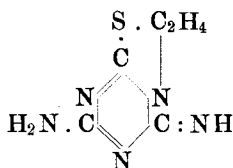


## 144. B. Rathke: Ueber Cyanurverbindungen des Taurins.

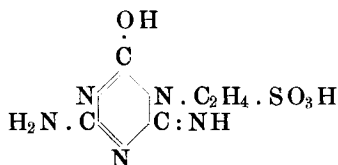
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 6. März.)

Wenn Thiammelin mit Aethylenbromid und Weingeist auf  $120^{\circ}$  erhitzt wird, so tritt, wie ich früher gezeigt habe, Aethylen für zwei Atome Wasserstoff ein und es bildet sich das Bromwasserstoffsalz einer neuen Base, des Aethylthiammelins, für welche ich diese Constitution annehme<sup>1)</sup>:

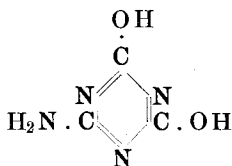


Von einer solchen Verbindung durfte man, nach Analogie ähnlicher Fälle<sup>2)</sup>, erwarten, dass sie durch Oxydationsmittel in ein Tauroammelin,



verwandelt werden würde. Im Wesentlichen hat diese Vermuthung sich bestätigt. Eine so constituirte Verbindung kann nur bei Sprengung des Ringes und vollständiger Zerstörung Taurin liefern. Hätte dagegen das Aethylen in einen entfernter vom Schwefel, d. h. ausserhalb des Ringes stehenden Ammoniakrest eingegriffen, so sollte die Verbindung die Gruppe

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} - \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$$
 enthalten und durch Säuren oder Alkalien leicht in Taurin und Ammelid

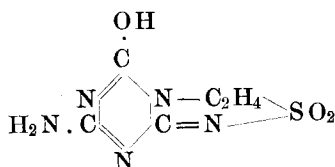


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1063; vergl. dazu S. 1559 die Berichtigung eines Versehens.

<sup>2)</sup> Vergl. Andreasch, Ueber die Oxydation des Diphenylhydrosulfhydanthoïns, Wiener Monatshefte IV, 134.

gespalten werden, was nicht der Fall war. Der Versuch hat also für die erstere Annahme entschieden.

In die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Aethylthiammelins (aus dem Bromwasserstoffsalz durch Digestion mit Chlorsilber erhalten) wurde Chlorgas eingeleitet, wobei es zweckmässig ist, gelinde zu erwärmen. Es fällt eine fast unlösliche Verbindung in silberglänzenden Krystallschuppen aus, welche durch Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Die Analyse ergab, dass nicht das Tauroammelin selbst, sondern ein inneres Anhydrid desselben vorlag, für welches wohl nur die folgende, aus zwei sechsgliedrigen Ringen bestehende Formel möglich ist:



	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>3</sub>	Gefunden
C	27.62	27.38 pCt.
H	3.23	3.43 »
N	33.32	32.17 »
S	14.76	14.45 »
O	22.09	— »

Von der Abwesenheit von Chlor habe ich mich überzeugt. — Die Substanz röthet Lakmus. Sie löst sich in Alkalien, auch in Ammoniak, wobei das Anhydrid vermuthlich zunächst Wasser aufnimmt, um in die Sulfosäure überzugehen. Das Ammoniak wird auf dem Wasserbade wieder entlassen und es bleibt die ursprüngliche Verbindung zurück. Auch durch Säuren, selbst Essigsäure, wird sie aus den alkalischen Lösungen gefällt. Die ammoniakalische Lösung mit Kupfervitriol versetzt, scheidet kein schwerlösliches Salz aus. Salpetersaures Silber giebt einen weissen Niederschlag, schwerlöslich in Ammoniak.

Neben dieser Substanz tritt in ziemlich geringer Menge eine weniger schwerlösliche Säure auf, welche als einziges Product erhalten wird, wenn man die Oxydation des Aethylthiammelins, statt durch Chlor, durch Salpetersäure bewirkt. Zu diesem Behuf erwärmt man das Bromwasserstoffsalz mit verdünnter Salpetersäure; es tritt bald eine lebhaftere Entwicklung von Bromdampf und salpetrigen Dämpfen ein, es geht alles in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsproduct in guter Ausbeute aus. Es bildet feine, durchsichtige Prismen, ist in der Kälte ziemlich schwerlöslich und

wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Für die Analyse wurde die Substanz bei  $120^{\circ}$  auf constantes Gewicht gebracht, was nicht ganz leicht zu erreichen ist, da sie sich hygroskopisch erweist. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$ .

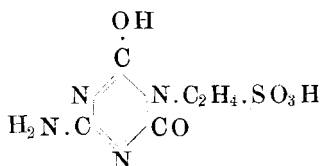
	Berechnet	Gefunden		
C	26.46	26.20	—	— pCt.
H	3.32	3.36	—	— »
N	27.87	26.99	26.86	27.49 »
S	14.14	14.01	—	— »
O	28.23	—	—	— »

(Der Stickstoff wurde in 3 Proben gesonderter Darstellung stets zu niedrig gefunden, ohne dass ich die Ursache anzugeben wüsste.)

Es liegt also nicht eigentlich Tauroammelin vor, sondern es sind zwei Moleküle desselben zusammengetreten unter Ausscheidung von 1 Mol. Ammoniak, zu einer Verbindung, welche zu ihm in derselben Beziehung steht, wie das Melam  $C_3N_3(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_3N_3(NH_2)_2$  zum Melamin  $C_3N_3(NH_2)_3$ . Ich nenne dieselbe Taurodiammelin. (Nach dieser Nomenclatur wäre das Melam als Dimelamin zu bezeichnen.) Die Verbindung beginnt bei  $270^{\circ}$  sich ein wenig zu bräunen und schmilzt noch nicht bei  $290^{\circ}$ . Sie ist eine ausgesprochene Säure, röthet Lakmus, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und giebt leichtlösliche Salze mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Baryt. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen auf dem Wasserbade nur sehr unvollständig zersetzt. Säuren, auch Essigsäure, fällen die Säure aus ihren Salzlösungen wieder aus. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen pulverigen Niederschlag, der nicht lichtempfindlich ist, in Ammoniak beim Kochen sich löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen Nadelchen krystallisirt, vorausgesetzt, dass ein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak vermieden wurde. Wird die Lösung der Säure in Ammoniak mit einigen Tropfen Kupfervitriol versetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein tiefblaues Cuprammoniumsals in grossen Blättern.

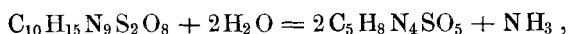
Gegen Alkalien erweist sich diese Säure (wie auch die vorige) sehr wenig widerstandsfähig und wird von ihnen mit überraschender Leichtigkeit zerstört, wenigstens zum Theil. Löst man sie in klarem Barytwasser und kocht, so trübt sich die Flüssigkeit schon nach wenigen Secunden durch kohlen-sauren Baryt und gleichzeitig tritt ein deutlicher Ammoniakgeruch auf. Nach einstündigem Kochen war viel kohlen-saurer Baryt niedergefallen; der gelöste Baryt wurde durch kohlen-saures Ammoniak entfernt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne gedampft. Es hinterbleibt eine neue Säure neben einem kleinen Rest

unzersetzer Ursubstanz, beide zum Theil noch an Ammoniak gebunden. Nach Uebersättigen mit Salzsäure wird sie aus der heissen Lösung in schönen, ziemlich schwer löslichen Krystallen gewonnen und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Bei 120° getrocknet, verliert sie nicht an Gewicht. Die Substanz ist Tauroammelid, d. i. Tauroammelin, in welchem ein Imid durch Sauerstoff ersetzt ist:



Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>5</sub>	Gefunden
C 25.40	25.43 pCt.
H 3.39	3.52 »
N 23.78	23.97 »
S 13.57	— »
O 33.86	— »

Die Säure schmilzt bei 265—270° unter Gasentwicklung. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt sie eine ähnliche Reaction, wie die Cyanursäure: amethystfarbene platte Nadelchen, anscheinend monoclinal, zu Drusen vereinigt — aber immer nur in geringer Menge. Zur Untersuchung weiterer Verbindungen gebrach es mir an Material. — Ich muss es dahingestellt lassen, ob ein Theil des Taurodiammelins in je zwei Moleküle Tauroammelid gespalten wird, nach der Gleichung



während andere Moleküle gänzlich zerfallen unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Taurin, oder ob aus je einem Molekül nur ein Molekül Tauroammelid losgelöst wird und der als Rest bleibende zweite Ring, hierdurch erschüttert, der Zerstörung anheimfällt. — Wichtiger ist, dass kein Ammelid gefunden wurde, was gemäss der im Eingang gegebenen Betrachtung für die Constitution der beschriebenen Verbindungen entscheidende Bedeutung hat.