliche Zwischenstufen, wie sie bei dem Studium der entsprechenden Methylverbindung beobachtet werden: es entstehen in erster Linie die Körper



von denen letzterer sich mit Vorliebe bildet und leicht isolirt werden kann. Durch einmaliges Aufkochen mit Salzsäure verliert das triäthylirte Isomelamin 2 Imidgruppen, welche durch 2 At. Sauerstoff ersetzt werden. Kocht man die Lösung mit Natronlauge ein, um das Ammoniak zu entfernen, so erhält man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Eindampfen ein trocknes Gemenge von Kochsalz und dem Chlorhydrat des Sauerstoffkörpers, welches durch Alkohol von ersterem befreit wird.

Das Chlorhydrat des Sauerstoffkörpers liefert mit Platinchlorid ein Salz, welches zunächst ölig ausfällt, aber schon nach wenigen Augenblicken zu Krystallnadeln erstarrt. Es hat die Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch		
C ₁₈	216	25.91	25.92	—	—
H ₃₄	34	4.08	4.43	—	—
N ₈	142	13.43	—	13.30	—
O ₄	64	7.68	—	—	—
Pt	194.6	23.35	—	—	23.43
Cl ₆	213	25.55	—	—	—
	831.6	100.00			

Aus den durch die vorliegenden Untersuchungen festgestellten Thatsachen erhellt unzweifelhaft, dass es zwei Reihen alkylirter Melamine giebt, die eine einem amidirten, die andere einem imidirten Melamin sich unterordnend. Beide Reihen sind durch Bildung und durch Zersetzung scharf von einander unterschieden. Die eine, die Reihe der alkylirten Amidmelamine, bildet sich durch Behandlung des Sulfocyanursäureäthers und des Cyanurchlorids mit Alkylaminen und zerfällt mit den Elementen des Wassers in Cyanursäure und Alkylamine, die andere, die Reihe der alkylirten Imidmelamine, entsteht durch Polymerisirung aus den alkylirten Cyanamiden und wird durch die Einwirkung des Wassers in Isocyanursäurealkyläther und Ammoniak gespalten. Gewähren uns nun diese Erfahrungen Anhaltspunkte zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Frage nach der Constitution des Melamins selber? Ist das Melamin eine Amido- oder eine Imido-Verbindung?

Mir scheint die Thatsache, dass sich das Melamin leicht und glatt aus Ammoniak in Reactionen bildet, in denen die Alkylamine in unzweifelhafte, alkylirte Amidmelamine übergehen, unzweideutig für die Amidnatur auch des Melamins selber zu sprechen. Allerdings werden die Anhänger der Imidformel nicht ermangeln, darauf hinzuweisen, dass sich das Melamin auch aus dem Cyanamid bilde, also auf analoge Weise, wie die alkylirten Isomelamine aus den alkylirten Cyanamiden entstehen. Dies lässt sich nicht leugnen; wer aber jemals Melamin aus Cyanamid dargestellt hat, dem wird es nicht in den Sinn kommen, diese Bildung mit dem molecularen Uebergang des Sulfocyanursäureäthers oder des Cyanurchlorids in Melamin auf dieselbe Linie zu stellen. Drechsel¹⁾ hat bereits darauf hingewiesen, dass sich beim Erhitzen des Cyanamids unter lebhafter Ammoniakentwicklung reichliche Mengen von Dicyandiamid und mellonartigen Körpern bilden, und dass das Melamin hierbei nur in höchst minimaler Menge auftritt. Ich kann die Angaben Drechsel's in vollem Umfange bestätigen und glaube daher nicht, dass sich die Entstehung kleiner Mengen Melamin beim

¹⁾ Drechsel, Journ. f. pr. Chem. [2] XI, 301.

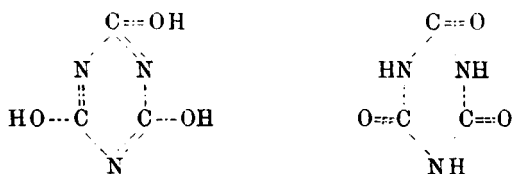
Erhitzen des Cyanamids als ein schwerwiegender Einwand gegen die Annahme der Amidnatur desselben wird geltend machen lassen. Jedenfalls lässt sich nicht verkennen, dass, wie man sich auch den Uebergang des Cyanamids in Melamin denke, die Umwandlung der Alkylcyanamide in alkylirte Isomelamine durch eine völlig verschiedene Reaction erfolgt.

Wenn nun aber die Bildung des Melamins den letzten Zweifel bezüglich seiner Constitution nicht beseitigt, so liegt der Gedanke nahe, eine endgültige Entscheidung der Frage durch einen Rückschluss aus seinen Umsetzungsproducten herbeizuführen.

Unter dem Einflusse des Wassers zerlegt sich das Melamin, wie schon Liebig gezeigt hat, in Ammoniak und Cyanursäure.

Wer sich daher mit Untersuchungen über die Natur des Melamins beschäftigt, wird nicht umhin können, die Frage nach der Constitution auch der Cyanursäure in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Für solche Betrachtung sind in der Auffindung der Sulfo-
cyanursäure, sowie der normalen Alkylmelamine einige neue Anlehnungspunkte gegeben.

Gerade so wie man sich das Melamin in zweierlei Weise zu Staude gekommen denken kann, hat man sich bekanntlich auch von der Constitution der Cyanursäure zwei verschiedene Vorstellungen gemacht, welche in den Diagrammen



oder in den einfacheren Formeln



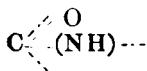
zum Ausdrucke gelangen.

Man erkennt unschwer, dass hier die Frage über die Constitution des Melamins in anderer Form von Neuem vorliegt, und dass es sich schon deshalb empfiehlt, einen Augenblick in diese Frage einzutreten, weil einerseits die zwiefache Auffassung des Melamins zumal den schwankenden Ansichten über die Cyanursäure entsprungen ist, andererseits weil der Einblick in die Natur dieses Körpers, welchen die Erkenntniss der normalen Alkylmelamine geliefert hat, nicht verfehlen kann, einen Rückschlag auf die Betrachtung auch der Cyanursäure zu üben.

Die beiden Auffassungen bezüglich der Constitution der Cyanursäure, welche durch die vorstehend gegebenen Formeln veranschaulicht werden, sind wesentlich aus der Erkenntniss zweier Reihen isomerer Aether hervorgegangen, von denen man die einen, die sogenannten normalen Aether von einer hydroxylirten, die anderen, die sogenannten Isoäther, von einer imidirten Cyanursäure ableiten zu müssen glaubt; gerade so, wie wir die im Vorstehenden beschriebenen normalen Alkylmelamine einem amidirten Melamin, die alkylirten Isomelamine dagegen einem Imidmelamin untergeordnet haben. Die Cyanursäureäther beider Reihen sind eingehend untersuchte, scharf charakterisirte Verbindungen. Sie unterscheiden sich zumal durch ihre Umbildungen: während sich die normalen Aether mit den Elementen des Wassers in Alkohol und Cyanursäure umsetzen, liefern die Isoäther unter denselben Bedingungen Alkylamine und Kohlensäure. Wäre man nun auch im Stande, die normalen Aether nach dem für die Erzeugung von Säureäthern üblichen Verfahren aus Alkohol und Cyanursäure zu gewinnen, so würde man über die Natur der Cyanursäure kaum im Zweifel sein; man würde nicht anstehen, ihr dieselbe Constitution zuzuerkennen, welche man für die normalen Aether gelten lässt. Dem ist aber nicht so. Bis jetzt ist es nicht gelungen, nach den gebräuchlichen Methoden aus der Cyanursäure normale Aether zu erzeugen. Lässt man unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aetherbildung Cyanursäure und Alkohol auf einander wirken, so entstehen keine normalen Aether, sondern jedesmal Isoäther. Daher der Zwiespalt in der Beurtheilung der Cyanursäure. Wer die Bildung der Aether, nicht ihre Zerlegung, als für die Beantwortung der Frage entscheidend ansieht, muss die Cyanursäure als die Säure der Isoäther betrachten; wer andererseits der Zerlegung der Aether grössere Beweiskraft als ihrer Bildung beilegt, wird sich für die Zugehörigkeit der Cyanursäure zu den normalen Aethern aussprechen müssen.

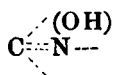
Die Frage nach der Constitution der Cyanursäure bleibt also, wenn man nur die beiden Aetherreihen ins Auge fasst, eine offene. Man hat daher auf anderem Wege eine Entscheidung derselben herbeizuführen gesucht.

Diejenigen, welche der Isonatur der Cyanursäure das Wort reden, führen zunächst ihre Bildung aus Harnstoff und harnstoffartigen Körpern, aus den Diharnstoffen, dem Biuret u. s. w. ins Feld. In allen diesen Substanzen, machen sie geltend, sei der Atomcomplex



recht eigentlich für die Bildung der Cyanursäure zur Verfügung; wollte man diese Säure als eine Hydroxylverbindung auffassen, so

müsste bei ihrer Entstehung aus allen diesen Körpern eine Atomverschiebung angenommen werden. Hierzu bemerken die Vertreter der entgegengesetzten Ansicht, dass die Constitution des Harnstoffs und seiner Abkömmlinge noch keineswegs endgiltig festgestellt sei, dass einige Chemiker ¹⁾ im scharfen Gegensatz zu der gewöhnlichen Auffassung den Atomcomplex



in der Gruppe der Harnstoffe annehmen, welche naturgemäss in eine hydroxylierte Cyanursäure übergehen würde.

Es ist aber zumal die Bildung der Cyanursäure aus den cyansauren Salzen und die Zerlegung ersterer bei der Destillation in Cyansäure, welche als Argumente, für die Isoformel geltend gemacht werden. Dieser Beweisführung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Cyansäure und ihre Salze selber Isoverbindungen seien. Gelänge es, der Cyansäure und den Cyanaten eine normale Constitution zu vindiciren, so wäre begreiflich für die entgegengesetzte Ansicht eine ebenso kräftige Stütze gewonnen. Welche Gründe hat man nun aber für die ziemlich allgemeine Annahme der Isonatur dieser Verbindungen? Vergleichen wir Bildung und Umbildung derselben mit den entsprechenden Processen bei der Sulfocyansäure, deren normale Constitution nicht bezweifelt wird. Die Salze der Cyansäure entstehen unter ganz ähnlichen Bedingungen aus dem Cyankalium, wie die der Sulfocyansäure. Wie sich das Ammoniumcyanat in den Harnstoff *par excellence* verwandelt, geht das Ammoniumsalz der Sulfocyansäure — allerdings nicht ganz so leicht — in den Sulfoharnstoff über. Wenn sich die freigewordene Cyansäure mit den Elementen des Wassers in Ammoniak und Kohlensäure umsetzt, so beobachtet man bei der Sulfocyansäure die etwas langsamer eintretende, aber völlig parallele Spaltung in Ammoniak und Kohlenoxysulfid. Somit zeigt das Verhalten beider Reihen von Verbindungen eine Analogie, die nicht grösser gedacht werden kann. Mit besonderer Vorliebe wird daher auch für die Imidnatur der Cyansäure der scharf ausgesprochene Charakter der aus ihr entstehenden Aether betont, welche sich durch ihren leichten Uebergang in Kohlensäure und Alkylamin unzweifelhaft als Isoverbindungen bekunden. Wie ganz anders, macht man geltend, ist in dieser Beziehung das Gebahren der normalen Sulfocyansäure, insofern dieselbe mit den Alkoholen Aether bildet, welche sich, den Ueberlieferungen der Säureäther getreu, mit den Elementen des Wassers wieder in Alkohol und Säure spalten. Ja selbst der stechende Geruch der Cyansäure und der eigenthümliche Reiz, den sie auf die Schleimhaut der Nase und des

¹⁾ Vergl. Wanklyn und Gamgee, Chem. Soc. J. [2] IV, 161.

Auges übt, sind als Beweise für die Zugehörigkeit der Cyansäure zu den Isoäthern angerufen worden! Man hat nur dabei vergessen, dass das Cyanchlorid, über dessen Constitution man nicht zweifelhaft ist, diese Eigenschaften in noch höherem Grade als die Cyansäure besitzt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass, wer die Cyanursäure als eine Hydroxylverbindung ansieht, diese Ansicht auch auf die Cyansäure ausdehnen und bei der Aetherbildung in dem einen, wie in dem anderen Falle eine Atomverschiebung gelten lassen muss. Man sieht, um die Annahme einer solchen Verschiebung kommt man bei den Cyansäure- und Cyanursäureäthern nicht herum; die Vertheidiger der einen Ansicht müssen sie sich bei der Bildung der Isoäther, die der anderen bei der Zerlegung der normalen Aether gefallen lassen, und es fragt sich also nur, ob Gründe vorliegen, welche mehr für die Umlagerung in dem ersten als in dem zweiten Falle sprechen.

Solche Gründe scheinen sich nun aber in der That zu Gunsten des ersten Falles geltend machen zu lassen.

Hier darf zunächst an den thatsächlichen Uebergang der normalen in die Isoäther erinnert werden, welchen wir, O. Olshausen und ich¹⁾, zuerst bei dem normalen Cyanursäuremethyläther beobachtet haben. Kurze Zeit bei der Siedetemperatur (250°) erhalten verwandelt sich die normale Verbindung von dem Schmelzpunkte 136° — durch die Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummethylat gewonnen — in die Isoverbindung von dem Schmelzpunkte 176°, durch Destillation von Cyanursäure mit methylschwefelsaurem Salz darstellbar. Die Umwandlung wird überdies unzweideutig durch die charakteristische Verschiedenheit in dem Verhalten der Verbindung bezeugt, welche wir, nach dem sie sich eben noch mit den Elementen des Wassers in Methylalkohol und Cyanursäure gespalten hatte, nach kurzem Erhitzen bei geeigneter Einwirkung des Wassers in Methylamin und Kohlensäure übergehen sehen. Eine analoge Umsetzung erleidet nach späteren Versuchen von Mulder²⁾ der Cyanursäureäthyläther. Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei einer Reihe unzweifelhaft normal constituirter Cyanursäureäther, bei der normalen Dimethyl-, Diäthyl- und Diamylcyanursäure, welche ich kürzlich aufgefunden habe und demnächst beschreiben werde. Alle diese Verbindungen lassen sich wieder in Cyanursäure und die betreffenden Alkohole zurückführen; werden sie aber kurze Zeit erhitzt, so geben sie in Isoverbindungen über und zerfallen alsdann mit den Elementen des Wassers in Kohlensäure und Alkylamin, denen sich in diesem Falle begreiflich Ammoniak hinzugesellt.

¹⁾ Olshausen und Hofmann, diese Berichte III, 272.

²⁾ Mulder, diese Berichte XVI, [R.] 360.

Hier verdienen auch noch einige Beobachtungen angeführt zu werden, welche im Laufe dieser Untersuchung gemacht worden sind, aber bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher erörtert werden sollen. Nachdem festgestellt worden war, dass sich der Sulfocyanursäuremethyläther bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers in Methylmercaptan und Cyanursäure spaltet, schien es von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise Alkohol auf den Aether einwirkt. Die Reaction konnte so verlaufen, dass sich auch jetzt wieder Cyanursäure bildete, aber unter Austritt von geschwefeltem Methyläther, oder aber es konnten unter Abspaltung von Methylmercaptan die normalen sauerstoffhaltigen Cyanursäureäther entstehen. Keines von beiden! Man erhielt stets nur Isocyanursäureäther, und zwar liefert die Einwirkung von Methylalkohol den Cyanursäuremethyläther (Schmelzpunkt 176°), die von Aethylalkohol den Aethyläther (Schmelzpunkt 95°). Offenbar waren, da sich die Reaction nur bei sehr hoher Temperatur, über 250° , vollzieht, die in erster Linie gebildeten normalen Aether in die Isoäther übergegangen.

Die normalen Cyansäureäther sind im reinen Zustande fast unbekannt. Ich habe sie niemals in Händen gehabt, und nach Mulder¹⁾ wäre das Cyanätholin von Cloëz nur ein Gemenge verschiedener Substanzen, unter denen das normale Aethylcyanurat vorherrscht. Angesichts dieser Verhältnisse kann von der Beobachtung des Uebergangs eines normalen Cyanats in ein Isocyanat nicht die Rede sein. Dagegen hat gerade die Untersuchung des Sulfocyanursäuremethyläthers den Beweis geliefert, wie leicht sich die normalen Sulfocyansäureäther in die entsprechenden Isoäther, in die sogenannten Senföle verwandeln. Wenn man das reine Sulfocyanmethyl für sich erhitzt, so wird es, wie bereits in einer früheren Abhandlung²⁾ bemerkt worden ist, zum grossen Theile in Methylsenföl übergeführt. Hier verdient aber auch noch ganz besonders an die Thatsache erinnert zu werden, dass sich, wie einerseits Zinin andererseits Berthelot und de Luca gezeigt haben³⁾, schon beim gelinden Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Sulfocyanalkalium mit Jodallyl direct Allylsenföl bildet. Will man das normale Sulfocyanallyl gewinnen, so kann dies, wie von Billeter⁴⁾ dargethan worden ist, durch die Einwirkung von Chlore cyan auf ein Allylmercaptid geschehen, aber auch so gewonnen geht das normale Sulfocyanallyl schon bei der einfachen Destillation vollständig in Allylsenföl über. Wären die normalen Sulfocyansäureäther der gesättigten

¹⁾ Mulder, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1883, 133.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2197.

³⁾ Zinin, Lieb. Ann. XCV, 128; Berthelot und de Luca, Ann. chim. phys. [3], XLIV, 495.

⁴⁾ Billeter, diese Berichte VIII, 461.

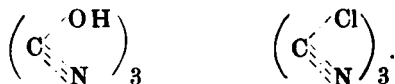
Alkohole unbekannt, so würden wir die Sulfocyansäure, im Hinblick auf die Senfölbildung aus dem Sulfocycankalium, mit demselben Rechte für eine Isoverbindung erklären, mit dem heute, auf den Uebergang in Isoäther hin, die Imidnatur der Cyansäure behauptet wird.

Angesichts der bemerkenswerthen Wandelbarkeit der normalen Cyansäure- wie Sulfocyansäureäther, schien es angezeigt, zu versuchen, ob nicht etwa die aus der Cyanursäure thatsächlich entstehenden Isoäther schliesslich nichts anderes als Umwandlungsproducte in erster Linie gebildeter normaler Aether seien. Besondere in dieser Richtung angestellte Versuche haben indessen eine solche Vermuthung nicht bestätigt. Aus den Versuchen von Habich und Limpricht¹⁾ weiss man, dass Silbercyanurat und Jodäthyl auf 120° erhitzt, sich zu Isocyanurat umsetzen. Ich habe den Versuch mit Jodmethyl wiederholt und gefunden, dass die Umsetzung, obwohl langsam und unvollkommen schon bei 100°, im Laufe der Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Immer aber war es nur der Isoäther, der sich gebildet hatte. Auch aus einer Mischung von Natriumcyanurat und methylschwefelsaurem Kalium, welches man längere Zeit auf 100° erhitzt hatte war nur Isoäther entstanden. Bei dieser Gelegenheit mag hier nochmals bemerkt werden, dass einmal gebildeter normaler Aether bis zu seinem Siedepunkt erhitzt werden muss, um in den Isoäther überzugehen. Normaler Cyanursäuremethyläther, welcher vierzehn Tage lang bei einer Temperatur von 100° erhalten worden war, zeigte nach dieser Zeit noch genau denselben Schmelzpunkt (136°), welchen er ursprünglich besessen hatte. Hiernach bleibt demjenigen, welcher in der Cyanursäure eine normale Säure erblickt, nur übrig, die Atomverschiebung als bei dem Uebergang der Säure in den Isoäther eintretend anzunehmen.

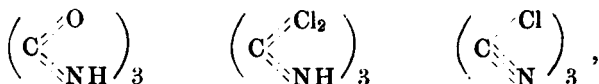
Kommen wir nach dieser Abschweifung auf die Frage zurück, welche Ausgangspunkt dieser Betrachtungen gewesen ist, auf die Frage nämlich, ob Gründe vorliegen, welche dem Uebergang einer normalen Cyanursäure in Isoäther grössere Wahrscheinlichkeit leihen, als der Umwandlung von normalen Aethern in eine Isosäure, so wird man dieselbe Angesichts der mitgetheilten Beobachtungen bejahend beantworten müssen. Jedenfalls steht thatsächlich fest, dass für die Umbildung einer erheblichen Anzahl unbezweifelter normaler Verbindungen dieser Gruppe in anerkannte Isoverbindungen der experimentale Beweis geliefert ist, während man den umgekehrten Fall, nämlich den Uebergang einer verbürgten Isoverbindung in eine unbeanstandete normale Verbindung, bisher nicht ein einziges Mal beobachtet hat.

¹⁾ Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CV, 395.

Wer die Hydroxylnatur der Cyanursäure befürwortet, wird schliesslich nicht unterlassen, mit besonderem Nachdruck auch noch die Beziehung zwischen Säure und Cyanurchlorid zu Gunsten seiner Auffassung anzurufen. Die Cyanursäure verwandelt sich, wie Beilstein¹⁾ gezeigt hat, unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids mit Leichtigkeit in Cyanurchlorid, aus welchem sie bei der Einwirkung des Wassers zurückgebildet wird. Wenn man die Cyanursäure als eine Hydroxylverbindung gelten lässt, so sind diese Uebergänge selbstverständlich, indem einfach ein Austausch zwischen der einwerthigen Hydroxylgruppe und dem einwerthigen Chloratom stattfindet:



Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf eine imidrirte Cyanursäure dagegen kann die Substitution des einwerthigen Chloratoms für das zweiwerthige Sauerstoffatom nur so zu Stande kommen, dass der benachbarten Imidgruppe gleichzeitig ein Wasserstoffatom in der Form von Salzsäure entführt wird, so dass das Stickstoffatom nunmehr mit seiner ganzen Bindekraft an dem Kohlenstoffatome haftet. In einer solchen Reaction müsste eigentlich ein Zwischenglied auftreten:



wie ein solches bei der Bildung der Imidchloride aus den Amidin in den Amidchloriden thatsächlich vorliegt.

In ähnlicher Weise verschieden gestaltet sich die Interpretation der Rückbildung der Cyanursäure aus dem Chlorid unter dem Einflusse des Wassers (Natriumhydrats), je nachdem man die eine oder die andere Auffassung der Säure gelten lässt. Nun wird aber, wie man weiss, das Cyanurchlorid von dem Schwefelwasserstoff, von dem Methylalkohol und dem Methylmercaptan nicht minder kräftig umgebildet, als von dem Wasser. Wenn das Wasser Cyanursäure erzeugt, so veranlassen Schwefelwasserstoff, Methylalkohol und Methylmercaptan, als Natriumverbindungen auf das Cyanurchlorid einwirkend, die Bildung der Sulfocyanursäure und der Methyläther der Cyanursäure und Sulfocyanursäure. Die letztgenannten drei Substanzen sind aber — Niemand zweifelt daran — normal zusammengesetzte Verbindungen. Betrachtet man die Cyanursäure als eine Isoverbindung, so ist der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid und Wasser ein wesentlich verschiedener von demjenigen, welcher der Umbildung

¹⁾ Beilstein, Lieb. Ann. CXVI, 357.

dieses Chlorids durch Schwefelwasserstoff, Methylalkohol und Methylmercaptan zu Grunde liegt. Man wird sich aber nur schwer entschliessen, die in umfassender Erfahrung begründete Ansicht, dass Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohol und Mercaptan in solchen Fällen analoge Wirkung üben, fallen zu lassen.

Ich habe im Vorstehenden die Gründe, welche die Auffassung des Melamins als Amid- und der Cyanursäure als Hydroxylverbindung befürworten, mit denjenigen in Parallele gestellt, welche sich für die Imidnatur dieser beiden Körper geltend machen lassen. Wenn ich ersterer Auffassung entschieden den Vorzug gebe, so bin ich bei dieser Entscheidung nicht wenig durch das Studium der bemerkenswerthen Reihenfolge einfacher Umbildungsprocesse beeinflusst worden, welche mir im Laufe meiner Untersuchungen über den Methyläther der Sulfocyanursäure durch die Hände gegangen sind.

Mit dem Methyläther beginnend, habe ich diese Verbindung, Stufe um Stufe, durch schwefelhaltige Zwischenbasen hindurch, in Melamin und dieses, über Liebig's gemischte Hydroxylamide hinweg, in Cyanursäure übergehen sehen, aus welcher durch Umwandlung in Chlorid schliesslich wieder der Sulfocyanursäuremethyläther erhalten wurde, der als Ausgangspunkt der Untersuchung gedient hatte:

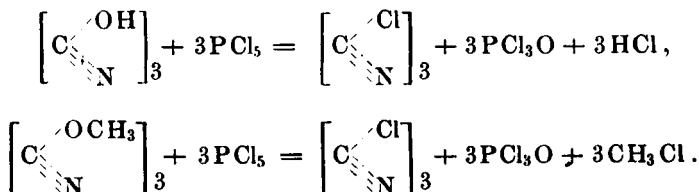
Methyläther	$(C \equiv N)_3(SCH_3)_3$	Melamin	$(C \equiv N)_3(NH_2)_3$
Monamidobase	$(C \equiv N)_3(SCH_3)_2NH_2$	Ammelin	$(C \equiv N)_3(NH_2)_2(OH)$
Diamidobase	$(C \equiv N)_3(SCH_3)(NH_2)_2$	Ammelid	$(C \equiv N)_3(NH_2)(OH)_2$
Melamin	$(C \equiv N)_3(NH_2)_3$	Cyanursäure	$(C \equiv N)_3(OH)_3$
		Cyanursäure	$(C \equiv N)_3(OH)_3$
		Cyanurchlorid	$(C \equiv N)_3Cl_3$
		Sulfocyanursäure	$(C \equiv N)_3(SH)_3$
		Methyläther	$(C \equiv N)_3(SCH_3)_3$

In dieser Reihe erfolgt der Uebergang von einem Gliede zum anderen durch wohlbekannte Reactionen, welche wir in den verschiedensten Gebieten der Chemie sich vollziehen sehen, ohne dass sie eine Atomverschiebung bedingen, wie wir sie auf dem Wege von Methyläther zu Methyläther zwei Mal annehmen müssen, wenn wir die Cyanursäure als eine Isoverbindung gelten lassen.

Schliesslich seien hier noch einige Versuche erwähnt, welche ich, in letzter Zeit, während sich die vorliegende Abhandlung bereits im Drucke befand, über die Constitution der Cyanursäure nachdenkend, angestellt habe, und deren Ergebnisse als weitere Bestätigung der im Vorstehenden ausgesprochenen Ansicht von Interesse erscheinen.

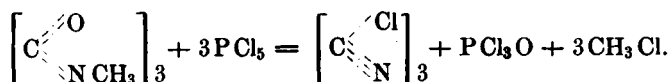
Was immer die Constitution der Cyanursäure sei, man durfte erwarten, dass sie unter dem Einflusse kräftiger Agentien ein analoges Ver-

halten mit den ihr zugehörigen Aethern zeigen werde. Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids liefert die Cyanursäure Cyanurchlorid und Phosphoroxychlorid unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorwasserstoffsäure. Ist die Cyanursäure die den normalen Aethern zugehörige Säure, so durfte man erwarten, dass diese Aether unter denselben Bedingungen gleichfalls in Cyanurchlorid und Phosphoroxychlorid, allein unter gleichzeitiger Entwicklung von Chloralkyl übergehen würden:



Dem ist nun wirklich so. Als man den normalen Cyanursäuremethyläther mit Phosphorpentachlorid (1 Mol. des ersteren und 3 Mol. des letzteren) im Einschlussrohr 8 Stunden lang auf 200° erhitze, verwandelte sich die Mischung der beiden starren Substanzen in eine Flüssigkeit, und beim Oeffnen des Rohres entwichen Ströme von Chlormethyl, welche über warmem Wasser aufgesammelt werden konnten. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit konnte durch Destillation Phosphoroxychlorid (Siedepunkt 108°) und Cyanurchlorid (Schmelzpunkt 145°) abgeschieden werden. Es war aber offenbar in Folge einer weitergehenden Reaction, wahrscheinlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das entstandene Chlormethyl auch etwas Salzsäure und Phosphortrichlorid entstanden.

Sehr begierig war ich nun, das Verhalten des isocyanursäuren Methyläthers gegen Phosphorpentachlorid kennen zu lernen. Möglicherweise konnten in dieser Reaction dieselben Producte entstehen, wie in der letztbetrachteten:

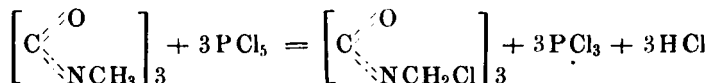


Wenn eines der beiden activen Chloratome im Phosphorpentachlorid die Methylgruppe von dem Stickstoff löste, so beanspruchte letzterer drei Viertel von der Atombindekraft des Kohlenstoffatoms, und es konnte nunmehr ein univalentes Chloratom für das bivalente Sauerstoffatom eintreten. Vollzog sich die Reaction in diesem Sinne, so würde der Versuch die Frage unentschieden gelassen haben. Allein das Phosphorpentachlorid übt eine ganz andere Wirkung auf die Isocyanursäureäther.

Ueber das Verhalten des Aethyläthers zu diesem Reagens liegt bereits eine Angabe von Habich und Limpricht¹⁾ vor, nach welcher man das Phosphorpentachlorid von dem Isocyanurat abdestilliren kann, ohne dass letzteres angegriffen wird. Der Methyläther zeigt genau dasselbe Verhalten. Erhitzt man denselben aber mit Phosphorpentachlorid etwa 8 Stunden lang im Einschlussrohr auf 200°, so findet man die starre Beschickung des Rohres in eine dunkle Flüssigkeit verwandelt. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht Salzsäuregas in grosser Menge, welches von Wasser nahezu vollständig absorbirt wird. Es liess sich keine Spur von Chlormethyl nachweisen und, als die dem Digestionsrohr entnommene Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, ging zunächst reines Phosphortrichlorid vom Siedepunkte 78° über; der Siedepunkt stieg alsdann schnell bis über 300°, bei welcher Temperatur eine zähe Flüssigkeit destillirte, welche zu einem durchsichtigen, glasartigen, an Metastyrol erinnernden Körper erstarrte. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Chloroform, noch weniger in Aether. Aus diesen Flüssigkeiten scheidet er sich beim Erkalten krystallinisch aus. Am besten krystallisirt er aber aus Benzol, aus welchem grosse, wohlausgebildete, farblose Prismen vom Schmelzpunkte 164° erhalten wurden. Eine Analyse, welche jedoch noch der Bestätigung bedarf, lässt dieses merkwürdige Product als dreifach chlorirtes Methylisocyanurat



erkennen. Die Reaction war also nach der Gleichung



verlaufen, ganz anders als man unter der Voraussetzung, dass Cyanursäure und Isocyanursäuremethyläther analog construirte Körper seien, hätte erwarten sollen. Das Ergebniss dieses Versuches erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass die Cyanursäure die den normalen Aethern entsprechende Hydroxylverbindung ist.

Das auf dem angedeuteten Wege erhaltene Chlorderivat des Methylisocyanurats verdient übrigens eine nähere Untersuchung, und ich beabsichtige daher, diese Arbeit in der Kürze weiter fortzusetzen.

¹⁾ Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CIX, 102.