

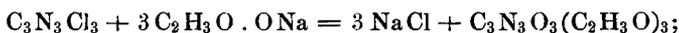
**69. Alfred Senier: Zur Geschichte des Cyanurchlorids und der Cyanursäure.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXI.]

Die neueren Untersuchungen über Cyanursäure und Melamin haben zwar diese beiden Substanzen mit grosser Sicherheit als normale gekennzeichnet, es schien gleichwohl von Interesse, weitere Anhaltspunkte für diese Auffassung zu gewinnen. In dieser Absicht wurde die Einwirkung von Cyanurchlorid auf die Salze verschiedener organischer Säuren einer näheren Prüfung unterworfen.

Essigsäures Natrium. Erhitzt man dieses Salz mit Cyanurchlorid im Einschlussrohr etwa 8 Stunden lang auf 100°, so macht sich beim Öffnen des Rohres sofort der charakteristische Geruch nach Acetylchlorid bemerkbar. Indem man das Reactionsproduct zunächst mit kaltem Aether, — in welchem sich Acetylchlorid leicht, unangegriffenes Cyanurchlorid schwieriger löst — und alsdann mit heissem Aether behandelte, welcher die letzten Spuren unangegriffenen Cyanurchlorids entfernte, blieb ein gelber Rückstand, der aus cyanursaurem Natrium bestand. In Wasser gelöst liefert dieser Rückstand mit Salzsäure eine krystallinische Säure, welche durch Umwandlung in das Cuprammoniumsalz als Cyanursäure erkannt wurde.

Die Reaction war also ganz anders verlaufen, als man erwartet hatte; man hatte gehofft, auf diese Weise eine acetylrte Cyanursäure zu gewinnen:



statt dessen war die Umbildung nach der Gleichung:



von Statten gegangen.

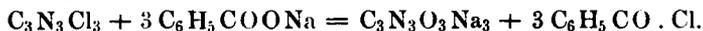
Indem man das in Aether gelöste Acetylchlorid in Säure und schliesslich in ein Silbersalz überführte, fand man bei dem Versuche, dass 22.5 pCt. der theoretischen Menge an Acetylchlorid entstanden war.

Als man das Cyanurchlorid statt auf das Natriumacetat auf das Silbersalz einwirken liess, wurde keine Umsetzung beobachtet. Ebenso wenig gelang es, durch Behandlung von Cyanursäure mit Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur eine Acetylcyanursäure zu gewinnen.

Ameisensaures Natrium wirkte in derselben Weise ein. Beim Öffnen des Rohres entwich ein Gas, das sich bei näherer Untersuchung als Kohlenoxyd erwies; der Rückstand enthielt Cyanursäure. Offenbar hatte sich das in erster Linie gebildete Formylchlorid alsbald zersetzt, und die Reaction war folgendermaassen verlaufen:



Benzoësaures Natrium zeigt ein ganz analoges Verhalten. Während jedoch in den bisher erwähnten Fällen die Umsetzung nur eine partielle war, erhielt ich hier 88 pCt. der theoretischen Menge an Benzoylchlorid:



Einwirkung von Cyanurchlorid auf Benzamid. In der Hoffnung zu einem benzoylsubstituirten Melamin zu gelangen, liess ich Cyanurchlorid auf Benzamid einwirken; allerdings war es den gemachten Erfahrungen nach ebenso wahrscheinlich, dass sich hierbei Melamin und Benzoylchlorid bilden würde. Beim Oeffnen der Röhre, welche mehrere Stunden auf 100° erhitzt worden war, liess sich jedoch ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl erkennen. Durch Ausziehen mit Aether wurde in reichlicher Menge eine ölige Substanz erhalten, die sich als Benzonitril erwies, und die durch concentrirte Schwefelsäure leicht in Benzamid übergeführt werden konnte. Der Rückstand in der Röhre war fast reine Cyanursäure; es hatte sich demnach folgende Reaction vollzogen:



Offenbar wirkt hier das Cyanurchlorid ähnlich wie das Phosphorchlorid wasserentziehend auf das Benzamid ein und wird, während es dieses in Benzonitril überführt, selbst durch das entstandene Wasser in Salzsäure und Cyanursäure zerlegt.

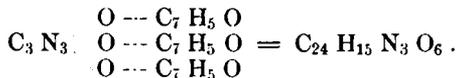
#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf cyanursaures Silber.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien die Abhandlung von J. Ponomarew<sup>1)</sup>: »Zur Frage über die Constitution der Cyanursäure«. In dieser Abhandlung beschreibt der Verfasser das Triacetylcyanurat, dessen Darstellung ich bei meinen Versuchen vergeblich angestrebt hatte. Nach dieser eleganten Methode scheint sich das Säurederivat der Cyanursäure mit Leichtigkeit darstellen zu lassen. Ich habe in der That den Ponomarew'schen Versuch mit Benzoylchlorid wiederholt und bin, wie zu erwarten war, zu einem dem Triacetylcyanurat entsprechenden Tribenzoylcyanurat gelangt; wegen der geringeren Reactionsfähigkeit des Benzoylchlorids war es jedoch nöthig, bei höherer Temperatur zu arbeiten.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Benzoylchlorid auf Silbercyanurat gar nicht ein; erhitzt man aber die beiden Substanzen in berechneter Menge 8—10 Stunden lang im Rohr auf 100°, so findet man beim Oeffnen, dass der Geruch nach Benzoylchlorid fast voll-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII. 3261.

kommen verschwunden ist. Der Röhreninhalt wird hierauf mit siedendem Chloroform extrahirt und der beim Eindampfen erhaltene, krystallinische Rückstand, welcher etwa 25—30 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt, aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln von Tribenzoylcyanurat:



Dieser Formel entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>24</sub>	288	65.31	65.32	—
H <sub>15</sub>	15	3.40	3.86	—
N <sub>3</sub>	42	9.52	—	10.23
O <sub>6</sub>	96	21.77		
	441	100.00		

Der neue Körper, welcher in Chloroform schwer, in Aether unlöslich ist, zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, da er sich beim Erhitzen zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er allmählich in Cyanursäure und Benzoësäure, eine Zersetzung, welche im Einschliessrohr bei 100° leicht von Statten geht. Diese Reaction, welche sich, wie Ponomarew beobachtet hat, bei dem Acetylderivat in analoger Weise vollzieht, charakterisirt jene Klasse von Körpern als gemischte Säureanhydride.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich Melamin beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. Auch sind Versuche, durch Wechselwirkung von Cyanurchlorid mit Silbercyanurat oder von Cyanurchlorid mit Melamin zu Körpern zu gelangen, in denen zwei Cyanurringe mit einander verkettet sind, ohne Erfolg geblieben.