

634. J. Ponomarew: Zur Frage über die Constitution der Cyanursäure.

(Eingegangen am 8. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchungen über Verbindungen der Cyanursäuregruppe, welche in den letzten Heften dieser Berichte von A. W. Hofmann¹⁾ und Claësson²⁾ veröffentlicht wurden, veranlassen auch mich zu einer kurzen Mittheilung über die Resultate meiner Untersuchungen bezüglich derselben Frage, die ich bereits im vorigen Jahre angestellt und in einer russischen Auflage im Frühling dieses Jahres publicirt habe.

Das Ziel meiner Untersuchungen war, die sogenannten normalen Cyanursäureäther direct aus den polymeren des Chlor- oder -Bromcyans zu erhalten, dieselben mit den Cyanuräthern, welche Hofmann und Olshausen³⁾ aus dem Chlorcyan erhalten haben, zu vergleichen, und ausserdem wollte ich noch den genaueren Zusammenhang derselben mit Cyanursäure nicht nur in Hinsicht der Verwandlung der Aether in Säure, sondern auch den Uebergang der Säure selbst in Aether finden; dabei auch die Constitution der Cyanursäure und ihrer Derivate feststellen.

Meine Untersuchungen habe ich schon längst angefangen und einen Theil derselben, namentlich über die Bildung des Aethylcyanurats aus Bromcyan, in diesen Berichten publicirt⁴⁾.

Ueber das polymere Bromcyan.

Da als Material zur Darstellung der normalen Cyanursäureäther mir grösstentheils das polymere Bromcyan diente, welches ich in grossen Quantitäten zu erhalten vermochte, so halte ich es für nöthig, vor Allem seine Bildung, Darstellung, sowie auch seine Eigenschaften zu beschreiben.

Das polymere Bromcyan erhielt zum ersten Male A. Eghis⁵⁾, indem er Bromcyan in Aetherlösung bei 130—140° erhitzte. Da ich oft Gelegenheit hatte, Bromcyan durch Einwirkung des Broms auf Cyanquecksilber zu erhalten, so bemerkte ich manchmal, dass seine ätherische Lösung beim Stehen ein krystallinisches, schweres Pulver absetzt, welches sich in Aether nicht mehr löst, bei Erhitzung nicht

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2755.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 496, Ref.

³⁾ Diese Berichte III, 272.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 513.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem [2] V, 376.

schmilzt, aber bei stärkerem Glühen sublimirt und sich mit Wasser unter Entwicklung von Bromwasserstoff zerlegt. Die Analysen gaben Zahlen, welche der Formel $CNBr$ entsprechen (gefunden 75.1 pCt. Brom, berechnet 75.4 pCt. Brom). Genauere Untersuchungen und besonders sein Verhalten zum Wasser, wobei es sich in Bromwasserstoff und Cyanursäure zerlegte, bewiesen, dass dieses unlösliche Product ein Polymeres des Bromcyans, nämlich $C_3N_3Br_3$ ist.

Die Bildung des beschriebenen Körpers findet aber nicht immer statt: wenn Bromcyan vollkommen rein ist und keinen Ueberschuss von Brom enthält, so bildet sich dieses Polymere nicht; in Gegenwart des Broms aber entsteht es immer. Wenn man einer Lösung von Bromcyan in absolutem Aether etwas Brom beimengt, so bildet sich das polymere Bromcyan in einigen Stunden und desto mehr, je länger sie steht, oder beim Zufügen einer grösseren Quantität des Broms. Da die Ausscheidung des polymeren Körpers nicht sogleich nach Zufügen des Broms stattfindet und sich auch zugleich Bromwasserstoff, in Folge der Einwirkung des Broms auf den Aether, entwickelt, so veranlasste mich dieses, die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Bromcyan zu untersuchen. Es erwies sich auch wirklich, dass wenn man getrocknetes Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Bromcyan in absolutem Aether einleitet, die Flüssigkeit sogleich trübe wird und sich in 10—15 Minuten auf dem Boden des Kolbens ein krystallinisches Pulver des polymeren Bromcyans ausscheidet. Wenn die Einleitung des Bromwasserstoffs nicht zu lange geschieht, so erhält man das Polymere völlig rein, und bei der Bestimmung von Brom ergaben sich Zahlen, die mit der empirischen Formel $CNBr$ genau übereinstimmen. (Gefunden 75.3 pCt. Brom, berechnet 75.4 pCt.)

Bei längerer Einleitung des Bromwasserstoffes oder beim längeren Stehen scheidet sich mehr des polymeren Bromcyans aus, zugleich entsteht aber auch noch ein öliges Product, das sich in Aether nicht löst. Um das polymere Bromcyan in diesem letzten Falle zu reinigen, brachte ich das directe Product der Einwirkung des Bromwasserstoffes portionsweise in kaltes Wasser, in welchem das Oel sich löste, das unlöslich gebliebene Polymere wusch ich anfangs mit Alkohol und dann mit Aether. Noch besser geschieht die Reinigung durch Chloroform, in welchem sich das Oel gleichfalls löst, das polymere Bromcyan aber unlöslich bleibt. Auf diese Weise erhielt ich ein völlig reines Product.

Ich versuchte auch, das polymere Bromcyan durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung der Blausäure zu erhalten. Die Reaction geschieht so energisch, wenn man das Brom in die erwähnte Lösung tropfenweise giesst, dass man den Kolben abkühlen muss; dabei bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich als

ein Gemenge von polymerem Bromcyan und einem Doppelsalze von Bromwasserstoff mit Blausäure erwies¹⁾. Auf ein solches Gemenge wirkt das Wasser sehr energisch, wobei ein Theil desselben sich löst, der andere Theil ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver bildet, welches sich identisch mit dem Producte der Einwirkung des Bromwasserstoffes auf Bromcyan erwies.

Was die Eigenschaften des polymeren Bromcyans betrifft, so sind diese denen des festen Chlorcyans gleich. Frisch dargestellt hat es denselben Geruch, obwohl nicht so stark, wie festes Chlorcyan. Sein Verhalten zum Wasser ist oben erwähnt. Bei Erwärmen mit Alkohol zerlegt es sich, Alkohol und Cyanursäure bildend. Essigsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erhitzen auf 140—150° in zugeschmolzenen Röhren bildet sich aber Cyanursäure und Bromacetyl.

Ueber Normaläther der Cyanursäure.

Wie bekannt erhielt Cloëz durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach den Würtz'schen Isocyanäthern gleichen, ihren Eigenschaften nach sich aber von denselben unterscheiden. Hofmann und Olshausen²⁾ untersuchten genau diese Reaction und bewiesen, dass in diesem Falle sich normale Cyanuräther bilden, die isomer mit den sogenannten Isocyanuräthern sind; sie untersuchten ausführlich den Methyl-, Amyl- und Phenyläther; den Aethyläther gelang es ihnen nicht zu erhalten. Später erhielt denselben Mulder³⁾ durch Einwirkung von Bromcyan auf eine alkoholätherische Lösung von Natriumäthylat. Fast gleichzeitig erhielt auch ich⁴⁾ denselben Aether bei Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf eine ätherische Lösung des Bromcyans. Da ich dabei sehr kleine Ausbeute erhielt, weil die Reaction nicht glatt vor sich geht, wandte ich mich zum Versuche der Darstellung der Cyanuräther aus polymerem Bromcyan. Ausserdem veranlasste mich zu solchen Versuchen folgendes Nachdenken.

Wenn es möglich wäre, die normalen Cyanuräther aus polymerem Bromcyan zu erhalten, welche sich identisch mit dem aus monomerem Bromcyan erhaltenen Aether erwiesen, so würden wir in diesem Falle einen sicheren Schluss auf die Constitution der normalen Cyanuräther

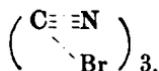
¹⁾ Vergl. auch Claësson, diese Berichte XVIII, 497, Ref.

²⁾ Diese Berichte III, 272.

³⁾ Diese Berichte XV, 69.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 513.

ziehen können, weil wir dabei als Ausgangspunkt eine Verbindung nehmen, deren Constitution ohne Zweifel folgende ist:



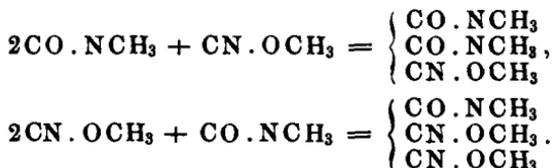
Wenn wir aber die normalen Aether aus monomerem Bromcyan erhalten, so urtheilen wir über deren Constitution nur laut ihrer Verwandlung in Cyanursäure, und in diesem Falle können solche Auffassungen bestritten werden, weil für den Gang der Reaction bei der Bildung der Cyanuräther mancherlei Erklärungen möglich sind: erstens ist es möglich, dass die Cyanuräther erst aus den entsprechenden Cyanäthern entstehen, die sich unmittelbar nach der Umsetzung des monomeren Bromcyans mit Natriumalkoholat bilden, und zweitens ist es ebenfalls möglich, dass die Cyanursäureäther unmittelbare Producte des polymeren Bromcyans sind, welches letztere aus dem entsprechenden Monomeren vor der Reaction sich bildet. Wenn man das Erste zulässt (was nach meinen früheren Untersuchungen wahrscheinlich ist), so ist theoretisch nicht nur Bildung normaler Aether:



möglich, sondern auch — der Isocyanuräther



weil die isomere Verwandlung der normalen Cyanäther in Isocyanäther nicht zu bestreiten ist wegen ihrer Analogie mit Schwefelcyanäthern. Ausserdem ist auch die Bildung zweier isomerer Cyanäther, so zu sagen gemischter Function, nicht unmöglich, welche in Folge der Polymerisation der verschiedenen isomeren Moleküle entstehen, z. B. zweier Moleküle des Isocyanäthers und eines Moleküles des normalen Cyanäthers oder umgekehrt, d. h.:



Natriumäthylat und Natriummethylat reagiren sehr leicht auf das polymere Bromcyan. Uebergiesst man gepulvertes polymeres Bromcyan, in Methylalkohol suspendirt, mit der alkoholischen Natriummethylatlösung portionsweise, so tritt starke Erwärmung ein, so dass der Kolben gekühlt werden muss. Man hört mit dem Zusatze auf, sobald die alkalische Reaction permanent ist. Die abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade abgedampft. Aus dem trockenen Rückstande, welcher aus einem Gemenge des Methylcyanurats mit etwas Bromnatrium bestand, erhält man nach wiederholter Krystallisation

aus wässerigem Methylalkohol nadelförmige, glänzende Krystalle von normalem Methylcyanuräther — $C_3N_3(OCH_3)_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	42.1	42.0 pCt.
H	5.2	5.4 »

Der Schmelzpunkt (132°) und auch die anderen Eigenschaften dieses Körpers bestätigen die Identität mit dem aus Chlorcyan erhaltenen Cyanuräther.

Die Darstellung des Aethylcyanuräthers geschieht ebenso, wie die des Methyläthers. Nach Abdampfen des Alkohols erhält man einen Rückstand von Bromnatrium, welches von einer ölartigen Flüssigkeit mit charakteristischem, ätherischen Geruch durchdrungen ist. Um den Cyanuräthyläther von Natriumbromid zu scheiden und gleichfalls zu reinigen, löst man das directe Product in Aether, wäscht die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser, destillirt den Aether ab und trocknet das erhaltene Oel unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Zur völligen Reinigung eignet sich am besten das Doppelsalz des Cyanuräthers mit Quecksilberchlorid, welches in Wasser und wässerigem Alkohol fast unlöslich ist. Dazu vermengte ich die alkoholische Lösung des Cyanuräthers mit siedender Quecksilberchloridlösung, wonach beim Erkalten das Doppelsalz niedergeschlagen wurde. Leitet man in die ätherische Lösung des Quecksilbersalzes Ammoniakgas, so scheidet sich das Amidoquecksilberchlorid ab, Cyanuräther aber bleibt in Lösung.

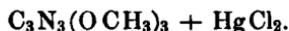
Auf diese Weise erhaltener Cyanuräthyläther ist mit dem aus Bromcyan dargestellten identisch; frisch dargestellt bildet die Substanz ein Oel, welches sehr schwer von Wasser, leicht von Alkohol, so wie von Aether aufgenommen wird. Mit Bromwasser übergossen, giebt es einen Körper, der in gelben Nadeln sich ausscheidet. Beim Stehen im Exsiccator, oder beim Erkalten mit Eis erstarrt das Oel zu Krystallen, welche bei $28-29^{\circ}$ schmelzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.3 pCt.
H	7.0	7.4 »

Sehr charakteristisch für den Methyl- so wie Aethylcyanuräther sind ihre Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, welche in meiner ersten Mittheilung beschrieben sind. Diese Verbindungen sind in Wasser schwer löslich (die Methylverbindung ist etwas leichter löslich), leicht in Alkohol und Aether. Aus Alkohollösung krystallisiren sie in hübschen, feinen, seidenartigen Nadeln.

Die Analyse derselben zeigte für den Methylcyanuräther die Formel



(Gefunden 15.6 pCt. Cl. Berechnet 15.8 pCt.)

und für den Aethylcyanuräther die Formel



(Gefunden 14.8 pCt. Cl. Berechnet 14.6 pCt.).

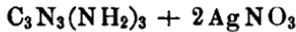
Wie aus den Untersuchungen von Hofmann und Olshausen bekannt ist, verwandelt sich Methylcyanuräther bei der Destillation sehr leicht in sein Isomeres, den Isocyanurmethyläther. Wenn das Aethylcyanurat destillirt wird, fängt es bei 200° an zu sieden, das Thermometer steigt allmählich bis 240—250° und in der Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit mit dem schwachen Geruch des Isocyanäthyläthers. Das Destillat besteht nicht aus einem homogenen Körper; aus demselben scheiden sich nach einiger Zeit grosse Prismen von Isocyanuräther (Schmelzpunkt 95°) ab, in den Mutterlaugen kann man mit Quecksilberchlorid die Anwesenheiten ziemlicher Quantitäten von normalem Aether constatiren. Sogar bei der nochmaligen Destillation besteht das Destillat aus einem Gemenge beider Isomeren. Die volle Verwandlung des Cyanursäureäthyläthers in Isocyanuräther geschieht nur bei fortdauernder Erhitzung bei 180—200°, so dass in dieser Hinsicht das Aethylcyanurat viel beständiger als das Methylcyanurat ist. Wenn aber das Aethylcyanurat nicht rein ist und besonders in Gegenwart von Jodverbindungen, z. B. von Jodäthyl, das mit Jod etwas gefärbt ist, so geschieht seine Verwandlung in Isocyanuräther theilweise bei niedriger Temperatur.

Fünffachchlorphosphor wirkt auf Aethylcyanurat ebenso wie auf Methylcyanurat ein¹⁾; die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht sehr energisch unter Verkohlung der Masse vor sich, aus der man mit absolutem Aether festes Chlorcyan, vom Schmelzpunkt 140°, ausscheiden kann, — (gefunden Cl — 57.5, berechnet 57.7 pCt.).

Hofmann und Olshausen bewiesen, dass bei Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumäthylat sich unter anderen Producten Diamidoäthylcyanurat und Amidodiäthylcyanurat bilden, welche Verbindungen sie gleichfalls durch Erhitzen des directen Productes der Einwirkung des Chlorcyans mit Ammoniak erhielten. Reiner Cyanursäureäthyläther setzt sich mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur um, wenn man die Mischung beider Körper einige Tage stehen lässt; dabei scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, wahrscheinlich von Amidodiäthylcyanurat, die bei 97° schmelzen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII.

Erhitzt man aber Aethylcyanurat mit starker Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren bis 170—180°, so geht die Ersetzung der Aethoxylgruppe noch weiter; man erhält zwei Producte, von denen sich das eine in Wasser löst, das andere aber unlöslich ist. Die lösliche Verbindung ist nichts anderes, als Melamin, welches sich aus siedendem Wasser in kleinen, glänzenden, schwer löslichen Krystallen abscheidet und mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallinische, für Melamin sehr charakteristische Niederschläge giebt. Zur Analyse wurde ein Doppelsalz



dargestellt ¹⁾.

Gefunden: Ag 46.2 pCt. Berechnet — 46.1 pCt.

Das unlösliche Product besteht aus Ammelin, was aus seinem Verhalten zu den Alkalien und Säuren, wie auch aus der Bildung des sehr charakteristischen salpetersauren Salzes folgt.

Der normale Cyanursäureäther verwandelt sich mit Aetzkali beim Erhitzen, wie bekannt, in die Cyanursäure. Mit Aetzbarytlösung geht die Reaction nicht so weit und beschränkt sich auf die Substitution eines oder vielleicht auch zweier Aethoxylgruppen durch die Hydroxylgruppen. Ich beschränkte mich bis jetzt nur auf das Studium eines Productes, nämlich der Biäthylcyanursäure, welche mit der Biäthylcyanursäure, die Limpricht und Habich ²⁾ erhalten haben, isomer ist. Diese Säure wird erhalten, wenn man eine starke Lösung von Aetzbaryt mit Aethylcyanurat auf einem Wasserbade bei fortwährendem Umschütteln erhitzt, bis sich der Cyanuräther löst und ein Niederschlag sich auszuscheiden beginnt; hierauf wird in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, die siedende Lösung filtrirt und abgedampft. Aus concentrirter Lösung scheidet sich das Barytsalz in Form krystallinischer Blättchen ab, welche sich im Wasser, besonders in kochendem, ziemlich gut lösen. Solcherweise dargestelltes Barytsalz enthält 3 Moleküle Krystallisationswasser, die bei 120—130° entweichen.

Seine Zusammensetzung ist: $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{O C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	10.1	9.6 pCt.
Ba	26.8	27.1 »

Wenn aber die Ausscheidung dieses Salzes aus verdünnterer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, welcher aus kleinen Nadeln besteht und 12 Moleküle Wasser enthält.

¹⁾ Zimmermann, diese Berichte IX, 289.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 101.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	29.9	30.5 pCt.
Ba	19.0	18.8 »

Das Bleisalz bildet einen krystallinischen, in einem Ueberschuss von essigsauerm Blei löslichen Niederschlag.

Das Silbersalz ist ein amorpher, gelatinöser, unlöslicher Niederschlag.

Die freie Säure wurde aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Sie ist ein krystallinisches Pulver, das bei der Erhitzung bis 200° nicht schmilzt und bei weiterem Erhitzen sich zersetzt. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; in heissem Wasser löst sie sich besser und ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer. Mit Säuren setzt sie sich in Cyanursäure um.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	45.4	45.2	45.1 pCt.
H	5.9	5.7	5.9 »

Für mich war es sehr interessant, besonders in Anbetracht der nachfolgenden Versuche, das Verhalten der Salze der Biäthylcyanursäure zum Jodäthyl kennen zu lernen. Dazu wurde das Bleisalz mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl bis 100° erwärmt. Die Reaction geht leicht, es scheidet sich Jodblei ab und, wenn das zu der Reaction genommene Jodäthyl absolut rein gewesen ist, so zieht man aus dem Inhalt der Röhre fast reinen normalen Cyanuräthyläther (mit Quecksilberchlorid giebt er eine Doppelverbindung), oder ein Gemenge des letzteren mit Isocyanuräthyläther, in dem Falle, wenn das zur Reaction genommene Jodäthyl etwas von Jod gefärbt war.

Ueber Cyanursäure.

Da das Ziel meiner Untersuchungen unter Anderem die Ermittlung der Constitution der Cyanursäure war, so konnte ich mit blosser Constatirung der Verwandlung des Cyanuräthers in Cyanursäure mich nicht begnügen, sondern fand es auch für nöthig, eine genaue Vergleichung der aus Cyanuräther erhaltenen Cyanursäure und derjenigen aus Harnstoff zu unternehmen, da es möglich ist, dass die Cyanursäuren beider Herkunft, trotzdem sie in freiem Zustande grosse Aehnlichkeit zeigen, doch Verschiedenheit in ihren Salzen aufweisen. Meine Untersuchungen bewiesen, dass beide Säuren, wie auch ihre Salze ganz identisch sind. Ich beschränke mich auf die Mittheilung einiger Resultate über Eigenschaften der Salze, und zwar derjenigen, welche ich eingehender studirt habe, als dies vor mir geschehen.

Das primäre Kaliumsalz, $C_3N_3O_3H_3K + H_2O$, scheidet sich in Form schwerlöslicher, kleiner Nadeln ab, die mit 1 Molekül Wasser

krystallisiren. Liebig und Wöhler erwähnen in ihrer Abhandlung nichts über das Krystallisationswasser.

	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	9.7	9.7	9.6 pCt.
K	23.3	23.0	23.2 »

Das secundäre Kaliumsalz, $C_3N_3O_3HK_2 + H_2O$, wird erhalten, indem man Cyanursäure in starker Kalilauge löst und die Lösung verdampft; es scheidet sich in prismatischen, glänzenden Krystallen aus, und ist in Wasser löslich (gefunden 34.6 pCt. K, berechnet 34.5 pCt.).

Interessant ist das Verhalten des neutralen Natriumsalzes, welches Hofmann erhalten hat, zum Wasser und zur Kohlensäure. Bei Abdampfen der wässerigen Lösung desselben scheidet sich das secundäre Natriumsalz, $C_3N_3O_3HNa_2 + H_2O$, in glänzenden Prismen ab (gefunden Na 24.5, berechnet 24.08 pCt.). Wenn man aber in eine Lösung des neutralen Salzes einen Strom Kohlensäure leitet, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des primären Natriumsalzes $C_3N_3O_3H_2Na + H_2O$, welches dem Kalisalze ähnlich ist und leicht sein Krystallwasser verliert. Es ist schwer im Wasser löslich.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10.6	10.1 pCt.
Na	15.2	14.9 »

Ausser diesen Salzen verglich ich noch das Baryum- und Bleisalz. Das secundäre Baryumsalz krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser und nicht mit 3 Molekülen, wie Wöhler fand; es verliert nicht sein Krystallwasser (gefunden Ba — 41.2, berechnet 40.7 pCt.). Das primäre Baryumsalz scheidet sich in kleinen, glänzenden Nadeln ab, die unlöslich sind in Wasser. Seine Zusammensetzung ist $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba + 2H_2O$, wie es Wöhler gefunden hat.

Das Bleisalz erhält man in Form seidenartiger Nadeln von der Zusammensetzung $(C_3N_3O_3)_2Pb_3 + 2H_2O$ durch Fällung des primären Kaliumsalzes mit Bleinitrat (gefunden Pb — 68.6, berechnet 68.3 pCt.).

Ueber Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf Salze der Cyanursäure.

Nachdem aus den eben beschriebenen Versuchen die Identität der Cyanursäure aus Cyanursäureäther und der aus Harnstoff klar wurde, schritt ich zur Erforschung des Verhaltens der cyanursäuren Salze zum äthylschwefelsauren Kalium und zu Jodalkylen. Aus den Unter-

suchungen von Limpricht und Habich¹⁾ ist es bekannt, dass das Silbercyanurat mit Jodäthyl auf 120° erhitzt, sich in Isocyanuräther und nicht in Normaläther umsetzt. Berücksichtigt man die Fähigkeit der normalen Aether sich in ihre Isomeren umzuwandeln, so schien es mir möglich, dass unter den von Limpricht und Habich innegehaltenen Umständen diese Verwandlung stattfinden konnte. Auch ist es möglich, dass die erwähnten Forscher das Auftreten der normalen Aether nicht bemerkt haben. Ausserdem konnte man vermuthen, dass vielleicht das Verhalten der Alkalisalze der Cyanursäure zu Jodäthyl ein anderes sei, als das des Silbercyanurats. Ich erhitzte daher zuerst das neutrale Natriumcyanurat mit Jodäthyl, die Reaction tritt aber nicht ein, sogar bei Erhitzung bis auf 180—200°. Als ich aber ein trockenes Gemenge von äthylschwefelsaurem Kalium mit neutralem Natriumcyanurat bis 160° erhitzte, geschah die Umsetzung sehr leicht; ich erhielt nicht das gewünschte Resultat, sondern es bildet sich Isocyanuräther, was mit dem Resultate, welches Hofmann²⁾ mit Methyläther bekommen hat, ganz übereinstimmt.

Wenn man saure Salze des Mono- und Bi-Kaliumcyanurats mit Jodäthyl auf 150—180° erhitzt, so geschieht die Reaction auch verhältnissmässig leicht. Aus dem Inhalte der Röhre, die mit primärem Salze beschickt war, zieht Aether die Biäthylcyanursäure, von Schmp. 173°, die identisch mit der Verbindung von Limpricht³⁾ ist.

	Berechnet	Gefunden
C	45.40	45.42 pCt.
H	5.94	6.09 »

Zur Vergleichung mit Biäthylcyanursäure aus normalem Aethylcyanurat bereitete ich auch das Baryumsalz, indem ich die Säure mit Baryumhydroxyd zerlegte. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt zersetzt es sich unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin.

Seine Zusammensetzung ist $[C_3N_3O_3(C_2H_5)_2]_2Ba + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.4	3.4 pCt.
Ba	27.1	27.4 »

Neben Biäthylcyanursäure entsteht sets noch die freie Cyanursäure.

Aus dem oben Angeführten folgt, dass bei Einwirkung des Jodäthyls nicht nur das Kalium-, sondern auch ein Wasserstoffatom im primären Kaliumcyanurats durch die Aethylgruppe ersetzt wird:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 101.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2796.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 112.

Beim Erhitzen des Jodäthyls mit secundärem Kaliumcyanurat bildet sich neutraler Isocyanuräther (Schmp. 95) neben der freien Cyanursäure.

Die Elementaranalyse des Isoäthers gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.4 pCt.
H	7.0	7.2 »

Aus den eben angeführten Versuchen folgt, dass die Natur der Salze keine Rolle bei der Bildung der Aether der Cyanursäure spielt; wie aus dem Silbersalz, so bilden sich auch aus den Alkalisalzen nur Isocyanuräther. Um den Einfluss der Temperatur zu studiren, untersuchte ich jetzt die Einwirkung von Jodäthyl auf Silbercyanurat unter verschiedenen Bedingungen.

Silbercyanurat und Jodäthyl mit gleichem Volum Aether verdünnt, setzt sich leicht um, wenn man die Mischung in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 98—99° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Aether von gebildetem Jodsilber befreit. Die ätherische Lösung lieferte beim Abdampfen einen dicken, in Wasser unlöslichen Syrup, in welchem man manchmal Krystalle bemerken konnte. Schon eine vorläufige Probe mit Quecksilberchlorid und Erhitzen mit Alkalien zeigte die Gegenwart beider isomeren Cyanuräther. Um sie zu trennen, wurde der Syrup in kochendem wässerigen Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Isocyanuräthyläther in grossen, prismatischen Krystallen ab, die mehrfach aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 95° zeigten. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der empirischen Formel, CONC_2H_5 , übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	50.70	50.29 pCt.
H	7.04	7.02 »

Aus der Mutterlauge scheidet sich noch etwas Isocyanurat und darauf, wenn schon der grösste Theil Alkohol verdunstet ist, fangen auch ölartige Tropfen an sich auszuscheiden, deren Quantität immer wächst. Versetzt man dieses Oel mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid beim Erhitzen, so löst es sich, und nach dem Erkalten scheidet sich charakteristische, seidenartige Nadeln des Doppelsalzes, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{HgCl}_2$, aus.

Die Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Chlors festgestellt: gefunden wurden 14.5 pCt.; die Formel verlangt 14.6 pCt.

Jodmethyl verhält sich dem Jodäthyl ähnlich. Nach etwa 24stündigem Erhitzen mit Silbercyanurat auf 100°, wird der Inhalt der Röhre nach Absonderung des Aethers und des Ueberschusses von Jodmethyl mit siedendem Methylalkohol extrahirt. Die abfiltrirte

Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit siedendem Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten bilden sich prismatische, trübe Krystalle von Isocyanuräthyläther, die einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 176° zeigen.

	Berechnet	Gefunden
C	42.10	42.00 pCt.
H	5.26	5.44 »

Aus der Mutterlauge scheidet sich ein Gemenge von trüben Prismen und glänzenden Nadeln und zuletzt scheiden sich nur glänzende Krystalle aus. Nach wiederholter Krystallisation gelang es mir, aus den letzteren eine kleine Quantität des normalen Methylcyanurats mit dem Schmelzpunkt 132° zu erhalten, welcher mit Kaliumhydroxyd kein Methylamin und mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz bildete. Die Analyse des Aethers gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	42.10	41.9 pCt.
H	5.26	5.5 »

Aus diesen Beobachtungen, welche ich mehrmals wiederholte, ist zu ersehen, dass aus Silbercyanurat durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl nicht nur Isocyanuräther, sondern auch normale Cyanuräther sich bilden. Es ist zu bemerken, dass die Quantität der letzteren sehr klein war, das Hauptproduct ist immer Isocyanuräther, besonders wenig bildete sich Methyläther, was wahrscheinlich daher kommt, dass normaler Methyläther leichter in Isoäther übergeht.

Obwohl aus diesen Versuchen schon klar ist, dass Cyanursäure zu normalen Aethern, nicht aber zu Isoäthern gehört, besonders in Anbetracht der Fähigkeit der normalen Cyanuräther leicht in ihre Isomeren, nicht aber umgekehrt, sich zu verwandeln, fand ich es dem ungeachtet für unmöglich, mich mit diesen Versuchen zu begnügen, und studirte die Reaction des Jodäthyls und Jodmethyls unter anderen Bedingungen. Es erwies sich, dass Silbercyanurat sich sogar bei gewöhnlicher Temperatur umsetzt, wenn man dasselbe mit einem Ueberschuss von Jodäthyl versetzt. Anfangs findet die Reaction nicht statt, bald aber tritt sie ein, es bildet sich Jodsilber, die Flüssigkeit erwärmt sich und das Jodäthyl fängt an zu sieden. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Flüssigkeit nicht zum Sieden gebracht wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde der Ueberschuss von Jodäthyl abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach Abdampfen des Aethers erhielt ich einen Syrup, aus dem es mir nicht gelang, durch blosse Krystallisation aus wässrigem Alkohol den Isocyanuräther auszuscheiden. Der Syrup bestand hauptsächlich aus normalem Cyanuräthyläther. Um denselben von dem Isocyanuräther zu trennen, veranlasste ich zuerst die Ausscheidung des normalen Cyanuräthers durch Quecksilberchlorid; aus dem Filtrat, nach-

dem der Ueberschuss von Quecksilberchlorid abgesondert war, gelang es mir, etwas Isocyanuräther zu erhalten.

Mit Jodmethyl geht die Reaction ebenso, wie mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur. Auch in diesem letzten Falle war es möglich, viel mehr normales Cyanurat zu erhalten, als in dem Falle, wo die Reaction beim Erwärmen ausgeführt wurde.

Nach alledem scheint es mir, kann man mit vollem Rechte schliessen, dass man als normale Producte der Reaction der Jodalkyle auf Silbercyanurat die Cyanuräther, nicht aber Isocyanuräther betrachten muss, letztere aber ein Resultat der isomeren Verwandlung der ersteren sind. Daher gehört also die Cyanursäure derselben Reihe an, wie die normalen Cyanuräther, d. h. sie enthält drei Hydroxylgruppen vereinigt mit der Gruppe C_3N_3 , welcher Schluss mit der Umwandlung der normalen Cyanuräther in Cyanursäure übereinstimmt.

Ein solcher Schluss auf die Constitution der Cyanursäure bestätigt sich nicht nur durch die oben beschriebenen Resultate, sondern durch die Eigenschaften eines neuen Derivates der Cyanursäure, welches ich durch

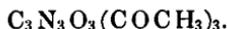
Einwirkung von Chloracetyl auf Silbercyanurat erhielt.

Chloracetyl wirkt sehr energisch auf Silbercyanurat ein; es entwickelt sich Wärme und das Chloracetyl fängt an zu siedeln. Um die Reaction etwas zu mässigen, ist es nöthig, das Chloracetyl mit zwei Volumen absoluten Aethers zu vermengen und gut gepulvertes Silbersalz in kleinen Portionen einzutragen, wobei der Kolben immer mit kaltem Wasser gekühlt werden muss. Nachdem eine grössere Quantität des Salzes hineingebracht ist, wird der Inhalt des Kolbens teigartig, in Folge der Ausscheidung des Chlorsilbers und der Acetylverbindung; daher muss man, damit die Masse beweglicher bleibt, noch etwas Aether beimengen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolben einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nachher der Aether abgedampft. Um die Acetylverbindung zu isoliren, erwies es sich am bequemsten, den Inhalt des Kolbens mit einem grossen Ueberschuss von siedendem Chloroform auszuziehen. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag der Acetylverbindung ab. Auf dem Filter gesammelt, wurde er mit Chloroform, dann mit absolutem Aether ausgewaschen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

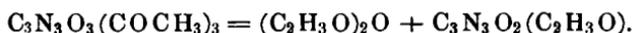
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	42.3	41.8	42.0	— pCt.
H	3.5	3.9	3.7	— „
N	16.4	—	—	16.7 „

Aus diesen analytischen Daten ist zu ersehen, dass das Product der Einwirkung von Chloracetyl auf Silbercyanurat eine Cyanursäure ist, in welcher alle drei Wasserstoffatome durch Acetylgruppen substituirt sind, d. i.



Triacetylcyanurat schmilzt bei 170° , wobei es sich theilweise zerlegt. In Aether ist es unlöslich, in Chloroform schwer löslich; es löst sich in Essigsäureanhydrid, und die Gegenwart des letzteren im Product der Reaction ist wahrscheinlich die Ursache der Löslichkeit des Acetylderivats beim Extrahiren durch Chloroform. Dass sich wirklich Essigsäureanhydrid, nebst Triacetylcyanurat, im Producte der Reaction des Chloracetyls bildete, wurde dadurch bewiesen, dass das Filtrat von dem Acetylcyanurat nach Abdampfen des Chloroforms auf einem Oelbade fractionirt wurde; dabei gelang es mir, eine Flüssigkeit zu erhalten, die bei 138° siedet und die Eigenschaften des Essigsäureanhydrids besitzt.

Um die Bildung des Essigsäureanhydrids zu erklären, muss man annehmen, dass es sich direct aus dem Acetylcyanurat bildet, welches vielleicht während der Reaction sich theilweise in Essigsäureanhydrid und in ein Acetylderivat des inneren Anhydrids der Cyanursäure zersetzt, laut Gleichung:



Acetylcyanurat zersetzt sich wirklich beim Erhitzen über 170° ; dabei destillirt eine Flüssigkeit mit scharfem Geruch, die bei 138° siedet und schwerer als Wasser ist; beim Erwärmen mit Wasser zerlegt sie sich in Essigsäure, mit Alkohol bildet sie Essigäther, d. h. sie hat alle Eigenschaften des Essigsäureanhydrids. In der Retorte bleibt ein fester Rückstand, der theilweise verkohlt und in Wasser und Essigsäure fast unlöslich ist. Wegen Mangel an Material und Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels habe ich diesen Rückstand nicht untersucht.

In Alkohol gelöst zersetzt sich das Acetylcyanurat Essigsäure ausscheidend; nach Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein krystallinisches Pulver, welches augenscheinlich aus einem Gemenge der Mono- und Biacetylcyanursäure und vielleicht auch Cyanursäure besteht. In Wasser gelöst zersetzt sich das Acetylcyanurat ebenfalls, besonders beim Erwärmen; die Flüssigkeit nimmt scharfen Geruch nach Essigsäure an, und aus der Lösung scheidet sich nach dem Erkalten Cyanursäure.

Ich bestimmte die Quantität der sich dabei bildenden Cyanursäure und erhielt folgende Resultate: 1.1990 g wurden in Wasser gelöst, die Lösung abgedampft und der trockene Rückstand bis 120° erhitzt. Ich erhielt 0.611 g Cyanursäure; es sollten 0.607 g erhalten werden.

Aus diesen Eigenschaften des Acetylcyanurats ist zu ersehen, dass dasselbe ein gemischtes Anhydrid ist und daher durch Wasser sich in Essigsäure und Cyanursäure zersetzt, laut Gleichung:

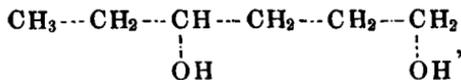


Odessa. Universitätslaboratorium.

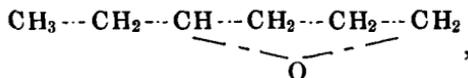
635. A. Lipp: Ueber δ -Hexylenglykol und sein Anhydrid.

[Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Durch die Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern wissen wir, dass Hydroxysäuren, welche das Hydroxyl in der γ - oder δ -Stellung besitzen, entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen unter Wasserabspaltung in die Lactone übergehen. Letztere kann man auch als Ester betrachten, das heisst als Anhydride zwischen Carbonsäuren und Alkoholen; nur findet die Anhydridbildung nicht zwischen zwei Molekülen statt, sondern sie entstehen durch Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls. Den Estern zur Seite stehen die Aether oder die Anhydride zwischen zwei Alkoholen. Zu diesen sind auch die Alkylenoxyde, wie Aethylenoxyd und Homologe desselben, zu rechnen. Bei ihrer Bildung findet die Wasserabspaltung gleichfalls innerhalb eines Moleküls statt; sie entstehen also ganz analog wie die Lactone. Daher konnte man auch erwarten, dass bei den Glykolen die Wasserabspaltung nach denselben Gesetzmässigkeiten stattfindet, wie bei den Hydroxysäuren, d. h. dass Glykole, welche ihre Hydroxyle in der γ - oder δ -Stellung haben, vielleicht schon spontan, Wasser abspalten und die entsprechenden Oxyde liefern. So könnte das γ -Hexylenglykol,



freiwillig in das Oxyd,



übergehen. Ich möchte hierzu noch bemerken, dass ich die verschiedenen Glykole nach der Stellung der Hydroxyle als α -, β -, γ -, δ - u. s. w.