

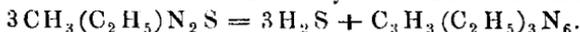
isomeren Diaminen des Aldehyd's führen, welche von Hrn. H. Schiff*) für das Anilin z. B. bereits dargestellt sind. Möglich aber auch, dass nur condensirte Ammoniake gebildet werden.

80. A. W. Hofmann: Ueber substituirte Melamine.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLIX; vorgetr. vom Verf.)

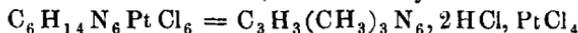
Die Thatsachen, welche ich heute der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube, wurden bei der weiteren Ausführung von Versuchen ermittelt, über die ich bereits in einer früheren Sitzung berichtet habe.**)

In einem Aufsatze, zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe, habe ich gezeigt, dass der monoäthylirte Sulfoharnstoff bei der Entschwefelung mit Blei- oder Quecksilberoxyd in eine Base übergeht, welche ich unter dem Namen Triäthylmelamin beschrieben habe:



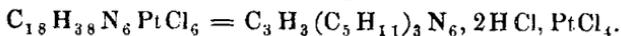
Bei der Fortsetzung dieser Versuche habe ich zunächst constatirt, dass der monomethylirte und der monoamylirte Harnstoff bei der Entschwefelung mit Bleioxyd das entsprechende trimethylirte und triamylirte Melamin liefern.

Das Trimethylmelamin krystallisirt aus Wasser sowohl, als auch aus Alkohol in feinen, farblosen Prismen, die eine stark alkalische Reaction besitzen und sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Aus der mit möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung der Base scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid gut ausgebildete Blättchen eines in Wasser und Alkohol ziemlich unlöslichen Platinsalzes aus, dessen Analyse zu der Formel



führte. Das Trimethylmelamin wird wie die entsprechende Aethylverbindung durch Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Es ist mir indessen nicht gelungen, das offenbar hier zunächst auftretende Trimethylammelin festzuhalten: die Reaction geht alsbald weiter.

Das aus dem wohlkrystallisirten Amylsulfoharnstoff, dessen Schmelzpunkt bei dieser Gelegenheit zu 93° gefunden wurde, dargestellte Triamylmelamin wird als ein stark alkalischer, zäher Syrup erhalten, der selbst nach langem Stehen nicht fest wird. Er ist unlöslich in Wasser und wässriger Salzsäure. Die Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein Haufwerk von gelben Krystallen, welche löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol sind. Sie enthalten:



*) Schiff. Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 343.

**) Hofmann, Berichte 1869. 600.

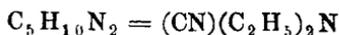
Auch bei dem Triämylmelamin liess sich beim Kochen mit Salzsäure ohne Schwierigkeit das Austreten von Ammoniak nachweisen. Allein auch in dieser Reihe wollte es nicht gelingen, aus den Zeretzungsproducten das substituirte Ammelin zu isoliren.

Schon in meiner ersten Mittheilung über diese Klasse von Verbindungen habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die substituirten Melamine nicht das directe Entschweflungsproduct der geschwefelten Harnstoffe sind *). dass ihrer Entstehung vielmehr die Bildung der substituirten Cyanamide vorausgehe. Was ich damals vermuthete, ist mir durch neue Versuche, die ich zumal in der Aethyl- und Phenylreihe ausgeführt habe, zur Gewissheit geworden. Das directe Entschweflungsproduct des Monoäthylharnstoffs ist nicht alkalisch, krystallisirt nicht, liefert kein krystallinisches Platinsalz. Erst nach mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade wird das Product plötzlich alkalisch, krystallisirt alsdann bei der Berührung mit einem Glasstabe und liefert das charakteristische wawellitartig krystallisirende Platinsalz.

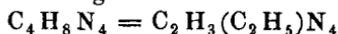
Für die Richtigkeit der Interpretation, dass sich hier zunächst Aethylcyanamid gebildet habe, welches erst später in Triäthylmelamin übergang, liess sich noch ein weiterer Beweis in dem Verhalten des auf gewöhnliche Weise dargestellten Aethylcyanamids beibringen. Dieser Körper ist, ebenso wie das Methylcyanamid und Phenylcyanamid, den Chemikern aus den schönen Untersuchungen von Cahours und Cloëz bekannt**), welche diese Substanzen durch Behandlung der betreffenden Aminbasen mit gasförmigem Chloryan erhalten haben. Beim Einleiten von Chloryangas in eine ätherische Lösung von Aethylamin habe ich in der That genau die Erscheinungen beobachtet, welche die genannten Chemiker beschreiben. Die von dem ausgeschiedenen Aethylaminchlorhydrat abfiltrirte ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers das Aethylcyanamid als einen neutralen unkrystallinischen Syrup, welcher mit Salzsäure und Platinchlorid kein krystallinisches Platinsalz bildete, sich also gerade so verhielt, wie das Entschweflungsproduct des Monoäthylsulfoharnstoffs. Zwei bis dreimal in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, lieferte dieser Syrup eine alkalische Flüssigkeit, aus der sich prachtvolle Krystalle absetzten, welche alle Eigenschaften des aus dem Sulfoharnstoff dargestellten triäthylirten Melamins besaßen. Nach dieser Beobachtung nimmt denn auch die Umbildung durch die Wärme, welche Cahours und Cloëz für das Aethylcyanamid angeben, eine einfachere Form an. Diese Chemiker fanden, dass sich bei der Destillation des Aethylcyanamids eine bei 190° siedende Flüssigkeit von der Formel

*) Hofmann, Berichte 1869, 602.

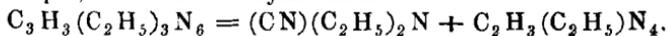
**) Cahours und Cloëz, Ann. Chem. Pharm. XL., 91.



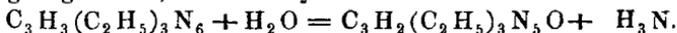
bildet, welche Cahours und Cloëz als Diäthylcyanamid erkannt haben, während gleichzeitig eine feste krystallinische Base entsteht, welche die Zusammensetzung



besitzt und die ich als Aethylidicyandiamid ausprechen möchte. Offenbar sind diese Verbindungen keine directen Zersetzungsproducte des Aethylcyanamids, sondern entstehen aus dem bereits polymerisirten Körper, aus dem Triäthylmelamin:



Die Zersetzungsproducte des Triäthylmelamins sind, wie schon die hier aufgeführte Umbildung durch die Wärme andeutet, in mehr als einer Beziehung interessant. Die Möglichkeit, diesen Körper mittelst Chloreyan auf eine einfachere und weniger kostspielige Weise darzustellen, als aus dem äthylirten Sulfoharnstoff, hat mich veranlasst, die Umwandlungen des triäthylirten Melamins etwas genauer zu untersuchen. Für heute will ich nur bemerken, dass das Triäthylmelamin in der That, wie ich dies bereits früher vermuthet hatte*) durch längere Behandlung mit Säuren unter Ammoniakabspaltung und Aufnahme von Wasser in Cyanursäureäthyläther übergeht. Beim einfachen Aufkochen mit Salzsäure verwandelt es sich, wie schon gezeigt wurde, in Triäthylammelin:



Durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure in geschlossener Röhre entsteht Cyanursäureäthyläther



welcher durch seine physikalischen Eigenschaften, zumal durch seinen Schmelzpunkt (85°) und durch seine Zersetzungsproducte identificirt wurde. Das zwischen dem Triäthylammelin und dem Cyanursäureäthyläther in der Mitte liegende Triäthylammelinid



habe ich bis jetzt trotz vieler Versuche nicht fassen können.

Ich habe mir das Vergnügen nicht versagen wollen, das hier für die Aethylkörper Ermittelte schliesslich auch noch einmal in der Phenylreihe zu beobachten.

Es wurde also zunächst der Monophenylharnstoff*) entschwefelt, den ich vor längerer Zeit bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsenföf erhalten hatte.***) Wie nach den Ergebnissen in der Aethylreihe zu erwarten stand, liefert dieser Körper bei der Behandlung mit Bleioxyd keinen sauerstoffhaltigen Harnstoff, sondern es ent-

*) Hofmann, Berichte 1869, 605.

**) Hofmann, Lond. Roy. Soc. Proc. IX, 276.

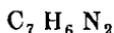
steht zunächst Phenylcyanamid mit all den Eigenschaften, welche Cahours und Cloëz dem durch die Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin erhaltenen Körper beilegen. Die von dem Bleisulfid abfiltrirte alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine durchsichtige, spröde colophoniumartige Masse, welche keinerlei krystallinische Structur zeigt. Wird dieselbe aber in Alkohol wieder gelöst, und einige Stunden lang gelinde erwärmt, so beginnen sich beim Erkalten Krystalle auszuscheiden. Aehnliche Krystallbildung erfolgt auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Es gelingt jedoch nicht leicht, die ganze Menge der colophoniumartigen Masse in Krystalle überzuführen.

Diese Krystalle sind in Alkohol und Aether ausserordentlich löslich; aus letzterem krystallisirt die Verbindung in zolllangen concentrisch vereinigten Nadeln; in Wasser ist dieselbe schwer löslich. Die Krystalle schmelzen schon bei 36—37°; einmal geschmolzen, erstarren sie nur äusserst langsam, gewöhnlich erst bei der Berührung mit einem festen Körper. Auch in Salzsäure sind sie vollkommen unlöslich und es gelingt nicht, eine Platinverbindung aus denselben darzustellen. Die leicht schmelzbaren Krystalle sind nichts anderes als das Phenylcyanamid.

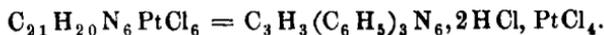
Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das Phenylcyanamid nach längerer Zeit in Triphenylmelamin, welches sich alsbald durch seine viel geringere Schmelzbarkeit zu erkennen giebt. Der Uebergang in die trimoleculare Verbindung scheint um so leichter zu erfolgen, je reiner der monomoleculare Körper ist. Das auf dem Wasserbade geschmolzene vollkommen reine Amid erstarrt oft schon nach einigen Augenblicken zu dem bei weit höherer Temperatur als der Siedepunkt des Wassers schmelzenden Triphenylmelamin.

Die polymerisirte Verbindung, behufs völliger Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, stellt wohl ausgebildete, pyramidal abgegrenzte Prismen dar, welche in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich sind; in Alkohol und Aether, zumal in der Wärme, sind sie leicht löslich. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung setzt den Körper beim Erkalten in haarfeinen Nadeln ab. Die Krystalle schmelzen, ohne eine Veränderung zu erleiden, bei 162—163°.

Die Analyse weist diesem Körper als einfachsten Ausdruck die Formel



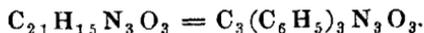
an; allein die Untersuchung des Platinsalzes, welches als ein gelber, gut krystallisirter Niederschlag fällt, zeigt unzweideutig, dass hier die trimoleculare Verbindung vorliegt. Das Platinsalz hat nämlich die Formel:



Die schwer schmelzbaren Krystalle stellen also das triphenylirte Melamin dar, welches aus dem durch Entschweflung des Monophenylharnstoffs zunächst gebildeten Phenylecyanamids durch Polymerisation entstanden ist.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass das nach dem Verfahren von Cahours und Cloëz durch Behandlung von Anilin mit Chlore cyan erhaltene Phenylecyanamid beim längeren Erwärmen gleichfalls in Triphenylmelamin übergeht, welches durch das Studium seiner Eigenschaften, zumal seines Schmelzpunktes und seiner Zerstellungsproducte, mit dem durch Entschweflung des Monophenylharnstoffs gewonnenen identificirt wurde. Bei der Darstellung des Phenylecyanamids durch Einwirkung von Chlore cyan auf Anilin wurde in einigen Darstellungen der gesuchte Körper beim Verdampfen des Aethers Anfangs auch in Gestalt einer zähen zu einer colophoniumartigen Substanz erstarrenden Harzmasse erhalten, welche nur allmählig in den krystallinischen Zustand überging. Bei anderen Darstellungen, in denen frisch destillirtes, vollkommen farbloses Anilin angewendet worden war und das Chlore cyan gas im Ueberschuss angewendet wurde, blieb das Phenylecyanamid beim Verdampfen des Aethers im Zustande völlig reiner Krystalle vom Schmelzpunkt 36° zurück. Bei der so erhaltenen, vollkommen reinen Substanz erfolgt der Uebergang in die trimoleculare Verbindung mit besonderer Leichtigkeit.

Nach den Erfahrungen, welche ich über die Veränderungen des Triäthylmelamins unter dem Einflusse der Säuren eingesammelt hatte, lag der Gedanke nahe, auch das Verhalten des Triphenylmelamins gegen Säuren zu studiren. Schon Aufkochen mit Chlorwasserstoffsäure ist hinreichend, um aus dem triphenylirten Melamin Ammoniak abzuspalten; allein wenn es mir schon bei der triäthylirten Base nicht gelungen ist, sämmtliche von der Theorie in Aussicht gestellten Verbindungen zu erhalten, ist die Ansbeute bei dem Triphenylkörper noch unergiebig gewesen. In der That ist es mir weder geglückt, ein triphenylirtes Ammelin, noch ein triphenylirtes Ammelid darzustellen. Erhält man eine mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung von Triphenylmelamin kurze Zeit im Sieden, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Prismen aus, welche nichts anderes sind, als cyanursäures Phenyl



dessen Bildung der des Cyanursäureäthyläthers vollkommen analog ist:



Der Cyanursäurephenyläther setzt sich aus der salzsauren alkoholischen Lösung nur langsam ab. Man kürzt die Darstellung, indem man die saure Lösung mit Alkali abstumpft, zur Trockne verdampft und den durch Wasser von Salz befreiten Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise sehr schöne,

wohl ausgebildete, farblose Prismen mit grader Endfläche, welche bei 264° schmelzen. Der cyanursaure Phenyläther ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol ist er schwer, leichter in siedendem löslich; auch in Aether löst er sich auf. Vergeblich hatte ich gehofft, das cyanursaure Phenyl bei der Destillation sich gradezu in cyansaures Phenyl (Carbanil), dessen Darstellung noch immer die grösste Schwierigkeit bietet, übergeben zu sehen. Der cyanursaure Phenyläther lässt sich zum grossen Theile ohne Zersetzung verflüchtigen, obgleich der heftig riechende, thänenreizende Dampf, welcher sich entwickelt, die Spaltung eines Theiles des Cyanursäurephenyläthers nicht verkennen lässt.

Das Phenylcyanurat, welches sich aus dem Triphenylmelamin bildet, ist offenbar identisch mit dem Körper, welchen ich früher*) durch Polymerisation des Phenylcyanats mittelst Triäthylphosphins erhalten habe. Leider besass ich von dem so dargestellten Körper keine Probe mehr, um einen letzten Zweifel, der noch bleiben könnte, durch den Versuch zu entfernen. Ich beabsichtige aber das Studium des Phenylcyanats wieder aufzunehmen und werde alsdann Gelegenheit nehmen, diese Beobachtung nachzutragen.

Hrn F. Hobrecker bin ich für die mir bei Ausstellung der beschriebenen Versuche geleistete Hülfe zu bestem Danke verpflichtet.

81. A. W. Hofmann und Otto Olshausen: Ueber die Isomeren der Cyanursäure-Aether.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium I.; vorg. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Cloëz**) unter dem Namen Cyanätholin einen merkwürdigen Körper beschrieben, welcher die Zusammensetzung des Cyansäureäthyläthers, aber keineswegs die Eigenschaften desselben besitzt. Von letzterem unterscheidet er sich namentlich in seinem Verhalten zu den Alkalien, welche nach den Beobachtungen von Cloëz Ammoniak, nicht Aethylamin, aus demselben entwickeln. Mit den Säuren vereinigt sich das Cyanätholin nach Cloëz zu krystallisirbaren Salzen, von denen indessen bis jetzt nicht ein einziges genauer untersucht worden ist. Ueberhaupt ist es auffallend, wie wenig sich die Aufmerksamkeit der Chemiker diesem merkwürdigen Körper zugelenkt hat. Hr. Cloëz hat sich mit der Entdeckung des Cyanätholins und der Feststellung seiner Zusammensetzung begnügt; er ist kaum mehr auf diesen Gegenstand zurückgekommen. Von Arbeiten anderer Chemiker, welche das Cyanätholin betreffen, sind uns nur einige wenige, aber nicht unwichtige Versuche von Hrn. Gal***) be-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Supp. I, 57.

**) Cloëz, Compt. Rend. XLIV. 482 und Ann. Chem. Pharm. CH. 354.

***) H. Gal, Compt. Rend. LXI. 527 und Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 127.