

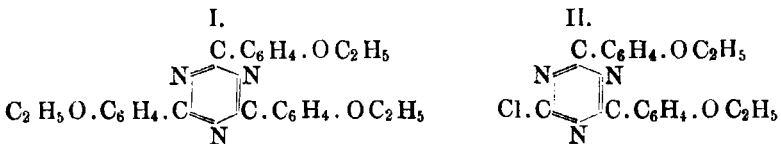
545. Otto Diels und Max Liebermann: Ueber einige neue Cyanurverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Vor mehreren Jahren hat der Eine von uns Versuche beschrieben, welche die Reduction des Cyanurchlorids,  $C_3N_3Cl_3$ , zu dem noch unbekanntem Cyanurwasserstoff,  $C_3N_3H_3$ , anstrebten, aber resultatlos verlaufen waren. Die Darstellung dieser hypothetischen Verbindung haben wir seitdem nach zwei anderen Methoden versucht, ohne indessen, wie wir gleich bemerken wollen, zum Ziele zu gelangen.

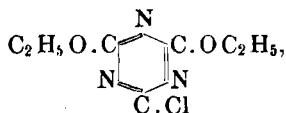
Zunächst war es unsere Absicht, die Cyanurtricarbonsäure,  $C_3N_3(COOH)_3$ , darzustellen und aus dieser die Kohlensäure abzuspalten. Zur Cyanurtricarbonsäure hofften wir durch Oxydation von alkylierten Cyanurderivaten vom Typus  $C_3N_3R_3$  zu gelangen. Allein die aliphatischen Repräsentanten dieser Körperklasse sind recht schwer zugänglich, und die Oxydation des sogenannten Kyaphenins,  $C_3N_3(C_6H_5)_3$ , bot wenig Aussicht auf Erfolg. Dagegen durfte man hoffen, dass die Oxydation der letzteren Verbindung wesentlich leichter von statten ginge, wenn in die aromatischen Reste ein Substituent, z. B. eine Oxy-Gruppe, eingetreten sei. Zur Synthese eines derartigen, substituirten Kyaphenins liessen wir Cyanurchlorid mit *p*-Bromphenetol und Natrium reagiren, und beobachteten hierbei die Bildung zweier Producte, welche man auffassen muss als *p*-Triäthoxykyaphenin (I) und als Di-*p*-äthoxyphenylcyanurchlorid (II):



Die chlorfreie Verbindung sollte nun zum Trioxykyaphenin verseift und dieses zu der entsprechenden Cyanurtricarbonsäure oxydirt werden. Die Verseifung gelingt indessen nur sehr schwierig und verläuft so wenig glatt, dass an ein eingehendes Studium des Trioxykyaphenins nicht gedacht werden konnte.

Nachdem sich dieser Weg für uns als ungangbar erwiesen hatte, versuchten wir nochmals die directe Reduction des Cyanurchlorids zum Cyanurwasserstoff durchzuführen. Als Reductionsmittel kam Zinkstaub in wässrig-alkoholischer Lösung zur Anwendung. Indessen verlief auch dieser Versuch nicht in der gewünschten Richtung, lieferte aber ein anderes Resultat, welches für die Chemie der Cyanur-Ver-

bindungen von einiger Bedeutung ist. Es gelang uns nämlich, ein Product zu isoliren, welches als Diäthoxycyanurchlorid,



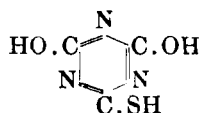
zu betrachten ist, und ganz analog konnten wir beim Arbeiten in methylalkoholischer Lösung unter sonst den gleichen Bedingungen zum Dimethoxycyanurchlorid gelangen.

Die Entstehung dieser recht charakteristischen Verbindungen ist merkwürdig, denn sowohl Liebig wie Klason, welche das Verhalten der Alkohole gegen Cyanurchlorid studirt haben, berichten nichts über die Existenz solcher Zwischenproducte zwischen Cyanurchlorid und Cyanursäure. Nach Liebig sollen aus Cyanurchlorid und Alkoholen Cyanursäure und Salzsäure entstehen, während nach den Angaben Klason's Cyanursäure, Alkylchloride und neutrale Cyanursäureester gebildet werden.

Man konnte nun erwarten, die erwähnten Zwischenproducte durch vorsichtige Behandlung des Cyanurchlorids mit sehr verdünnten, alkoholischen Natriumalkohollösungen zu erhalten. Dies ist indessen nicht der Fall, sondern es bilden sich bei diesem Versuche stets sofort die chlorfreien Cyanursäureester.

Auch als wir Cyanurchlorid in wässrigem Alkohol mit Zinkoxyd behandelten, erhielten wir kein chlorhaltiges Zwischenproduct, sodass also anscheinend der Zinkstaub, und auch dieser nur genau unter den von uns beschriebenen Bedingungen, die Bildung der erwähnten Oxychloride veranlasst.

In den Letzteren ist natürlich das Chloratom wie in allen gechlorten Cyanur Verbindungen ausserordentlich beweglich, sodass sie in zahlreiche, andere Verbindungen verwandelt werden können. Wir haben uns begnügt, das Verhalten des Dimethoxycyanurchlorids gegen Kaliumsulfhydrat zu untersuchen. Hierbei entsteht, wie zu erwarten war, zunächst der einfach saure Ester der Monothiocyanursäure, welcher Letztere die Formel



besitzt und durch Verseifung des Esters leicht dargestellt werden kann. Die Eigenschaften dieser Verbindung erinnern sowohl an die der Cyanursäure, wie an die der Trithiocyanursäure.

Reductionsproducte des Cyanurchlorids konnten wir nach der angegebenen Methode nicht gewinnen; doch werden die Versuche zur Darstellung des Cyanurwasserstoffes fortgesetzt.

*p*-Triäthoxykyaphenin,  $C_3N_3(C_6H_4.OC_2H_5)_3$ .

23 g reines Cyanurchlorid werden in der nöthigen Menge absoluten Aethers gelöst, 11.5 g Natrium und 50 g *p*-Bromphenetol hinzugefügt und das Gemisch 15—20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit hat sich das Natrium in ein braunes Pulver verwandelt und die Flüssigkeit eine tiefbraune Farbe angenommen. Man filtrirt und lässt das Filtrat möglichst eindunsten. Die zurückbleibende, schmierige Masse wird mit Essigester verrieben, wobei ein Theil in Lösung geht, während ein anderer als Krystallpulver zurückbleibt. Das Letztere wird abgesaugt, mit wenig Essigester ausgewaschen und einmal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Dieses Rohproduct besteht, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben worden ist, aus zwei Verbindungen, welche durch Salzsäure getrennt werden können.

1 g des Gemisches wird in 12 ccm Benzol gelöst, mit 1—1.5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und einige Zeit damit durchgeschüttelt. Es entsteht ein citronengelbes, körniges Pulver — das Hydrochlorat des Triäthoxykyaphenins —, während die chlorhaltige Verbindung im Benzol gelöst bleibt. Die Letztere wird weiter unten beschrieben.

Sobald die Abscheidung des gelben Salzes beendet ist, wird dieses abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen, dann direct auf dem Filter mehrmals mit Ammoniak übergossen, mit Wasser ausgewaschen und die so erhaltene Base getrocknet. Zur Reinigung wird sie aus siedendem Essigester umgelöst. Aus 120 g Cyanurchlorid erhält man 12—13 g reines Triäthoxykyaphenin.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

0.1953 g Sbst : 0.5247 g  $CO_2$ , 0.1085 g  $H_2O$ . — 0.1595 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{27}H_{27}O_3N_3$ . Ber. C 73.47, H 6.12, N 9.52.  
Gef. » 73.27, » 6.17, » 9.56.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 166° zu sintern und schmilzt bei 168° (corr. 171°). In Wasser, sowie kaltem Aether, Aceton, Eisessig und Essigester ist die Verbindung sehr schwer löslich, während sie von denselben Lösungsmitteln, ausser Wasser, in der Siedehitze erheblich leichter aufgenommen wird.

Aus Essigester krystallisirt sie in harten, schwach gelblich gefärbten Krystalltafeln.

*p*-Trioxy-kyaphenin,  $C_3N_3(C_6H_4.OH)_3$ .

4.5 g fein gepulvertes Triäthoxykyaphenin werden mit 6 g sublimirt Aluminiumchlorid vermisch und  $1\frac{1}{4}$  Stunde auf  $180-190^\circ$  erhitzt. Das Gemisch nimmt eine scharlachrothe Farbe an, während gleichzeitig Chloräthyl entweicht. Nach der angegebenen Zeit lässt man erkalten, verreibt das trockne Pulver mit eiskalter, verdünnter Salzsäure und filtrirt den gelbbraunen Rückstand ab. Der Letztere wird dann mit verdünnter Kalilauge behandelt, filtrirt, das alkalische Filtrat mit Essigsäure neutralisirt und in Eis gekühlt. Den gelblich-weissen Niederschlag saugt man ab, trocknet ihn zunächst auf Thon, dann bei  $100^\circ$  und löst ihn in der eben nöthigen Menge heissen Essigesters. Die Lösung wird nun vorsichtig mit so viel Petroläther versetzt, bis die Farbe des Niederschlages rein weiss wird. Dann filtrirt man schnell ab und fügt zum Filtrate eine zur völligen Ausfällung hinreichende Menge Petroläther hinzu. Nach dem Trocknen beträgt die Menge des so gewonnenen Productes 0.6 g. Zur Analyse, welche indessen kein zufriedenstellendes Resultat ergab, wurde die Substanz aus einem heissen Gemisch von Pyridin und verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und bei  $100^\circ$  getrocknet.

0.1149 g Sbst.: 11.2 ccm N ( $19^\circ$ , 748 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 11.77. Gef. N 11.03.

Die Verbindung stellt schwach gelblich gefärbte Nadelchen dar und schmilzt bei  $350^\circ$  (corr.  $357^\circ$ ).

Di-*p*-äthoxyphenyl-cyanurchlorid,  $C_3N_3Cl(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ .

Das oben erwähnte Filtrat vom salzsauren Triäthoxykyaphenin wird zur Befreiung von Salzsäure mehrere Male mit Wasser geschüttelt, die Benzolschicht vom Wasser getrennt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdunsten des Benzols hinterbleibt die chlorhaltige Verbindung in weissen, sehr feinen, meist centrisch gruppirten Nadelchen.

Die Ausbeute beträgt etwa 10 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Essigester umkrystallisirt und bei  $100^\circ$  getrocknet.

0.1875 g Sbst.: 0.4385 g  $CO_2$ , 0.0889 g  $H_2O$ . — 0.1920 g Sbst.: 0.0760 g AgCl. — 0.1728 g Sbst.: 17.8 ccm N ( $21^\circ$ , 768 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_3Cl$ . Ber. C 64.13, H 5.06, N 11.81, Cl 9.99.

Gef. » 63.79, » 5.27, » 11.86, » 9.79.

Der Körper beginnt bei  $145^\circ$  zu sintern und schmilzt bei  $147^\circ$  (corr.  $149^\circ$ ). In Wasser unlöslich, wird die Substanz von Aether und Aceton bereits in der Kälte, von Alkohol, Essigester und Eisessig dagegen erst in der Wärme leicht aufgenommen.

Diäthoxy-cyanurchlorid,  $C_3N_3(OC_2H_5)_2Cl$ .

20 g absolut reines Cyanurchlorid werden in 320 ccm absolutem Alkohol unter ganz gelinder Erwärmung gelöst und sofort 20 ccm Wasser sowie 100 g Zinkstaub hinzugefügt. Meistens geräth hierbei die Flüssigkeit von selbst in's Sieden. Man kocht nun genau  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler, filtrirt heiss und engt das Filtrat sofort im Vacuum bei 30 — 40° so weit wie möglich ein. Den dickflüssigen Rückstand lässt man etwa 15 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure stehen und fügt nun verdünnte Salzsäure hinzu. Hierbei scheidet sich eine reichliche Menge feiner, weisser Krystallnadeln ab, die abgesaugt und auf Thon getrocknet, etwa 6 g wiegen. Zur Reinigung wird dieses Product am besten im Vacuum destillirt, wobei es unter 12—14 mm Druck bei circa 144—145° als farbloses, sofort erstarrendes, aber immerhin flüchtiges Oel übergeht. Man gewinnt so etwa 4.5 g der reinen Verbindung.

0.1862 g Sbst.: 0.2824 g  $CO_2$ , 0.084 g  $H_2O$ . — 0.188 g Sbst.: 0.1331 g AgCl. — 0.1856 g Sbst.: 34.1 ccm N (20.5°, 758 mm).

$C_7H_{10}O_2N_3Cl$ . Ber. C 41.28, H 4.91, N 20.64, Cl 17.44.  
Gef. » 41.36, » 5.01, » 20.89, » 17.51.

Der Körper schmilzt bei 43—44°.

In Aether, Eisessig und Benzol ist er bereits in der Kälte löslich. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt er beim Verdunsten in sternförmig gruppirtten Nadeln. Auch von Alkohol wird die Substanz bereits in der Kälte aufgenommen, und durch Wasser als bald krystallinisch erstarrendes Oel wieder abgeschieden.

Dimethoxy-cyanurchlorid,  $C_3N_3(OCH_3)_2Cl$ .

20 g reines Cyanurchlorid, 320 ccm Methylalkohol, 20 ccm Wasser und 100 g Zinkstaub werden in derselben Weise, wie bei dem eben beschriebenen Versuche, vermischt und zur Reaction gebracht. Auch die Dauer des Erhitzens und die Verarbeitung des Reactionsgemisches ist dieselbe. Doch darf der zurückbleibende Syrup nach dem Eindampfen nicht längere Zeit stehen, sondern wird sofort mit verdünnter Salzsäure verrührt; die abgeschiedenen Krystalle werden nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5 g. Zur Reinigung werden 5 g Rohproduct mit 20 ccm Petroläther am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, 10—11 ccm Benzol hinzugefügt, und von dem geringen Rückstand heiss filtrirt. Man erhält dann nach dem Erkalten etwa 4 g reine Substanz in schönen, rosettenförmig angeordneten Krystallen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1665 g Sbst.: 0.2000 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.1867 g Sbst.: 0.1521 g AgCl. — 0.2144 g Sbst.: 44.2 ccm N (17°, 764 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 34.19, H 3.42, N 23.93, Cl 20.23.  
Gef. » 34.23, » 3.62, » 24.06, » 20.16.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt der Ester bei 78° zu sintern und ist bei 81° geschmolzen.

Die Verbindung ist in Aether, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich. Von Alkohol wird sie nicht sehr leicht, von Petroläther nur sehr schwierig aufgenommen.

Monothiocyanursäure-*o*-dimethylester, C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(SH)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

1 g Dimethoxycyanurchlorid wird fein gepulvert und mit 11 ccm normaler, wässriger Kaliumsulfhydratlösung kräftig durchgeschüttelt. Hierbei geht die Substanz bis auf einen geringen Rückstand in Lösung. Von diesem wird abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig mit Essigsäure angesäuert und mit Eis gekühlt. Nach kurzer Zeit hat sich eine reichliche Menge derber, prismatischer Krystalle abgeschieden, welche abgesaugt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der Theorie.

0.1720 g Sbst.: 0.2189 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.1853 g Sbst.: 0.2491 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1547 g Sbst.: 32.4 ccm N (18.5°, 764 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 34.68, H 4.05, N 24.28, S 18.50.  
Gef. » 34.71, » 4.15, » 24.27, » 18.46.

Die Verbindung beginnt bei 130° zu sintern, schmilzt bei 132° (corr. 134°), trübt sich von neuem bei 133° und schmilzt dann wieder bei 190° (corr. 194°).

Sie ist in Aether, Benzol und Chloroform auch in der Wärme sehr schwer löslich, reichlicher in heissem, absolutem Alkohol. Leicht aufgenommen wird die Substanz dagegen von Essigester, Eisessig und Pyridin.

Monothiocyanursäure, C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(SH)(OH)<sub>2</sub>.

1 g des eben beschriebenen Esters wird fein gepulvert und mit 3 ccm verdünnter Salzsäure übergossen. Es scheint sofort Lösung einzutreten, aber noch ehe diese ganz klar geworden ist, scheiden sich bereits Krystalle der Thiocyanursäure ab, welche schliesslich, besonders beim Abkühlen, die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Nach 2—3 Stunden saugt man den Krystallbrei ab und löst die Verbindung am besten aus siedendem Wasser um. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure in kurzen, meist zu Aggregaten angeordneten Prismen ab. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Zur Analyse wurde die Substanz bis zur Constanz bei 140° getrocknet.

0.1936 g Sbst.: 0.1761 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.1786 g Sbst.: 0.1621 g CO<sub>2</sub>, 0.0363 g H<sub>2</sub>O. — 0.1244 g Sbst.: 0.1957 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1568 g Sbst.: 39.6 ccm N (19°, 755 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 24.83, H 2.07, N 28.97, S 22.07.  
Gef. » 21.81, 24.75, » 2.34, 2.26, » 28.77, » 21.61.

Um den Wassergehalt der lufttrocknen Säure zu bestimmen, wurde eine Probe bis zur Gewichtskonstanz bei 140° getrocknet:

0.2885 g Sbst. verloren 0.0185 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S + <sup>3</sup>/<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 8.51. Gef. H<sub>2</sub>O 8.09.

0.1699 g lufttrockne Sbst. gaben bei der Verbrennung 0.0441 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S + <sup>3</sup>/<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O. Ber. H 2.83. Gef. H 2.88.

Die Monothiocyanursäure krystallisirt also aus Wasser mit <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Molekülen Wasser.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sie sich bei 290° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 310° (corr. 316°).

Von heissem Wasser, Alkohol und Eisessig wird die Substanz ziemlich leicht aufgenommen, noch reichlicher von warmem Methylalkohol, dagegen ist sie sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Petroläther. Die Verbindung löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien, und auch in concentrirten Laugen sind die Alkalisalze leicht löslich.

Das Baryumsalz dagegen ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in zu Bündeln vereinigten Nadeln.

Charakteristisch ist die Quecksilberverbindung der Säure, welche aus ihrer wässrigen Lösung durch Quecksilberchlorid in hübschen Nadelchen ausgefällt wird.

#### 546. A. Hilger: Zur Kenntniss der Pflanzenschleime.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chem. d. Universität München.]

(Eingegangen am 12. August 1903.)

Seit längerer Zeit mit Arbeiten beschäftigt, welche beabsichtigen, die chemische Charakteristik der Pflanzenschleime, sowie deren Wesen vollkommen klar festzustellen, bin ich heute in der Lage, über die bisher gewonnenen Resultate kurzen Bericht zu erstatten. Wurde bereits früher schon über »Tragacanth« in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Dreyfuss berichtet, so sind es heute der Schleimkörper des Leinsamens und der sogen. Salepschleim, welche in ihrem Wesen festgestellt worden sind. Bei diesen Arbeiten hat Hr. Dr. S. Rothenfusser die Experimentalarbeiten bei dem Leinsamenschleime mit Erfolg durchgeführt; bei dem Studium des Salepschleimes war Hr. Dr.