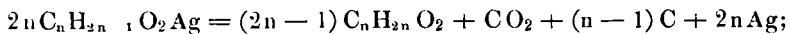


Die Zersetzung des Silberbutyrates verläuft also der Hauptsache nach derjenigen des Acetates analog. Beide Reactionen können durch die allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:



d. h. der durch vollständige Zersetzung eines Moleküles Silbersalz in Silber, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenstoff verfügbar werdende Wasserstoff dient zur Bildung von $(2n-1)$ Carboxylradicalen, beziehungsweise ebensoviel Molekülen freier Fettsäure. Die grosse Beständigkeit der Säurereste $C_n H_{2n-1} O_2$ und ihre bedeutende Affinität zu Wasserstoff kommen bei diesen Reactionen in bemerkenswerther Weise zur Geltung.

Würzburg, Februar 1886.

59. Harold H. Fries: Beitrag zur Kenntniss der Cyanur-derivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCXX.]

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid hat bekanntlich Liebig¹⁾ schon vor vielen Jahren eine chlorhaltige Verbindung, das Chlorcyanamid dargestellt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_3 H_4 N_5 Cl$ ausgedrückt wird. Die entsprechende Anilinverbindung wurde bald darauf von Laurent²⁾ entdeckt, und in neuerer Zeit sind von verschiedenen Chemikern, namentlich von Claësson³⁾ und A. W. Hofmann⁴⁾ analoge chlorhaltige Körper unter Anwendung anderer Amine erhalten worden.

Da nun bei der erschöpfenden Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Cyanurchlorid Melamin und normale, alkylirte Melamine gebildet werden, so ist es klar, dass die chlorhaltigen Derivate als Zwischenproducte aufgefasst werden müssen, wie es auch von den genannten Chemikern geschehen ist.

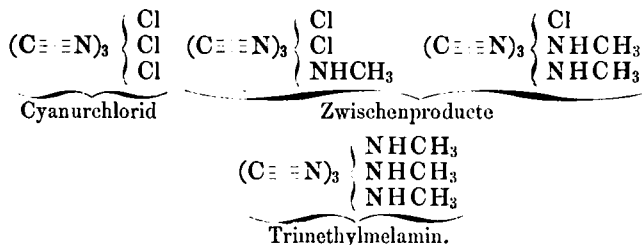
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. X, 45.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [3], XXII, 97.

³⁾ Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl., Bd. 10, No. 6; diese Berichte XVIII, Ref. 497, 498.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 2755.

Bei der Reaction zwischen Chloreyan und z. B. Methylamin würden also folgende Körper zu erwarten sein:



Alle diese Körper sind bekannt mit Ausnahme des ersten Zwischenproductes, in welchem noch 2 Atome Chlor enthalten sind.

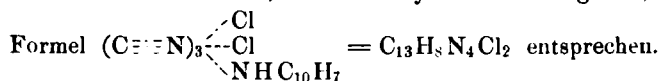
Solche 2 Atome Chlor enthaltende Zwischenproducte sind überhaupt bis jetzt nicht beobachtet worden, weder bei Einwirkung von Ammoniak noch von Aminen auf das Cyanurchlorid.

Ich bin nun bei dem Studium der Einwirkung des α -Naphtylamins auf Cyanurchlorid auf ein derartiges Zwischenproduct gestossen, welches ich im Folgenden zusammen mit den beiden anderen von der Theorie angedeuteten Verbindungen beschreiben will; indem ich die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheile, behalte ich mir analoge Versuche mit dem β -Naphtylamin vor.

Einfach- α -naphtylamidirtes Cyanurchlorid.

1 Molekül Cyanurchlorid und 2 Moleküle α -Naphtylamin werden in absolut-ätherischer Lösung miteinander rasch gemischt.

Die von dem ausgefallenen Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine weisse Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol farblose, bei 149° schmelzende Nadeln darstellt, deren Analyse Werthe ergeben, welche der

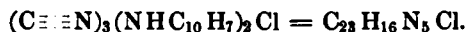


	Theorie		Versuch				
C ₁₃	156	53.61	53.47	—	—	—	pCt.
H ₈	8	2.75	3.01	—	—	—	›
N ₄	56	19.24	—	19.05	18.94	—	›
Cl ₂	71	24.40	—	—	—	24.44	›
	291	100.00					

Zweifach- α -naphtylamidirtes Cyanurchlorid.

Wenn man 1 Molekül Cyanurchlorid in absolutem Aether gelöst, langsam in eine eben solche Lösung von 4 Molekülen α -Naphtylamin tröpfeln lässt, so fällt Naphtylaminchlorhydrat aus, und es verbleibt in

der Lösung der Körper, welcher nur noch 1 Atom Chlor enthält. Derselbe bleibt nach dem Abdampfen des Aethers zurück und wird durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, vom Schmp. 215° gewonnen. Die Analyse bestätigt unzweifelhaft die oben angenommene Formel



	Theorie		Versuch		
C ₂₃	276	69.43	69.32	—	— pCt.
H ₁₆	16	4.02	4.25	—	— „
N ₅	70	17.60	—	17.51	— „
Cl	35.5	8.95	—	—	9.21 „
	397.5	100.00			

Die Trennung eines Gemisches der beiden beschriebenen Körper lässt sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol bewerkstelligen, welcher den chlorreicheren bedeutend leichter löst.

α-Trinaphtylmelamin.

Aus den beiden vorhergenannten Substanzen kann man dasselbe chlorfreie Product, Trinaphtylmelamin erhalten, wenn man sie mit 4 resp. 2 Molekülen α-Naphtylamin einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt.

Das Melamin wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und stellt aus Chloroform umkrystallisirt Nadeln dar, welche bei 223° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:



	Theorie		Versuch		
C ₃₃	396	78.57	78.33	—	— pCt.
H ₂₄	24	4.76	4.90	—	— „
N ₆	84	16.67	—	16.67	16.85 „
	504	100.00			

Das α-Naphtylamin liefert also bei seiner Einwirkung auf das Cyanurchlorid sämtliche von der Theorie angezeigten Verbindungen. Es lässt sich kaum bezweifeln, dass man auch in der Ammoniakreihe und mit den übrigen Aminen die Zwischenproducte mit 2 Atome Chlor wird darstellen können, wenn man die beiden in Wechselwirkung tretenden Verbindungen unter geeigneten Bedingungen aufeinander wirken lässt.