

434. A. W. Hofmann: Nachträgliches über das chlorirte Methylisocyanurat und die Constitution der Cyanursäuren.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I No. DCLI.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Versuche über die Sulfoeyanursäure und die alkylirten Melamine, welche der Gesellschaft vor einigen Monaten mitgetheilt worden sind¹⁾, hatten mich zu Betrachtungen über die Natur der Cyanursäure und des Melamins, zumal zur Erörterung der Frage geführt, ob diese Körper als normal zusammengesetzt oder aber als Isoverbindungen aufzufassen seien. Ich war im Gegensatz zu der Auffassung, welche während der letzten Jahre mehr und mehr Eingang gefunden hatte, zu der Ansicht gelangt, dass die genannten Verbindungen als von normaler Zusammensetzung zu betrachten seien.

Seitdem haben sich auch andere Forscher mit dieser Frage beschäftigt. Ponomareff²⁾ und Claësson³⁾, welche derselben Frage auf experimentalem Wege näher getreten sind, gelangen ohne Bedenken zu der von mir vertretenen Auffassung; Rathke⁴⁾, welcher die Frage mehr vom theoretischen Standpunkte aus erörtert hat, kann sich einiger Zweifel nicht erwehren.

Rathke macht von Neuem auf die Thatsache aufmerksam, dass sich manche Umbildungen, welche in der Cyanursäuregruppe beobachtet werden, einfacher erklären lassen, wenn man diese Säure und das Melamin nicht als normale, sondern als Isoverbindungen auffasst. Dies kann nicht bezweifelt werden. Wäre dem nicht so, so würde die Streitfrage niemals aufgetaucht sein. Wie die Dinge liegen, müssen sich die Anhänger der einen wie der andern Auffassung, um diese Umbildungen verständlich zu machen, zu der Annahme verstehen, dass die Elementaratome in den genannten Verbindungen, wenn letztere mit anderen Körpern in Berührung kommen, eine Umlagerung erfahren.

Rathke ist nun der Meinung, dass man Angesichts dieser Verhältnisse beiden für die Cyanursäure sowohl als für das Melamin in Anwendung gekommenen Formeln



und



¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2781.

²⁾ Ponomareff, diese Berichte XVIII, 3261.

³⁾ Claësson, Journ. pr. Chem. XXX, 116.

⁴⁾ Rathke, diese Berichte XVIII, 3102.

gleiche Berechtigung zuerkennen müsse, und macht daher den Vorschlag, dass man sich beider Formeln unbedenklich nebeneinander bedienen solle.

Was diesen letzteren Vorschlag anlangt, so bin ich ganz mit demselben einverstanden, wenn man mit diesen Formeln nichts anderes als die Thatsache zum Ausdruck bringen will, dass Cyanursäure und Melamin unter gewissen Umständen Abkömmlinge liefern, deren Entstehung sich am einfachsten übersehen lässt, wenn man die Elemente in den Mutterverbindungen als im Sinne der beiden ersten Formeln gelagert annimmt, während die Umwandlungen, welche die genannten Verbindungen unter anderen Umständen erleiden, eine befriedigendere Erklärung finden, wenn man sich die Elementaratome in der Anordnung denkt, welche die beiden anderen Formeln veranschaulichen. Wer sich aber in dieser Weise mit der Sache abfindet, muss in der Frage nach der Constitution der Cyanursäure und des Melamins ein unlösbares Räthsel erblicken.

Sollte nun aber der Versuch, dieses Räthsel zu lösen, wirklich ein so ganz aussichtsloser sein? Niemand wird leugnen wollen, dass sich die Elemente in den fertigen Moleculen der Cyanursäure sowohl wie des Melamins in einer ganz bestimmten und, so lange dieselben physikalischen Bedingungen fortdauern, unverändert bleibenden Anordnung befinden müssen. Nun besitzen wir für die Erkenntnis dieser Anordnung im Augenblick kaum einen anderen Anhaltspunkt als das Studium der Bildung und Umsetzung dieser Molecul. Ergäbe sich nun bei diesem Studium, dass von diesen Bildungs- und Umsetzungsprocessen ebenso viele für die eine, wie für die andere Auffassung der Cyanursäure und des Melamins sprächen, so würde man allerdings dem Ziele nicht näher gekommen sein. Fände man aber, dass sich die Mehrzahl dieser Prozesse am einfachsten unter Annahme der einen Anordnung dieser Elemente erklären liessen, so dürfte man meiner Ansicht nach nicht anstehen, dieser Annahme vor der anderen den Vorzug zu geben. Diese Bildungen und Umbildungen, welche im Sinne der entgegengesetzten Auffassung verlaufen, würden dann durch Annahme von Atomverschiebungen im Molecul zu erklären sein, welche sich in der betreffenden Reaction vollziehen.

Indem ich in diesem Sinne, was über Bildung und Umwandlung von Cyanursäure und Melamin festgestellt ist, in Erwägung zog, kam ich zu der Ansicht, dass Cyanursäure sowohl wie Melamin normal zusammengesetzte Verbindungen seien.

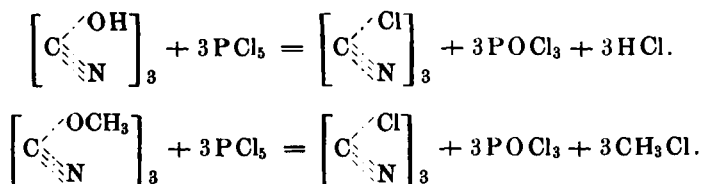
Für diese Ansicht schienen mir zumal zahlreiche Uebergänge von Verbindungen, deren normale Constitution allgemein anerkannt ist, in unzweifelhafte Isokörper zu sprechen, welche ohne alle Mitwirkung

Ueberdies hat Claësson dasselbe Thioammelin in einer Reaction, nämlich durch Einwirkung von Diamidocyanurchlorid auf Kaliumsulfhydrat gewonnen, welche an Durchsichtigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Die Umwandlung des Dicyandiamids in Thioammelin wird daher wahrscheinlich von Vielen als eine willkommene Bestätigung ihrer Ansicht, dass die genannte Verbindung eine normale Constitution habe, aufgefasst werden.

Grössere Schwierigkeiten würde allerdings die Ueberführung des Dicyandiamids durch Kohlensäure und Ammoniak in Melanurensäure bereiten. Allein es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Identität der Dicyandiamidocarbonsäure mit der auf anderem Wege erhaltenen Melanurensäure von ihrem Entdecker¹⁾ selbst noch keineswegs als endgültig festgestellt betrachtet wird.

Damit soll nun aber gewiss nicht behauptet werden, dass man nicht noch auf manche neue Reactionen stossen wird, in denen man über die Nothwendigkeit der Annahme von Atomverschiebungen nicht hinwegkommt. Eine solche Reaction habe ich in der That bei Fortsetzung der Arbeit über die Constitution der Cyanursäure selber aufgefunden. In dem letzten Theile dieser Arbeit²⁾ wird einiger noch nicht zum Abschlusse gekommener Versuche gedacht, deren Ergänzung ich nicht schuldig bleiben möchte.

Um weitere Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage, ob die Cyanursäure den normalen oder den Isoäthern entsprechend zusammengesetzt sei, zu gewinnen, hatte ich das Verhalten der drei Verbindungen unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids studirt und gefunden, dass die Cyanursäure und der normale Methyläther eine völlig analoge Umbildung erleiden, indem sich neben Cyanurchlorid und Phosphoroxychlorid in dem einen Falle Salzsäure, in dem anderen Methylchlorid entwickelt.

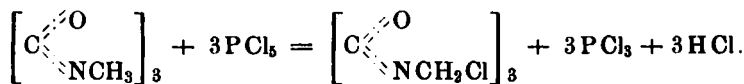


Ganz anders das Verhalten des Methylisoäthers: unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids entsteht aus demselben weder Phosphoroxychlorid, noch Cyanurchlorid, noch Chlormethyl, sondern Phos-

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XVI, 1074.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2798.

phortrichlorid, Salzsäure und ein krystallinisches Product, welches ich als dreifach chlorirtes Methylisocyanurat ansprechen zu dürfen glaubte.



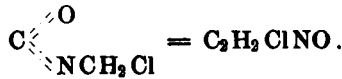
Eine vorläufige Analyse, bemerkte ich damals, bedürfe weiterer Bestätigung.

Dieser schön krystallisirte Körper ist seitdem in grösserer Menge dargestellt worden, und es hat sich bei Wiederholung der Analyse in der That die oben gegebene Zusammensetzung unzweifelhaft als die richtige herausgestellt.

Man erhält die trichlorirte Verbindung am besten, wenn man den Trimethylisocyanursäureäther (3 g) mit Phosphorpentachlorid (12 g) im Einschlussrohr 6—8 Stunden lang auf eine Temperatur von 220° bis 230° erhitzt. Nach dem Erkalten enthält die Röhre meist eine Flüssigkeit, welche von einer reichlichen Krystallisation durchsetzt ist. Zuweilen ist der ganze Röhreninhalt zähflüssig und wird erst bei Berührung mit einem Glasstabe krystallinisch. Die von den Krystallen abgessene Flüssigkeit ist nahezu reines Phosphortrichlorid; sie zeigt den constanten Siedepunkt 78°; Phosphoroxychlorid ist in derselben nicht vorhanden, dagegen enthält sie eine kleine Menge einer widerlich riechenden, das Auge zu Thränen reizenden Substanz, welche bei der Destillation als ein zähes Harz zurückbleibt; sie ist nicht weiter untersucht worden.

Den Krystallen hängt noch etwas Phosphorchlorid an, von dem sie durch Waschen mit Wasser getrennt werden. 3 g Trimethyläther lieferten in der Regel etwa 4 g dieses Rohproductes, der oben gegebenen Gleichung entsprechend hätten 4.8 g erhalten werden müssen. Es wurden also mehr als 83 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Das krystallinische Rohproduct wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Hierbei werden die Anfangs ziemlich leicht löslichen Krystalle schwerer löslich, ein Beweis, dass ihnen noch Verunreinigungen anhängen. Gleichzeitig nimmt der Körper mehr und mehr den Charakter einer einheitlichen Substanz an; an Stelle der zunächst etwas verworrenen Krystallisation sind schliesslich dünne sechsseitige Blättchen getreten. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die Substanz den constant bleibenden Schmelzpunkt 184°; früher hatte ich denselben bei 164° gefunden. Die Verbindung ist auch in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol leicht löslich; von Ligroin und Wasser wird sie nur in geringer Menge aufgenommen.

Zur Feststellung der Formel wurden Stickstoff und Chlor in dem bei 100° getrockneten Körper bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse führen unzweideutig auf die einfache Formel

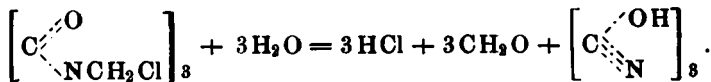


	Theorie		Versuch	
C ₂	24	26.23	—	—
H ₂	2	2.18	—	—
Cl	35.5	38.80	38.61	—
N	14	15.30	—	15.36
O	16	17.49	—	—
	91.5	100.00		

Es braucht indessen wohl kaum angedeutet zu werden, dass hier nicht ein einfach chlorirter Cyansäureäther, sondern ein dreifach chlorirter Cyanursäureäther vorliegt. Der Körper siedet ohne Zersetzung bei einer weit über 300° liegenden Temperatur. Das Destillat erstarrt öfters zu einer durchsichtigen, an das Metastyrol erinnernden spröden, in Wasser untersinkenden Masse, welche aber bei Berührung mit Alkohol schnell wieder krystallinisch wird und den unveränderten Schmelzpunkt 184° zeigt.

Die Frage lag nahe, ob sich das Chlor in dem neuen Körper durch einwerthige Atomgruppen werde ersetzen lassen. Versuche, welche zur Bewerkstelligung dieses Ersatzes angestellt wurden, sind jedoch erfolglos geblieben. Stets wird die Seitenkette von dem Cyanurkern losgelöst, und man gelangt schliesslich zur Cyanursäure.

Am einfachsten gestaltet sich die Umbildung unter dem Einflusse des Wassers. Im Einschlussrohre mit Wasser auf 100° erhitzt, lieferte der chlorirte Körper Salzsäure, Methylaldehyd und Cyanursäure, welche sich in Krystallen ausschied.



Der Methylaldehyd liess sich sofort beim Oeffnen des erkalteten Rohres am Geruche erkennen; er wurde ferner durch Herstellung des Silberspiegels, sowie schliesslich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung und Zusatz von Salzsäure nachgewiesen, wodurch alsbald der charakteristische krystallisirte Sulfaldehyd vom Schmelzpunkt 216° entstand, den ich schon früher¹⁾ aus dem Methylaldehyd gewonnen habe. Die auf diese Weise entstandene Cyanur-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 152.

säure stimmte in jeder Beziehung mit der altbekannten überein; sie gab die violette Kupferverbindung und das schwerlösliche tertiäre Natriumsalz. Ueberdies wurde noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Man fand 32.11 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 32.56 pCt.

Die Vergleichung der aus dem chlorirten Aether gebildeten Cyanursäure mit der gewöhnlichen ist mit grosser Sorgfalt angestellt worden, denn ich gestehe offen, dass ich anfangs glaubte, eine andere Cyanursäure unter den Händen zu haben. Hier war in der That eine treffliche Gelegenheit für die Bildung einer Isocyanursäure gegeben. Ich habe aber mit dem besten Willen keinen Unterschied von der gewöhnlichen finden können. Auch werden diejenigen, welche in der Cyanursäure eine Isosäure erblicken, nicht ermangeln, die Bildung der Cyanursäure unter diesen Bedingungen als einen willkommenen Beweis für ihre Ansicht geltend zu machen. In der That liegt hier einer der Fälle vor, in denen sich die Bildung der Cyanursäure, als Isosäure gedacht, einfacher erklärt, als die der normalen. Nachdem sich die einwerthige Gruppe CH_2Cl unter dem Einflusse eines Wassermoleculs in der Form von Salzsäure und Methylaldehyd von dem Stickstoff losgelöst hat, ist von dem Wassermolecul noch ein Wasserstoffatom übrig, welcher ohne Weiteres die freigewordene Bindekraft des Stickstoffes sättigen könnte, wodurch eine Isocyanursäure zu Stande käme. Statt dessen muss dieses Wasserstoffatom, wenn die Cyanursäure normal zusammengesetzt ist, das an dem benachbarten Kohlenstoffatome haftende Sauerstoffatom in die Hydroxylgruppe verwandeln, indem durch gleichzeitig eintretende Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff das System wieder in's Gleichgewicht gebracht wird. Da indessen, wer der Cyanursäure normale Zusammensetzung vindicirt, unter allen Umständen Atomverschiebungen anerkennen muss, so kann es ihm Angesichts der Summe der Erscheinungen auf welche sich seine Ansicht stützt, auf eine mehr oder weniger nicht ankommen.

Ganz ähnlich wie vom Wasser wird der trichlorirte Aether vom Ammoniak zerlegt. Bei 100° im Einschlussrohr mit Ammoniak erhitzt, geht derselbe in Cyanursäure über, während neben Salmiak das salzsaure Salz einer Base entsteht, welche mit Goldchlorid ein schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz liefert. Die in demselben enthaltene Base ist offenbar das Hexamethylentetramin, welches überall entsteht, wo Methylaldehyd mit Ammoniak zusammenkommt. Man versuchte die Base aus dem Goldsalz durch Schwefelwasserstoff zu gewinnen, erhielt aber, wie das ja auch nicht anders erwartet werden konnte, nur den bei 216° schmelzenden trimolecularen Methylsulfaldehyd, indem sich die Base in Gegenwart von freier Säure in Ammoniak und Methylaldehyd gespalten hatte, welcher alsdann in die polymere Schwefelverbindung übergegangen war.

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass der trichlorirte Methyläther, nachdem man erkannt hatte, wie leicht er sich mit den Elementen des Wassers umsetzt, auch mit wasserfreien Agentien, z. B. mit Anilin behandelt worden ist. Die Einwirkung erfolgte schon bei gelindem Erwärmen und steigerte sich alsdann, selbst bei Anwendung verhältnismässig kleiner Mengen bis zu explosionsartiger Heftigkeit. Es entstanden harzige Producte, welche aus wasserfreien Lösungsmitteln nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Ward, um das unverbrauchte Anilin zu entfernen, eine Säure zugesetzt, so schied sich alsbald Cyanursäure ab, und neben dem überschüssigen Anilin gingen schwach basische Körper (Aldehydbasen) in Lösung, deren Eigenschaften nicht hinreichend charakteristisch erschienen, um zu einer näheren Untersuchung einzuladen.

Angesichts der erfolglosen Bemühungen, die Chloratome in dem chlorirten Methyläther durch Hydroxygruppen zu ersetzen, war nur wenig Aussicht vorhanden, dass es gelingen werde, die Methylgruppen des Trimethylisocyanurats in Aldehyd- oder gar in Carbonylgruppen überzuführen, ohne das Molecul des Aethers völlig zu zerstören. Der Versuch ist gleichwohl gemacht worden. Permanganat greift das Trimethylisocyanurat in wässriger Lösung nur äusserst langsam an. Etwas schneller, aber immer noch langsam genug, wirkt dasselbe bei Gegenwart freien Alkalis. Als man nach mehrstündigem Kochen keine Wirkung mehr beobachtete, wurde noch vorhandenes Permanganat durch Kochen mit Alkohol zerstört, die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, wobei viel Kohlensäure entwich, und eingedampft. Sie liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein krystallinisches, aber noch sehr unreines Silbersalz. Beim Behandeln desselben mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff entstand eine Flüssigkeit, welche beim Eindampfen Krystalle absetzte, theilweise löslich, theilweise unlöslich in Ammoniak. Der unlösliche Theil erwies sich als unangegriffener Trimethyläther. Was sich in Ammoniak gelöst hatte, wurde nach dem Ausfällen mit Salzsäure durch Beobachtung des Schmelzpunkts und Darstellung des charakteristischen Kupfersalzes als Dimethylisocyanursäure erkannt.

Nicht erfolgreicher war der Versuch das Trimethylisocyanurat mittelst Salpetersäure zu oxydiren. Durch Kochen selbst mit concentrirter Salpetersäure wird derselbe nicht verändert. Erst im Einschlussrohr mit concentrirter Salpetersäure auf 200° erhitzt, ward der Aether angegriffen. Auch auf diese Weise entsteht, aber stets nur in geringer Menge, die dimethylirte Isocyanursäure.

Den HHrn. Dr. O. Rhousopoulos und Dr. O. Borgmann, welche mich bei Ausführung der vorstehend verzeichneten Versuche mit ebenso grossem Eifer als Geschick unterstützt haben, möchte ich

nicht unterlassen, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Da ich nicht weiss ob es mir vergönnt sein wird noch einmal zur Cyanursäure zurückzukehren, so sei mir gestattet, an dieser Stelle noch einige Beobachtungen anzuführen, welche allerdings mit den Versuchen über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids und der Salpetersäure auf das Trimethylisocyanurat nicht in directem Zusammenhange stehen, aber doch gleichfalls zur Klarlegung der Constitution der Cyanursäure und ihrer Abkömmlinge angestellt worden sind.

Unter den Gründen, welche für die Isonatur der Cyanursäure sprechen, ist stets die Bildung der Isoäther bei der Aetherificirung dieser Säure mit Vorliebe angeführt worden. Bei der Destillation cyanursaurer und alkylschwefelsaurer Salze entstehen, wie Wurtz¹⁾ gezeigt hat, nur Isocyanurate. Aber auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Silbercyanurat bei 120° erhielten Habich und Limpricht²⁾ nur Isocyanurat. Gelegentlich meiner Besprechung der Constitution der Cyanursäure habe ich diesen Versuch in der Methylreihe wiederholt, allein obwohl ich selbst bei gewöhnlicher Temperatur arbeitete, hat dieser Versuch doch ebenfalls nur Isoäther geliefert³⁾. Seit Veröffentlichung meiner Abhandlung ist auch Ponomareff⁴⁾ dieser Frage näher getreten, und es ist ihm in der That gelungen, den Nachweis zu liefern, dass sich, wenn Silbercyanurat und Jodäthyl bei niedriger Temperatur auf einander wirken, stets eine gewisse Menge des normalen Aethers bildet. Der Versuch in der Aethylreihe bot in der That mehr Aussicht auf Erfolg als in der Methylreihe, weil der normale Aethyläther weit weniger leicht in die Isoverbindung übergeht, als der Methyläther. Indessen giebt Ponomareff an, dass er auch den Methyläther vom Schmelzpunkt 132° auf diese Weise gewonnen habe. Dieser Aether lieferte beim Schmelzen mit Alkali kein Methylamin und gab mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz. Das Hauptproduct war aber auch in Ponomareff's Versuchen stets der Isoäther, besonders bildete sich der isomere Methyläther in sehr geringer Menge.

Ich habe, nachdem ich die angeführten Mittheilungen gelesen hatte, den Versuch über die Wechselwirkung zwischen Silbercyanurat und Methyljodid nochmals angestellt. Man hatte z. B. Silbersalz mit einem Ueberschuss von Jodmethyl 6 Tage lang stehen lassen. Die Umsetzung

1) Wurtz, Ann. Chim. de Phys. [3] XLII, 57.

2) Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CV, 39.

3) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2796.

4) Ponomareff, diese Berichte XVIII, 3272.

war keineswegs eine vollständige, denn der betreffende Auszug des Reactionsproducts hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers nur 1.7 g Rückstand; man hätte 2.6 g erhalten müssen.

Das zunächst ölige Product erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren als reines Trimethylisocyanurat vom Schmelzpunkt 175° erwies. Der normale Aether, wenn er sich gebildet hatte, musste in der Mutterlauge vorhanden sein. Ich gedachte, ihn aus derselben in Gestalt des von Ponomareff beschriebenen Quecksilbersalzes zu gewinnen, und war erfreut, auch alsbald auf Zusatz von Sublimatlösung eine krystallinische Verbindung zu erhalten; ich glaubte in der That, den reinen normalen Aether gefasst zu haben. Dem war indessen nicht so. Als man das Quecksilbersalz mit Ammoniak versetzte und mit Aether ausschüttelte, erhielt man einen undeutlich krystallinischen Rückstand, aus welchem beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder der Isoäther vom Schmelzpunkt 174° erhalten wurde. Ich lasse es dahin gestellt, ob in der Mutterlauge normaler Aether vorhanden war, jedenfalls ist es mir nicht gelungen, ihn nachzuweisen.

Ich habe diesen Versuch eingehend mitgetheilt, weil er zeigt, dass Quecksilberchlorid zur Trennung des isomeren Trimethylcyanurats nicht wohl anwendbar ist. In der That liefert der Isoäther mit Quecksilberchlorid ebenfalls eine schwerlösliche Doppelverbindung, welche man leicht erhält, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer wässrigen des Aethers vermischt. Es sind lange, prismatische Krystalle, welche mit der von dem normalen Aether gebildeten Verbindung isomer sind. Die Formel

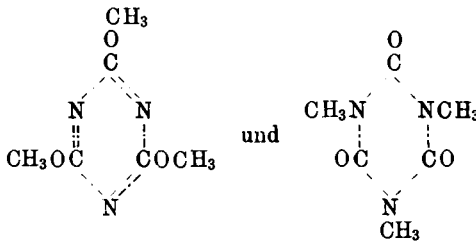


verlangt folgende Werthe:

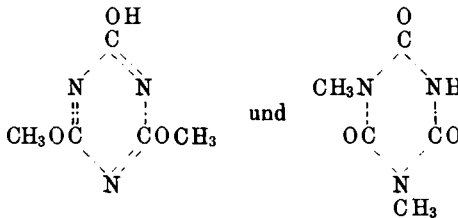
	Theorie		Versuch		
C ₆	72	16.29	—	—	—
H ₉	9	2.04	—	—	—
N ₃	42	9.50	9.86	—	—
O ₃	48	10.86	—	—	—
Hg	200	45.25	—	44.89	—
Cl ₂	71	16.06	—	—	16.18
	442	100.00			

Die Quecksilberverbindung des Isoäthers, obschon schwerlöslich, ist gleichwohl etwas leichter löslich als die des normalen. 100 g Wasser von 15° lösen nach zwei wohl übereinstimmenden Versuchen 2.68 g der ersteren, und nur 0.95 g der letzteren.

Noch verdient hier zum Schlusse die nicht uninteressante Frage nach der Constitution der dimethylirten und diäthylirten Isocyanursäure erörtert zu werden. Man konnte sich im Hinblick auf ihre Entstehung aus den normalen Dialkylsäuren durch die Wärme, welche derjenigen der trialkylirten Isoverbindungen aus den entsprechend normalen Aethern so ähnlich ist, für berechtigt halten, den di- und trialkylirten Isoverbindungen eine vollkommen analoge Constitution beizulegen. Wenn wir im Sinne dieser Auffassung das normale Trimethylcyanurat und das Trimethylisocyanurat durch die Diagramme



wiedergeben, so würden die beiden dimethylirten Säuren in den Formeln

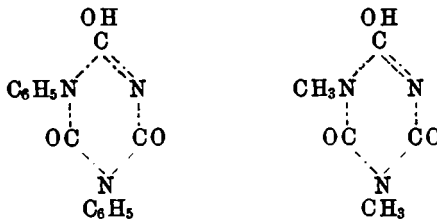


ihren Ausdruck finden.

Die dimethylirte Isosäure würde demgemäss eine Imidgruppe enthalten und für das Vorhandensein einer solchen Gruppe könnte vielleicht die Thatsache geltend gemacht werden, dass das dimethylisocyanursäure Silber $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält (vergl. S. 2072), eine Eigenthümlichkeit, welche bei den Silbersalzen unzweifelhafter Imide mehrfach beobachtet worden ist. Es wäre aber auch denkbar, dass bei der Umbildung nur die Methylgruppen wanderten, während die Hydroxylgruppe unverändert bliebe, mithin ihre Stellung behauptete, wodurch eine Säure zu einem Drittel normal, zu zwei Dritttheilen Isoverbindung zu Stande käme. Diese Auffassung hat nichts Befremdliches, wenn man sich erinnert, dass Melamine von ähnlicher gemischter Constitution bekannt sind. Ich habe in der That erst jüngst noch ein asymmetrisches Triphenylmelamin aufgefunden¹⁾, in welchem neben

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 3230.

zwei Imidgruppen eine Amidgruppe angenommen werden muss. Unter dem Einflusse des Wassers (bei Behandlung mit Salzsäure) geht diese Verbindung in eine Säure von genau der Constitution über, welche oben als die möglicher Weise der Dimethylisocyanursäure entsprechende bezeichnet worden ist, wie die folgenden Diagramme zeigen:



Die grosse Aehnlichkeit des Kupfersalzes der Cyanursäure und der beiden dimethylirten Säuren ist gewiss bemerkenswerth, kann aber doch nicht als Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe auch in der Isosäure angesprochen werden. Ebensovienig führt die Zerlegung der Isosäure unter dem Einflusse des Wassers zu einer Entscheidung zwischen den beiden einander gegenüber stehenden Formeln, denn die thatsächlich auftretenden Zersetzungsproducte — Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak — müssen sowohl im Sinne der einen wie der anderen Auffassung entstehen. Eine Entscheidung der Frage schien aber möglich, wenn man auf das Silbersalz der Isosäure Jodmethyl einwirken liess. War die Säure eine Imidverbindung, so musste man auf das altbekannte Trimethylisocyanurat stossen, enthielt sie dagegen eine Hydroxylgruppe, so durfte man die Bildung eines isomeren Körpers von verschiedenen physikalischen Eigenschaften und verschiedenem chemischen Verhalten erwarten. Man musste allerdings darauf gefasst sein, den Versuch an der geringen Stabilität, welche man einem solchen Körper zutrauen durfte, an seiner wahrscheinlichen Neigung, sich in das bekannte Trimethylisocyanurat zu verwandeln, scheitern zu sehen.

Da mir in früheren Versuchen das Silbercyanurat bei der Behandlung mit Jodmethyl in höherer Temperatur stets nur Trimethylisocyanurat geliefert hatte¹⁾, so wurde die Digestion des Silbersalzes der Dimethylisocyanursäure, welches, um das Wasser auszuschliessen, bei 120° getrocknet worden war, mit Jodmethyl alsbald bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt. Nachdem das Silbersalz drei Wochen lang mit einem Ueberschuss von Jodmethyl zusammengestanden hatte, war eine nicht unerhebliche Menge von Jodsilber entstanden. Das

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 2796.

abfiltrirte Jodmethyl hinterliess nach dem Verdampfen eine gelbliche Krystallisation, in welcher sich die Prismen des Trimethylisocyanurats sofort erkennen liessen. Ein aus der Krystallmasse herausgebrochener Krystall, mit ein wenig Aether abgewaschen, zeigte in der That den Schmelzpunkt (175°) des trimethylirten Isoäthers.

Den Krystallen haftete eine sehr kleine Menge klebriger Substanz an, so dass der Schmelzpunkt des ungewaschenen Reactionsproductes wesentlich niedriger lag. Es war nicht unmöglich, dass in dieser klebrigen Materie ein unsymmetrisches Trimethylisocyanurat, zu einem Dritttheile normale, zu zwei Dritttheilen Isoverbindung, vorlag. War dem so, so musste durch Einwirkung von Salzsäure bei erhöhter Temperatur unter Rückbildung von Dimethylisocyanursäure Chlor-methyl auftreten. Bei Anstellung des Versuches wurde weder die eine noch das andere beobachtet. Es hatte sich somit durch die Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz der Dimethylisocyanursäure nur das altbekannte Trimethylisocyanurat gebildet.

Man könnte sich im Hinblick auf das Ergebniss dieses Versuches für berechtigt halten, die Constitution der Dimethylisocyanursäure als derjenigen des Trimethylisocyanurats entsprechend anzunehmen, d. h. diese Säure als eine Imidverbindung zu betrachten. Erinnernte man sich indessen der Leichtigkeit, mit welcher die normalen Methylcyanursäureäther in die Isoverbindungen übergehen, wie dies bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Silbercyanurat besonders auffallend zu Tage tritt, so konnten immer noch einige Zweifel bleiben, und es schien wünschenswerth, den Versuch in der Aethylreihe zu wiederholen. Eine solche Wiederholung empfahl sich um so mehr, als einerseits die normalen Cyanursäureäther stabiler sind, andererseits auch, weil das wohl definirte Silbersalz der Diäthylisocyanursäure nach den Beobachtungen von Habich und Limpricht¹⁾, die ich bestätigen kann, unähnlich der entsprechenden Methylverbindungen, wasserfrei krystallisirt. Dieses Silbersalz — der Versuch wurde mit nicht weniger als 17 g angestellt — liess man mit einem Ueberschuss von wohl getrocknetem Jodäthyl etwa 6—7 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich eine erhebliche Menge von Jodsilber gebildet, welches abfiltrirt wurde. Das Jodäthyl hinterliess beim freiwilligen Verdampfen an der Luft eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen einige Krystalle absetzten. Diese zeigten nach dem Reinigen durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 95°, erwiesen sich also als Triäthylisocyanurat.

In der dickflüssigen Mutterlauge dieser Krystalle — bei weitem die grössere Menge des Reactionsproductes — musste der gesuchte,

¹⁾ Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CIX, 112.

asymmetrische Triäthyläther, wenn er sich überhaupt gebildet hatte, enthalten sein. Leider sind alle Versuche, diese Flüssigkeit zum Krystallisiren zu bringen, gescheitert. Eine Reinigung durch Destillation war ausgeschlossen, da man nicht zweifeln konnte, dass der asymmetrische alsbald in den symmetrischen übergehen werde. Unter diesen Umständen blieb nichts anderes übrig, als diese Flüssigkeit auf indirectem Wege zu untersuchen. Der Natur der Sache nach musste man in derselben eine Lösung von etwas symmetrischem in asymmetrischem Triäthyläther erblicken. Die Flüssigkeit wurde daher, nachdem sie einige Tage *in vacuo* gestanden hatte, ohne weitere Reinigung verbrannt. Der Versuch lieferte ein den Erwartungen sich näherndes Ergebniss. Die gefundenen Zahlen entsprechen unzweideutig den Werthen der genannten Verbindungen.

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	50.70	49.68
Wasserstoff	7.04	7.11

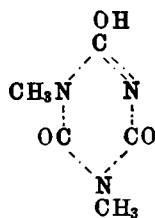
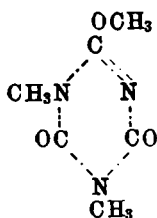
Mit der Flüssigkeit wurden nun folgende Versuche angestellt:

Ein Theil wurde mit Ammoniak übergossen, in welchem sie unlöslich war.

Ein anderer Theil wurde einige Stunden im Wasserbade erhitzt; die scheinbar unveränderte Flüssigkeit erstarrt nunmehr beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 95° zeigte, mithin aus dem symmetrischen Triäthylisocyanurat bestand.

Ein dritter Theil der Flüssigkeit wurde im Einschlussrohr mehrere Stunden lang mit Salzsäure bei 100° digerirt. Beim Oeffnen der Digestionsröhre entwichen Ströme von Chlormethyl, welche man an der Spitze der Röhre entzünden konnte. Die Flüssigkeit in der Röhre lieferte nach dem Verdampfen der Salzsäure eine Krystallmasse, welche sich zum grossen Theil in Ammoniak löste. Der zurückbleibende Theil schmolz bei 95° , war also symmetrischer Triäthyläther; die in Ammoniak gelöste und durch Salzsäure daraus wieder abgeschiedene Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 173° und konnte auf diese Weise ohne Schwierigkeiten mit der Diäthylisocyanursäure identificirt werden.

Diese Versuche liefern, glaube ich, den Beweis, dass die durch Behandlung des Silbersalzes der Diäthylisocyanursäure mit Jodäthyl gebildete Flüssigkeit in der That den asymmetrischen Aether enthält, dass mithin auch die Säure, aus der er entsteht, eine asymmetrische ist.



Einer solchen indirecten Beweisführung, wie logisch immer sie erscheine, ist indessen die directe stets vorzuziehen, und ich möchte daher die Acten über die hier vorliegende Frage erst dann für geschlossen erachten, wenn es gelungen sein wird, einen solchen asymmetrischen Cyanursäureäther im reinen Zustande zu isoliren, um ihn als chemisches Individuum zu charakterisiren.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der lebhaften Dankbarkeit Ausdruck zu leihen, welche ich Hrn. Dr. E. A. Wülfing für seine umsichtige und hingebende Mitwirkung bei diesen Arbeiten schulde.

Berichtigungen:

- Jahrg. XIX, No. 11, S. 1701, Z. 8 v. u. lies: »algorithmische« statt »logarithmische«.
- » » » 11, » 1701, » 8 v. o. lies: »nur wie die van't Hoff's die« statt »die van't Hoff'sche.«
- » » » 11, » 1702, » 6 v. u. lies: »Raummaasse« statt »Raummasse«.
- » » » 11, » 1705 in der Gleichung Z. 18 v. o. lies: »u₀« statt »ü₀«.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Juli 1886, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.