

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.)

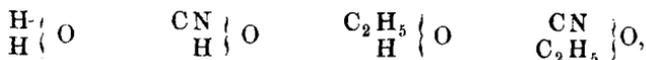
Schon vor längerer Zeit hat Hr. Cloëz**) unter dem Namen Cyanätholin einen merkwürdigen Körper beschrieben, welcher die Zusammensetzung des Cyansäureäthyläthers, aber keineswegs die Eigenschaften desselben besitzt. Von letzterem unterscheidet er sich namentlich in seinem Verhalten zu den Alkalien, welche 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.

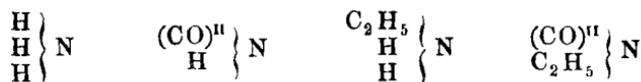
**) Cloëz, Compt. Rend. XLIV. 482 und Ann. Chem. Pharm. CH. 354.

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

kannt geworden. Nach seinen Beobachtungen verwandelt sich das Cyanätholin bei der Behandlung mit Kalilauge in Kaliumcyanat und Alkohol, bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Cyanursäure und Chloräthyl; und Gal und Cloëz sprechen in Folge dieser Erfahrungen die Ansicht aus, das Cyanätholin sei der wahre Aether der Cyansäure welcher auf den Typus Wasser zu beziehen sei:

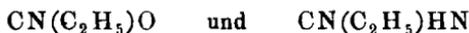


während das schon früher bekannte Aethylcyanat des Hrn. Würtz dem Typus Ammoniak entspreche



Es braucht kaum erwähnt zu werden, wie vollkommen diese Auffassung durch die seit jener Zeit erfolgte Entdeckung der Isonitrile und der den Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle bestätigt worden ist.

Die Bildung des Cyanätholins, welches bekanntlich durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Natriumäthylat erhalten wird, begründet eine nahe Beziehung dieses Körpers zu dem von den HH. Cahours und Cloëz*) entdeckten Aethylcyanamid, welches bei der Behandlung von Aethylamin mit Chlorcyan entsteht. Dasselbe Agens auf äthylirtes Wasser und äthylirtes Ammoniak einwirkend, veranlasst die Bildung in dem einen Falle von Aethylcyanat, in dem andern von Aethylcyanamid. Wenn nun aber eine gewisse Analogie zwischen Cyanätholin und Aethylcyanamid, die sich vielleicht am besten in den Formeln



spiegelt, nicht zu verkennen ist, so mussten die Beobachtungen über die leichte Polymerisation des Aethylcyanamids, über welche der Eine von uns erst heute noch der Gesellschaft Mittheilung gemacht hat, ganz naturgemäss die Frage anregen, ob sich das Cyanätholin nicht in ähnlicher Weise werde polymerisiren lassen, wie das Aethylcyanamid, in anderen Worten, ob nicht auch eine Reihe von Verbindungen existire, welche den bereits bekannten Cyanursäureäthern isomer sind.

Die zur Lösung dieser Frage unternommenen Versuche sind in der Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Phenylreihe angestellt worden.

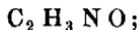
Wir beginnen unsere Mittheilung mit der Beschreibung der Versuche in der Methylreihe, obwohl wir ursprünglich in der Aethylreihe gearbeitet haben, weil uns grade die Methylkörper alsbald die befriedigendsten Aufschlüsse geliefert haben.

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

Versuche in der Methylreihe.

Leitet man einen Strom von Chlorcyangas in eine verdünnte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat — wir haben in der Regel 20 Grm. Natrium in etwa 400 Grm. wasserfreien Methylalkohols aufgelöst — so scheidet sich eine reichliche Menge von Kochsalz aus. Führt man mit dem Einleiten fort, bis die Flüssigkeit nach Chlorcyan riecht, und destillirt alsdann den überschüssigen Methylalkohol ab, so bleibt ein braunes Oel zurück, demjenigen ähnlich, welches Cloëz bei dem entsprechenden Versuche in der Aethylreihe erhalten und unter dem Namen Cyanätholin beschrieben hat. Dieses Oel bleibt oft lange flüssig; zum öfteren aber erstarrt es nach einiger Zeit. Häufig aber bildet sich entweder gar kein oder nur ganz wenig Oel und es bleibt alsbald nach dem Abdestilliren des Methylalkohols ein zu brauner Krystallmasse erstarrender Rückstand. Die Reinigung der Substanz bietet keine Schwierigkeit: ein bis zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem die Krystalle leicht löslich sind, während sie sich in kaltem Wasser nur wenig lösen, und schliesslich Behandlung mit ein wenig Thierkohle entfernen den Farbstoff. Allein die nunmehr farblos gewordenen Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskope alsbald als ein Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine, in feinen Nadeln anschliessende, die leichter lösliche ist, während die andere, in rhombischen Tafeln sich absetzende, sich schwerer löst. Man kann beide mit Aufopferung eines mittleren Mischproductes durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande erhalten. Man trennt sie aber besser durch ihre ganz ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Aether, welcher die Nadeln löst und die rhombischen Tafeln ungelöst zurücklässt.

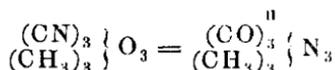
Cyanursäure-Methyläther. Verdampft man den Aether, welchen man von dem Krystallgemische abgegossen hat, so bleibt eine krystallinische Masse, welche sich aus Alkohol, besser aber aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die so erhaltenen Nadeln besitzen die Charaktere einer reinen Substanz. Bei der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung, welche letzteres Element sich mit Leichtigkeit in der Form von Ammoniak wiegen lässt, ergab sich als einfachster Ausdruck die Formel



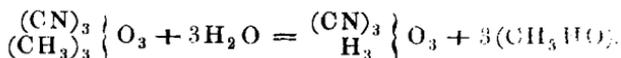
aber es bedarf nur einer näheren Prüfung des hier vorliegenden Productes, um zu erkennen, dass dasselbe nicht das Methylcyanat, sondern das Methylcyanurat, nicht die monomoleculare, sondern die trimoleculare Verbindung ist. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 132° , der Siedepunkt — wir waren nur im Besitz einer bescheidenen Menge — zwischen 160 und 170° . Diese Eigenschaften bezeichnen unzweideutig eine trimoleculare Verbindung ein Cyanurat.

Es würde gleichwohl geboten gewesen sein, in der Gasvolum-

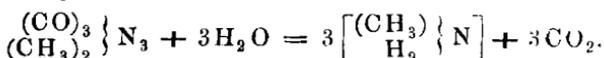
gewichtsbestimmung eine experimentale Bestätigung dieser Andeutungen zu suchen, wenn nicht der Versuch an einem eigenthümlichen Verhalten des neuen Körpers gescheitert wäre, welches indessen kaum minder bezeichnend für sein Moleculargewicht ist, als die Ermittlung seiner Dampfdichte. Wird das neue Cyanurat in einer Retorte erhitzt, so destillirt es über, ohne dass ein bemerkenswerther Rückstand bleibt, und das Destillat erstarrt alsbald wieder zu einer weissen Krystallmasse. Allein diese Krystalle sind nicht mehr der unveränderte Körper; der Schmelzpunkt derselben ist von 134 auf 175⁰ gestiegen, die Krystallform ist eine ganz andere geworden: an die Stelle der feinen Nadeln sind kurze dicke Prismen mit scharf entwickelten Endflächen getreten. Man erkennt ohne Schwierigkeit, dass der neue Cyanursäureäther durch Atomwanderung im Molecule, welche man durch die Formeln



andeuten könnte, in den alten längst bekannten Aether übergegangen ist. Wollte man sich auf die sorgfältige Untersuchung der physikalischen Eigenschaften nicht verlassen, so würde es hinreichen, das Verhalten des Körpers vor und nach der Destillation gegen Reagentien zu vergleichen. Vor der Destillation mit Kali erhitzt, liefert er Cyanursäure und Methylalkohol:



Wird er nach der Destillation derselben Behandlung unterworfen, so entsteht Methylamin und Kohlensäure:

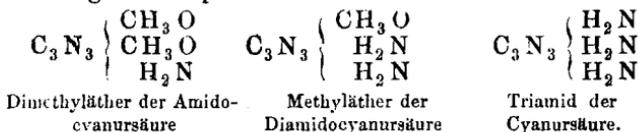


Die beschriebenen Versuche dürften hinreichen, um die Natur des neuen Cyanursäureäthers festzustellen. Weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung dieses Körpers mussten sich bei dem Studium der Veränderungen ergeben, welche die Einwirkung des Ammoniaks auf denselben in Aussicht stellte.

Wenn der Aether einer einbasischen Säure bei der Behandlung mit Ammoniak durch Austausch des primären Alkoholfragmentes gegen das primäre Ammoniakfragment direct in das Amid übergeht, der Aether einer zweibasischen Säure aber zunächst den Aether einer Amidosäure liefert, so muss dem eigentlichen Amide einer dreibasischen Säure die Bildung eines ersten und zweiten Amidosäureäthers vorausgehen. Nach dieser Auffassung durfte man bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Cyanursäuremethyläther



die Entstehung der Körper



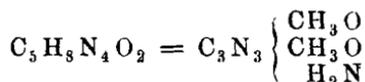
erwarten, nicht der Möglichkeit zu gedenken, dass die Alkoholfragmente auch noch gleichzeitig gegen Wasserfragmente ausgetauscht werden konnten.

Wir sind bisher nur auf einen der hier verzeichneten Körper gestossen, nämlich auf den

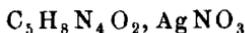
Dimethyläther der Amidocyanursäure. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den neuen Cyanursäuremethyläther, allein es ist nicht ganz leicht, sie auf diese Weise rein zu erhalten, in der Regel geht die Reaction weiter und es entsteht ein Gemenge von Substanzen, deren Trennung uns bis jetzt nicht gelungen ist. Die fragile Verbindung entsteht aber immer in mehr oder minder grosser Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Trimethylcyanurats; es ist dies in der That der schon oben erwähnte, in Aether unlösliche Körper, und da ausser den beiden genannten Körpern kein weiteres Product gebildet wird, so ist es leicht, die dimethylirte Amidosäure rein zu erhalten.

Die neue Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in schönen rhombischen Tafeln, geruch- und geschmacklos, erst bei 212° schmelzend. Sie ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich, als der cyanursäure Aether; schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Aether.

Die Formel



wurde durch Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung festgestellt und überdies durch die Analyse eines in schönen Nadeln krystallisirenden Silbersalzes



bestätigt, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der salpetersauren Lösung des Amidoäthers und Umkrystallisiren des zunächst gebildeten Niederschlages erhalten wird.

Bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzener Röhre werden dieselben Producte erhalten, welche in dem analogen Prozesse aus dem Aether entstehen. Sie sind noch nicht untersucht; es ist indessen festgestellt, dass hierbei, wie dies nicht anders erwartet wurde, Methylalkohol austritt.

Was schliesslich die Bildung des Amidoäthers bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Natriummethylat anlangt, so entsteht derselbe

offenbar in Folge von Spuren Wassers, welche bei dem Processe kaum auszuschliessen sind. Das Wasser veranlasst zunächst die Bildung von Salzsäure und Cyansäure, welche letztere in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Ammoniak und Cyanursäuremethyläther *in condicione nascendi* zusammentreffend, liefern Methylalkohol und den Amidoäther.

In der That ist dem in dem Processe ausgeschiedenen Kochsalz eine nicht unerhebliche Menge Cyanat und Carbonat beigemengt.

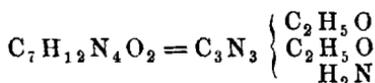
Versuche in der Aethylreihe.

Unsere ersten Versuche wurden in dieser Reihe angestellt, und wir haben in ihr eigentlich mehr gearbeitet, als in der Methylgruppe. Wir sind gleichwohl bis jetzt nicht im Stande gewesen, den Cyanursäuretriäthyläther im reinen Zustande zu erhalten; wir haben dagegen die Aether der beiden Amidosäuren fassen können.

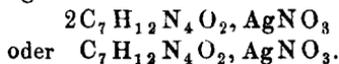
Was zunächst die Erscheinungen bei der Einwirkung des Chlorycans auf das Natriumäthylat betrifft, so gestalten sich dieselben genau wie bei der analogen Behandlung des Methylats und wie sie überdies von Hrn. Cloëz beschrieben worden sind. Wir haben indessen öfter schon in erster Instanz einen festen Körper erhalten; meist jedoch bildete sich nur ein Oel, und aus diesem setzten sich dann gewöhnlich nach einiger Zeit Krystalle ab, deren Ausbeute in verschiedenen Darstellungen ausserordentlichen Schwankungen unterworfen war. Wir glaubten begreiflich zunächst, dass hier die trimoleculare Modification des Cyanätholins vorliege; allein die Analyse zeigte, dass diese Krystalle trotz ihrer Schönheit ein Gemenge sind, welches das gesuchte Cyanurat, wenn überhaupt, nur in geringer Menge enthält. Sie bestehen, wie vielfache Analysen darthaten, aus einem Gemenge der Aethyläther der beiden Amidosäuren, deren Trennung einige Schmerzen gekostet hat.

Diäthyläther der Amidocyanursäure. Durch Behandlung mit Thierkohle und sehr häufiges Umkrystallisiren einer nicht unbeträchtlichen Menge der aus dem rohen Cyanätholin abgesetzten Krystalle gelang es, zarte weisse Prismen zu erhalten, welche den Schmelzpunkt 97° zeigten; dieser Schmelzpunkt blieb auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser unverändert, ein Verhalten, welches die Reinheit der Substanz erschliessen liess. Derselbe Körper wird erhalten, wenn das rohe Cyanätholin einige Stunden lang mit wässrigem Ammoniak in geschlossener Röhre erhitzt wird. Die Digestion darf aber nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst andere Producte, zumal ein in Wasser fast unlöslicher amorpher Körper, gebildet werden.

Die Analyse der Krystalle, welche auch in Alkohol und selbst in Aether, besonders unter Mitwirkung der Wärme, löslich sind, hat gezeigt, dass dieselben die dem Amidoäther der Methylreihe entsprechende äthylirte Verbindung sind, also die Zusammensetzung

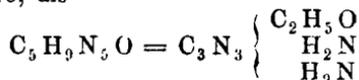


besitzen. Die diäthylirte Amidocyanursäure verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Silbernitrat. Je nachdem man die in Salpetersäure gelöste Substanz oder Silbernitrat im Ueberschuss anwendet, erhält man die Verbindungen:



Beide Salze krystallisiren in Nadeln. Das letztere kann ohne bemerkenswerthe Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, das erstere zersetzt sich beim Umkrystallisiren, indem es allmählich in das zweite Salz übergeht.

Aethyläther der Diamidocyanursäure. Aus einer Lösung der eben beschriebenen, jedoch noch nicht völlig gereinigten Verbindung, welche mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit längere Zeit stehen geblieben war, hatten sich weisse Krystalle abgesetzt, welche zwischen 190 und 200° schmolzen und sich in Alkohol weit schwerer lösten. Bei der Analyse (Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung) dieser Krystalle wurden Zahlen erhalten, welche sie als den Aethyläther der Diamidocyanursäure, als



charakterisiren. Auch diese Verbindung liefert, in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt, feine Krystallnadeln, welche jedoch noch nicht analysirt worden sind.

Versuche in der Amylreihe.

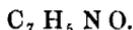
Wir haben in dieser Reihe bis jetzt nur qualitativ gearbeitet. Das Product der Einwirkung des Chlorcyans auf das Amylcyanat ist ölförmig. Es destillirt bei etwa 200°, wie es scheint, nicht ohne tiefgreifende Zersetzung. Die letzten Destillationsantheile erstarren zu weissen, seidenglänzenden Krystallen, die sich durch Lösen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten lassen. Wir sind geneigt, diese Substanz für das Amylcyanurat zu halten, allein es liegen bis jetzt keine Zahlen vor, auf welche sich diese Annahme stützt.

Versuche in der Phenylreihe.

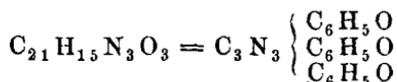
Schliesslich möge hier noch eines Versuches gedacht werden, welcher in der Phenylreihe ausgeführt wurde. Chlorcyan wirkt auf Natriumphenylat, welches in diesem Falle in absolutem Alkohol aufgelöst wurde, mit derselben Energie, wie auf die andern Natriumverbindungen. Die von dem ausgeschiedenen Kochsalze abgegosseene Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Wasser ein in Wasser untersinkendes

Öel, welches der Destillation unterworfen wurde. Was zunächst überging bestand fast aus reinem Phenol; die Destillation wurde unterbrochen, sobald ein Tropfen des Rückstandes zu einer Krystallmasse erstarrte, welche sich in kaltem Alkohol als fast unlöslich erwies. Der Destillatrückstand wurde alsdann mit Alkohol gemischt und auf einem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der bereits weiss gewordene Krystallbrei wurde alsdann aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt. Beim langsamen Erkalten schieden sich lange feine Nadeln aus, welche in Wasser und Aether fast unlöslich sind, sich aber in Benzol auflösen.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu der Formel



Aus der Bildungsweise derselben, sowie aus ihrem ganzen Habitus aber schliessen wir, dass dieselben die trimoleculare Verbindung, das Phenylcyanurat



darstellen, welche der im Anfange dieser Note beschriebenen Methylverbindung entspricht.

Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde zu 224° gefunden, also wesentlich niedriger, als der der isomeren Verbindung (264°), über welche der Eine von uns*) am heutigen Abend der Gesellschaft berichtet. Von letzterer, welche man jetzt als Isocyanursäurephenyläther ansprechen muss, unterscheidet sich das neue Cyanurat auch ganz unzweideutig, was Krystallform und Verhalten gegen Lösungsmittel anlangt. Ob auch die Phenylverbindung, wie der Methylkörper, durch die Einwirkung der Wärme sich umlagert und in das schon bekannte Cyanurat übergeht, muss noch ermittelt werden.

Wir können diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den HH. R. Bensemann und K. Sarnow für die Bereitwilligkeit zu danken, mit der sie uns bei der Ausführung der beschriebenen Versuche haben unterstützen wollen.

82. C. Rammelsberg: Ueber die Phosphate des Thalliums und ihre Isomorphie mit anderen.

(Vorgetragen vom Verf.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: „Chemische, optische und krystallographische Studien über die Salze des Thalliums“ hat Lamy die Zusammensetzung, Des Cloizeaux die Form und das optische Verhalten einer gewissen Zahl dieser Salze beschrieben.

*) Hofmann, Berichte 1870, 264.