

433. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Cyanursäureäther.

[Aus dem Berl. Univ.-Labor. I. No. DCL.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Die Beschäftigung mit der Sulfoeyanursäure, für deren Darstellung der durch Polymerisation des Methylsulfoeyanats gewonnene Methyläther Ausgangspunkt gewesen ist, hat mich mehrfach an die Versuche erinnert, welche ich vor bereits geraumer Zeit in Gemeinschaft mit O. Olshausen¹⁾ über die durch Polymerisation der von Cloëz entdeckten sogenannten Cyanätholine entstehenden normalen Cyanursäureäther angestellt habe. Die nahen Beziehungen, welche zwischen den Aethern der Sulfoeyanursäure und Cyanursäure obwalten, sind Veranlassung zu einigen neuen Versuchen über die letztgenannte Körperklasse gewesen, welche die früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand, soweit dies nicht durch die inzwischen erschienenen umfangreichen Arbeiten von Mulder²⁾, von Ponomareff³⁾ und von Claësson⁴⁾ bereits geschehen ist, ergänzen sollen.

Die gemeinschaftlich mit Olshausen ausgeführten Versuche beziehen sich vorzugsweise auf die Einwirkung des Chlorcyans auf Natriummethylat. Die Untersuchung ist aber auch auf die Aethyl-, Amyl- und Phenylreihe ausgedehnt worden. Die Versuche in der Methylreihe anlangend, hatten wir gefunden, dass ein in erster Linie gebildetes Oel sich bald in eine krystallinische Masse verwandelt, welche im Wesentlichen aus dem normalen Cyanursäuremethyläther, $(C\equiv N)_3(OCH_3)_3$ (Schmelzpunkt 132° , Siedepunkt $160 - 170^\circ$?), und dem Dimethyläther einer Amidocyanursäure, $(C\equiv N)_3(OCH_3)_2(NH_2)$ (Schmelzpunkt 212°), besteht. Das bemerkenswertheste Ergebniss aber war, dass der normale Cyanursäuremethyläther vom Schmelzpunkt 132° beim Erhitzen in den altbekanntesten Isocyanursäuremethyläther vom Schmelzpunkt 175° übergeht. Bei dem Versuche in der Aethylreihe war es uns nicht gelungen, den normalen Triäthylcyanursäureäther, $(C\equiv N)_3(O C_2 H_5)_3$, zu erhalten, indem sich stets eine Mischung in wechselnder Menge des Diäthyläthers einer Amidocyanursäure, $(C\equiv N)_3(O C_2 H_5)_2 NH_2$ (Schmelzpunkt 97°), und des Aethyläthers einer Diamidocyanursäure, $(C\equiv N)_3 O C_2 H_5 (NH_2)_2$ (Schmelzpunkt $190 - 200^\circ$), bildete.

¹⁾ Hofmann und Olshausen, diese Berichte III, 269.

²⁾ Mulder, diese Berichte XV, 69; XVI, (R.) 390, 2763; XVIII, (R.) 106 377, 540, 541.

³⁾ Ponomareff, diese Berichte XV, 513; XVIII, 3261.

⁴⁾ Claësson, diese Berichte XVIII, (R.) 496 u. 497; J. p. Ch. XXXIII, 116.

Unsere Versuche in der Amylreihe waren ausschliesslich qualitativer Natur und beschränkten sich darauf, im Allgemeinen den Nachweis zu führen, dass das Chlorcyan auf Natriumamylat gerade so wirkt, wie auf die Metallderivate des Methyl- und Aethylalkohols. Dagegen war noch ein Cyanursäurephenyläther, $(C \equiv N)_3(O C_6 H_5)_3$ (Schmelzpunkt 224^0), näher untersucht worden.

Die Forscher, von denen dieser Gegenstand seitdem untersucht worden ist, haben mehr in der Aethylreihe als in der Methylreihe gearbeitet. Es kann begreiflicher Weise meine Aufgabe nicht sein, an dieser Stelle Umschau über alle diese Arbeiten zu halten. Es soll nur an die wichtigeren Fortschritte erinnert werden, welche die Erkenntniss der Cyanursäureäther in Folge dieser Arbeiten während der letzten Jahre gemacht hat.

Zunächst gelang es Mulder, indem er statt Chlorcyan Bromcyan auf Natriumäthylat einwirken liess, auch den dem normalen Trimethyläther entsprechenden Triäthyläther, vom Schmelzpunkte 29^0 und vom Siedepunkte 235^0 (bei 50 mm), darzustellen. Er beobachtete ferner, dass dieser Aether, auf 250^0 erhitzt, in die Isoverbindung übergeht, eine Umwandlung, welche der Trimethyläther theilweise schon bei der einfachen Destillation erfährt. Der normale Aether bildet ein wenig stabiles Bromadditionsproduct, welche Fähigkeit dem Isoäther abgeht; Mulder glaubt daher, dass man beide Klassen von Aethern mit Hülfe des Broms unterscheiden könne. Auch mit Chlorcyan verbindet sich der normale Triäthyläther.

Die Untersuchung wesentlich fördernd war die Beobachtung Ponomareff's, dass sich der normale Cyanursäureäthyläther am zweckmässigsten mit Hülfe des Cyanurchlorids und Cyanurbromids gewinnen lasse. Derselbe fand auch, dass der Aethyläther mit Quecksilberchlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C \equiv N)_3(O C_2 H_5)_3 \cdot Hg Cl_2$ eingeht. Eine analoge Verbindung mit dem Triäthylisocyanurat konnte nicht erhalten werden, und Ponomareff ist der Ansicht, dass dieses Verhalten zur Unterscheidung beider Klassen von Aethern dienen könne.

Durch Behandlung mit Natron bezw. Baryt gelang es Mulder sowie Ponomareff den normalen Aethyläther in Diäthylcyanursäure überzuführen, welche in der Form von Barium- und Bleisalz analysirt wurde.

Auf die Umwandlung des Silbercyanurats durch Alkyljodide, welche sowohl von Claësson als auch von Ponomareff studirt worden ist, komme ich bei einer anderen Gelegenheit (vergl. S. 2095) eingehend zurück.

Nach dieser kurzen Darlegung der Hauptergebnisse der Untersuchungen über die Cyanursäureäther, welche seit wir, Olshausen und ich, über diesen Gegenstand gearbeitet haben, veröffentlicht worden

sind, will ich die Erfahrungen mittheilen, welche gelegentlich der Arbeiten über verwandte Gegenstände in letzter Zeit gewonnen worden sind. Sie betreffen vorzugsweise die Glieder der Methylreihe.

Versuche in der Methylreihe.

Normaler Trimethylcyanursäureäther.

Bei den neuen Versuchen ist diese Verbindung sowohl auf dem ursprünglich eingehaltenen Wege mit Hülfe des Chlorcyans als auch mittelst Brom- und Jodcyans gewonnen worden. Diese Prozesse, in denen sich stets Nebenproducte bilden, sind aber mit dem von Ponomareff angegebenen Verfahren mittelst Cyanurchlorids nicht zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurde dasselbe später auch ausschliesslich angewendet. Hat man völlig reines Cyanurchlorid zur Verfügung, so wendet man auf 1 Mol. desselben 3 At. Natrium an. Das Natrium wird in absolutem Methylalkohol gelöst, das gebildete Natriummethylat mit dem 10—15fachen Gewicht Methylalkohol verdünnt und der Lösung alsdann vorsichtig, um allzuheftige Reaction zu vermeiden, die abgewogene Menge Cyanurchlorid zugesetzt. Man filtrirt die siedend heiss gewordene Lösung von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur. Der Rückstand besteht aus dem normalen Aether, dem aber stets noch Kochsalz und öfters etwas freies Natriummethylat beigemischt ist. Es empfiehlt sich, das Product nochmals in Aether aufzunehmen, statt alsbald, wie man versucht sein könnte, mit Wasser zu behandeln. Alkalische Flüssigkeiten üben auf den normalen Aether, zumal den unreinen, leicht eine zersetzende Wirkung. Das abfiltrirte Kochsalz enthält stets nicht unerhebliche Mengen des Trimethyläthers, welcher durch absoluten Aether sehr bequem mittelst des Soxhlet'schen Extractionsapparates gewonnen werden kann. Ist das angewendete Cyanurchlorid nicht absolut rein, so muss etwas weniger Natrium angewendet werden. Es ist nicht erwünscht, einen Ueberschuss von Natriummethylat in Lösung zu haben, weil dasselbe einen Theil des Aethers zersetzen würde. Man kann vortheilhaft 50 g Cyanurchlorid auf einmal verarbeiten; die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Für die beschriebenen Versuche sind des Oefteren grössere Mengen von Cyanurchlorid dargestellt worden. Bei einer solchen Darstellung wurden schöne Krystalle erhalten, über welche Hr. Dr. A. Fock die Güte gehabt hat, mir Folgendes mitzuthemen:

Cyanurchlorid.

Aus Aether krystallisirt. Schmelzpunkt 146°.

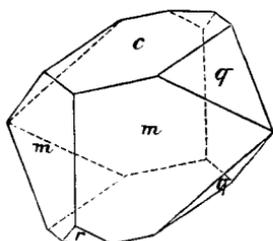
• Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.0176 : 1 : 1.5010.$$

$$\beta = 83^{\circ} 50'.$$

Beobachtete Formen: $c = 0\text{ P } (001)$, $m = \infty\text{ P } (110)$, $q = \text{P } \infty (011)$, $r = +\text{P } \infty (\bar{1}01)$.

Farblose Krystalle von recht ungleichmässiger Ausbildung, deren Flächen anfangs glänzend sind, aber nach kurzer Zeit trübe werden.



	beobachtet	berechnet
$m:m = 110:\bar{1}\bar{1}0 = 90^\circ 40'$		—
$c:m = 001:110 = 85^\circ 40'$		—
$c:r = 001:\bar{1}01 = 60^\circ 9'$		—
$m:r = \bar{1}10:\bar{1}01 = 55^\circ 24'$		$55^\circ 21'$
$q:c = 011:001 = 56^\circ 10'$		$56^\circ 10'$
$q:m = 011:110 = 50^\circ 53'$		$50^\circ 44'$
$q:m = 011:\bar{1}10 = 56^\circ 32'$		$56^\circ 43'$
$q:r = 011:\bar{1}01 = 73^\circ 56'$		$73^\circ 58'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $r (\bar{1}01)$.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Erste Mittellinie nur wenig gegen die Normale zur Fläche $r (\bar{1}01)$ geneigt.

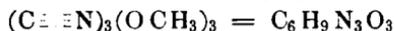
$2E = 28^\circ 0'$ für Natriumlicht.

Dispersion der optischen Axen gering $\rho < \nu$.

Horizontale Dispersion nicht merklich.◄

Dem was wir, Olshausen und ich, früher über den normalen Trimethylcyanursäureäther angegeben haben, ist nur wenig hinzuzufügen. Indessen habe ich ihn, da die Bildung von Nebenproducten ausgeschlossen war und auch grössere Mengen zur Verfügung standen, die öfters aus Alkohol — oder besser aus siedendem Wasser — umkrystallisirt werden konnten, reiner wie früher erhalten. Während wir ehemals den Schmelzpunkt bei 132° fanden, zeigte der mehrfach aus Wasser umkrystallisirte Körper nunmehr den Schmelzpunkt 135° . Der Siedepunkt liegt bei 265° . Bei dieser Temperatur lässt sich der normale Aether überdestilliren, ohne dass sich erhebliche Mengen der Isoverbindung bilden. Eine gelinde Zersetzung erleidet der Aether aber doch, insofern das erstarrte Destillat nunmehr viel niedriger schmilzt (bei etwa 120°). Durch Umkrystallisiren aus Wasser steigt aber der Schmelzpunkt alsbald wieder auf 135° . Wird der normale Aether in einem Ballon mit Rückflusskühler längere Zeit im Sieden erhalten, so geht er vollständig in den Isoäther über, wobei die Temperatur allmählich auf 274° , den Siedepunkt des letzteren, steigt.

Die Analyse des normalen Trimethylcyanursäureäthers



ergab folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C ₆	72	42.10	42.27	42.59	—
H ₉	9	5.26	4.98	5.64	—
N ₃	42	24.55	—	—	24.21
O ₃	48	28.09	—	—	—
	171	100.00			

Der normale Methyläther löst sich in kalter concentrirter Salzsäure, auf Zusatz von Ammoniak wird er unverändert aus der Lösung ausgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure liefert er Chlormethyl, welches sich anzünden lässt, und Cyanursäure, welche durch ihre Reactionen unzweifelhaft identificirt wurde. Die analoge Umwandlung in Alkohol und Cyanursäure erfährt der Trimethyläther durch Kochen mit einem Ueberschusse von Alkalihydrat.

An dieser Stelle will ich die Messungen einiger im Laufe dieser Untersuchungen gewonnenen Krystalle einschalten, welche ich ebenfalls der Güte des Hrn. A. Fock verdanke. Sie betreffen das normale Trimethylcyanurat, das Trimethylisocyanurat und das normale Trimethylsulfocyanurat.

Normales Trimethylcyanurat.

Aus Aether krystallisirt. Schmelzpunkt 135°.

»Rhombisch.

Langprismatische, farblose Krystalle.

Beobachtete Formen: $\infty P(110)$, $\infty \check{P} \infty(010)$ und $0 P(001)$. Der Prismenwinkel $110:1\bar{1}0$ wurde zu $59\frac{1}{2}$ bis $60\frac{1}{2}$ gefunden, so dass nach einer rein geometrischen Untersuchung die Substanz für hexagonal gehalten werden muss.

Spaltbar vollkommen nach der Basis (001).

Optische Axenebene = (010).

Erste Mittellinie = Axe c.

Optischer Axenwinkel sehr klein:

$$2E = 14^{\circ} 45' \text{ für Natriumlicht.}$$

Dispersion $\rho < v.$

Normales Trimethylsulfocyanurat.

Aus Eisessig krystallisirt. Schmelzpunkt 189°.

»Hexagonal.

Beobachtete Formen: $c = 0 P(0001)$ und $m = \infty P(10\bar{1}0)$.

Kleine, schwach gelblich gefärbte Krystalle von kurz-prismatischem Habitus.

Spaltbar vollkommen nach der Basis (c).

Die durch Spalten leicht zu erhaltenden Blättchen nach der Basis zeigen zwischen gekreuzten Nicols die Interferenzerscheinungen der einaxigen Krystalle.«

Trimethylisocyanurat.

Aus Alkohol krystallisirt. Schmelzpunkt 176°.

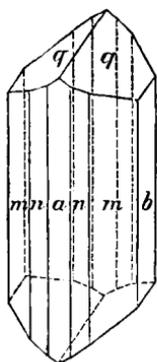
»Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.1606 : 1 : 0.6092.$$

$$\beta = 69^{\circ} 34'.$$

Beobachtete Formen: $b = \infty P \infty (010)$, $a = \infty P \infty (100)$,
 $m = \infty P (110)$, $n = \infty P 2 (210)$, $q = P \infty (011)$.

Kleine, farblose Krystalle von kurz-prismatischem Habitus.



	beobachtet	berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$= 94^{\circ} 48'$	—
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$= 59^{\circ} 26'$	—
$a : q = 100 : 011$	$= 72^{\circ} 21'$	—
$m : q = 110 : 011$	$= 55^{\circ} 20'$	$55^{\circ} 23'$
$m : q = \bar{1}10 : 011$	$= 81^{\circ} 10'$	$81^{\circ} 22'$
$a : n = 100 : 210$	$= 28^{\circ} 37'$	$28^{\circ} 32'$
$q : n = 011 : 210$	$=$	$59^{\circ} 47'$
$q : n = 011 : \bar{2}10$	$= 91^{\circ} 28'$	$91^{\circ} 42'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Kleinheit und Unvollkommenheit der Krystalle nicht ausführbar.

Dieser Aether ist bereits von Nicklès ¹⁾ gemessen worden. Rammelsberg ²⁾ beschreibt die Krystalle als rhombisch. Es dürfte hier aber ein Versehen untergelaufen sein, was um so leichter verständlich ist, als nur eine unvollkommene Messung vorliegt und gleichzeitig die von Nicklès als Cyanursäureäthyläther beschriebene Substanz irrtümlich für die Methylverbindung gehalten worden ist.

In krystallographischer Hinsicht zeigen die vorliegenden Körper nur wenige gesetzmässige Beziehungen. Hervorgehoben sei hier nur die Aehnlichkeit der Form zwischen dem normalen Trimethylcyanurat und Trimethylsulfocyanurat. Dieselbe ist, obwohl beide verschiedenen Krystallsystemen angehören, eine sehr grosse und kann als

¹⁾ Nicklès, Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt 1849, 352.

²⁾ Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie II, 252.

ein Beweis dafür angesehen werden, dass die beiden Körper eine analoge Constitution besitzen, sowie dass sich Schwefel und Sauerstoff in organischen Substanzen isomorph vertreten können.«

Normale Dimethylcyanursäure.

Wenn man in dem letzterwähnten Versuche das Alkali nicht im Ueberschusse angewendet hat, so bleibt ein Theil des Trimethyläthers unverändert; neben demselben erscheint aber alsdann ein Zwischenproduct, nämlich die in dem Titel des Paragraphen verzeichnete Säure. Ihre Darstellung ist nicht ganz leicht, da sich die Reaction nur schwierig in dem Stadium festhalten lässt, in welchem nur eine Methylgruppe eliminirt ist. Es sind viele Versuche angestellt worden, um eine einigermaassen befriedigende Ausbeute zu erzielen. Das günstigste Ergebniss wurde erhalten, als 2 g Natrium in 15 g absolutem Methylalkohol (nicht Aethylalkohol!) gelöst und in diese Lösung 15 g des Trimethyläthers eingetragen wurden. Die Mischung 1½ Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, erstarrte nach dem Erkalten zu einer verfilzten Masse feinhaariger Krystalle von dimethylcyanursäurem Natrium. Dieses Salz ist nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol, in welchem es etwas weniger löslich als in Wasser ist, analysirt worden.

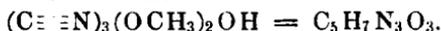
Der Formel



entsprechen 12.85 pCt. Natrium. Der Versuch ergab 12.95 und 13.13 pCt., in der Form von Sulfat bestimmt, in dem bei 100° getrockneten Salze.

Zur Gewinnung der Säure wurde das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt. Die Säure scheidet sich in kleinen, länglichen, sechsseitigen Blättchen aus, deren Ecken häufig abgerundet erscheinen. Die Ausbeute an Säure beträgt beiläufig 30 pCt. der theoretischen. Der Verlust wird durch den Umstand bedingt, dass man die Mutterlaugen sowohl des Natriumsalzes als auch der Dimethylcyanursäure nicht abdampfen kann, ohne die dimethylirte Cyanursäure in Cyanursäure überzuführen. Die Dimethylcyanursäure lässt sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisiren, in Aether ist sie unlöslich. In Ammoniak, selbst verdünntem, löst sie sich leicht (Unterschied von Cyanursäure), aus der Lösung wird sie durch Säuren wieder krystallinisch gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Eindampfen mit Kupfersulfat ein rosaroths Salz, dem entsprechenden Salze der Cyanursäure ähnlich, aber minder schön.

Die Untersuchung der bei 100° getrockneten Säure führte zu der aus der Analyse des Natriumsalzes erschlossenen Zusammensetzung



	Theorie		Versuch	
C ₅	60	38.22	38.19	—
H ₇	7	4.46	4.62	—
N ₃	42	26.75	—	26.91
O ₃	48	30.57	—	—
	157	100.00		

Um noch weitere Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der Dimethylcyanursäure zu gewinnen, wurde die Darstellung ihres Silber-salzes versucht. Aber auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung sowohl des Ammonium- als des Natriumsalzes wurde nur ein gelati-nöser Niederschlag erhalten, der nicht zur Untersuchung einlud.

Obwohl die Analyse keinen Zweifel lassen konnte, dass hier eine reine Substanz vorlag, so zeigte doch die Säure keinen glatten Schmelz-punkt. Je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt, schmilzt die Dimethylcyanursäure zwischen 160 und 180°. Die Säure erleidet hierbei aber bereits eine Zersetzung. Beim starken Erhitzen stösst die Dimethylcyanursäure brennbare Dämpfe aus (Unterschied von Cyanursäure).

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich die Dimethylcyanur-säure aus dem normalen Trimethyläther auch durch Kochen mit Baryt-wasser erhalten lässt.

Die Dimethylcyanursäure kann ferner aus dem normalen Tri-methylsulfocyanurat gewonnen werden. Man verfährt in diesem Falle etwas anders, als bei der Darstellung aus der entsprechenden Sauer-stoffverbindung. Eine Lösung von 3 g Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) in 15 g Methylalkohol, in welchen man vorher 1.3 g Natrium (4 At.) eingetragen hat, wird eine viertel Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Auch in diesem Falle muss die Anwendung des Aethylalkohols sorg-fältig ausgeschlossen bleiben. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse verfilzter Nadeln von dimethylcyanursaurem Natrium. Hat man weniger Natrium angewendet als den oben angegebenen Verhältnissen entspricht, so ist diesem Salze unangegriffenes Trimethyl-sulfocyanurat beigemischt. In diesem Prozesse wird Natriummethyl-mercaptan in grosser Menge als Nebenproduct erhalten, aber es ent-wickelt sich auch etwas freies Methylmercaptan. Bei dem Uebergange des Trimethylsulfocyanurats in Dimethylcyanursäure müssen offenbar zwei auf einander folgende Prozesse unterschieden werden, zunächst die Umwandlung der Schwefelverbindung in die entsprechende Sauer-stoffverbindung und dann die Ausscheidung einer Methylgruppe in der Form wahrscheinlich von Methyläther. Im Sinne dieser Auffassung wurde begreiflich versucht, das in erster Linie gebildete Trimethyl-cyanurat zu isoliren; es ist dies aber trotz häufiger Anläufe nicht gelungen. Stets wird alsbald das mehrfach genannte Natriumsalz der

Dimethylcyanursäure beobachtet. Da der sulfocyanursäure Trimethyläther leichter zugänglich ist als die Sauerstoffverbindung, so ist der erstere, wenn es sich um die Darstellung der Dimethylcyanursäure handelt, vielleicht vorzuziehen.

Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass die Dimethylcyanursäure gelegentlich in nicht unerheblicher Menge bei der Darstellung des Trimethyläthers aus Natriummethylat und Cyanurchlorid erhalten wird. Man beobachtet dieselbe zumal bei Anwendung unreinen Cyanurchlorids, insofern alsdann die auf reines Cyanurchlorid berechnete Menge Natriummethylat von dem Chlor nicht vollständig verbraucht wird.

Die Dimethylcyanursäure wurde oben als die normale angesprochen, schon weil sie sich aus dem normalen Trimethyläther bildet. Sie unterscheidet sich in ihrer Eigenschaft sehr wesentlich von der isomeren

Dimethylisocyanursäure.

Diese Säure ist bereits bekannt. Ich habe sie selber vor einigen Jahren gelegentlich meiner Arbeit über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf das Acetamid aufgefunden¹⁾. Sie entsteht neben Methylcyanat und Trimethylcyanurat bei der Einwirkung der Wärme auf den Methylacetylharnstoff. Die Säure schmilzt glatt bei 222°. Sie bildet ein schwerlösliches, gut krystallisiertes Silbersalz und liefert mit Kupfersulfat ein rosarotes Salz, das an Schönheit der entsprechenden Verbindung der Cyanursäure kaum nachsteht. Es sind dies schon unverkennbare Unterscheidungsmerkmale, aber durchschlagend wieder ist das Verhalten zu den Alkalien: während die normale Dimethylcyanursäure bei dieser Behandlung Methylalkohol und Cyanursäure liefert, verwandelt sich die isomere Säure in Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak.

Ich war begreiflicher Weise begierig zu erfahren, ob sich die normale Dimethylcyanursäure bei der Einwirkung der Wärme in die Isosäure verwandele. In der That geht die normale dimethylirte Säure, wie dies schon früher flüchtig angedeutet worden ist, sehr leicht — noch leichter als die trimethylirte — in die Isoverbindung über²⁾. Wird die normale Dimethylcyanursäure — am besten im Oelbade — langsam erwärmt, so beginnt sie sehr allmählich bei 165—170° zu erweichen. Noch ein Paar Grade höher erhitzt schmilzt die ganze Masse plötzlich zu einer Flüssigkeit, welche unter Entwicklung von Cyanatgeruch einige Augenblicke in lebhaftes Sieden geräth. Die Wärme, deren Freiwerden diese Erscheinung bedingt, ist eine sehr

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2728.

²⁾ Derselbe, diese Berichte XVIII, 2794.

erhebliche; als der Versuch mit $2\frac{1}{2}$ g der Säure angestellt wurde, stieg der Quecksilberfaden des in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometers in wenigen Secunden von 170 auf 320° . Beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Substanz zu einer steinharten, krystallinischen Masse. Wird diese Masse gepulvert und mit kalter Ammoniakflüssigkeit übergossen, so löst sich der grössere Theil auf, der kleinere bleibt ungelöst; letzterer zeigt nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt 175° und giebt sich unzweifelhaft als trimethylirten Isoäther zu erkennen. Aus der ammoniakalischen Lösung werden durch eine Säure glänzende Blättchen gefällt, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 222° schmelzen und sämmtliche oben angegebene Eigenschaften der Dimethylisocyanursäure besitzen. Wahrscheinlich geht die Reaction in der Weise von statten, dass sich zunächst die normale in die Isosäure verwandelt, welche unter dem Einflusse der Wärme theilweise in Cyansäure (?) und Methylcyanat übergeht, welches letzteres sich zu Methylisocyanurat polymerisirt.

Ich habe aus Gründen, welche in einer anderen Abhandlung dargelegt sind, bei dieser Gelegenheit noch einige weitere Versuche über die Darstellung der Dimethylisocyanursäure angestellt.

Die Säure bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf cyanursaures Silber und ferner bei der Behandlung des trimethylirten Isoäthers mit kräftigen Oxydationsmitteln. Beide Processe, auf welche ich weiter unten nochmals zurückkommen werde, liefern aber nur ganz minimale Mengen der Verbindung. Bessere Aussicht für eine ergiebigere Darstellungsweise der Dimethylcyanursäure schien die Destillation des Monomethylharnstoffs zu bieten.

Schon vor längerer Zeit hat Weltzien¹⁾ angegeben, dass sich der Diäthylharnstoff bei der Destillation in Ammoniak, Aethylamin und Triäthylisocyanurat zerlege. Wurtz²⁾ fand, dass sich in dieser Reaction eine Diäthylcyanursäure bilde, welche im Lichte unserer heutigen Erkenntniss betrachtet, unzweideutig als die Isoverbindung erscheint. Es konnte nicht bezweifelt werden, dass sich die analoge Reaction auch in der Methylreihe vollziehen werde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, allein es ergab sich leider auch alsbald, dass der Process ein ziemlich complexer ist und dass sich niemals auch nur annähernd die von der Theorie angedeutete Menge Säure bildet. Der Monomethylharnstoff, welcher zur Verwendung kam, war theilweise durch Behandlung von Methylacetylharnstoff mit Salpetersäure³⁾ theils durch Umsetzung von Methylaminchlorhydrat mit Kalium-

1) Weltzien, Lieb. Ann. C. 191.

2) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] L, 720.

3) Hofmann, diese Berichte XIV, 2734.

cyanat erhalten worden. Je nach der Art des Erwärmens ist die Ausbeute an Säure eine etwas verschiedene. Am vortheilhaftesten erschien es, den Harnstoff in einer tubulirten Retorte langsam zu erhitzen; es entwickeln sich alkalische Dämpfe (Ammoniak und Methylamin) in reichlicher Menge, während ein zähes Liquidum übergeht, welches in der Vorlage, zum grossen Theil aber schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Man erhitzt, bis eine der Retorte entnommene Probe gleichfalls erstarrt.

Der Retorteninhalte zusammen mit dem Destillationsproducte wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält alsbald die Säure vom Schmelzpunkt 222°. Die Ausbeute beträgt aber in den günstigsten Operationen nur etwa 30–40 pCt. derjenigen, welche man nach der Gleichung



erhalten sollte. Neben der Dimethylcyanursäure wird auch des Oefteren etwas Trimethylcyanurat gebildet. Immerhin ist die Einwirkung der Wärme auf den Monomethylharnstoff noch die geeignetste Reaction, um sich etwas erheblichere Mengen Dimethylcyanursäure zu verschaffen.

Auf die eine wie auf die andere Weise dargestellt, bildet die Dimethylisocyanursäure farblose Nadeln, über deren Krystallform mir Hr. Dr. Fock Folgendes mittheilt:

Dimethylisocyanursäure.

Aus Wasser krystallisirt; Schmelzpunkt 222°.

›Monosymmetrisch.

Die Krystalle bilden dünne Blättchen nach der Basis (c), welche nach der Orthodiagonale verlängert sind. Von den Randflächen war nur eine Querfläche (a) messbar. Es wurde gefunden $a:c = 76^\circ 30'$.

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie fast normal zur Basis (c).

Scheinbarer Axenwinkel nach Schätzung circa 80°.

Dass die Dimethylisocyanursäure ein gut krystallisirtes Silbersalz bildet, habe ich schon früher beobachtet¹⁾. Dasselbe war aber noch nicht analysirt worden. Im Besitze grösserer Mengen der Säure, habe ich das Salz neuerdings etwas genauer untersucht. Man erhält es leicht durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat. Waren die Lösungen warm und nicht zu concentrirt, so fällt das Salz alsbald krystallinisch aus. Es lässt sich aber auch aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Bei der Analyse, für welche zum Theil direct ge-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2728.

fälltes, zum Theil aus Wasser umkrystallisirtes Salz in Anwendung kam, ergab sich, dass das Salz wasserhaltig ist, und zwar enthält 1 Mol. Silbersalz $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

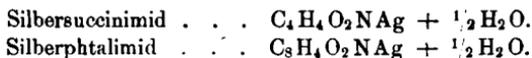
	Theorie	Versuch		
Silber	39.56	39.62	39.54	39.51
Wasser	3.30	—	3.31	3.37

Das Salz verliert sein Wasser bei 120° . Bei dieser Temperatur getrocknet, hinterliess es beim Verbrennen 40.86 und 40.89 pCt. Silber. Die Theorie verlangt 40.91 pCt.

Dimethyläther der normalen Amidocyanursäure.

Diesen Körper hatten wir, Olshausen und ich, bei der Darstellung des Trimethylisocyanurats aus Natriummethylat und Chlorcyan als Nebenproduct erhalten. Er unterscheidet sich sehr wesentlich von dem normalen Trimethylcyanurat durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, selbst siedendem, und durch seine Unlöslichkeit in kaltem Aether. Die Verbindung ist ausserdem in Salzsäure weit löslicher als der Trimethyläther. Es ist daher leicht, beide Substanzen, wenn sie neben einander auftreten, zu trennen. Aus siedendem Wasser krystallisirt die Verbindung in wohlausgebildeten rhombischen Blättchen, deren Schmelzpunkt damals zu 212° gefunden wurde. Dieser Körper musste sich offenbar aus dem Aether durch Ammoniak erhalten lassen, und dahin abzielende Versuche hatten auch die Bildung desselben auf diesem Wege unzweifelhaft dargethan; es waren aber stets Nebenproducte entstanden, welche die Reindarstellung der so erhaltenen Verbindung erschwerten. Im Besitze ganz reinen Trimethyläthers habe ich auch diese Amidoverbindung von Neuem dargestellt. Lässt man den Aether mit Ammoniak übergossen einige Tage stehen, so hat sich derselbe vollständig in den Amidoäther verwandelt, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. Der Schmelzpunkt wurde nunmehr etwas höher gefunden als früher, nämlich bei $217-220^\circ$. Da sich aber der Körper durch die Wärme

¹⁾ Es verdient daran erinnert zu werden, dass Silbersalze mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser des Oefteren beobachtet worden sind. Die Silberverbindungen des Succinimids und Phtalimids z. B. haben nach Landsberg (Lieb. Ann. CCXV, 184 und 206) die Zusammensetzung:



verändert, so ist der Schmelzpunkt nicht mit völliger Sicherheit festzustellen.

Die Bildung des Körpers ist leicht verständlich. Unter dem Einfluss des Ammoniaks hat sich 1 Mol. Methylalkohol von dem Aether getrennt, indem die Amidogruppe für den Alkoholrest eingetreten ist. In der That führte die Analyse zu der Formel



welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie		Versuch	
C ₅	60	38.46	38.25	—
H ₈	8	5.13	5.17	—
N ₄	56	35.89	—	35.39
O ₂	32	20.52	—	—
	156	100.00		

Die Formel wurde überdies bestätigt durch die Analyse eines Silbersalzes, welches man erhält, wenn man die Lösung des Körpers in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat fällt. Der krystallinische Niederschlag wird beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in breiten vierseitigen Platten erhalten, welche eine Verbindung von 1 Mol. Aether mit 1 Mol. Silbernitrat sind. Die Formel



verlangt 33.13 pCt. Silber; gefunden wurden 32.91 und 33.10 pCt.

Schon oben wurde die Löslichkeit des Amidoäthers in Salzsäure betont. Er verhält sich in der That in jeder Beziehung wie eine Base. Mit Platinchlorid liefert die concentrirte Lösung in Salzsäure schöne Blättchen eines Platinsalzes, welches in Wasser ziemlich löslich, weniger löslich in Alkohol und Aether ist und mit einer Mischung beider gewaschen werden kann. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung



Gefunden wurden 27.04 pCt. Platin; die Theorie verlangt 26.97 pCt.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes entsteht eine ölige Fällung, welche aber bald krystallinisch erstarrt.

Dass sich der Amidoäther bei der Einwirkung der Wärme verändere, wurde bereits erwähnt. Bezüglich der Natur dieser Veränderung konnte man nach den Erfahrungen über den normalen Trimethyläther kaum im Zweifel sein. Die Erscheinungen sind in der That vollkommen analoge. In dem Augenblick, in welchem der Amidoäther geschmolzen ist, beginnt er sich wieder zu trüben und nun geräth die Masse in's Sieden, um bald darauf zu einer harten, kaum krystallinischen Masse zu erstarren. Gleichzeitig wird, genau

wie bei der entsprechenden Veränderung der normalen Dimethylcyanursäure, heftige Wärmeentwicklung beobachtet; bei Anwendung von nicht mehr als einem halben Gramm stieg die Temperatur von 220 auf 290°. Das Umbildungsproduct ist offenbar eine mit dem normalen Amidomethyläther isomere Isoverbindung. Sie ist nicht mehr analysirt worden. Aber das Verhalten desselben vor und nach dem Schmelzen ist charakteristisch genug. Vor dem Schmelzen zerlegt sich der in heissem Wasser lösliche Körper schon beim Kochen mit Salzsäure in Chlormethyl, Ammoniak und Cyanursäure. Nach dem Schmelzen ist er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich geworden und kann, mit Salzsäure eingeschlossen, Stunden lang auf 100° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Beim Erhitzen desselben mit Natriumhydrat entsteht Ammoniak, Methylamin und Carbonat.

Wird der normale Trimethylcyanursäureäther mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak bei 100° oder höheren Temperaturen unter Druck digerirt, so bilden sich Mischungen verschiedener Substanzen, unter denen sich Melamin unzweifelhaft nachweisen lässt. Allein es ist schwer den Process in der Melaminphase festzuhalten. In der Regel geht die Reaction über diese Phase hinaus, indem Ammelin und Ammelid entstehen. In einzelnen Versuchen gelang es in der That die beiden genannten Verbindungen nahezu gesondert zu erhalten; bei der Analyse wurden aber doch nur Annäherungswerthe gefunden.

Versuche in der Aethylreihe.

Normales Triäthylcyanurat

ist von Mulder, Claësson und Ponomareff eingehend studirt worden. Den Angaben dieser Forscher habe ich nur wenig hinzuzufügen.

Ich habe den Körper ebenfalls dargestellt, zunächst mit Hülfe des Cyanurchlorids. Man verfuhr genau so, wie bei der Darstellung der entsprechenden Methylverbindung (S. 2063). 9 g Natrium werden in absolutem Aethylalkohol gelöst und dem gebildeten Natriumäthylat nach und nach 25 g Cyanurchlorid hinzugesetzt. Bei diesen Verhältnissen ist ein kleiner Ueberschuss von Chlorid vorhanden und die Flüssigkeit zeigt nach der Umsetzung eine schwach saure Reaction. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Kochsalzes wird der Alkohol verdampft, worauf der Triäthyläther als langsam erstarrendes Oel zurückbleibt, welches nur noch mit Wasser gewaschen zu werden braucht. Die Ausbeute beträgt etwa 93 pCt. der theoretischen. Das normale Triäthylcyanurat ist wegen seines niedrigen Schmelzpunktes nicht so leicht rein zu erhalten als der Methyläther. Im Zustande der Reinheit stellt der Aether eine in Nadeln krystallisirende Substanz dar, deren

Schmelzpunkt bei 29—30° liegt. Mulder hatte den Schmelzpunkt bei 29°, Ponomareff bei 28° beobachtet. Der normale Triäthyläther ist weit weniger empfindlich gegen die Wärme als die entsprechende Methylverbindung, er siedet bei etwa 270° unverändert. Nur wenn man ihn längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhält, geht er langsam in die Isoverbindung über. Nach zwei Stunden ist die Umwandlung vollständig und der Körper, welcher ursprünglich bei 30° schmolz und sich schon bei gelindem Erwärmen mit Alkali oder Säure in Cyanursäure und Alkohol spaltet, zeigt jetzt den Schmelzpunkt 95° und zerlegt sich erst beim Schmelzen mit Alkali in Kohlensäure und Aethylamin. Letzteres wurde in der Form des Platinsalzes identificirt. Gefunden wurde 39.95 pCt. Platin; die Theorie verlangt ebensoviel.

Ich habe die Bildung des normalen Triäthylcyanurats noch mehrfach unter bemerkenswerthen Bedingungen beobachtet.

Wird der normale Trimethyläther mit einer äquivalenten Menge von Natriumäthylat (auf 10 g Aether 4 g Natrium in 50—60 g absolutem Alkohol gelöst) etwa eine viertel Stunde im Sieden erhalten, so ist er vollständig in die Aethylverbindung übergeführt, welche beim schnellen Verdampfen unter möglichster Vermeidung höherer Temperatur als bei 30° schmelzende Krystallmasse gewonnen wird. Diese Umwandlung einer Methylverbindung in eine Aethylverbindung durch Behandlung derselben mit Natriumäthylat erinnert an die Beobachtung einer umgekehrten Reaction von Purdie¹⁾, welcher den Fumarsäureäthyläther durch Behandlung mit Natriummethylat in Gegenwart von Methylalkohol in den Methyläther der Fumarsäure übergehen sah.

Eine ähnliche Verdrängung der Methyl- durch die Aethylgruppe beobachtet man auch bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf den normalen Methyläther der Sulfocyanursäure.

Es wurde bereits oben erwähnt (vergl. S. 2068), dass dieser Körper bei der Behandlung mit Natriummethylat seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht, indem sich allerdings nicht der normale Trimethyläther, wohl aber die normale Dimethylcyanursäure bildet. Nachdem man beobachtet hatte, dass sich der normale Methyläther durch die Einwirkung von Natriumäthylat in den normalen Aethyläther verwandelt, konnte man kaum bezweifeln, dass sich das normale Trimethylsulfocyanurat mittelst Natriumäthylat direct in das normale Aethylcyanurat oder wenigstens in die normale Diäthylcyanursäure werde verwandeln lassen. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung in erwünschter Weise bestätigt.

Kocht man äquivalente Mengen von Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) und Natriumäthylat (3 At.) mit überschüssigem Aethylalkohol

¹⁾ Purdie, diese Berichte (R.) XVIII, 536.

10 Minuten am Rückflusskühler, so hat sich der Methyläther vollständig gelöst, und man erhält nunmehr nach dem Abblasen des Alkohols bei möglichst niedriger Temperatur alsbald das bei 30° schmelzende normale Triäthylcyanurat. Das abgeschiedene Methylmercaptan bleibt als Natriumsalz im Wasser gelöst.

Beim Studium der Umwandlung des normalen Triäthyläthers in den Isoäther sind mehrfach schöne Krystalle des letzteren erhalten worden, welche Hr. Dr. Fock gemessen hat. Hier die Beschreibung, welche ich seiner Güte verdanke.

Isotriäthylcyanurat.

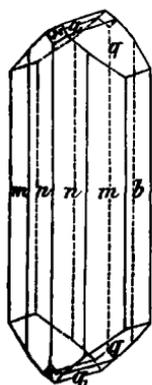
Aus Alkohol krystallisirt. Schmelzpunkt 95° .

»Rhombisch:

$$a : b : c = 0.9719 : 1 : 0.9325.$$

Beobachtete Formen: $b = \infty \bar{P} \infty (010)$, $m = \infty P (110)$,
 $n = \infty \bar{P} 2 (210)$, $q = \bar{P} \infty (011)$, $q_1 = \frac{1}{2} \bar{P} \infty (012)$, $r = \bar{P} \infty (101)$.

Kleine, farblose Krystalle von prismatischem Habitus und mit gut spiegelnden Flächen.



	beobachtet	berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 88^{\circ} 22'$		—
$q : q = 011 : 0\bar{1}\bar{1} = 86^{\circ} \text{ —}'$		—
$n : n = 210 : 2\bar{1}\bar{0} = 51^{\circ} 47'$		$51^{\circ} 50'$
$q_1 : q_1 = 012 : 0\bar{1}\bar{2} = 49^{\circ} 54'$		$50^{\circ} \text{ —}'$
$r : r = 101 : \bar{1}0\bar{1} = 87^{\circ} 37'$		$87^{\circ} 38'$
$q : m = 011 : 110 = 61^{\circ} 35'$		$61^{\circ} 37'$
$q : n = 011 : 210 = 72^{\circ} 31'$		$72^{\circ} 16'$
$q_1 : m = 012 : 110 = 73^{\circ} 15'$		$73^{\circ} 15'$
$q_1 : n = 012 : 210 = 79^{\circ} 26'$		$79^{\circ} 21'$
$r : m = 101 : 110 = 60^{\circ} 24'$		$60^{\circ} 14'$
$r : n = 101 : 210 = 51^{\circ} 36'$		$51^{\circ} 29'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $b (010)$.

Optische Axenebene = Basis (001) .

Erste Mittellinie = Axe b .

$2E = \text{circa } 60^{\circ}$.

Dispersion $\rho > \nu$.

Die Substanz ist schon früher von Nicklès¹⁾ und von Rammelsberg²⁾ beschrieben worden.«

¹⁾ Nicklès, Compt. rend. des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt 1849, 353.

²⁾ Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie II, 252.

Normale Diäthylcyanursäure.

Sie ist bereits von Mulder und Ponomareff erhalten worden, welche sie durch Behandlung des Triäthyläthers beziehungsweise mit Natriumhydroxyd oder Barytwasser dargestellt haben. Ich habe mich ebenfalls mit dieser Substanz beschäftigt. Für meine Versuche wurde sie mehrfach durch längeres Kochen des normalen Aethers mit Barytwasser, Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Zerlegung des Barytsalzes mit Salzsäure dargestellt. Ich fand es indessen bequemer, sie aus dem normalen Trimethylcyanurat oder der entsprechenden Schwefelverbindung durch Behandlung mit Natriumäthylat zu gewinnen.

Verdampft man bei der eben beschriebenen Umwandlung des normalen Methylcyanurats oder der entsprechenden Schwefelverbindung in den Triäthyläther die Lösung des Reactionsproductes auf dem Wasserbade oder nimmt man statt der oben angegebenen Verhältnisse etwas mehr Natrium, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser kein Triäthyläther mehr aus; dieser hat eine Aethylgruppe verloren, und ist in die normale Diäthylcyanursäure übergegangen, welche in Form des Natriumsalzes in der Flüssigkeit gelöst ist. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure fällt die Säure aus; sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, noch schwerer in Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in dicken Tafeln. Sie ist leicht löslich in Ammoniak und Natriumhydroxyd schon in der Kälte und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Durch Kochen mit Natriumhydroxyd, ebenso mit Säuren, wird sie in Alkohol und Cyanursäure verwandelt. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel



entsprechen. Diese Formel verlangt 45.40 pCt. Kohlenstoff und 5.94 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 44.93 Kohlenstoff und 6.01 Wasserstoff.

Das Silbersalz der normalen Diäthylcyanursäure ist ein gelatinöser Niederschlag. Durch ammoniakalische Kupferlösung entsteht ein rosafarbiges Kupfersalz, minder leicht und minder schön, als das der Cyanursäure. In dieser Beziehung weicht meine Beobachtung von derjenigen Mulder's ab, nach welcher ein solches Salz nicht gebildet werden soll.

Dagegen ist es auch mir wie dem letztgenannten Forscher nicht gelungen, die Diäthylcyanursäure von constant bleibendem Schmelzpunkt zu erhalten. Wie oft die Säure umkrystallisirt wurde, der Schmelzpunkt variirte zwischen 160 und 180°. Nach den in der Methylreihe gesammelten Erfahrungen, hat diese Erscheinung nichts Befremdliches. Die normale Diäthylcyanursäure zerlegt sich unter dem Einfluss

der Wärme. Was die Erscheinungen, unter denen diese Zerlegung stattfindet, und die Producte anlangt, welche sich in derselben bilden, so darf ich auf das verweisen, was ich über die analoge Reaction in der Methylreihe gesagt habe. (Vergl. S. 2069.) Auch in diesem Falle geht die normale Säure fast vollständig in die Isosäure über, indem gleichzeitig eine kleine Menge Triäthylisoäther und etwas Aethylcyanat entstehen. Die Diäthylisocyanursäure ist dieselbe, welche man aus den Versuchen von Habich und Limpricht, sowie von Wurtz bereits kennt. Die neben einander entstehenden Producte wurden durch Behandlung mit Ammoniak getrennt. Der unlösliche Theil gab sich durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (95°) als Triäthylisoäther zu erkennen. Die Säure, welche aus der Ammoniaklösung durch Essigsäure in krystallinischen Blättchen gefällt wurde, zeigte den Schmelzpunkt 173° , denselben, welchen Habich und Limpricht ihrer Säure beilegen. Die Isosäure ist etwas schwerer löslich als die normale Säure; sie bildet ein rosaroths Cuprammoniumsals fast ebenso leicht wie die Cyanursäure. Das Silbersalz ist krystallinisch. Beim Schmelzen mit Alkali entstehen Kohlensäure und Aethylamin. Dies sind aber die Eigenschaften der Diäthylisocyanursäure, wie sie von Habich und Limpricht beschrieben werden.

Ich habe indessen, um in dieser Beziehung sicher zu gehen, die Diäthylisocyanursäure nochmals dargestellt, und zwar nach dem von Wurtz ¹⁾ angegebenen Verfahren durch Destillation des Monoäthylharnstoffs, welche genau so ausgeführt wurde, wie die des Monomethylharnstoffs (vergl. S. 2070). Die aus der normalen Diäthylcyanursäure entstehende Isosäure ist mit der so gewonnenen unzweifelhaft identisch.

Die Krystalle derselben sind von Hrn. Dr. Fock gemessen worden.

Isodiäthylcyanursäure.

Aus Wasser krystallisirt. Schmelzpunkt 173° .

»Hexagonal-rhombödrisch-tetartoëdrisch:

$$a : c = 1 : 0.6271.$$

Beobachtete Formen: $m = \infty P 2 (11\bar{2}0)$, $r = * \pi (10\bar{1}1)$,
 $s = 2 R \frac{4}{5} * \pi (10.\bar{9}.1.4)$.

Die Krystalle bilden sehr kleine Nadeln, von denen einzelne an beiden Enden Flächen zeigten, so dass hinsichtlich der Art der Tetartoëdrie kein Zweifel aufkommen kann. Das primäre Rhomböeder wurde nur an einem Individuum beobachtet.

¹⁾ Wurtz, a. S. 2070 a. O.

	beobachtet	berechnet
$\zeta : \zeta = \kappa\pi(1.9.\overline{10}.4) : \kappa\pi(10.\overline{9}.\overline{1}.4) = 81^{\circ} 31'$		—
$m : \zeta = \kappa\pi(11\overline{20}) : \kappa\pi(1.9.\overline{10}.4) = 42^{\circ} 10'$		42° 15'
$m : \zeta = \kappa\pi(2\overline{110}) : \kappa\pi(1.9.\overline{10}.4) = 75^{\circ} 40'$		75° 43'
$m : \zeta = \kappa\pi(\overline{1210}) : \kappa\pi(1.9.\overline{10}.4) = 60^{\circ} 29'$		60° 26'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materiales nicht durchführbar.«

Diäthyläther der normalen Amidocyanursäure.

Wie bereits oben bemerkt worden ist, hatten wir, Olshausen und ich, in unseren Versuchen, bei denen nur das gasförmige Chlorcyan zur Verwendung kam, den leicht schmelzbaren normalen Triäthyläther nicht erhalten. Dagegen war als constantes Zersetzungsproduct — offenbar durch nicht vollkommenen Ausschluss von Wasser bedingt — die diäthylirte Amidocyanursäure aufgetreten. Diese Verbindung wurde besonders leicht erhalten, wenn das Rohproduct der Reaction (unreines normales Triäthylcyanurat) einige Stunden mit Ammoniak in Berührung blieb. Der Körper stellte zarte weisse Prismen dar, welche bei 97° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt erhielt sich auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser constant. Die Analyse der Verbindung, welche auch in Alkohol und selbst in warmem Aether löslich ist, führte zu der Formel



für welche man durch die Untersuchung der entsprechenden Methylverbindung vorbereitet war. Dieser Formel entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C ₇	84	45.65	45.59	45.57	—
H ₁₂	12	6.52	6.77	6.86	—
N ₄	56	30.43	—	—	30.11
O ₂	32	17.40	—	—	—
	184	100.00			

Das Amidodiäthylcyanurat verhält sich in jeder Beziehung analog der entsprechenden Methylverbindung, auf deren Beschreibung ich verweisen darf (vergl. S. 2073). Ich will nur noch die Analyse einiger Silbersalze anführen, die in ihrer Ausführlichkeit allerdings aus einer Periode stammen, in der man in die hier vorliegende Körpergruppe noch nicht den sicheren Einblick hatte, welcher heute erlangt ist.

Versucht man es, den Amidoäther in eine Silberverbindung überzuführen, so erkennt man alsbald, dass sich je nach den Umständen

verschiedene Silbersalze bilden; alle Additionsproducte des Aethers mit Silbernitrat. Fällt man die wässrige Lösung des Amidoäthers mit Silbernitrat, löst die krystallinische Fällung in Alkohol und schlägt sie aus dieser Lösung mit Aether wieder nieder, so erhält man eine bei 175 bis 177° schmelzende Verbindung von 1 Mol. Aether und 1 Mol. Silbernitrat.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie		Versuch		
C ₇	84	23.73	23.57	—	—
H ₁₂	12	3.39	3.55	—	—
N ₅	70	19.77	—	—	—
O ₅	80	22.60	—	—	—
Ag	108	30.51	—	30.60	30.57
	354	100.00			

Fällt man dagegen die Lösung des Amidoäthers in Salpetersäure mit Silbernitrat, so erhält man einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Er schmilzt schon in der Nähe von 100°. Das Salz ist eine Verbindung von 2 Mol. Aether mit 1 Mol. Silbernitrat.

Die Formel:



verlangt 20.07 pCt. Silber und 23.42 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 20.57 pCt. Silber und 23.7 pCt. Stickstoff.

Aethyläther der normalen Diamidocyanursäure.

Wird der Diäthyläther der Amidocyanursäure lange Zeit unter Druck mit Ammoniak digerirt, so erleidet er dieselben Umbildungen wie die entsprechende Methylverbindung: wieder werden schliesslich Melamin und selbst weitere Abkömmlinge desselben gebildet. Zwischen dem Diäthyläther der Amidocyanursäure und dem Melamin liegt aber noch ein Zwischenproduct, der Aethyläther einer Diamidocyanursäure, $(C\equiv\equiv N)_3(O C_2 H_5)_2 N H_2$, $(C\equiv\equiv N)_3(O C_2 H_5)(N H_2)_2$, $(C\equiv\equiv N)_3(N H_2)_3$, welches bei diesen Versuchen ebenfalls erhalten worden ist. Eine Lösung des Diäthyläthers war längere Zeit mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit stehen geblieben; es hatten sich Krystalle abgesetzt, welche, wie der Schmelzpunkt, der um etwa 100° gestiegen war, alsbald zeigte, kein Diäthyläther mehr sein konnten. Die Krystalle schmolzen zwischen 190—200°; auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol konnte kein anderer Schmelzpunkt erzielt werden. Man hatte

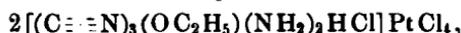
es also wieder mit einer nicht ganz rein schmelzenden Substanz zu thun. Sie wurde nichtsdestoweniger analysirt. Obwohl der Stickstoff etwas hoch gefunden wurde, so weist doch das Ergebniss der Analyse unzweideutig auf den Aethyläther einer Diamidocyanursäure hin. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C ₅	60	38.71	39.06	—
H ₉	9	5.81	6.01	—
N ₅	70	45.16	—	46.69
O	16	10.32	—	—
	155	100.00		

Die salpetersaure Lösung der Verbindung giebt mit Silbernitrat eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung; sie ist nicht weiter untersucht worden, dagegen wurde noch ein Platinsalz analysirt, welches sich gebildet, als man die salzsaure Lösung der Verbindung mit Platinchlorid über Schwefelsäure hatte verdunsten lassen. Die krystallinische Verbindung wurde durch Wasser augenblicklich zerlegt, liess sich aber mit Alkohol waschen. Die Analyse führte zu der Formel



welche 27.05 pCt. Platin verlangt; gefunden wurden 26.90 und 26.97 pCt.

Mit den Cyanuraten der übrigen Reihen habe ich kaum gearbeitet; ich will nur noch einige Beobachtungen anführen, welche in der Propyl-, Amyl- und schliesslich in der Phenylreihe angestellt worden sind.

Versuche in der Propylreihe.

Beim Eintragen von Cyanurchlorid in eine propylalkoholische Lösung von Natriumpropylat wiederholen sich die Erscheinungen, welche in der Methyl- und Aethylreihe wahrgenommen werden. Versetzt man das Reactionsproduct nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel aus, welches bei einer Temperatur von 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle, welche schon bei mittlerer Temperatur wieder schmelzen, sind das normale Propylcyanurat. Beim Kochen mit Salzsäure lieferten sie Propylchlorid und Cyanursäure.

Der Körper lässt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren; es entwickelt sich viel Cyanat und das continuirlich steigende Thermometer zeigt eine tiefgreifende Veränderung an. Vermindert man aber den Druck auf 76 mm, so destillirt das Cyanurat bei 220°

ohne wesentliche Zersetzung, wenigstens erstarrt die dicke Flüssigkeit nach wie vor in Eiswasser zu Krystallen. Erhitzt man das normale Cyanurat längere Zeit am Rückflusskühler, so wird es unter Entwicklung von Cyanatgeruch schliesslich in eine harzige, nicht mehr zum Krystallisiren zu bringende Masse verwandelt. Dass hier die Umwandlung in die Isoverbindung erfolgt ist, lässt sich leicht nachweisen. Diese Masse kann mit Säuren und Alkalien behandelt werden, ohne in Cyanursäure überzugehen. Mit Alkali geschmolzen liefert sie Propylamin, welches durch eine Platinbestimmung identificirt wurde. Das Platinsalz enthält 36.88 pCt. Platin, gefunden wurden 36.97 pCt.

Versuche in der Amylreihe.

Die Amylkörper sind auch nicht mehr näher untersucht worden. Ich habe dem, was wir, Olshausen und ich, früher beobachtet haben, nur hinzuzufügen, dass sich die Reaction ungleich leichter vollzieht, wenn man statt Chlorcyan, welches in unseren Versuchen zur Anwendung gelangte, den Versuch mit Cyanurchlorid anstellt. Die Reaction zwischen Natriumamylat und Cyanurchlorid findet unter lebhafter Wärmeentwicklung statt. Auf Wasserzusatz scheidet sich der normale cyanursäure Amylätber als schweres Oel aus, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war. Wie die entsprechende Propylverbindung lässt sich dieser Aether nicht ohne tiefgreifende Zersetzung destilliren, wobei sich der stechende Geruch nach Amylcyanat entwickelt.

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass sich hierbei der normale Aether, theilweise wenigstens, in die Isoverbindung verwandelt. Es sind aber keine besonderen Versuche mehr in dieser Richtung angestellt worden.

Versuche in der Phenylreihe.

Die Versuche führten genau zu demselben Ergebnisse, welches wir, Olshausen und ich, bei unseren Versuchen über die Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumphenylat erhalten hatten. Nur erfolgt die Reaction bei Anwendung von Cyanurchlorid mit grösserer Energie, so dass sich das Phenol durch die bei dem Eintragen des Cyanurchlorids entwickelte Wärme flüssig erhält. Nach vollendeter Einwirkung behandelt man das Reactionsproduct zunächst zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser, dann mit Alkali, in dem sich das überschüssige Phenol auflöst. Es bleibt eine krystallinische Materie zurück, welche man nur mit Wasser zu waschen und aus heissem Eisessig, in dem sie ziemlich leicht, oder aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umzukrystallisiren braucht.

So gewonnen, stellt das normale Triphenylcyanurat verfilzte, seiden-glänzende Nadeln dar, welche den Schmelzpunkt 224° , den wir auch früher beobachtet haben, zeigen. Der Körper wurde überdies durch die Analyse identificirt. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₂₁	252	70.58	69.99
H ₁₅	15	4.20	4.47
N ₃	42	11.76	—
O ₃	48	13.46	—
	357	100.00	

Das normale Phenylcyanurat ist eine sehr stabile Verbindung. Bei der Destillation entwickelt sich zwar lebhaft der Geruch nach Phenylcyanat, aber die grössere Menge des normalen Aethers geht unzersetzt über. Es ist mir bisher nicht gelungen, diesen Körper durch die Einwirkung der Wärme in das isomere Isocyanurat vom Schmelzpunkt 270° zu verwandeln, welches ich ursprünglich¹⁾ aus Triphenylisomelamin und noch neuerdings²⁾ durch Polymerisation des Phenylcyanats mittelst Natriumacetat erhalten habe. Auch der Behandlung mit Säuren und Alkalien setzt es grossen Widerstand entgegen. Man kann es mit diesen Agentien längere Zeit kochen, ohne dass eine Veränderung beobachtet wird. Ich habe mich vergeblich bemüht, eine Diphenylcyanursäure aus demselben darzustellen. Mit Salzsäure unter Druck auf 180° erhitzt, zerfällt das Triphenylisocyanurat in Phenol und Cyanursäure.

Bei Anstellung der vorstehend beschriebenen Versuche, welche geraume Zeit in Anspruch genommen haben, bin ich von den HHrn. Dr. O. Rhousopoulos und Dr. E. A Wülfing auf's Eifrigste unterstützt worden. Es ist mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, diesen geschickten jungen Chemikern für ihre verständnissvolle Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen lebhaften Dank auszusprechen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte III, 260.

²⁾ Derselbe, ebendas. XVIII, 764.