

Mittheilungen.

541. A. W. Hofmann: Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf den Sulfoeyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid. Normale alkylirte Melamine.

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

In einer der Gesellschaft vor einigen Monaten vorgelegten Arbeit¹⁾ über die Darstellung der Sulfoeyanursäure aus dem zugehörigen Methyläther und aus dem Cyanurchlorid, ist auf Versuche hingewiesen, welche ich, im Ausschlusse an jene Arbeit, über die Einwirkung von Aminen auf die genannten beiden Verbindungen angestellt habe. Diese Untersuchung hat eine grössere Ausdehnung angenommen, als ich Anfangs beabsichtigte. Ich will mich daher in der vorliegenden Mittheilung auf die Ergebnisse beschränken, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks und der aliphatischen Amine gewonnen worden sind, indem ich, was in den entsprechenden Reactionen mit aromatischen Basen beobachtet wurde, einem späteren Aufsätze vorbehalte.

Schon am Schlusse meiner ersten Mittheilung über den Sulfoeyanursäuremethyläther²⁾ ist kurz angedeutet worden, dass sich derselbe sehr leicht mit Ammoniak umsetzt und eine Reihe wohl charakterisirter Basen liefert. Einige dieser Basen sind auch damals bereits etwas eingehender studirt worden. Bei den zu diesem Ende angestellten Versuchen habe ich mich noch der höchst werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. C. Schotten zu erfreuen gehabt, für die ich ihm hier, wenn auch verspätet, meinen besten Dank ausspreche. Die Arbeit im weiteren Umfange ist aber erst neuerdings wieder aufgenommen worden. Bei Fortsetzung derselben hat mir Hr. Dr. Otto Borgmann mit einer Umsicht und einer experimentalen Geschicklichkeit zur Seite gestanden, welche ich nicht dankbar genug anerkennen kann.

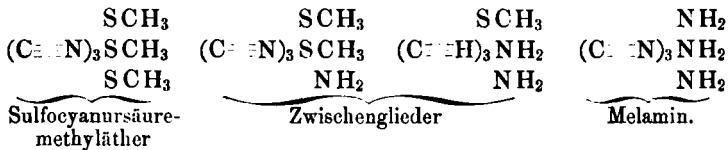
Einwirkung des Ammoniaks auf den Sulfoeyanursäuremethyläther.

Nachdem frühere Versuche²⁾ gezeigt hatten, dass sich der Aether durch Behandlung mit Wasser (Salzsäure) bei hoher Temperatur unter Abspaltung von Methylmercaptan in Cyanursäure verwandelt, durfte

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2196.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 1349.

man mit Zuversicht erwarten, dass er unter dem Einflusse des Ammoniaks als Endproduct Melamin liefern werde. Allein es war nicht wahrscheinlich, dass sich die Wirkung des Ammoniaks alsbald bis zur Bildung dieses Endproductes erstrecken werde, und es standen somit zwei noch schwefelhaltige Zwischenglieder in Aussicht:



Durch Einhalten gewisser Zeit- und Temperaturbedingungen gelingt es in der That, die ganze Reihe der von der Theorie vorgezeichneten Amidverbindungen aus dem Sulfoeyanursäureäther zu gewinnen.

Primäre Amidobase. Digerirt man den Sulfoeyanursäureäther mit einem mässigen Ueberschusse einer starken alkoholischen Ammoniaklösung etwa fünf Stunden lang bei 100°, so zeigt sich die Röhre nach dem Erkalten von einer schönen Krystallisation erfüllt; das beim Oeffnen derselben entweichende Mercaptan giebt sich alsbald durch den Geruch und die schwefelgelbe Färbung, welche mit Ammoniak befeuchtetes Bleipapier in dem Gase annimmt, zu erkennen. Die Krystalle, fast ausschliesslich aus primärer Base bestehend, werden gepulvert und mit Wasser ausgekocht, um kleine Mengen der gleichzeitig gebildeten secundären Base zu entfernen. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, wobei bisweilen etwas unangegriffener Methyläther zurückbleibt. Man fällt nunmehr mit Ammoniak und löst den Niederschlag nach nochmaligem Auskochen mit Wasser in siedendem Alkohol, aus welchem beim Erkalten schöne rhombische, bei 200° schmelzende Tafeln anschliessen. Für die Analyse sind sie bei 100° getrocknet worden.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C ₅	60	31.91	31.87	—
H ₈	8	4.26	4.65	—
N ₄	56	29.79	—	30.42
S ₂	64	34.04	—	—
	188	100.00.		

Wie aus der Darstellung erhellt, ist die Base leicht löslich in heissem, schwerer löslich in kaltem Alkohol; sie ist nicht ganz unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben; in Gegenwart von Ammoniak oder Natronlauge mit einem Bleisalze

gekocht zeigen sie keine Reaction auf Schwefel. In Salzsäure ist die Base ziemlich schwer löslich; durch Zusatz von Wasser fällt sie wieder aus, so dass sie auch auf diese Weise leicht im reinen Zustande zu erhalten ist. Nur in Gegenwart eines grossen Ueberschusses starker Salzsäure lässt sich die Lösung ohne Trübung mit Wasser mischen. Die Lösung in concentrirter Salzsäure setzt nach längerem Stehen eine bereits veränderte Substanz ab. Durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure erleidet die primäre Amidobase eine Reihe von Umwandlungen, aus welchen schliesslich Mercaptan, Ammoniak und Cyanursäure hervorgehen. Auf Zusatz von Platinchlorid scheiden sich aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes erst nach längerem Stehen vierseitige Prismen eines Platinsalzes ab. Goldchlorid bewirkt in der concentrirten salzsauren Lösung eine gelbe Wolke, welche bald unter Bildung schöner gelber Nadeln verschwindet. Dieses Goldsalz ist sehr veränderlich; es muss mit Salzsäure ausgewaschen werden, da Wasser es zersetzt. Für die Analyse wurde es *in vacuo* getrocknet.

Die Formel



verlangt 37.31 pCt. Gold; gefunden wurden 37.37 pCt.

Mit Salpetersäure bildet die primäre Base ein in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass eine der primären geschwefelten Amidobase entsprechende sauerstoffhaltige Verbindung



bereits bekannt ist. Wir haben sie, Olshausen¹⁾ und ich, gelegentlich unserer Arbeit über die normalen Cyanursäureäther erhalten.

Secundäre Amidobase. Sie entsteht, wenn man den Sulfocyanursäureäther etwa fünf Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak statt bei 100° bei 160° digerirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle enthalten neben der secundären Base die primäre und tertiäre. Sie werden abfiltrirt, fein gepulvert und mehrmals mit Wasser ausgekocht, welches die primäre ungelöst lässt. Beim Erkalten krystallisiren aus der wässerigen Flüssigkeit rhombische Tafeln der secundären Base aus, welche aber noch Melamin enthalten. Dieses lässt sich durch eine Krystallisation aus Alkohol, in welchem das Melamin nahezu unlöslich ist, leicht entfernen. Ein charakteristischer Unterschied zwischen der primären und secundären Base ist die Schwerlöslichkeit der ersteren in Wasser und ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol, während sich die secundäre leicht in Wasser, aber schwieriger in Alkohol löst. Die reine Diamidobase schmilzt bei 268°. Die Analyse

¹⁾ Olshausen und Hofmann, diese Berichte III, 273.

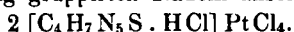
der bei 100° getrockneten Base gab Zahlen, welche zu der Formel



führen:

	Theorie		Versuch		
C ₄	48	30.57	30.11	—	—
H ₇	7	4.46	4.74	—	—
N ₅	70	44.59	—	44.80	—
S	32	20.38	—	—	19.85
	157	100.00.			

Die secundäre Base löst sich leicht in Salzsäure; aus der mässig verdünnten Lösung fällt auf Zusatz von Platinchlorid alsbald ein schönes, in sternförmig gruppirtten Nadeln anschliessendes Platinsalz



Die Theorie verlangt 26.89 pCt. Platin; gefunden wurden 26.95 pCt.

Aus der salpetersauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von Silbernitrat eine schwerlösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Silberverbindung.

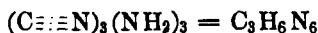
Bei längerem Kochen mit Salzsäure erleidet die Diamidobase dieselben Veränderungen, wie die Monamidoverbindung; als Endproducte werden Mercaptan, Ammoniak und Cyanursäure gebildet.

Tertiäre Amidobase, Melamin. Erhitzt man den Sulfoeyanursäureäther oder eine der beiden noch schwefelhaltigen Amidobasen mehrere Stunden lang mit einem Ueberschusse von starkem wässerigem Ammoniak auf 180°, so findet man nach dem Erkalten der Röhre die klare Flüssigkeit von grossen sechseitigen Blättern durchsetzt; auf der wässrigen Lösung schwimmt eine Schicht von reinem Methylmercaptan. Wenn die Bedingungen richtig eingehalten werden, so verläuft die Reaction nahezu quantitativ¹⁾. Man ist jedoch bei diesem Prozesse auf ein verhältnissmässig kleines Temperaturintervall beschränkt, denn geht man zu hoch, z. B. nur bis auf 200°, so erleidet das Melamin bereits eine Umsetzung mit den Elementen des Wassers, indem hydroxylirte Verbindungen entstehen, ja selbst Ammoniak und Kohlensäure auftreten, welch' letztere sich alsdann in der Flüssigkeit direct

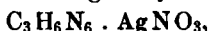
¹⁾ Die treffliche Ausbeute an Melamin, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf den Sulfoeyanursäuremethyläther erhält, ist Veranlassung gewesen, auch das Verhalten des Sulfoeyanmethyls gegen Ammoniak nochmals zu untersuchen. Es war nicht unmöglich, dass sich unter günstigen Bedingungen die Polymerisation des Aethers und die Umbildung des polymerisirten zu Melamin gleichzeitig vollziehen würde. Diese Hoffnung ist indessen nicht in Erfüllung gegangen. Es wurden wenig erfreuliche braune amorphe Producte erhalten, wie sie bereits von Kremer (J. f. prakt. Ch. LXXIII, 365) in der Aethylreihe beobachtet worden sind. Melamin entsteht auf diese Weise nicht.

nachweisen lässt. Hat man andererseits nicht hoch genug erhitzt, so enthält das Product leicht eine kleine Menge der secundären Amidobase. Es empfiehlt sich daher, die vollständige Umsetzung in jedem Falle durch einen besonderen Versuch festzustellen, indem man eine Probe auf Schwefel untersucht. Ist noch Schwefel vorhanden, so muss das Reactionsproduct nochmals eingeschlossen werden.

Durch Krystallisation aus siedendem Wasser wird das aus dem Sulfocyanursäureäther gewonnene Melamin in gut ausgebildeten rhombischen Octaëdern erhalten, welche alle von Liebig¹⁾ in seiner berühmten Abhandlung angegebenen Eigenschaften zeigen, zumal auch das charakteristische, in Wasser schwerlösliche Nitrat, Sulfat und Oxalat liefern. Die Analyse der bei 100° getrockneten krystallisirten Substanz ergab 66.68 pCt. Stickstoff; der Formel



entsprechen 66.66 pCt. Das Melamin wurde überdies durch die Analyse des Silbersalzes identificirt. Versetzt man die heisse wässrige Lösung mit Silbernitrat, so fällt ein gelatinöser Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in feinen Nadeln anschießt. Es ist dies die schon von Liebig analysirte Verbindung



welche 36.49 pCt. Silber enthält. Die Analyse ergab 36.64 pCt.

Das Melamin verbindet sich, wie bei dieser Gelegenheit gefunden wurde, auch mit Platinchlorid. Platinverbindungen des Melamins scheinen bisher nicht dargestellt worden zu sein.²⁾ Weder Liebig³⁾

¹⁾ Liebig, Lieb. Ann. X, 21.

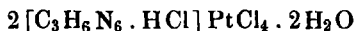
²⁾ Wenn man sich erinnert, dass Liebig der erste war, welcher die Platinverbindungen für die Moleculargewichtsbestimmung der organischen Basen in Anwendung gebracht hat, so könnte es auf den ersten Blick befremdlich erscheinen, dass er das Verhalten des Melamins zum Platinchlorid unbeachtet gelassen hat. Allein die Abhandlung, in welcher das Melamin beschrieben wird, ist im Jahre 1834 veröffentlicht, während die Arbeit, in welcher Liebig das Platinchlorid bei der Untersuchung der Basen verwerthet hat, erst vier Jahre später erschienen ist. Zwar war Liebig die Fähigkeit dieser Körper, mit Platinchlorid Verbindungen einzugehen, schon 1833 bekannt, denn er erwähnt sie in seiner Abhandlung über den Stickstoffgehalt der organischen Basen (Lieb. Ann. VI, 73), und empfiehlt sogar drei Jahre später (1836) in der Abhandlung über das Nicotin (Lieb. Ann. XVIII, 66) die Analyse des Nicotin-Platinsalzes zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Base. Allein erst im Jahre 1838, in der Arbeit über die organischen Basen (Lieb. Ann. XXVI, 10), werden die ersten Analysen von Platinsalzen, nämlich der Salze des Morphins, Narcotins, Codeins, Chinins, Cinchonins, Brucins und Strychnins mitgetheilt.

³⁾ Liebig a. a. O.

noch einer der späteren Forscher, welche sich, wie Zimmermann¹⁾, Drechsel²⁾, Nencki³⁾, Jäger⁴⁾ und Byk⁵⁾ mit den Salzen des Melamins beschäftigt haben, gedenkt der Platinsalze. Möglich, dass diese Verbindungen, weil sie nur in concentrirten Lösungen entstehen, übersehen worden sind, möglich auch, dass die Schwierigkeit, reine Salze zu erhalten — es bilden sich ihrer stets zwei — von dem Studium derselben abgeschreckt hat.

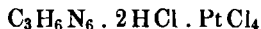
Versetzt man eine heisse, gesättigte Lösung von salzsaurem Melamin mit concentrirtem Platinchlorid, so schießen beim Erkalten zwei Salze an, das eine in dicken, sechsseitigen Prismen mit schief abgestumpften Endkanten, das andere in dünnen, feinen Nadeln; hat man nicht genug Platinchlorid zugefügt, so ist das Gemenge beider Salze überdies von weissen Krystallen des Chlorhydrats durchsetzt. Man gewinnt ein einheitliches Salz, wenn man Melamin mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei anreibt und diesen in sehr starker Platinchloridlösung auflöst. Die entstandenen Krystalle werden ein- oder zweimal aus heisser, concentrirter Platinlösung umkrystallisirt. Man beobachtet alsdann keine Nadeln mehr, sondern nur die sechsseitigen, abgestumpften Prismen.

Diese Krystalle stellen das normale Platinsalz des Melamins mit 2 Mol. Wasser dar. Die Verbindung



enthält 5.10 pCt. Wasser. Der Versuch ergab 5.07 und 5.08 pCt. Das Wasser entweicht schon über Schwefelsäure vollständig, schneller bei 100°. Die Krystalle verlieren dabei ihren Glanz. Das wasserfreie Salz enthält 29.41 pCt. Platin; gefunden wurden 29.51, 29.55 und 29.66 pCt.

Es sind viele Versuche gemacht worden, auch das in feinen Nadeln krystallisirende Salz im reinen Zustande zu erhalten, allein ohne den erwünschten Erfolg. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass es nach der Formel



zusammengesetzt ist, welche 36.33 pCt. Platin verlangt. In verschiedenen Präparaten, welche scheinbar aus reinen Nadeln bestanden, wurden 34.04, 34.62, 35.08 und 35.10 pCt. Platin gefunden. Offenbar enthielten die Krystalle noch von dem ersten Salz; auch fand man, dass die Nadeln beim Umkrystallisiren leicht in das andere Salz

¹⁾ Zimmermann, diese Berichte VII, 289.

²⁾ Drechsel, J. f. prakt. Chem. [2] XI, 304.

³⁾ Nencki, J. f. prakt. Chem. [2] XVII, 235.

⁴⁾ Jäger, diese Berichte IX, 1555.

⁵⁾ Byk, J. f. prakt. Chem. [2] XX, 346.

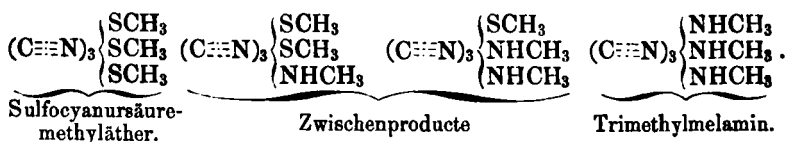
übergehen. Auffallend bleibt es immer, dass sich auch bei einem grossen Ueberschusse von Platinchlorid das platinärmere Salz mit Vorliebe bildet.

Obwohl die oben mitgetheilten Beobachtungen kaum einen Zweifel darüber lassen konnten, dass hier das altbekannte Melamin vorlag, so ist letzteres bei dieser Gelegenheit doch noch einmal sowohl aus dem Schwefelcyanammonium nach der Methode von Liebig, als auch aus dem Cyanamid nach dem Verfahren von Cloëz und Cannizzaro dargestellt worden. Eine sorgfältige Vergleichung ergab, dass man auf den drei so verschiedenen Wegen zu genau demselben Körper gelangt.

Man konnte mit Bestimmtheit annehmen, dass sich die Amine dem sulfocyanursäuren Methyläther gegenüber verhalten würden, wie das Ammoniak. Der Versuch hat den gehegten Erwartungen in vollem Maasse entsprochen.

Einwirkung des Methylamins auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

In dieser Reaction werden sämmtliche Erscheinungen beobachtet, welche man nach den Erfahrungen über das Verhalten des Aethers zum Ammoniak erwarten durfte. Unter Austritt nacheinander von 1, 2, 3 Mol. Methylmercaptan werden 1, 2, 3 Mol. Methylamin fixirt; es entsteht die Reihe der methylamidirten Basen:



Als ich mich mit diesen Körpern beschäftigte, waren sowohl die im Vorstehenden beschriebenen Ammoniakderivate, als auch die im Folgenden noch zu erwähnenden entsprechenden Basen der Aethylreihe bereits eingehend studirt worden; es genügte daher, die wesentlichen Eigenschaften der Methylverbindungen zu beobachten und ihre Zusammensetzung durch einige wenige analytische Daten festzustellen.

Primäre Methylamidobase. Die mit dem Sulfocyanursäuremethyläther und einer 33 procentigen wässrigen Lösung von Methylamin beschickten Röhren zeigten sich, nachdem sie mehrere Stunden auf 100° erhitzt worden waren, von schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erfüllt. Beim Oeffnen der Röhren entwich Methylmercaptan, und das Reactionsproduct erwies sich als vorwaltend aus der primären Base bestehend. Zur Reinigung wurde das Mercaptan verjagt und der Rückstand in wenig concentrirter Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von

Wasser fiel die primäre Base, welche, weil sie noch zwei Mercaptan-
gruppen enthält, nur schwach basische Eigenschaften besitzt. Die
Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Zusatz von
Wasser zu der Alkohollösung kann man die Verbindung schnell rei-
nigen. So wurden büschelförmig vereinigte Nadeln, beim langsamen
Umkrystallisiren wohlausgebildete Prismen von dem Schmelzpunkte
174—175° erhalten. Da für diese Klasse von Verbindungen die Stick-
stoffzahlen besonders charakteristisch sind, so ist die Zusammensetzung
der Base durch Bestimmung dieses Elementes ermittelt worden. Die
Analyse der bei 100° getrockneten Base ergab 27.47 pCt. Stickstoff.
Der Formel

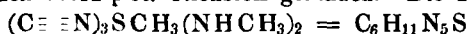


entsprechen 27.72 pCt.

Obwohl die Verbindung eine so schwache Base ist, dass sie auf
Pflanzenfarben kaum mehr einwirkt, so bildet sie doch noch mit den
meisten Säuren krystallinische Salze, die aber mit Ausnahme der
Doppelsalze ausserordentlich löslich sind. Das salzsaure Salz kry-
stallisirt in undeutlichen Schuppen, das salpetersaure in dünnen
Blättchen; am schönsten ist das oxalsaure Salz, es bildet grosse,
wohl ausgebildete Prismen. Das ziemlich schwerlösliche Platinsalz
fällt in kleinen, breiten Nadeln, die sich oft kreuzweise über ein-
ander lagern; das in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Gold-
salz bildet Gruppen dünner Nadeln.

Mit Salzsäure zerfällt die Base schon bei 100° in Methylmer-
captan, Methylamin und Cyanursäure.

Secundäre Methylamidobase. Sie bildet sich stets neben der pri-
mären und bleibt beim Fällen der letzteren durch Wasser aus der
salzsauren Lösung des rohen Reactionsproductes in der stark ver-
dünnten Mutterlauge zurück. Verdampft man diese, nachdem man
sie mit Ammoniak neutralisirt hat, so erhält man schliesslich die
secundäre Base als krystallinischen Rückstand. Sie wird nach dem
Auswaschen des Salmiaks noch einmal in ganz schwacher Salzsäure
— die Säure sollte nicht mehr als etwa $\frac{1}{2}$ pCt. Chlorwasserstoff ent-
halten — gelöst, wobei noch Spuren von primärer Base zurückbleiben.
Die secundäre Methylamidobase ist sehr leicht löslich in Alkohol,
weniger in Aether, aus welchen Flüssigkeiten sie nur schwierig kry-
stallisirt. Am besten erhält man sie durch Auflösen in viel siedendem
Wasser, welches sie beim Eindampfen in feinen Nadeln vom Schmelz-
punkte 144° absetzt. Die Zusammensetzung derselben ist durch eine
Stickstoffbestimmung ermittelt worden. In der bei 100° getrockneten
Substanz wurden 37.42 pCt. Stickstoff gefunden. Die Formel



verlangt 37.83 pCt.

Die Salze der Base sind meist sehr löslich; die Lösungen derselben werden durch Wasser nicht zersetzt. Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz trocknen zu undeutlich krystallinischen Massen ein; am besten krystallisirt das salpetersaure Salz, welches aus Wasser in wohlausgebildeten Nadelgruppen anschießt. Das Platinsalz bildet kleine, sehr schwerlösliche Nadeln, das Goldsalz wohlausgebildete sechsseitige Prismen, welche sich, da sie in Wasser ziemlich löslich sind, nur langsam ausscheiden.

Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt die Base in Methylmercaptan, Methylamin und Cyanursäure.

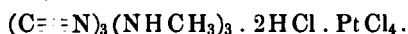
Tertiäre Methylamidobase, Trimethylmelamin. Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Sulfocyanursäuremethyläther mit einer 33 procentigen wässerigen Methylaminlösung mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt, also auf dieselbe Temperatur, bei welcher der Aether, mit Ammoniak behandelt, Melamin geliefert hatte. Man fand aber, dass das Methylamin minder kräftig wirkte, als das Ammoniak, und dass das Reactionsproduct noch sehr erhebliche Mengen von secundärer und selbst primärer Base enthielt. Es wurde versucht, die Reaction weiter zu führen, indem man bis auf 200° und selbst darüber erhitzte, wobei indessen mehrere Röhren verloren gingen. Aus diesem Grunde hat man es bei späteren Operationen vorgezogen, die Darstellung in zwei Phasen zu bewerkstelligen, indem man zunächst bei einer Temperatur von $130\text{--}140^{\circ}$ ein Gemenge von primärer und secundärer Base erzeugte und dieses Gemenge von Neuem mit Methylamin nunmehr bei einer Temperatur von $170\text{--}180^{\circ}$ erhitzte. Ob auf die eine oder die andere Weise erhalten, wurde das Reactionsproduct mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, welches die tertiäre Base auflöste, während die primäre und secundäre zurückblieben. Die wässrige Lösung lieferte beim Eindampfen einen Syrup, welcher allmählich erstarrte. Das so erhaltene Trimethylmelamin ist noch nicht völlig rein, da die secundäre Base auch in kaltem Wasser nicht absolut unlöslich ist. Die trimethylirte Base ist sehr löslich, nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol; eine vollständige Reinigung derselben durch Krystallisation ist vergeblich angestrebt worden. Auch die Salze der trimethylirten Base eignen sich nur wenig zur Analyse. Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz sind äusserst löslich und kaum krystallinisch zu erhalten. Nur das oxalsaure Salz ist schwerer löslich; es schießt auf Zusatz von Oxalsäure zu der wässerigen Lösung der Base alsbald in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Da man aber bei den Oxalaten nie ganz sicher ist, ob nicht zwei Salze vorliegen, so schien es am einfachsten, die Zusammensetzung der Base durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen. Hierbei stösst man jedoch auf dieselbe Schwierigkeit wie beim Melamin; man erkennt sofort, dass sich zwei

Salze bilden, ein in derben, oft gut ausgebildeten Prismen auftretendes und ein in feinen Nadeln ausschliessendes, welche sich glücklicher Weise nicht nur in der Form, sondern auch in der Löslichkeit von einander unterscheiden. Die Nadeln lösen sich viel leichter und können daher durch Auskochen des Gemenges unschwer von dem derb krystallisirenden Salze getrennt werden. Letzteres hat die Zusammensetzung



welche 22.53 pCt. Stickstoff und 26.10 pCt. Platin verlangt. In dem bei 110° getrockneten Salze wurden 22.14 pCt. Stickstoff und 26.06 pCt. Platin gefunden.

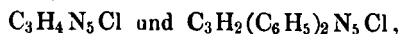
Das leichter lösliche Platinsalz hat, wie weiter unten (vergl. S. 2768) gezeigt werden wird, die Formel



Dieses Salz von der derb krystallisirenden platinärmeren Verbindung vollständig zu trennen, ist mir nicht gelungen. Den feinen Nadeln waren stets kleine Krystalle der schwerlöslichen Salze beigemischt, daher denn auch ein zu geringer Platingehalt gefunden wurde. Der Versuch ergab 32.53 aus 32.70 pCt. Platin. Obige Formel verlangte 33.69 pCt.

Einwirkung von Methylamin auf Cyanurchlorid.

Die Schwierigkeit der Gewinnung des trimethylirten Melamins aus dem Sulfocyanursäureäther ist Veranlassung zu dem Versuche gewesen, diesen Körper auf anderem Wege zu erlangen. Nach den erst jüngst noch bezüglich der Darstellung der Sulfocyanursäure gemachten Erfahrungen¹⁾, nach welchen sich diese Säure sowohl aus dem Methyläther als auch aus dem Cyanurchlorid gewinnen lässt, konnte man mit Sicherheit annehmen, dass sich das Trimethylmelamin auch durch Behandlung des genannten Chlorids mit Methylamin werde erzeugen lassen. Allerdings liegen bereits Versuche einerseits von Liebig²⁾ über die Einwirkung des Cyanurchlorids auf Ammoniak, andererseits von Laurent³⁾ über die auf Anilin vor, deren Ergebnisse auf den ersten Blick wenigstens nicht ermuthigend erschienen, insofern diese beiden Forscher Verbindungen erhielten, welche sie beziehungsweise als Chlorcyanamid und Chlorcyananilid, als



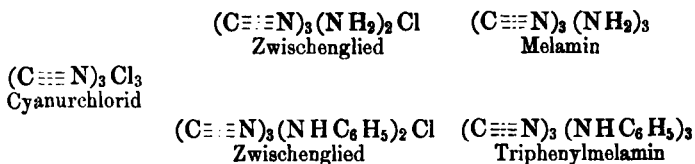
auffassten. Diese Verbindungen erscheinen uns aber heute ungezwungen

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2201.

²⁾ Liebig, Lieb. Ann. X, 45.

³⁾ Laurent, Ann. Chim. Phys. [3] XXII, 97.

als Uebergangsglieder zwischen dem Cyanurchlorid einerseits und dem gewöhnlichen oder einem triphenylirten Melamin andererseits.



Eine nähere Beziehung zwischen dem Chlorcyanamid und dem Melamin ist in der That bereits schon vor längerer Zeit von Nencki¹⁾ angedeutet worden, obwohl er ihr unter der Annahme einer von der oben verzeichneten verschiedenen Constitution des Melamins einen anderen Ausdruck leihen musste.

Die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermuthung vorausgesetzt, liess sich kaum bezweifeln, dass die weitere Einwirkung des Ammoniaks, beziehungsweise Anilins auf die genannten Zwischenglieder zum Melamin selbst und zu einem triphenylirten Melamin führen werde. Dies ist in der That der Fall.

Das nach Liebig's Angabe durch einfaches Uebergiessen von Cyanurchlorid mit Ammoniakflüssigkeit dargestellte Chlorcyanamid braucht nur einige Stunden lang mit starkem, wässerigen Ammoniak im Einschlussrohr bei 100° digerirt zu werden, um alsbald vollkommen reines Melamin zu liefern. Hiermit ist zugleich die einfachste Methode der Melamindarstellung gegeben. Man braucht in diesem Falle natürlich nicht zunächst das Chlorcyanamid darzustellen. Es genügt, das Cyanurchlorid, welches für diesen Zweck nicht einmal völlig rein zu sein braucht, mit starkem Ammoniak bei 100° zu digeriren, um eine fast theoretische Ausbeute an Melamin zu erhalten, welches nach dem Abwaschen des Salmiaks und einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein ist. Die Vermuthung, dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid Melamin bilden werde, ist übrigens schon vor dreissig Jahren von Cloëz und Cannizzaro²⁾ gelegentlich ihrer Arbeit über das Cyanamid ausgesprochen worden. Die in Aussicht gestellte experimentale Prüfung dieser Vermuthung scheint indessen nicht zur Ausführung gelangt zu sein, wenigstens finde ich in der Literatur keine Angabe, dass die genannten Forscher auf diese Frage zurück gekommen sind.

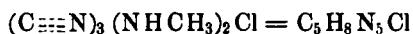
Nach den mitgetheilten Ergebnissen durfte man wohl erwarten, dass das Cyanurchlorid unter dem Einflusse des Methylamins in ein dem Chlorcyanamid ähnliches Zwischenproduct und dieses durch geeignete Behandlung mit Methylamin schliesslich in das gesuchte trime-

¹⁾ Nencki, diese Berichte IX, 247.

²⁾ Cloëz u. Cannizzaro, Compt. Rend. XXXII, 62.

thylirte Melamin übergehen werde. Der Versuch hat nicht ermangelt, diese Erwartungen zu erfüllen.

Zweifach methylamidirtes Cyanurchlorid. Uebergiesst man gepulvertes Cyanurchlorid mit einer Lösung von Methylamin in absolutem Methylalkohol, so tritt starke Erwärmung ein. Man hört mit dem Zusatze auf, sobald die anfangs stark saure Reaction der Flüssigkeit in eine permanent alkalische umgeschlagen ist. Die Reaction zwischen beiden Körpern nimmt einige Zeit in Anspruch, und oft genug kommt es vor, dass die bereits stark alkalisch gewordene Flüssigkeit nach kurzer Frist wieder sauer reagirt. Die sich schnell absetzende, weisse, nur schwach krystallinische Substanz stellt in der That die chlorhaltige Verbindung dar, welche man nach den Erfahrungen von Liebig und Laurent mit dem Ammoniak und Anilin erwarten durfte; die Mutterlauge enthält neben reichlichen Mengen von salzsaurem Methylamin einen krystallinischen Körper, auf den ich weiter unten zurückkommen werde. In Wasser, Alkohol und Aether, selbst bei der Siedetemperatur, ist der ausgeschiedene Körper nahezu unlöslich; in siedendem Eisessig löst er sich, allerdings nicht ganz ohne Zersetzung, auf und wird aus dieser Lösung durch heisses Wasser in hübschen Nadeln ausgefällt, die bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde der Stickstoff und das Chlor in der bei 100° getrockneten Substanz bestimmt. Die Formel



verlangt 40.35 pCt. Stickstoff und 20.46 pCt. Chlor; gefunden wurden 40.61 pCt. Stickstoff und 20.44, 20.51 und 20.70 pCt. Chlor. Von diesen Chlorbestimmungen wurde die erste nach dem Carius'schen Verfahren ausgeführt; bei den beiden letztangeführten hatte man andere Zwecke im Auge, indem man den Körper bei der zweiten mit Wasser, bei der dritten mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol auf eine Temperatur von 200° erhitzte und die gebildete Salzsäure in der Form von Chlorsilber wog.

Die chlorhaltige Verbindung ist eine schwache Base, welche aus der Lösung in concentrirten Säuren durch Wasser krystallinisch gefällt wird. Die Lösung in Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwerlösliches Platinsalz, welches, zwei Mal dargestellt, bei der Analyse einen Gehalt von 26.14 und 26.24 pCt. Platin ergab, während das Platinsalz der chlorhaltigen Base 25.75 enthält. Der constant bleibende Ueberschuss an Platin (vergl. S. 2770) gab Veranlassung, das Verhalten der Base zu Säuren einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wobei sich herausstellte, dass dieselbe in saurer Lösung schon nach kurzer Frist das Chlor gegen eine Hydroxylgruppe austauscht. In Folge dieser Umwandlung der Chlorbase besteht das aus saurer Lösung gefällte Platinsalz bereits zum grossen

Theile aus der Platinverbindung der hydroxylierten Base, wodurch sich der höhere Platingehalt, welcher beobachtet wurde, einfach erklärt. Die frisch bereitete Lösung der chlorhaltigen Base in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure giebt in der That kaum eine Trübung mit Silbernitrat, aber schon nach gelindem Erwärmen entsteht eine starke Fällung. So lange die in der Kälte oder durch gelindes Erwärmen gewonnene Lösung der Base in Säure mit Wasser gefällt wird, entsteht auf Zusatz von Natronlauge ein Niederschlag von Chlorbase, welcher von einem Ueberschusse nicht gelöst wird; sobald jedoch Wasser keine Veränderung mehr hervorbringt, hat sich der Uebergang in die Hydroxylbase bereits vollzogen, und es wird nunmehr durch Natronlauge ein Niederschlag erzeugt, welcher sich mit Leichtigkeit in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst.

Aus der concentrirten salzsauren Lösung der Chlorbase schiessen nach einiger Zeit schöne Krystallblätter, aus der salpetersauren feine Nadeln an; beide Krystallisationen gehören der Chlorbase nicht mehr an, sondern sind bereits Verbindungen der hydroxylierten Base.

Einwirkung von Methylamin auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid.

Trimethylmelamin. Da das letztgenannte Chlorid, wie bereits oben bemerkt wurde (vgl. S. 2766) sein Chlor mit Leichtigkeit gegen die Hydroxylgruppe austauscht, so schien es angezeigt, die Anwesenheit von Wasser in dieser Reaction auszuschliessen. Aus diesem Grunde liess man das Methylamin in methylalkoholischer Lösung auf das Chlorid einwirken. Die Reaction erfolgt im Einschlussrohr schon in wenigen Stunden bei 100°. In dem Reactionsproduct ist gelegentlich etwas unlösliche Substanz suspendirt, wenn das Cyanurchlorid nicht ganz rein gewesen ist. Wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, um Alkohol und überschüssiges Methylamin zu verjagen, so bleibt ein von Krystallen durchsetzter Syrup zurück. Auf Zusatz von wenig Wasser lösen sich die Krystalle von salzsaurem Methylamin, während das Trimethylmelamin als Oel zurückbleibt und erst auf Zusatz von mehr Wasser gleichfalls in Lösung geht. Versetzt man die Lösung mit concentrirter Natronlauge, so entweicht das Methylamin beim Erwärmen und das Trimethylmelamin, welches in alkalischen Flüssigkeiten weniger löslich ist als in Wasser, wird wieder ausgeschieden. Es zeigt alle Eigenschaften, welche an dem aus dem Sulfocyanursäureäther dargestellten beobachtet werden (vergl. S. 2763). Dass sich wirklich Trimethylmelamin gebildet hatte, ist übrigens auch noch durch die Analyse der Platinsalze festgestellt worden. Es bildeten sich auch hier wieder die beiden schon oben erwähnten Salze. Das schwerlösliche wurde ohne Schwierigkeit beim Auskochen des Gemenges

der gleichzeitig gefällten Salze mit Wasser im reinen Zustande erhalten. Die Analyse ergab 26.13 pCt. Platin. Das Platinsalz



verlangt 26.01 pCt. Es gelang aber in diesem Falle, auch das platinreichere Salz rein zu gewinnen. In einem Versuche hatten sich schöne lange Nadeln gebildet, die keine Spur von dem schwerlöslichen Salze enthielten. Die Analyse ergab 14.57 pCt. Stickstoff und 33.69 pCt. Platin. Der Formel



entsprechen 14.54 pCt. Stickstoff und 33.69 pCt. Platin.

Noch verdient, bemerkt zu werden, dass das Trimethylmelamin eine sehr stabile Materie ist. Man kann es für sich längere Zeit auf 200° erhitzen, ohne dass es verändert wird. Mit Salzsäure lässt sich die Base mehrfach ohne Zersetzung eindampfen, ja selbst bei 100° längere Zeit digeriren; mit Salzsäure auf 150° erhitzt, zerfällt die Base in Methylamin und Cyanursäure.

Der Uebergang des Trimethylmelamins in Cyanursäure scheint sich nicht in einem Zuge zu vollziehen. Wahrscheinlich entstehen hier Zwischenglieder,

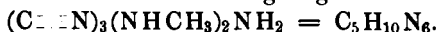


welche neben Hydroxylgruppen noch Methylaminreste enthalten. Dem ersten dieser Zwischenglieder, der zweifach methylamidirten Cyanursäure, bin ich, wie weiter unten gezeigt werden soll, in einer anderen Reaction begegnet (vergl. S. 2770).

Einwirkung von Ammoniak auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid.

Aus dem letztgenannten Körper kann man durch Behandlung mit verschiedenen Aminen Melaminsubstitute der mannichfaltigsten Zusammensetzung gewinnen. Ihre Anzahl ist Legion. Ich habe nur noch eine hierher gehörige Verbindung dargestellt, deren Beschreibung sich naturgemäss an die des Trimethylmelamins anreihet.

Dimethylmelamin. Lässt man auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid statt Methylamin Ammoniak in wässriger Lösung einwirken, so bildet sich das von der Theorie angezeigte Dimethylmelamin

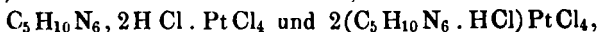


Die Reaction vollzieht sich mit Leichtigkeit bei 150°. Wendet man alkoholisches Ammoniak an, so bedarf es einer höheren Temperatur. Dass der ganze Chlorgehalt der behandelten Base eliminiert wird, ergab sich durch die Bestimmung des Chlors, welches bei der Zerlegung einer gewogenen Menge in der Form von Salzsäure ausgetreten war. Die dritte der bei der Analyse des zweifach methylamidirten

Cyanurchlorids angeführten Chlorbestimmungen (vgl. S. 2766) ist auf diese Weise bewerkstelligt worden.

Verdampft man die klare Lösung, welche sich in dem Digestionsrohr gebildet hat, zur Trockne, so bleibt die durch Eintritt der Amidogruppe an die Stelle von Chlor entstandene Base mit Salmiak gemischt zurück. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde die Mischung mit wenig Natronhydrat versetzt und mehrmals eingedampft. Man erhält so die freie Base mit etwas Kochsalz verunreinigt, welches durch Ausziehen mit kaltem Wasser zum grossen Theile, aber nicht vollständig, entfernt werden kann, da die Base selber in Wasser löslich ist. Sie ist eine krystallinische Substanz, welche sich in Alkohol und Aether kaum löst. Mit den Säuren bildet sie lösliche Salze, welche durch Wasser nicht gefällt werden. Von den Salzen sind das schwefelsaure und das oxalsaure etwas schwerer löslich und gut krystallisirt; ersteres erscheint in sechsseitigen Tafeln, letzteres in rhombischen Krystallen. Die Lösungen der Salze werden, da die Base in Wasser löslich ist, nicht durch Ammoniak, wohl aber durch concentrirte Natronlauge gefällt. Ein Ueberschuss derselben löst den Niederschlag nicht auf, der aber alsbald auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Aus der Bildungsweise der Base kann man nicht bezweifeln, dass hier ein Dimethylmelamin vorliegt. Ich bin aber nicht im Stande, analytische Belege dafür zu liefern. Diese Base bildet, gerade so wie das Melamin und das ihr noch näher stehende Trimethylmelamin, zwei verschiedene Platinsalze, nämlich



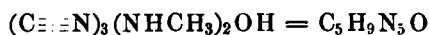
deren Eigenschaften nicht wesentlich von einander abweichen — beide krystallisiren in büschelförmigen Nadeln — und deren gesonderte Darstellung mir nicht gelungen ist. Daher stimmten denn auch die analytischen Ergebnisse nur annähernd mit den von der Theorie geforderten Zahlen überein.

Nebenproducte, welche bei der Einwirkung des Methylamins auf Cyanurchlorid beobachtet wurden.

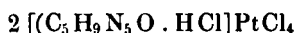
Das Ziel, welches man bei dem Studium der Wechselwirkung zwischen Methylamin und Cyanurchlorid im Auge hatte, war die einfachere Darstellung des Trimethylmelamins, welche in einem der vorhergehenden Paragraphen erörtert worden ist. Es konnte indessen nicht fehlen, — wie dies auch bereits angedeutet worden ist — dass bei diesem Studium einige Beobachtungen gemacht wurden, welche mit der gestellten Aufgabe nur noch in entfernterem Zusammenhange stehen. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass sich Gelegenheit bieten wird, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, so möge es mir gestattet sein,

die Ergebnisse dieser Beobachtungen an dieser Stelle parenthetisch einzuschalten.

Zweifach methylamidirte Cyanursäure. Im Vorhergehenden (vergl. S. 2767) ist bereits der eigenthümlichen Zerlegung gedacht worden, welche das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid in saurer Lösung erleidet. Schon nach kurzem Erwärmen ist das Chlor in der Form von Salzsäure ausgetreten, indem sich demselben eine Hydroxylgruppe substituirt hat. Dieselbe Umwandlung kann durch Wasser bei einer Temperatur von etwa 200° bewirkt werden. Gelegentlich der Darstellung der Base nach diesem Verfahren ist die oben erwähnte (S. 2766) zweite Chlorbestimmung ausgeführt worden. Auf die eine wie auf die andere Weise wird die Base in Form eines salzsauren Salzes gewonnen und muss aus der Lösung desselben mit Ammoniak ausgefällt werden. So erhält man einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, der sich selbst in siedendem Wasser kaum, aber doch noch hinreichend löst, um demselben eine äusserst schwache saure Reaction zu ertheilen. Die Base ist in Alkohol und Aether unlöslich, sie verträgt eine Temperatur von 250° ohne Veränderung; stärker erhitzt verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen. Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich schon durch ihre Bildung aus dem Chlorkörper. Die Formel



ist aber auch noch durch die Analyse eines schwerlöslichen, in schönen langen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt worden. Die Formel



verlangt 19.45 pCt. Stickstoff und 27.04 pCt. Platin. Das bei 100° getrocknete Platinsalz gab bei der Analyse 19.24 pCt. Stickstoff, 27.08 und 27.11 pCt. Platin. Die erste Platinbestimmung bezieht sich auf eine durch die Einwirkung des Wassers bei hoher Temperatur, die zweite auf eine durch Abdampfen mit Salzsäure gewonnene Hydroxylverbindung.

Die zweifach methylamidirte Cyanursäure ist das schon oben (vergl. S. 2768) angeführte erste Zwischenglied zwischen dem Trimethylmelamin und der Cyanursäure. Sie bildet ihrer Zusammensetzung nach Salze sowohl mit den Säuren als auch mit den Basen. Von den Verbindungen mit Säuren, welche löslich sind und von Wasser nicht zersetzt werden, sind Chlorhydrat und Nitrat, beide wohl krystallisirbar, bei der Beschreibung der Chlorbase (vergl. S. 2767) bereits erwähnt worden. Die Fähigkeit der zweifach methylamidirten Säure, sich mit Basen zu vereinigen, erhellt, wenn dieselbe mit Natronlauge aus der sauren Lösung gefällt wird; zunächst entsteht ein weisser Niederschlag, der sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder vollständig

auföst. Beim gelinden Verdampfen der Lösung krystallisirt das Natriumsalz in wohl ausgebildeten Prismen. Die Lösung dieses Natriumsalzes kann man auch direct aus der Chlorbase gewinnen, wenn man dieselbe mit verdünnter Natronlauge kocht. Sobald die Lösung klar geworden ist, wozu indessen längere Zeit erfordert wird, enthält sie neben Kochsalz das Natriumsalz der zweifach methylamidirten Cyanursäure. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Säure durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure gefällt. Kocht man die Chlorbase statt mit Natronhydrat mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol, so wird das Chlor eliminirt. Die Lösung bleibt in Folge des ausgeschiedenen Kochsalzes trübe, klärt sich aber sofort auf Zusatz von Wasser. Dampft man ein, so scheiden sich schöne regelmässige Prismen aus, denen sich bald Kochsalzwürfel hinzugesellen; von letzteren kann man sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen. Der neue Körper löst sich in Salzsäure und liefert ein schönes, ziemlich lösliches Platinsalz. Die salzsaure Lösung wird durch Ammoniak und durch Natronlauge gefällt; der Niederschlag ist auch in Natronlauge unlöslich. Die Base ist nicht analysirt worden; allein man wird nicht fehlgehen, wenn man sie als den Methyläther der zweifach methylamidirten Cyanursäure, als die Verbindung



anspricht.

Methylamidirtes - methoxyirtes Cyanurchlorid. Wie oben (S. 2766) bereits erwähnt worden ist, bleibt bei der Darstellung des zweifach methylamidirten Cyanurchlorids in der Mutterlauge neben salzsaurem Methylamin ein krystallinischer Körper. Man erhält ihn rein, wenn man die Flüssigkeit eindampft, die ausgeschiedenen Krystalle durch Waschen mit kaltem Wasser von dem Methylaminsalze trennt und mehrfach aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So gewonnen, stellt die Substanz nadelförmige, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 155° schmelzen. Die Substanz ist in Salzsäure und Salpetersäure löslich; die Lösungen werden durch Wasser nicht gefällt. Beim Verdampfen der Flüssigkeiten werden krystallisirbare, leicht lösliche Salze erhalten, aus denen die Base durch Ammoniak oder Natronhydrat unverändert wieder ausgefällt wird; der Niederschlag wird von einem Ueberschusse der Fällungsmittel nicht wieder aufgelöst. In der salzsauren Lösung der Base wird weder durch Platin-, noch durch Goldchlorid ein Niederschlag hervorgebracht.

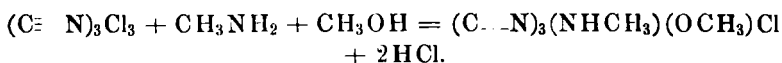
Die Analyse der bei 100° getrockneten Base gab Zahlen, welche auf eine Verbindung



schliessen lassen.

	Theorie		Versuch		
	C ₃	60	34.39	34.60	—
H ₇	7	4.01	4.31	—	—
N ₄	56	32.09	—	31.66	—
O	16	9.17	—	—	—
Cl	35.5	20.34	—	—	20.32
	174.5	100.00			

Die Bildung eines solchen Körpers wird verständlich, wenn man sich erinnert, dass das Methylamin in methylalkoholischer Lösung auf das Cyanurchlorid zur Wirkung gelangte.

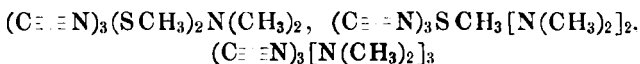


Die oben angeführte Chlorbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass man die Base im Einschlussrohre mit Wasser auf 200° erhitze, wobei sie sich in Methylamin, Methylalkohol (?), Salzsäure und Cyanursäure spaltete. Der experimentale Nachweis des Methylalkohols ist indessen nicht geführt worden.

Bemerkenswerth ist es, dass, während die zweifach methylamidirte Chlorbase das Chlor schon beim Eindampfen der salzsauren Lösung entlässt, der vorliegende Körper mit Säuren zum Sieden erhitzt werden kann, ohne sich seines Chlors zu begeben.

Einwirkung des Dimethylamins auf den Sulfoeyanursäuremethyläther und auf das Cyanurchlorid.

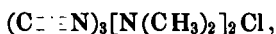
Es schien von Interesse, zumal im Hinblick auf die weiter unten zu erörternde Frage nach der Constitution des Melamins, das Verhalten auch eines secundären Amins zu dem Methyläther in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Zunächst sind einige Versuche mit dem Dimethylamin angestellt worden. Die Theorie stellt hier die Verbindungen



in Aussicht, allein es hätte kaum ein Interesse geboten, die beiden ersten Verbindungen darzustellen. Die Versuchsbedingungen wurden daher alsbald so gewählt, dass man die Bildung der tertiären Base, des hexamethylirten Melamins erwarten durfte, d. h. man digerirte die Mischung bei einer Temperatur von 200 bis 220°. Beim Oeffnen der Röhren entwickelte sich reichlich Methylmercaptan, allein die im Rückstande verbleibenden Basen enthielten gleichwohl noch Schwefel, der ihnen auch nicht völlig entzogen werden konnte, als das Reactionsproduct zum zweiten und selbst zum dritten Male mit Dimethylamin eingeschlossen

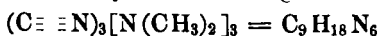
wurde. Angesichts dieser Schwierigkeiten schien es angezeigt, dem gesuchten Körper auf einem anderen Wege nachzugehen. Derselbe musste auch, und wahrscheinlich viel leichter, durch die Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid und Dimethylamin erhalten werden. Der Versuch hat diese Erwartung in erwünschter Weise bestätigt.

Tertiäre Dimethylamidobase, Hexamethylmelamin. Zur Vermeidung eines Zwischenkörpers



auf welchen man nach den Erfahrungen mit dem Methylamin bei der Behandlung von Cyanurchlorid mit wässrigem Dimethylamin gefasst sein musste, liess man das Amin in Form seines salzsauren Salzes auf das Chlorid einwirken. Gleiche Gewichtsmengen salzsauren Dimethylamins und Cyanurchlorids wurden mit einander verrieben, und die Mischung schnell, um die Anziehung von Feuchtigkeit möglichst auszuschliessen, in einer Probirrhöhre über freiem Feuer zum Schmelzen erhitzt. Es empfiehlt sich, in kleinem Massstabe zu arbeiten; bei meinen Versuchen wurden in der Regel 4—5 g der Mischung angewendet. Man erhitzt, so lange sich Salzsäure entwickelt, wobei in den oberen Theil der Röhre etwas Cyanurchlorid sublimirt, welches man wiedergewinnen kann. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand in der Probirrhöhre enthält das gebildete hexamethylirte Melamin in der Form seines salzsauren Salzes. Dieses wird in siedendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit zur Entfernung unlöslicher Nebenproducte filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Der nur schwach krystallinische Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöst, liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schöne Nadeln, welche bei 171—172° schmelzen. Das Hexamethylmelamin ist eine wohlcharakterisirte Base, welche sich in den Säuren auflöst; auf Wasserzusatz fällt sie nicht wieder aus. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen in langen, dünnen Nadeln krystallisirenden, in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslichen Niederschlag. Das Goldsalz hat ähnliche Eigenschaften; in Wasser ist es noch schwerer, in Alkohol etwas leichter löslich.

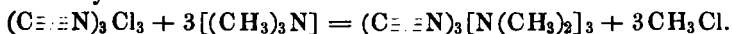
Da über die Zusammensetzung der Verbindung kein Zweifel obwalten konnte, so durfte man sich mit einer Stickstoffbestimmung begnügen. Für diese Bestimmung wurde die Substanz bei 100° getrocknet, bei welcher Temperatur sie indessen bereits zu sublimiren beginnt. Es wurden 40.25 pCt. Stickstoff gefunden. Die Verbindung



enthält 40.00 pCt.

Das oben erwähnte Platinsalz gab 23.04 pCt. Platin. Der Formel $2(\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{N}_6 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$ entsprechen 23.46 pCt.

Das Hexamethylmelamin kann man auch erhalten, wenn man Cyanurchlorid statt mit salzsaurem Dimethylamin, mit salzsaurem Trimethylamin behandelt. Es entwickelt sich alsdann statt Salzsäure Chlormethyl:



Der Versuch wurde im Uebrigen genau so ausgeführt, wie bei der Darstellung der Verbindung aus Dimethylamin. Das so gewonnene Hexamethylmelamin wurde durch die Schmelzpunktbestimmung mit dem aus Dimethylamin erzeugten identificirt.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschussrohr auf 200⁰ zerfällt das Hexamethylmelamin in Cyanursäure und Dimethylamin. Da es, wie weiter unten erhellen wird, von Interesse war, die Rückbildung des Dimethylamins durch eine Zahl festzustellen, so wurde das zurückgewonnene Dimethylamin in das charakteristisch krystallisierende Platinsalz verwandelt, welches bei der Analyse 38.85 pCt. Platin hinterliess. Das Dimethylaminplatinchlorid enthält 38.95 pCt.

Einwirkung des Aethylamins auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

Sie verläuft im Wesentlichen gerade so wie die analogen Reactionen mit Ammoniak und Methylamin. Die Aethylabkömmlinge sind früher studirt worden, als die entsprechenden Verbindungen in der Methylreihe: daher die etwas eingehendere analytische Behandlung der Aethylkörper.

Primäre Aethylamidobase. Sie entsteht unter Abspaltung von Methylmercaptan, wenn man den Sulfocyanursäuremethyläther mit einer alkoholischen Aethylaminlösung sechs Stunden lang auf 100⁰ erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine krystallinische Masse, vorzugsweise aus der primären Base bestehend, der aber schon etwas von der secundären beigemischt sein kann. Um erstere rein zu erhalten, löst man die Krystalle in wenig concentrirter Salzsäure auf; Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt die primäre Base in Krystallen, welche in siedendem Wasser schwer, in kaltem Alkohol leicht löslich sind; aus siedendem, verdünntem Alkohol werden beim Erkalten glänzende Nadeln erhalten, welche bei 114⁰ schmelzen. Die Analyse der bei 100⁰ getrockneten Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel



entsprechen:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	38.89	38.78
H ₁₂	12	5.56	5.96
N ₄	56	25.92	—
S ₂	64	29.63	—
	216	100.00	

Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein in Prismen krystallisirendes Salz von der Formel



welches 23.12 pCt. Platin enthält; gefunden wurden 23.28 pCt.

Secundäre Aethylamidobase. Wird der Sulfocyanursäuremethyläther mit einer alkoholischen Aethylaminlösung mehrere Stunden lang auf 140° erhitzt, so entsteht vorwaltend die secundäre Base; es bilden sich aber gleichzeitig auch die beiden anderen, und die Trennung ist nicht leicht; sie gelingt noch am besten, wenn man das Reactionsproduct nach dem Verjagen des Mercaptans mit viel Wasser auskocht, welche die Triamidobase etwas leichter löst. Der so erhaltene Rückstand wird mit einer grösseren Menge höchst verdünnter Salzsäure (1/2 procentiger) ausgezogen, in welcher sich die secundäre Base löst, während die primäre zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und eingedampft, und der Rückstand, nachdem der Salmiak durch kaltes Wasser entfernt ist, mit Alkohol aufgenommen, dem man siedendes Wasser bis zur Trübung zusetzt. Nach längerem Stehen bilden sich Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83—84°. Des Oefteren muss diese Operation, um eine reine Substanz zu erhalten, wiederholt werden.

Die Zusammensetzung der Diäthylamidobase ist durch die Stickstoffbestimmung ermittelt worden. Die Formel



erheischt 32.86 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 32.51 pCt.

Das salzsaure Salz der Base ist krystallinisch, ausserordentlich löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether; die alkoholische Lösung wird von Aether gefällt. Das Nitrat ist schwerer löslich und gut krystallisirbar. Das Oxalat bildet feine, sehr lösliche Nadeln. Das Sulfat konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das Platinsalz ist sehr schwer löslich und fällt aus heissen, verdünnten Lösungen in feinen Nadeln; das Goldsalz scheidet sich als Oel aus, welches allmählich zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Auch ein krystallinisches Doppelsalz mit Zinnchlorid ist beobachtet worden.

Tertiäre Aethylamidobase, Triäthylmelamin. Sie kann sowohl aus dem Sulfocyanursäuremethyläther, als auch aus dem Cyanurchlorid gewonnen werden. Um sie auf erstere Weise zu erhalten, muss der Aether längere Zeit mit einer starken, wässerigen Lösung von Aethylamin auf 180—200° erhitzt werden. Man erkennt, dass die Umsetzung vollendet ist, wenn das Reactionsproduct nach dem Verjagen des Mercaptans keinen Schwefel mehr enthält.

Bequemer ist die Darstellung aus Cyanurchlorid. Was diese anlangt, so darf ich auf das, was bezüglich der analogen Reaction in

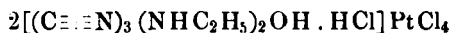
der Methylreihe gesagt worden ist, verweisen (vergl. S. 2767). Ich will indessen noch besonders bemerken, dass auch den Zwischenkörpern die nöthige Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Die weisse, in erster Linie durch die Einwirkung von Aethylamin auf Cyanurchlorid entstehende Verbindung



ist zwar selbst nicht analysirt worden, allein man hat sie durch Auflösen in Salzsäure in das schön krystallisirte Salz der entsprechenden Hydroxylverbindung



umgewandelt, und dessen Zusammensetzung durch Analyse seines Platinsalzes



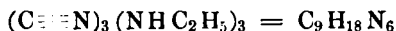
festgestellt (Theorie 25.09, Versuch 25.16).

Hat man das Zwischenproduct dargestellt — was nicht eigentlich nothwendig ist —, so kann man dasselbe durch einen Ueberschuss stark alkoholischer Aethylaminlösung in wenigen Stunden schon bei 100° in Triäthylmelamin überführen. Man verjagt das überschüssige Aethylamin und dampft zur Syrupconsistenz ein. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird das salzsaure Aethylamin ausgezogen; das zurückbleibende dickflüssige Triäthylmelamin erstarrt alsbald zu einer schwach krystallinischen Masse. Man löst in Alkohol und versetzt die Lösung mit siedendem Wasser bis zur milchigen Trübung. Beim langsamen Erkalten scheiden sich schöne Prismen vom Schmelzpunkte 73 — 74° aus.

Das Triäthylmelamin ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Aus diesen Lösungen krystallisirt es aber nur mit Schwierigkeit, selbst bei freiwilliger Verdunstung bilden sich gewöhnlich nur undeutliche Krystallmassen. Die einfachen Salze des Triäthylmelamins sind ausserordentlich löslich und mit Ausnahme des Chlorhydrats kaum krystallisirbar. Das Platinsalz dagegen bildet schwer lösliche, lange, feine Nadeln. Das Goldsalz fällt als Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Mit Silbernitrat entsteht in der verdünnten alkoholischen Lösung der Base ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadeln abscheidet.

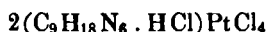
Von den folgenden Analysen beziehen sich die Stickstoffbestimmung im Triäthylmelamin und die erste Platinbestimmung auf die aus Cyanurchlorid, die zweite Platinbestimmung und die Silberbestimmungen auf die aus dem Sulfocyanursäuremethyläther dargestellte Base.

Der Formel



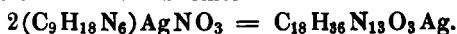
entsprechen 40.00 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 40.44 pCt.

Das Platinsalz



enthält 31.41 pCt. Platin; die Analyse gab 31.60 und 31.35 pCt.

Das Silbersalz hat die Formel



	Theorie		Versuch		
C ₁₈	216	36.61	36.83	—	—
H ₃₆	36	6.10	6.47	—	—
N ₁₂	182	30.85	—	—	—
O ₃	48	8.14	—	—	—
Ag	108	18.30	—	18.48	18.00
	590	100.00.			

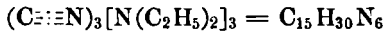
Das für die beiden Silberbestimmungen verwendete Salz stammte aus zwei Darstellungen. Das Triäthylmelamin ist eine sehr stabile Base; die salzsaure Lösung kann lange gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt; auch durch mehrstündige Digestion im Einschlußrohr bei 100° erleidet sie keine Veränderung. Mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 150° erhitzt, liefert das Triäthylmelamin, ebenso wie die primäre und secundäre Base, Cyanursäure und Aethylamin, denen sich bei der Umbildung der zuletzt genannten beiden Basen Methylmercaptan hinzugesellt.

Einwirkung von Diäthylamin auf den Sulfoeyanursäuremethylether und das Cyanurchlorid.

Bei der Einwirkung von Diäthylamin auf den Sulfoeyanursäureäther konnte trotz längerer Digestion bei hochgesteigerter Temperatur die schwefelfreie Base nicht erhalten werden. Man war also auf das Cyanurchlorid angewiesen. Da das Diäthylamin im wasserfreien Zustande zur Verfügung stand, so lag kein Grund vor, wie dies bei dem Dimethylamin der Fall war, die Base in Form ihres Chlorhydrats in Anwendung zu bringen. Die Reaction ist indessen eine äusserst heftige, und es war daher angezeigt, die Base tropfenweise auf stark abgekühltes, gepulvertes Cyanurchlorid fließen zu lassen, so lange sich noch Wärmeentwicklung wahrnehmen liess. Die Masse wurde alsdann über freier Flamme erhitzt, bis alle Salzsäure entfernt war.

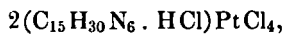
Hexäthylmelamin. Lässt man, wenn keine Salzsäure mehr erweicht, das Reactionsproduct erkalten, so bleibt ein brauner, von zerfliesslichen Blättern salzsauren Diäethylamins durchsetzter Teig zurück. Bei Behandlung des Productes mit Wasser scheidet sich alsbald ein braunes Oel aus, indem das salzsaure Diäethylamin in Lösung geht. Auf Zusatz von Salzsäure löst sich das Oel wieder auf, welches also

das freie Hexäthylmelamin darstellt. Die Base ist auch in Alkohol löslich, aber alle Versuche, sie aus Alkohol oder Aether zum Krystallisiren zu bringen, sind fehlgeschlagen, so dass es schliesslich angezeigt erschien, die Zusammensetzung



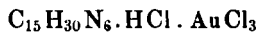
durch die Analyse des Platin- und des Goldsalzes festzustellen, welche man gut krystallisirt erhält, wenn man der heissen Lösung des Chlorhydrats vor der Fällung mit Platin beziehungsweise Goldchlorid etwas Alkohol zufügt.

Das in derben Krystallen ausfallende, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Platinsalz hat die Zusammensetzung:



welcher 19.51 pCt. Platin entsprechen; in dem bei 100° getrockneten Platinsalze wurden 19.59 pCt. gefunden.

Das Goldsalz bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Die Formel



verlangt 31.07 pCt. Gold, während der Versuch mit dem bei 100° getrockneten Salze 31.10 pCt. ergeben hat.

Mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, spaltet sich das Hexaethylmelamin in Diäthylamin und Cyanursäure.

Einwirkung des Amylamins auf den Sulfoeyanursäuremethyläther.

Man hat sich nur überzeugen wollen, dass auch die Amine der höheren Reihen noch mit dem Aether in Wechselwirkung treten.

Primäre Amylamidobase. Sie entsteht leicht durch Digeriren des Aethers mit alkoholischem Amylamin bei 100°. Das Reactionsproduct wird nach dem Verjagen des Mercaptans in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem sich die Base beim Erkalten in seideglänzenden, büschelweise gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 96° ausscheidet. Sie löst sich leicht in Salzsäure auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Die Formel der Base



ist durch eine Elementaranalyse festgestellt worden. Die Theorie verlangt 46.51 pCt. Kohlenstoff und 6.99 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 46.86 pCt. Kohlenstoff und 7.35 pCt. Wasserstoff.

Die Base wird von concentrirter Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt; jedenfalls entwickelten sich reichliche Mengen von Methylmercaptan, als bei dem Versuche, ein Platinsalz

zu gewinnen, die salzsaure Lösung der Base eine Zeit lang stehen geblieben war. Diese Zersetzung ist wohl der Grund, weshalb ein Platinsalz der Amylbase nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung des Piperidins auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

Das Verhalten des Sulfocyanursäuremethyläthers gegen secundäre Amine ist eigentlich bereits hinreichend durch die Versuche mit Dimethylamin und Diäthylamin gekennzeichnet. [Es schien gleichwohl von Interesse, die Einwirkung auch eines secundären Monamins mit einem zweiwerthigen Atomcomplex auf den Aether zu studiren. Für diesen Zweck bot Piperidin das geeignetste Material.

Ich habe mich nicht dabei aufgehalten, die primäre piperidylamidirte Base darzustellen, sondern bin zufrieden gewesen, die Existenz der secundären und tertiären durch ein Paar Versuche darzulegen.

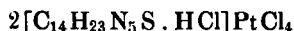
Secundäre Base. Durch Erhitzen des Methyläthers mit Piperidin während fünf Stunden auf 200° wird ein dickes Oel erhalten, welches nach dem Abdunsten des anhaftenden Methylmercaptans allmählich krystallinisch erstarrt. Diese Krystallmasse wird mit Wasser ausgekocht, um noch etwaige Spuren von Piperidin hinwegzunehmen, und sodann aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise farblose Krystalle, welche bei $106-107^{\circ}$ schmelzen. Die Base löst sich leicht in Salzsäure und liefert mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz. Mit Goldchlorid entsteht eine harzige Fällung.

Die Zusammensetzung der secundären Base wurde durch Bestimmung des Stickstoffs und des Schwefels in der bei 100° getrockneten Substanz festgestellt; gefunden wurden 24.49 pCt. Stickstoff und 10.45 pCt. Schwefel. Die Formel



verlangt 23.89 pCt. Stickstoff und 10.92 pCt. Schwefel.

Das bereits erwähnte Platinsalz hat die Zusammensetzung:



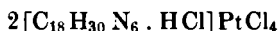
und enthält 19.74 pCt. Platin; gefunden wurden 19.74 pCt.

Tertiäre Base, Tripiperidylmelamin. Erhitzt man die Mischung von Sulfocyanursäuremethyläther mit Piperidin statt auf 200° , wie für die Darstellung der secundären Base, auf eine Temperatur von 250° , so wird der ganze Schwefelgehalt des ersteren in der Form von Methylmercaptan eliminiert, und man erhält nach dem Aufkochen des Röhreninhalts mit Wasser zur Entfernung flüchtiger Producte eine zähe, harzige Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Durch Auflösen in siedendem Alkohol wird die Base in kleinen Nadeln gewonnen,

welche bei 213° schmelzen. Von Säuren wird sie leicht gelöst; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen schwerlöslichen, gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Goldchlorid eine harzige Fällung. Behufs Feststellung der Zusammensetzung der tertiären Base wurde der Stickstoff in derselben bestimmt. Der Versuch ergab 25.88 pCt. Der Formel



entsprechen 25.45 pCt. Stickstoff. Das Platinsalz

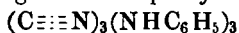


enthält 18.18 pCt. Platin; gefunden wurden 18.23 pCt.

Mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, zerfällt sowohl die secundäre wie die tertiäre Piperidylbase in Piperidin und Cyanursäure.

Einwirkung des Anilins auf den Sulfoeyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid.

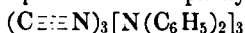
Hier will ich nur bemerken, dass in beiden Reactionen das von der Theorie in Aussicht gestellte Triphenylmelamin



erhalten worden ist. Versuche über aromatische Melamine, welche ich der Gesellschaft demnächst mitzuthellen hoffe, haben Ergebnisse geliefert, bei deren Darlegung ich nothwendig auf diesen Körper zurückzukommen haben werde. Es scheint daher angezeigt, für den Augenblick auf eine nähere Erörterung des in den angeführten Reactionen gebildeten Triphenylmelamins zu verzichten.

Einwirkung des Diphenylamins auf das Cyanurchlorid.

Aus den eben angeführten Gründen soll an dieser Stelle auch nicht mehr mitgetheilt werden, als dass aus der Wechselwirkung zwischen den in der Ueberschrift genannten Verbindungen in der That das von der Theorie versprochene Hexaphenylmelamin



mit Leichtigkeit erhalten wird.

Nachschrift.

Die vorliegende Abhandlung war bereits gesetzt, als mir in dem letzten, am 26. October ausgegebenen Hefte der »Berichte« (S. 496 Ref.) ein Referat aus den Verhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften (*Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar* Bd. X, No. 6 und 7) über eine Reihe schöner Untersuchungen von

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 Alkylocyanamiden 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.