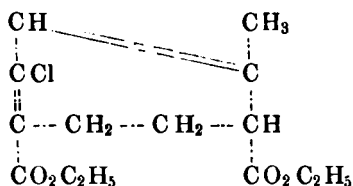


Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{19}ClO_4$	Gefunden
C	58.63	58.90 pCt.
H	6.63	7.02 „
Cl	12.39	12.70 „

Diese Verbindung besitzt wahrscheinlich die Formel:



und ist daher 7 Methyl-, 5 Chlor-, 4, 5, 6, 7 Didehydroheptamethylen-1, 4 Dicarbonsäureäther.

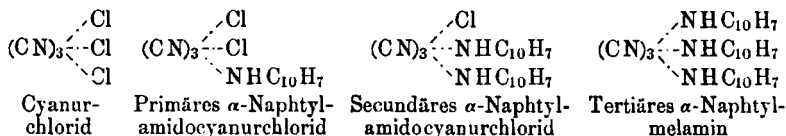
Die eingehende Untersuchung dieser Producte war wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials bisher nicht möglich, indessen hoffen wir in der ausführlichen Publication in dem Journal of the Chemical Society über einige weitere Versuche, die im Gange sind, berichten zu können.

432. Harold H. Fries: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Cyanurchlorids und anderer Cyanurderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXXXXIX.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer der Gesellschaft kürzlich gemachten Mittheilung über die Einwirkung von Cyanurchlorid auf α -Naphtylamin habe ich eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, deren Constitution durch folgende Formeln wiedergegeben wird:



Es ist mir nunmehr gelungen, ähnliche Reihen von Körpern mittelst β -Naphtylamin, Toluylendiamin und Phenylhydrazin darzustellen.

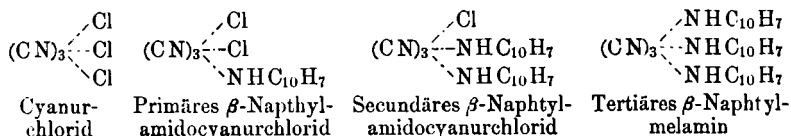
Bevor ich aber zu der Beschreibung dieser Substanzen übergehe, möchte ich eine Abänderung erwähnen, welche ich bei der Bereitung des Cyanurchlorids von Vorthail gefunden habe. Gautier ¹⁾ schreibt vor, bei der Darstellung des Cyanurchlorids trockenes Chlorgas in eine ätherische Lösung von Blausäure einzuleiten. Man verfährt hierbei so, dass man den Aether, welcher sich in einem mit Eis gekühlten Gefässe befindet, zunächst mit Cyanwasserstoffsäure sättigt und dann erst Chlor einleitet. Da bei dieser Methode die Blausäure im Ueberschusse vorhanden ist, so werden grosse Mengen einer Verbindung von Blausäure und Cyanurchlorid gebildet. Claësson ²⁾ brachte an Stelle des Aethers Chloroform in Anwendung, welches eine grössere Menge Chlor zu lösen vermag, und machte die Beobachtung, dass hierdurch die Ausbeute vermehrt wird.

Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn Chlor von Anfang an im Ueberschusse vorhanden ist; das Cyanurchlorid wird alsdann fast gänzlich frei von dem Nebenproduct erhalten. Ich leite erst Chlor in das Chloroform, dann Blausäure und Chlor zusammen, indem ich darauf achte, dass letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist. Die Operation wird so lange fortgesetzt, als noch unangegriffene Blausäure sich in Lösung befindet; sobald die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, ist die Reaction beendet.

Das Cyanurchlorid scheidet sich oft schon während des Einleitens in glänzenden Krystallen aus.

Einwirkung von Cyanurchlorid auf β -Naphtylamin.

Aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten der beiden Naphtylamine konnte man schliessen, dass bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf die β -Verbindung die folgenden Körper erhalten werden würden:



Der Erfolg hat diese Erwartung in jeder Weise bestätigt.

Primäres β -Naphtylamidocyanurchlorid.

Lösungen von Cyanurchlorid (1 Molekül) und β -Naphtylamin (2 Moleküle) in trockenem Aether werden schnell mit einander vermischt, das ausgeschiedene Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand, aus Alkohol mehrere

¹⁾ Gautier, Liebig's Ann. 141, 122.

²⁾ Claësson, Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar Bd. 10, No. 5.

Male umkrystallisirt, giebt schöne, farblose Krystalle, welche bei 154° schmelzen und das primäre Naphtylamidocyanurchlorid darstellen. Die Analyse führte zu folgendem Ergebnisse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	53.61	53.51	—	—
H ₈	8	2.75	2.99	—	—
N	56	19.24	—	19.61	—
Cl	71	24.40	—	—	24.48
	291	100.00			

Secundäres β -Naphtyl amidocyanurchlorid.

Bei der Darstellung dieser Substanz werden die ätherischen Lösungen langsam, tropfenweise in dem Verhältniss von 4 Molekülen des Amins zu 1 Molekül des Chlorids mit einander gemischt. Es scheidet sich wiederum salzsaures β -Naphtylamin aus, welches wie vorher entfernt wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das secundäre Naphtylaminocyanurchlorid in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₂₃	276	69.43	69.11	—	—
H ₁₆	16	4.02	4.41	—	—
N ₅	70	17.60	—	17.48	—
Cl	35.5	8.95	—	—	9.18
	397.5	100.00			

Tertiäres β -Naphtylmelamin.

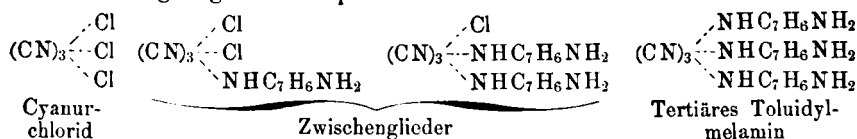
1 Mol. Cyanurchlorid wird sorgfältig mit 6 Mol. des Amins gemischt und diese Mischung im Einschlussrohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird pulverisirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Alsdann wird das Product zu wiederholten Malen aus Nitrobenzol, welchem man etwas absoluten Alkohol hinzusetzt, umkrystallisirt und mit heissem Wasser gewaschen. Die so erhaltenen, bei 209° schmelzenden Nadeln liefern bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel (CN)₃·

$\begin{matrix} \text{NHC}_{10}\text{H}_7 \\ \text{NHC}_{10}\text{H}_7 \\ \text{NHC}_{10}\text{H}_7 \end{matrix}$ hinweisen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₃₃	396	78.57	78.36	—	—
H ₂₄	24	4.76	5.27	—	—
N ₆	84	16.67	—	16.53	16.73
	504	100.00.			

Einwirkung von Cyanurchlorid auf Toluylendiamin.

Es war von Interesse zu sehen, ob eine ähnliche Reihe von Verbindungen mit Toluylendiamin erhalten werden könnte. Hierbei war die Bildung folgender Körper zu erwarten:



Es ist mir gelungen, alle drei Derivate zu erhalten.

Primäres Toluylendiamidocyanurchlorid.

Lösungen von Cyanurchlorid (1 Mol.) in absolutem Aether und von Toluylendiamin (2 Mol.) in absolutem Alkohol werden tropfenweise mit einander gemischt, der sich ausscheidende Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Die hierbei zurückbleibende Substanz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Man erhält so das erwartete primäre Derivat. Der Körper zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim langsamen Erhitzen. Aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen wurde folgende Zusammensetzung berechnet:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₀	120	44.45	44.12	—	—
H ₉	9	3.33	3.84	—	—
N ₅	70	25.93	—	25.99	—
Cl ₂	71	26.29	—	—	26.48
	270	100.00			

Secundäres Toluylendiamidocyanurchlorid.

Man versetzt eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid mit Toluylendiamin, das sich in Alkohol gelöst befindet, entfernt den gebildeten Niederschlag durch Filtration, dampft das Filtrat ein und wäscht den erhaltenen Rückstand alsdann mit Wasser aus. Aus heissem Alkohol oder Aether schießt die Substanz in schönen Nadeln an, welche sich, auf 172° erhitzt, zersetzen. Die Analyse weist darauf hin, dass

eine Substanz von der Formel $(\text{CN})_3 \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \cdots \text{NHC}_7\text{H}_6\text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NHC}_7\text{H}_6\text{NH}_2 \end{array}$ vorliegt.

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₇	204	57.38	57.21	—	—
H ₁₈	18	5.07	5.38	—	—
N ₇	98	27.56	—	27.83	—
Cl	35.5	9.99	—	—	10.23
	355.5	100.00			

Tertiäres Toluidylmelamin.

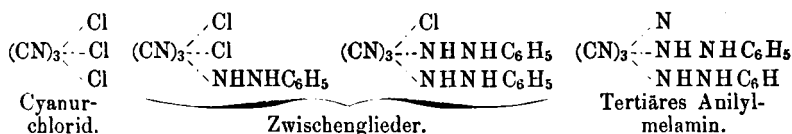
Ein Gemenge von Cyanurchlorid und Toluylendiamin wird im Einschussrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Wäscht man das erhaltene Product mit Wasser und behandelt man es hierauf mit kochendem Alkohol, so scheiden sich aus dem Filtrat Krystalle von tertiärem Toluidylmelamin aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Auch diese Substanz, welche eine rothe Farbe besitzt, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₂₄	288	65.30	65.32	—
H ₂₇	27	6.13	6.19	—
N ₉	126	28.57	—	28.82
	441	100.00		

Einwirkung von Cyanurchlorid auf Phenylhydrazin.

Es ist mir ferner gelungen eine Reihe von Verbindungen herzustellen, welche den bereits beschriebenen analog sind und in denen der Rest des Phenylhydrazins an die Stelle von Chlor getreten



Primäres Phenylhydrazincyanurchlorid.

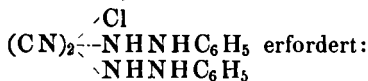
Aetherische Lösungen von Cyanurchlorid und Phenylhydrazin vermischt man tropfenweise mit einander, filtrirt vom ausgeschiedenen, salzsauren Phenylhydrazin und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der hierbei erhaltene Rückstand hinterlässt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, eine weisse, krystallinische Masse, welcher, wie die

Analyse beweist, die Formel $(\text{CN})_3 \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ zukommt.

	Theorie		Versuch			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C ₉	108	42.19	41.92	—	—	—
H ₇	7	2.74	3.01	—	—	—
N ₅	70	27.34	—	27.28	27.03	—
Cl ₂	71	27.73	—	—	—	28.02
	256	100.00				

Secundäres Phenylhydrazincyanchlorid.

Aetherische Lösungen der beiden Componenten werden schnell mit einander gemischt; das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen einen Rückstand, welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Die Formel



	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₅	180	54.96	54.62	—	—	—
H ₁₄	14	4.27	4.44	—	—	—
N ₇	98	29.93	—	29.86	30.23	—
Cl	35.5	10.84	—	—	—	11.12
	327.5	100.00				

Tertiäres Anilylmelamin.

Wenn man das primäre Derivat mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° erhitzt, so wird eine Verbindung erhalten, welche, durch Um-

krystallisiren aus Alkohol gereinigt, die Formel $(\text{CN})_3 \begin{array}{c} \nearrow \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{array}$

besitzt.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₂₁	252	63.15	63.08	—
H ₆	6	5.26	5.64	—
N ₉	126	31.59	—	31.91
	384	100.00		