

Die Base wurde in Alkohol gelöst, etwas Schwefelsäure und etwas mehr als zwei Moleküle Natriumnitrit in wässriger Lösung hinzugefügt.

Nach dem Aufkochen wurde der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausfallende Product nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen.

Der erhaltene Körper schmolz bei 170° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des zuerst von Claus und später von Ris beschriebenen Phenazins.

Basel, Universitätslaboratorium.

289. Eug. Bamberger: Synthesen des Ammelins und der Cyanursäure.

(Eingegangen am 28. Juni.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

Ich habe vor etwa zehn Jahren¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass das von Hallwachs und von Baumann als ringförmiges Gebilde $\text{HN}:\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}:\text{NH}$ betrachtete Dicyandiamid nichts anderes ist als das Cyanderivat des Guanidins $\text{NH}:\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}(\text{CN}) \end{smallmatrix}\rangle$. Während sich Rathke²⁾ sowie Smolka³⁾ und Friedreich meiner Auffassung angeschlossen haben, halten E. Klason⁴⁾ und A. W. v. Hofmann⁵⁾ an der Ringformel des Dicyandiamids fest und weichen nur insofern von der älteren Anschauungsweise ab, als sie dasselbe nicht als Imid-, sondern als Amidverbindung betrachten und ihm daher die Formel



¹⁾ In meiner Inaug.-Diss.; auch später diese Berichte XVI, 1464.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3105. Die soeben (diese Berichte XXIII, 1668) erschienene Arbeit Rathke's erhielt ich erst nach Abschluss dieser Mittheilung. Sie wurde bei der Redaction nicht mehr berücksichtigt.

³⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 705; 1889, 88; 1890, 56.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chemie 33, 126.

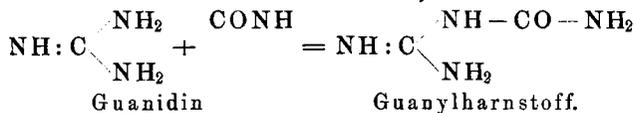
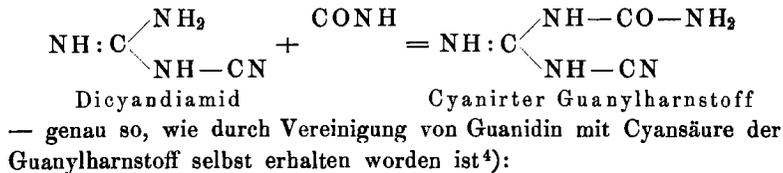
⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2086.

zuertheilen, welche wir heute als desmotrope Form des oben bezeichneten Symbols betrachten¹⁾.

Diese Formel scheint mir schon aus dem Grunde unzweckmässig zu sein, weil sie die sauren Eigenschaften des Dicyandiamids, welches ein Silber — und sogar ein Natriumsalz²⁾ zu bilden im Stande ist, garnicht zum Ausdruck bringt. Ein Körper von solcher Zusammensetzung sollte im Gegentheile basischen Charakter zeigen³⁾.

Die Gründe, welche seiner Zeit zur Aufstellung der Cyanguanidin-formel geführt hatten, waren in erster Linie jene charakteristischen Additionserscheinungen, zu welchen das Dicyandiamid in so hohem Grade befähigt ist. Ich führte dieselben auf die Anwesenheit des Cyanradicals zurück, indem ich annahm, dass dasselbe bei dem Uebergang des Dicyandiamids in Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff und Guanylguanidin (Biguanid) sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks in die Gruppen des Harnstoffs ($\text{CO} \cdot \text{NH}_2$), des Thioharnstoffs ($\text{CS} \cdot \text{NH}_2$) und des Guanidins ($\text{CNH} \cdot \text{NH}_2$) verwandle.

Um nun auch die Functionen der im Dicyandiamid neben dem Cyanradical vorhandenen Amidogruppe für den Aufbau höher gegliederter Moleküle zu verwerthen, stellte ich bereits vor mehr als drei Jahren Versuche an, die Elemente der Cyansäure in das Dicyandiamid einzuführen; ich setzte voraus, dass das Ammoniakfragment der Ansatzpunkt bei der Addition sein und sich daher cyanirter Guanylharnstoff bilden würde:



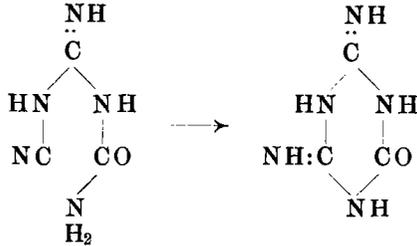
¹⁾ Ueber die gleichmässige Berechtigung dieser zwei Formeln siehe den Schluss dieser Mittheilung.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XVI, 1461.

³⁾ Dass ein Cyanguanidin neutrale oder schwach saure Eigenschaften zeigt, ist nicht merkwürdig, da die Atomgruppe ($\text{NH} - \text{CN}$), welche dasselbe enthält, stark elektronegativer Natur ist. Die acylsubstituirtten Cyanamide, wie $\text{CN} - \text{NH} - \text{COCH}_3$, sind sämmtlich starke Säuren. Damit stimmt auch die starke Acidität des Cyanharnstoffs überein (s. unten).

⁴⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 68. Diese Synthese ist später (Monatshefte für Chemie 1889, 89) von den Herren Smolka und Friedrich, welche meine Arbeit übersehen hatten, noch einmal ausgeführt worden.

Es war aber vorauszusehen, dass ein Körper von der Formel des cyanirten Guanylharnstoffs die Tendenz zur freiwilligen Ringschliessung zeigen und daher von selbst in ein isomeres Gebilde übergehen würde:

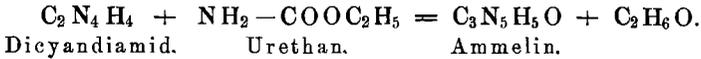


welches nach der heute herrschenden Ansicht nichts anderes ist als Ammelin¹⁾.

In der That hat sich Ammelin durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Cyansäure erhalten lassen.

Einwirkung von Urethan auf Dicyandiamid.

Ich benutzte zunächst nicht die Cyansäure selbst, sondern als Quelle derselben das leicht zugängliche Urethan. Bei einer Temperatur von 190—200° giebt es an das Dicyandiamid die Elemente der Cyansäure ab, indem der gleichzeitig gebildete Aethylalkohol abdestillirt:



Kocht man die erkaltete Schmelze mit Salpetersäure aus, so krystallisiren nach dem Abkühlen die prachtvollen, glasglänzenden Nadeln des Ammelinnitrats.

Ich habe diese Ammelinsynthese schon vor längerer Zeit den Herren Smolka und Friedreich mitgetheilt, welche das Gebiet der Melamingruppe mit so schönem Erfolg bearbeiten; die genannten Forscher haben dieselbe wiederholt, durch Hinzufügung der fehlenden Elementaranalysen ergänzt und bestätigt, und im Einverständniss mit mir kürzlich veröffentlicht²⁾.

Smolka und Friedreich haben ferner eine Reihe anderer Synthesen des Ammelins aufgefunden: aus Dicyandiamid und Harnstoff oder Cyanursäure, aus Biguanid und Harnstoff und aus Biguanid und Urethan; die beiden ersten beruhen — wie die meinige — auf der Vereinigung von Dicyandiamid und Cyansäure. Alle befinden sich mit

¹⁾ Bei welcher von dem Ort der beweglichen Wasserstoffatome abgesehen wird; siehe den Schluss dieser Mittheilung.

²⁾ Monatshefte für Chemie 1890, 42.

der jetzt allgemein angenommenen Formel des Ammelins¹⁾ in bester Uebereinstimmung.

Ich habe in allerletzter Zeit festgestellt, dass sich Ammelin in sehr eleganter Weise auch durch directe Vereinigung von Dicyandiamid und Cyansäure erhalten lässt, wenn man die Säure in Form ihres Kaliumsalzes zur Wirkung bringt.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf Dicyandiamid.

4.5 g Dicyandiamid und 5.5 g reines, frisch bereitetes Kaliumcyanat werden fein gepulvert, innig gemischt, bei 110° getrocknet und im Oelbad etwa 20 Minuten einer Temperatur von 200—205° ausgesetzt. Die Einwirkung vollzieht sich ohne andere Reactionserscheinungen, als dass das Pulver zu einem harten, spröden Kuchen zusammenbackt und ein leichter Anflug von sublimirtem Ammoniumcarbaminat in der Kühlröhre sichtbar wird. Untersucht man den Kolbeninhalt nach dem Erhitzen, so findet man Dicyandiamid und cyansaures Kalium verschwunden und an ihrer Stelle Ammelin, begleitet von geringen Mengen von Melamin, deren Entstehung auf Polymerisation eines Theiles des angewendeten Dicyandiamids zurückzuführen ist.

Da der Werth derartiger Synthesen vor allem durch die Menge der entstehenden Producte bedingt ist, so wurde die Ausbeute möglichst genau bestimmt. Man fand, dass aus 4.5 g Dicyandiamid 4.52 g Ammelin und 0.7 g Melamin gebildet waren. Der Reactionsverlauf entfernt sich also nicht zu weit von den Zahlenverhältnissen, welche von der Gleichung



gefordert werden — besonders, wenn man den zur Polymerisation (Melaminbildung) verbrauchten und daher der Addition entgangenen Theil des Dicyandiamids in Abrechnung bringt.

Die Isolirung der Reactionsproducte begegnet keinen Schwierigkeiten. Man bringt den Kolbeninhalt durch kochendes, mit einigen Tropfen Natronlauge versetztes Wasser leicht bis auf unwägbare Mengen gelblich grauer Flocken in Lösung und fällt das Ammelin durch Zusatz von Essigsäure in schneeweissen, mikrokrySTALLINISCHEN Flocken aus. Nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser ist dasselbe rein.

¹⁾ Bei welcher von dem Ort der beweglichen Wasserstoffatome abgesehen wird: siehe den Schluss dieser Mittheilung.

Der zur Analyse bestimmte Theil wurde noch durch Krystallisation aus siedendem, sodahaltigem Wasser gereinigt.

0.0822 g — bei 120° getrocknet — lieferten 41.1 ccm Stickstoff bei 716 mm. Temperatur = 15.5°.

0.0807 g lieferten 40 ccm Stickstoff bei 722 mm. Temperatur = 15°.

Ber. für $C_3N_5H_5O$	Gefunden	
	I.	II.
N 55.11	55.0	55.02 pCt.

Zur weiteren Identificirung wurde noch das schwerlösliche in prächtigen Nadeln krystallisirende Nitrat dargestellt und analysirt:

0.1664 g lufttrocken lieferten 69 ccm Stickstoff bei 717 mm, Temp. 19.5°.

Berechnet	Gefunden
N 44.21	44.78 pCt.

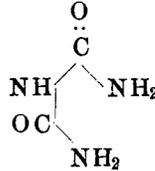
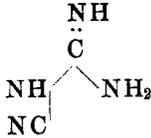
Auch im Uebrigen zeigte das Reactionsproduct die bekannten Eigenschaften des Ammelins, unter welchen als besonders charakteristisch hervorgehoben sei die Fähigkeit, von heisser Sodalösung aufgenommen und beim Erkalten unverändert wieder abgeschieden zu werden. — Das Chlorhydrat wurde in dendritisch verzweigten, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslichen Nadeln erhalten. Die Lösung des Ammoniumsalses hinterliess bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels freies Ammelin — zum Theil in makroskopisch ausgebildeten Nadeln.

Das Filtrat des durch Essigsäure erzeugten Niederschlags ward bis auf etwa 500 ccm eingedampft und schied beim Erkalten weisse krystallinische Flocken ab, welche wiederum aus reinem Ammelin bestanden. Fortgesetzte Concentration führte nun zu einer Krystallausscheidung, welche schon mit blossem Auge als nicht mehr einheitlich zu erkennen war: neben den mikrokrySTALLINISCHEN Ammelinflocken befanden sich deutlich ausgebildete, glänzende Nadeln eines zweiten Körpers, welcher bei der durch nochmalige Concentration erzeugten Ausscheidung sogar in überwiegender Menge zu beobachten war. Zur Trennung wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht; das Ammelin ging in Lösung und verblieb auch nach dem Erkalten in derselben, während die begleitende Substanz sich durch Abkühlung zum grössten Theil in Form langer, glänzender Nadeln als Sulfat zur Ausscheidung bringen liess. Durch Behandeln mit Natronlauge wurde aus diesem die in prachtvollen, kurzen Prismen krystallisirende Basis hergestellt, welche sich durch ihre bekannten Reactionen als Melamin erwies. Dasselbe wurde als solches, sowie als salzsaures und schwefelsaures Salz (letzteres ist besonders charakteristisch) in reinem Zustand dargestellt. Analysen waren überflüssig.

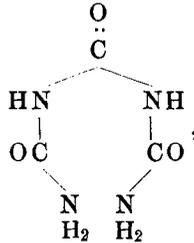
Einwirkung von Urethan und Kaliumcyanat auf Biuret.

Synthese der Cyanursäure.

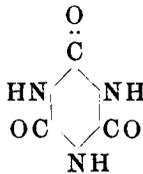
Die Analogie der Formeln von Dicyandiamid und Biuret



erwartete ich in der Wirkungsart der Cyansäure insofern wiederzufinden, als sich auch die Amidogruppe des Biurets in den Harnstoff-complex $\text{CO}-\text{NH}_2$ verwandeln lassen sollte. Auch hier durfte man indess gewärtig sein, nicht das erste Product der Reaction, das »Triuret«¹⁾,



sondern statt dessen das isomere Gebilde, welches durch spontane Ringschliessung unter Verlust der Elemente des Ammoniaks aus jenem hervorgeht,



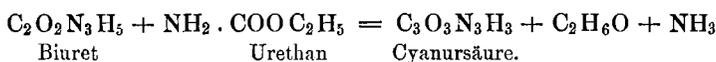
zu erhalten. Dies ist aber das der Cyanursäure zugeschriebene Symbol.

Die experimentelle Verwirklichung dieses Gedankens ist äusserst einfach. Als Quelle der Cyansäure wird auch in diesem Falle mit Vortheil Urethan benutzt. Erhitzt man ein Gramm desselben mit etwa dem gleichen Gewicht feingepulverten Biurets, so beginnt bei

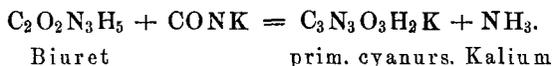
¹⁾ Einen Körper dieser Formel glaubte Weith einmal in unreinem Zustand unter Händen gehabt zu haben (diese Berichte X, 1743).

130° lebhafte Gasentwicklung in Folge der Bildung von Ammoniak und Aethylalkohol. Zur Beschleunigung der Reaction steigert man die Temperatur auf 160—170°. Nach ein bis zwei Stunden nimmt man die aus dem Schmelzfluss erstarrte Masse mit etwas kochendem Wasser auf und lässt die sauer reagirende Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich dann schöne weisse Prismen ab, welche alle der Cyanursäure zukommenden Eigenschaften zeigten. Sie gaben mit Blei- und Barytsalzen schwer lösliche, krystallinische Niederschläge; mit ammoniakalischem Kupfersulfat die schon von Woebler beschriebenen, auch in Ammoniak schwerlöslichen amethystfarbigen Nadeln des Cuprammoniumsalses, sie entwickelten bei hoher Temperatur Cyansäure, ohne zu schmelzen etc.

Die Synthese der Cyanursäure entspricht der Gleichung:



Wie bei der Synthese des Ammelins, so lässt sich auch bei derjenigen der Cyanursäure das Urethan durch Kaliumcyanat ersetzen. In diesem Falle erfolgt die Bildung der Säure gemäss der Gleichung:



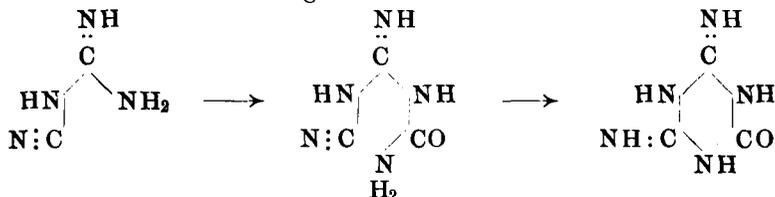
Gleiche Moleküle von Biuret und frisch bereitetem Kaliumcyanat wurden fein gepulvert und innig gemischt zur Reaction gebracht. Bei etwa 130° beginnt plötzlich — als Folge lebhafter Ammoniakentwicklung — Blasenwerfen und Aufblähen der ganzen Masse; nach wenigen Augenblicken sinkt sie wieder zusammen und gefrittet zu einem spröden Kuchen, aus welchem mit etwas kochendem Wasser das primäre Kaliumsalz der Cyanursäure extrahirt werden kann. Er krystallisirt beim Erkalten in glänzenden weissen Nadeln aus und zeigt alle Reactionen der Cyanursäure.

Durch die hier mitgetheilte Synthese der Cyanursäure gewinnt auch die Erklärung der beim Erhitzen des Harnstoffs stattfindenden Vorgänge an Sicherheit. Indem sich der Harnstoff in Cyanursäure und Ammoniak spaltet, ist die Gelegenheit zur Bildung sowohl von Biuret als von Cyanursäure gegeben, welche als Producte der Addition von Cyansäure an Harnstoff resp. Biuret betrachtet werden können.

Der Einwurf, dass die Cyanursäure auch bei den oben mitgetheilten Synthesen als Zersetzungsproduct des Biurets allein gebildet sei, trifft nicht zu wegen der verhältnissmässig niedrigen Temperatur, welche dabei eingehalten wurde. Der Sicherheit halber wurde gleichwohl reines Biuret in demselben Oelbad mit erhitzt, ohne dass irgend welche Veränderung desselben hätte bemerkt werden können.

Theoretisches.

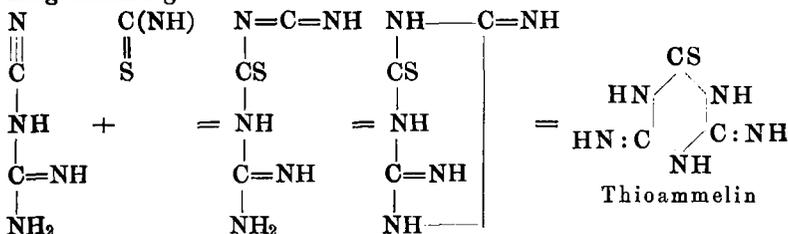
Ich habe bereits oben auseinandergesetzt, in welcher Weise ich den Vorgang der Ammelinbildung deute: die Amidogruppe des Dicyandiamids verwandelt sich, die Elemente der Cyansäure fixirend, in den Harnstoffcomplex $\text{CO}-\text{NH}_2$, und es entsteht ein cyanirter Guanylharnstoff, welcher sich freiwillig unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zum Ammelinring schliesst:



Dicyandiamid cyanirter Guanylharnstoff Ammelin.

Bei dieser Interpretation befinde ich mich in Uebereinstimmung mit Smolka und Friedreich ¹⁾, aber wohl nicht mit Rathke; denn letzterer, welcher einen offenbar ganz analogen Vorgang — die Bildung des Thioammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff — beobachtet hat, führt diese Art der Addition nicht auf die Amido-, sondern auf die Cyangruppe des Dicyandiamids zurück.

Nach Rathke ²⁾ besteht der Process der Ammelinbildung in Folgendem: die Sulfo-cyansäure spaltet sich zunächst in die beiden zweierthigen Bruchstücke S und C(NH), welche sich resp. mit dem Kohlenstoff und dem Stickstoff des Cyans vereinigen, worauf dann noch Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet unter gleichzeitiger Ringschliessung:



In gleicher Weise interpretirt Rathke die von mir vor längerer Zeit ³⁾ aufgefundene Synthese der Melanurensäure aus Dicyandiamid und Kohlensäure; letztere spalte sich dabei in die Fragmente CO und O, und diese beiden treten dann in der bei der Thioammelinbildung erörterten Weise an die Elemente der Cyangruppe.

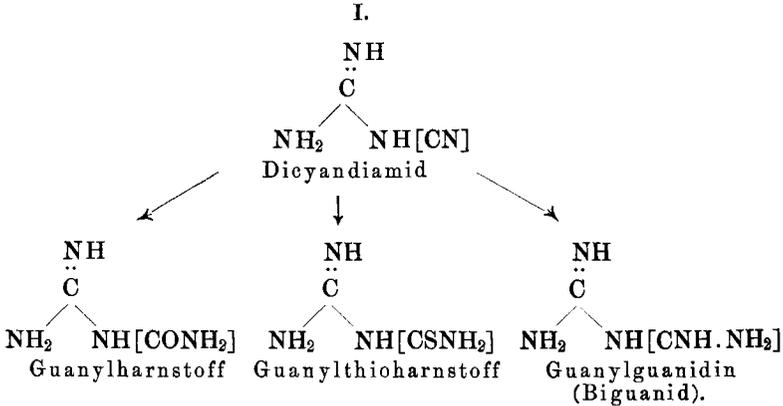
¹⁾ Monatsh. für Chemie 1890, 58.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3106.

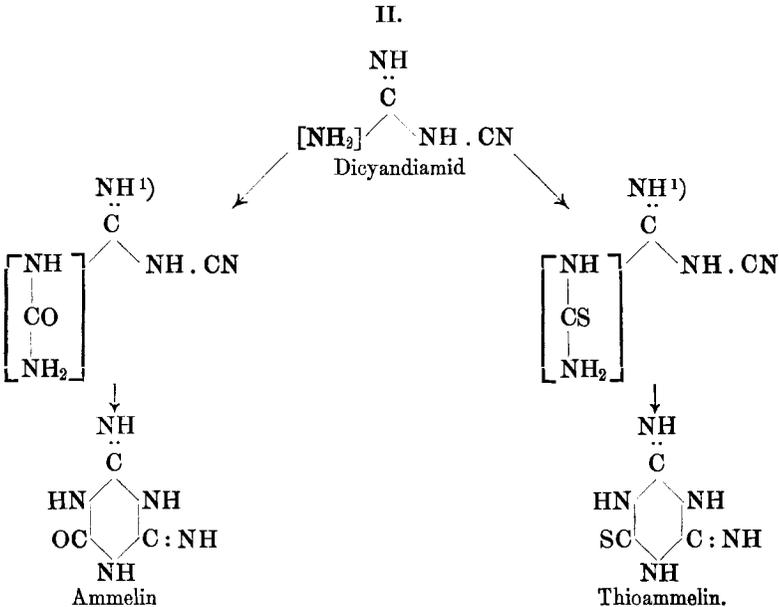
³⁾ Diese Berichte XVI, 1078, 1703.

Das Charakteristische der Rathke'schen Erklärungsweise besteht darin, dass er sämtliche Additionserscheinungen des Dicyandiamids auf das in diesem Körper vorausgesetzte Cyanradical zurückführt.

Ich thue das nur bei einem Theil derselben, nämlich bei der Addition von Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak:



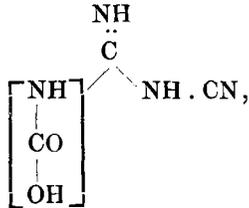
in einem anderen Theil dagegen, in der Addition von Cyansäure und Rhodanwasserstoff, erblicke ich eine Functionsäusserung der im Dicyandiamid supponirten Amidogruppe:



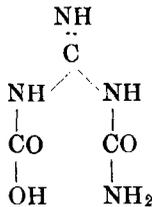
¹⁾ Diese Körper schliessen sich spontan zum Ring und lagern sich zu Ammelin resp. Thioammelin um.

Die Aufnahmefähigkeit der Amidogruppe für die Elemente der Cyansäure und Rhodanwasserstoffsäure ist ja eine durch zahlreiche Beispiele belegbare Thatsache.

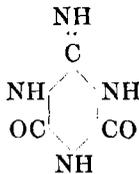
Ich bin geneigt, auch die Vereinigung des Dicyandiamids mit Kohlensäure zur Melanurensäure derjenigen Kategorie von Reactionen zuzuzählen, welche durch die Amidogruppe des Dicyandiamids bedingt sind. Die letztere verwandelt sich dabei in den Complex der Carbaminsäure, $\text{NH}-\text{COOH}$, so dass eine Dicyandiamidocarbonsäure,



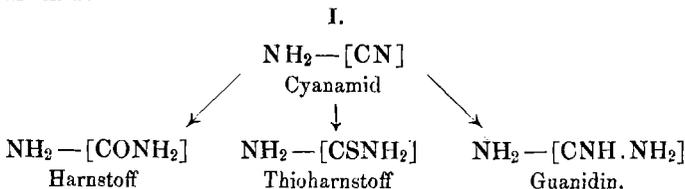
resultirte, wenn nicht gleichzeitig bei dieser in wässriger Lösung ausgeführten Reaction das zur Aufnahme der Elemente des Wassers so überaus geneigte Cyanradical in Form der Harnstoffgruppe auftreten würde:



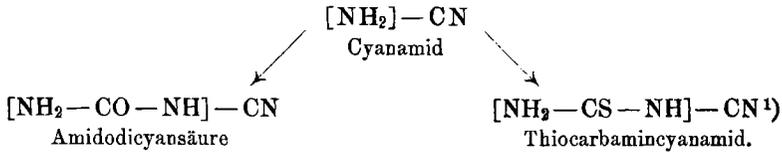
Eine solche intermediär entstehende Guanylharnstoffcarbonylsäure schliesst sich aber spontan unter Austritt von Wasser zum sechsgliedrigen Ring der Melanurensäure:



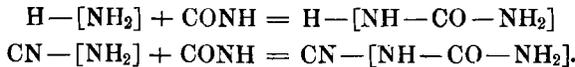
Genau wie beim Dicyandiamid (Cyanguanidin) unterscheide ich auch beim Cyanamid zwei Klassen von Reactionen: solche, welche auf das Cyanradical (Addition von H_2O , H_2S , NH_3) und solche, welche auf die Amidgruppe desselben (Addition von CONH , CSNH) zurückführbar sind:



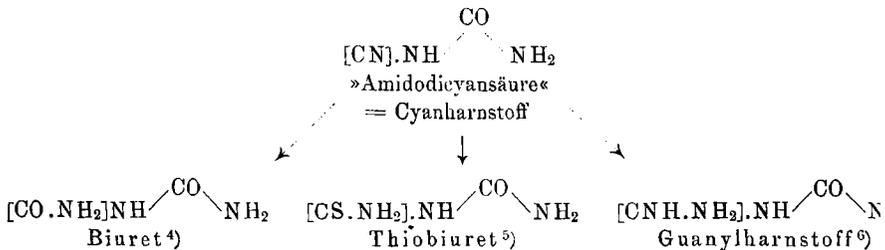
II.



Die aus der Vereinigung von Cyanamid und Cyansäure hervorgehende Amidodicyansäure wäre darnach nicht nach dem Vorgange ihres Entdeckers²⁾ als $\text{CO} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} : \text{NH}$ zu formuliren, sondern der öfters gesuchte und von Poensgen³⁾ vermeintlich aus Harnstoff und Jodcyan erhaltene Cyanharnstoff, $\text{CO} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}(\text{CN}) \end{smallmatrix} \right\rangle$. Ihre Bildung entspricht genau derjenigen des gewöhnlichen Harnstoffs:



Nach dieser Auffassungsweise enthält sie noch die Cyangruppe des Cyanamids und in der That zeigt sie auch — gerade wie Cyanamid und Dicyandiamid — die charakteristischen Additionserscheinungen, indem sie die Elemente des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks mit ausnehmender Leichtigkeit fixirt:



Die sogenannte Amidodicyansäure bildet sich ferner aus Dicyandiamid (Cyanguanidin) und Barytwasser; und auch diese Bildungs-

¹⁾ Diese Säure ist nur in Form von Aethern bekannt (Wunderlich, diese Berichte XIX, 448); sie wird sich aber voraussichtlich aus Cyanamid und Rhodankalium geradeso erhalten lassen, wie die Amidodicyansäure aus Cyanamid und cyansaurem Kalium.

²⁾ Hallwachs, Ann. Chem. Pharm. 153, 294.

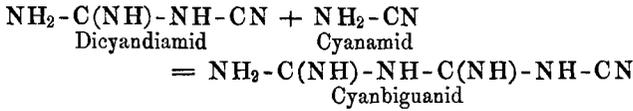
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 339. Dieser »Cyanharnstoff« wurde später von Hallwachs (Ann. Chem. Pharm. 153, 294) und von Schmidt (Journ. für prakt. Chem. [2], 5, 36) als Ammelid und Cyanursäure erkannt.

⁴⁾ Baumann, diese Berichte XIII, 709.

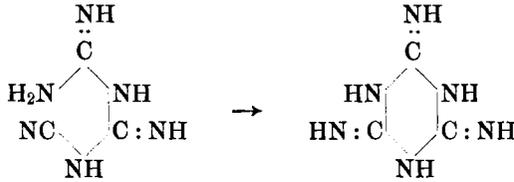
⁵⁾ Wunderlich, diese Berichte XIX, 452.

⁶⁾ Smolka-Friedreich, Monatsh. für Chem. 1889, 88.

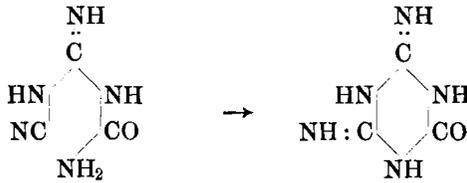
Die aldolartige Condensation, welche zum Dicyandiamid führt, wiederholt sich bei der Melaminbildung ein zweites Mal:



Da die Gelegenheit zur Bildung eines sechsgliedrigen Ringsystems gegeben ist, so wandelt sich dieses intermediär anzunehmende cyanirte Biguanid spontan in Melamin um.



gerade wie wir oben sahen, dass sich der aus der Addition von Dicyandiamid und Cyansäure zunächst hervorgehende cyanirte Guanylharnstoff freiwillig zum Ammelinring zusammenzieht:



Zum Schluss sei es mir gestattet, mit Bezug auf die von Rathke, A. W. v. Hofmann, P. Klason sowie Smolka und Friedreich erörterte Frage, ob die Körper der Melamingruppe »normale« oder »Isostructur« besitzen, zu bemerken, dass ich in dieser Beziehung den Standpunkt Rathke's¹⁾ theile, d. h. beide Formeln neben einander benutze. Allerdings »wird Niemand leugnen wollen, dass sich die Elemente in den fertigen Molekülen sowohl des Melamins wie der Cyanursäure in einer ganz bestimmten und, so lange die physikalischen Bedingungen fort dauern, unverändert bleibenden Anordnung befinden müssen«²⁾.

Allein diese Anordnung ist leicht veränderlich und kann durch die Gegenwart desjenigen Reagens, um dessen Einwirkung es sich gerade handelt, eine andere werden. In Folge dessen scheint mir ein Rückschluss aus dem Reactionsverlauf auf jene Anordnung nicht berechtigt zu sein. Dieselbe lässt sich vielmehr nur unter Ausschluss verändernd ein-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3110.

²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte, XIX, 2085

wirkender Reagentien d. h. mit Hülfe physikalischer Eigenschaften feststellen — eine Aufgabe, zu deren Lösung der gegenwärtige Zustand unserer Wissenschaft in der Mehrzahl der Fälle wohl noch nicht ausreicht.

So lange das bewegliche Wasserstoffatom, dessen Wanderungsfähigkeit die Erscheinung der Desmotropie bedingt, im Molekül vorhanden ist, so lange kann man eine einzige Formel desmotroper Substanzen nicht an und für sich, sondern nur mit Bezugnahme auf ein bestimmtes Reagens benutzen; diese Formel hat dann den Sinn einer Umsetzungs-, nicht einer Constitutionsformel. Erst wenn die Ursache der Desmotropie entfernt ist, indem jenes Wasserstoffatom z. B. durch Alkyle ersetzt wird, erhält die Formel wieder ihre gewöhnliche Bedeutung.

Ich theile also nicht die Ansicht Klason's¹⁾: »Nur für den Fall, dass etwa durch die Schwingungen der Atome im Molekül selbst die Stellung derselben zu einander in jedem Augenblick wechselt, ist es völlig berechtigt, zweier Formeln für einen und denselben Körper sich zu bedienen«.

290. E. Baumann: Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Formaldehyd und Schwefelwasserstoff.

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehyde nicht, wie man früher glaubte, polymere Thioaldehyde sondern eine Reihe von Körpern, welche SH-Gruppen enthalten, d. h. Mercaptane, gebildet werden²⁾. Diese Mercaptane sind aber bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten worden, nicht nur weil die Trennung der einander sehr ähnlichen Producte grossen Schwierigkeiten begegnet, sondern hauptsächlich deshalb, weil die zuerst gebildeten Verbindungen äusserst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur weiter verändert werden. Für die Abscheidung einzelner bestimmter Substanzen aus dem Gemenge jener Mercaptane kam es daher zunächst darauf an, dieselben in stabile Verbindungen

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., 33, 128.

²⁾ E. Baumann, diese Berichte XXIII, 60ff.