

181. A. Hantzsch und Hugo Bauer: Ueber Cyanursäure-derivate.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Verschiedene neue Beobachtungen bei den Salzen der Cyanursäure, die erst später behandelt werden sollen, liessen die Existenz zweier verschiedener, structuridentischer Reihen von Cyanursäurederivaten als möglich erscheinen. Aber auch bereits bekannte Thatsachen schienen auf eine solche Möglichkeit hinzudeuten; so die Angabe Liebig's von der Existenz der der Cyanursäure ähnlichen, aber ihr angeblich isomeren Cyanilsäure und vielleicht auch die bekannte Thatsache, dass neben der Cyanursäure das gleich zusammengesetzte Cyamelid existirt, dessen Structur zwar bisher völlig unbekannt ist, aber doch eventuell identisch mit der der Cyanursäure sein könnte. Für den Fall, dass sich für diese Körper wirklich Structuridentität ergeben hätte, würde diese Isomerie bei Tricyanderivaten wohl ähnlich zu deuten sein, wie die Isomerie zwischen Stilbazolin und Iso-stilbazolin nach Ladenburg¹⁾; alsdann wären im Tricyanring »acentrische« Stickstoffatome anzunehmen, die, aus der Ringebene der drei Kohlenstoffatome heraustretend, zwei verschieden configurierte Ringe und damit als deren Derivate zwei stereoisomere Reihen von Tricyanderivaten erzeugen könnten:



Diese Vermuthungen haben sich jedoch nicht bestätigt; die sogenannte Cyanilsäure erwies sich als identisch mit der Cyanursäure; auch wurde bei verschiedenen anderen, z. Th. bis dahin noch unbekanntem Tricyanderivaten, z. B. dem Cyanurtricarbonsäureester und dem Cyanursäure-Ureid und namentlich bei den Cyanursäureestern, trotz eifrigen Suchens kein Hinweis auf das Vorhandensein von Stereoisomeren wahrgenommen. Endlich ist das Cyamelid, wie in der folgenden Mittheilung gezeigt werden wird, von der Cyanursäure so verschieden, dass es kein Stereoisomeres derselben sein kann. Es liegt also nirgends ein Anzeichen für die Existenz stereoisomerer Tricyanderivate vor, und der Cyanurring ist sonach in demselben Sinne, wie der Benzolring, als »plan« zu betrachten.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3694 [1903]; 37, 3688 [1904]; s. auch 28, 1991 [1895].

I. Identität der sogenannten Cyanilsäure mit Cyanursäure.

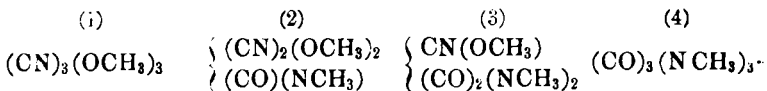
Die nach Liebig¹⁾ aus Mellon durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Cyanilsäure soll sich durch andere Krystallform, grössere Löslichkeit und Bildung eines Monosilbersalzes, $C_3N_3O_3H_2Ag$, von der Cyanursäure unterscheiden. Bei genauer Wiederholung des Versuchs wurde anfangs auch eine leichter lösliche Säure von etwas anderem Aussehen gewonnen; jedoch verringerte sich die Löslichkeit um so mehr, je häufiger die Säure umkrystallisirt worden war, und sank schliesslich fast bis auf den für Cyanursäure gefundenen Werth; denn von vier aufeinander folgenden Fractionen lösten sich in 100 Theilen Wasser von 17°

Cyanilsäure	1. 0.337, 2. 0.315, 3. 0.260, 4. 0.250 g.
Cyanursäure	—, —, —, 0.245 g.

Die vierte Fraction der Säure war auch äusserlich von der Cyanursäure nicht mehr verschieden. Ferner wurde zwar bestätigt, dass die sogenannte Cyanilsäure mit Ammoniak neutralisirt, durch überschüssiges Silbernitrat als Mono-Silbersalz, $C_3N_3O_3H_2Ag$, gefällt wurde, — ber. Ag 45.7 pCt., gef. Ag 45.10 pCt. —, allein ein Salz von gleicher Zusammensetzung — gef. Ag 45.36 pCt. — und gleichem Aussehen wurde unter gleichen Bedingungen auch aus der Cyanursäure erhalten. Nach Liebig soll endlich das »Mischungsgewicht« verschieden gross sein; zufolge der obigen Analysen ist es aber für beide Säuren gleich gross. Nach alledem liegt also hier ein Versehen vor; die Identität der Cyanilsäure mit der Cyanursäure ist nicht zu bezweifeln, und die Cyanilsäure ist aus der Literatur zu streichen.

II. Isomere Cyanursäureester.

Die Cyanursäureester wurden als besonders geeignete Objecte zum eventuellen Nachweis von Stereoisomerie am eingehendsten untersucht. Bei verschiedener Abänderung ihrer Bildungsbedingungen wurden zwar auch zwei neue Trimethylester, $C_3N_3O_3(CH_3)_3$, erhalten, dieselben erwiesen sich jedoch als Structurisomere, nämlich als die bisher unbekanntenen, zwischen dem echten Cyansäureester (1) und dem *pseudo*-Cyansäureester (4) stehenden gemischten Ester (2 und 3):



Die Constitution dieser gemischten Ester liess sich dadurch bestimmen, dass durch Eindampfen mit Salzsäure nur die an Sauerstoff

¹⁾ Ann. d. Chem. 10, 35.

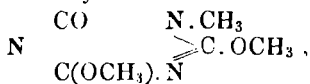
gebundenen Methyl abgespalten wurden, sodass der Ester (2) *N*-Monomethylcyanursäure und der Ester (3) *N*-Dimethylcyanursäure lieferte.

1. Echter Cyanursäure-trimethylester, $(\text{CN})_3(\text{OCH}_3)_3$, wurde, wie bereits bekannt, sowohl aus Cyanurbromid als auch aus Cyanbromid durch Einwirkung von Natriummethylat erhalten; aber nur im ersteren Falle entstand stets ausschliesslich echtes Methylcyanurat; im letzteren Falle, also durch spontane Polymerisation des in freiem Zustande unbekannt, echten Methylcyanats, bilden sich ausser erheblichen Mengen öliges Nebenproducte, die wenigstens zum Theil keine Tricyanderivate sind, bisweilen auch kleine Mengen der gemischten Ester, wohl wenn die Temperatur nicht dauernd niedrig geblieben war.

Die glatte Verseifung des echten Trimethylcyanurats durch Mineralsäure bei 100° ergibt sich aus folgendem Versuch:

0.1255 g Ester ergeben beim wiederholten Eindampfen mit Salzsäure bis zur Gewichtskonstanz 0.0217 g reine Cyanursäure. Für den Uebergang von $(\text{CN})_3(\text{OCH}_3)_3$ in $(\text{CNOH})_3$ ber. Gewichtsverlust 24.5 pCt., gef. 23.7 pCt.

2. Drittel-*pseudo*-Cyanursäure-Trimethylester¹⁾,



bildet sich bisweilen, stets aber nur in sehr geringer Menge, durch sehr vorsichtige Alkylierung von Silbercyanat bei tiefer Temperatur, wobei sich also 2 Mol. echter Cyansäureester und 1 Mol. *pseudo*-Cyanursäureester zusammen polymerisieren.

15 g trocknes Silbercyanat wurden mit 20 g Jodmethyl und etwas absolutem Aether im verschlossenen Gefäss etwa 8 Tage lang bei -5° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der Rückstand bestand alsdann fast nur aus Jodsilber, die Alkylierung war also vollständig vor sich gegangen. Das Reaktionsgemisch roch sehr widerlich, theils nach Methylamin, theils nach Methyl-*pseudo*-cyanat; es wurde im Extractionsapparat mit Aether ausgezogen. Das Extrat wurde nach Abdunsten des Aethers so lange im evacuateden Exsiccator gehalten, bis der obige Rückstand seinen widerlichen Geruch fast ganz verloren hatte: der Gewichtsverlust (wohl *pseudo*-Cyansäureester bzw. dessen flüchtige Zersetzungsproducte) betrug alsdann etwa 20 pCt.; das Oel hatte hierbei, aber nur langsam und partiell, den obigen festen Ester abgeschieden. Derselbe konnte in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Benzol von den öligen Nebenproducten leicht getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Alkohol rein erhalten werden.

$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{N}_2(\text{CH}_3)_3$. Ber. C 42.10, H 5.25, N 24.56.

Gef. \rightarrow 41.92, \rightarrow 5.31, \rightarrow 25.02.

¹⁾ Die Bezeichnungen »Drittel-*pseudo*-Cyanursäure« und »Zweidrittel-*pseudo*-Cyanursäure« bedeuten natürlich eine Cyanursäure, die zu Ein-, bezw. Zweidrittel *pseudo*-Cyanursäure ist.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

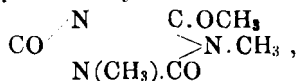
a) Lösungsmittel: 29.2 g; Sbst.: 0.0708 g; Depression: 0.075°.

b) » : 31.2 »; » : 0.0616 »; » : 0.055°.

Ber. Mol.-Gew. 171. Gef. Mol.-Gew. a) 159, b) 179.

Der drittel-*pseudo*-Cyanursäureester löst sich in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Benzol und Aether, schmilzt bei 105° und ist im Unterschied von den übrigen Methylcyanuraten mit Wasserdämpfen merklich flüchtig, sowie unzersetzt sublimierbar. Wegen der Flüchtigkeit, mit Wasserdämpfen konnte die Verseifung durch Abdampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade nicht quantitativ verfolgt werden. Jedoch wurde hierbei, sowie noch besser durch mehrstündiges Digeriren mit Salzsäure im Einschmelzrohr *N*-Monomethylcyanursäure¹⁾ vom Schmp. 282° (nach E. Fischer 284–286° uncorr.) erhalten und auch durch ihr sehr charakteristisches Kupfersalz identificirt. Die Ausbeute war trotz sorgfältiger und häufig wiederholter Versuche stets sehr schwankend und betrug höchstens 20 pCt. der Theorie. Die grösste Menge des Reactionsproducts war wohl Methylcarbimid; Trimethyl-*pseudo*-cyanurat war, wenn bei der Alkyllirung des Silbercyanats die Temperatur dauernd unter 0° gehalten wurde, nicht nachzuweisen.

3. Zweidrittel-*pseudo*-Cyanursäure-Trimethylester,



entsteht aus Trisilbercyanurat und Jodmethyl als Hauptproduct bei tiefer Temperatur, während beim Erwärmen bekanntlich nur Trimethyl-*pseudo*-cyanurat entsteht.

Das hierzu erforderliche Trisilbercyanurat wird durch Fällung einer Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. Natron mit überschüssigem Silbernitrat, aber nur in siedender Lösung, erhalten, da bei niedriger Temperatur Disilbersalz neben freiem Silberoxyd entsteht. Um es in möglichst lockerem Zustande zur Alkyllirung zu verwenden, haben wir es bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Es hält hartnäckig etwas Wasser zurück, von dem es selbst durch Erhitzen bis über 160° kaum vollständig befreit werden kann, ohne sich zu zersetzen. In Folge des nicht zu entfernenden Wassers wird bei der Alkyllirung die Ausbeute an Ester stets durch gewisse Mengen von freier Cyanursäure oder von partiell verseiftem Ester beeinträchtigt.

9 g Trisilbercyanurat wurden mit 15 g Jodmethyl bei etwa — 10° unter denselben Bedingungen wie Silbercyanat behandelt. Nach 8 Tagen war alles Cyanurat in Jodsilber verwandelt. Der langsam erstarrende Aetherextract bestand vorwiegend aus einem Gemisch des in unreinem Zustande gerne flüssig bleibenden Zweidrittel-*pseudo*-Esters und von Cyanursäure bezw. Dimethylcyanur-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2615 [1897].

säure. Der neue Ester wurde auch hier durch kochendes Benzol von den darin unlöslichen Säuren getrennt.

$C_3N_3O_3(CH_3)_3$. Ber. C 42.10, H 5.25, N 24.56.
Gef. » 42.30, » 5.35, » 24.18.

Zweidrittel-*pseudo*-Trimethylcyanurat ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol relativ leicht löslich, aber mit Wasserdampf nicht merklich flüchtig. Durch Erhitzen auf 180° lagert sich der Ester langsam in Trimethyl-*pseudo*-Cyanurat um, wobei der Schmp. von 118° auf über 170° stieg. Durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade lieferte er quantitativ den bekannten Cyanursäure-*N*-dimethylester vom Schmp. 222° , woraus sich die ihm oben zugeschriebene Constitutionsformel ergibt.

0.1650 g Ester verloren 0.0135 g. Für den Uebergang von $(CNO.CH_3)_3$ in $C_3N_3O_3H(CH_3)_2$ ber. 8.42, gef. 8.9 pCt.

Die Ausbeute an Ester betrug ziemlich regelmässig 60—70 pCt. der Theorie. Andere isomere Ester, namentlich Trimethyl-*pseudo*-cyanurat wurden nicht beobachtet, wenn die Alkyllirung bei der erwähnten tiefen Temperatur vorgenommen worden war.

4. Trimethyl-*pseudo*-cyanurat $(CO)_3(NCH_3)_3$. Diesem bestuntersuchten Ester ist wenig Neues hinzuzufügen; wie bekannt, entsteht er durch Alkyllirung des Silbersalzes bei höherer Temperatur nach A. W. Hofmann, aber auch des Trinatriumsalzes in wässriger Lösung nach E. Fischer¹⁾; er giebt in benzolischer Lösung durch Salzsäuregas ein voluminös ausfallendes Chlorhydrat, das jedoch an der Luft äusserst rasch wieder in seine Componenten zerfällt.

Die Versuche zur Isolirung der entsprechenden isomeren Benzylester geben insofern kein günstiges Resultat, als sowohl aus Trisilbercyanurat, als auch aus Silbercyanat durch Benzyljodid stets nur der Pseudoester entstand, wobei freilich in Folge der viel heftigeren Reaction des Benzyljodids die Temperatur — auch beim Verdünnen mit Aether — nicht so niedrig gehalten werden konnte, wie bei der Einwirkung des Methyljodids.

Das in oben angegebener Weise isolirte Tribenzyl-*pseudo*-Cyanurat $(CO)_3(NC_7H_7)_3$ schmilzt in reinem Zustand erst bei 165° und nicht nach den Literaturangaben schon bei 158° . Das aus seiner Benzollösung fällbare, krystallinische salzsaure Salz ist beständiger als das des Trimethylesters. Es lässt sich bei Ausschluss von Feuchtigkeit unverändert aufbewahren, schmilzt bei 128° unter Zersetzung und regenerirt durch Wasser oder Sodalösung den ursprünglichen, also nicht etwa einen neuen, stereoisomeren Ester.

$(CO)_3(NC_7H_7)_3, (HCl)_3$. Ber. Cl 21.53. Gef. Cl 21.68.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2616 [1897].

III. Tricyan-tricarbonsäureester (Cyanur-tricarbonsäure- ester), $(\text{CN})_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$,

war anscheinend noch nicht bekannt; wenigstens bemühten sich O. Diels und M. Liebermann¹⁾ ohne Erfolg um seine Gewinnung. Thatsächlich ist dieser Ester aber schon längst bekannt und nur noch nicht als Tricyantricarbonsäureester erkannt worden. Er ist identisch mit dem sogenannten Paracyankohlensäureester Weddige's²⁾, der durch Polymerisation des aus Oxaminsäureester erhaltenen sogenannten Cyankohlensäureesters mit Salzsäure entsteht. Dieser fast in allen Solventien kaum lösliche Körper von bisher unbekanntem Molekulargewichte wird wenigstens von siedendem Chloroform in genügender Menge aufgenommen, um eine Molekulargewichtsbestimmung zu gestatten. Er ist hiernach trimolekular, also ein Tricyanderivat.

I. Chloroform 37.9 g (Const. 35.9 g), Substanz 0.245 g, Sdp.-Erhöhung 0.800°.

II. Chloroform 38.3 g (Const. 35.9 g), Substanz 0.142 g, Sdp.-Erhöhung 0.470°.

Mol.-Gew. für $(\text{CN})_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ ber. 297, gef. I. 291, II. 285.

Versuche zur Isolirung der freien Tricyantricarbonsäure oder zu deren Spaltung in Kohlensäure und Tricyanwasserstoff scheiterten daran, dass, wie schon Weddige fand, der Ester bei der Verseifung vollkommen zerfiel, indem der Stickstoff als Ammoniak abgespalten wurde und daneben Kohlensäure und Oxalsäure auftraten.

IV. Tricyanharnstoff (Cyanursäure-ureid), $(\text{CN})_3(\text{NH.CO.NH}_2)_3$.

(Nach Versuchen von Dr. Friedrich Hofmann.)³⁾

Diese Verbindung ist noch länger bekannt als der Cyanurtricarbonsäureester, aber bisher anscheinend niemals genauer untersucht worden. Sie entsteht bei der unzählige Mal ausgeführten Darstellung von Cyanursäure aus Harnstoff als constantes Nebenproduct und giebt sich selbst in kleinsten Mengen durch ihre minimale Wasserlöslichkeit zu erkennen; sie ist wohl aber gerade wegen dieser Eigenschaft anscheinend schon von Liebig und Wöhler, sowie von allen späteren Bearbeitern für Cyamelid gehalten und nicht näher untersucht worden. Zu ihrer Darstellung und Trennung von der Cyanursäure verfährt man nach Fr. Hofmann am besten folgendermaassen:

Harnstoff wird in einer Porzellanschale auf dem Sand- oder Oel-Bade in bekannter Weise zuerst auf 130° und dann allmählich bis auf fast 200° solange erhitzt, als der anfängliche Geruch nach Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte 36, 3191 [1903]. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. 10, 193.

³⁾ Dissertation, Würzburg 1902.

durch einen solchen nach Cyansäure verdrängt wird. Statt aber die erkaltete Masse in Natron zu lösen und durch Ansäuern die Cyanursäure zu fällen¹⁾ — was nicht nur umständlich, sondern auch unzweckmässig ist, da sich hierbei auch der Tricyanharstoff löst und beim Ansäuern mit der Cyanursäure ausscheidet —, wird das Reactionsproduct einfach wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, wodurch die Cyanursäure entfernt wird und der Tricyanharstoff als äusserst schwer löslich fast vollständig zurückbleibt.

100 g Harnstoff geben im Mittel rund 35 g Cyanursäure und 12 g Tricyanharstoff.

Derselbe war nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz zufolge der Analyse bereits völlig rein und kann schon danach nicht von merklichen Mengen Cyamelid begleitet sein.

$(C_2H_3N_3O)_3$. Ber. C 28.23, H 3.52, N 49.41.
Gef. » 28.30, » 3.67, » 49.52.

Tricyanharstoff ist, wie das Cyamelid, eine weisse, anscheinend amorphe Masse und zeigt ebenso wenig einen Schmelzpunkt, sondern sublimirt unter Zersetzung bei sehr hoher Temperatur. Er unterscheidet sich aber vom Cyamelid schon dadurch, dass er in sehr viel kochendem Wasser völlig unzersetzt löslich ist und sich beim Erkalten in Form eines milchig suspendirten, sehr feinen Pulvers grösstentheils wieder abscheidet. Eine Stickstoffbestimmung erwies, dass er hierbei unverändert geblieben war.

Ber. N 49.4. Gef. N 49.6.

Ferner zeigt Tricyanharstoff, analog dem monomolekularen Cyanharstoff, saure Eigenschaften; andererseits aber auch, analog dem Harnstoff selbst, schwach basische Eigenschaften — alles im Gegensatz zu dem viel indifferenten Cyamelid. Tricyanharstoff löst sich schon in verdünnten Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf und wird durch Säure unverändert wieder gefällt.

Das Trinatriumsalz, $(C_2H_2N_3ONa)_3 + 5 H_2O$, lässt sich leicht in fester Form gewinnen, wenn man Tricyanharstoff langsam in warme, etwa 20-procentige Natronlauge so lange einträgt, als noch ein kleiner Ueberschuss von Alkali vorhanden ist. Beim Abkühlen krystallisirt das Salz in feinen Nadelchen, welche direct nach dem Abpressen in lufttrocknem Zustand analysirt wurden, da sie in reinem Wasser sehr leicht löslich sind und kaum umkrystallisirt werden können. Deshalb ist auch der Natriumgehalt ein wenig zu hoch gefunden worden.

$(C_2H_2N_3ONa)_3 + 5 H_2O$. Ber. Na 21.2, H_2O 21.9.
Gef. » 21.9, » 21.6.

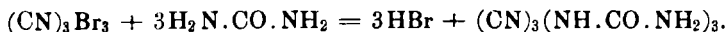
¹⁾ Gössmann, Ann. d. Chem. 99, 375.

Auch in Alkohol ist das Salz löslich: doch wird es aus concentrirter, wässriger Lösung durch Weingeist in Form schöner, atlasglänzender Blättchen gefällt, die über Chlorcalcium über 50 pCt. an Gewicht verlieren, also sehr viel Krystallwasser bzw. Krystallalkohol enthalten müssen. Durch Sublimatlösung wird eine farblose Mercuriverbindung gefällt, die nicht wie echtes Quecksilbercyanurat, $(\text{CN})_3(\text{Ohg})_3$, durch Natronlauge unter Zurücklassung von gelbem Quecksilberoxyd zersetzt wird, sondern analog dem Pseudosalz, $(\text{CO})_3(\text{Nhg})_3$, hierbei nicht angegriffen wird, also das Metall am Stickstoff fixirt hat.

Die basische Natur des Tricyanbarnstoffes ist weit weniger ausgesprochen als die saure. Er löst sich zwar nicht nur in concentrirter Schwefelsäure, sondern auch in verdünnten, starken Säuren und in Eisessig unverändert, wird aber beim Verdünnen mit Wasser, bzw. beim Abdampfen wieder gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich — unter Entwicklung von Kohlensäure — erst gegen 230° , also bei viel höherer Temperatur als die Lösungen vom Cymelid und von Cyanursäure in concentrirter Schwefelsäure.

Die so weit reichenden Versuche von Dr. F. Hofmann haben wir noch durch die folgenden Synthesen des Tricyanbarnstoffes vervollständigt, die über seine Natur keinen Zweifel mehr lassen. Tricyanbarnstoff entsteht nämlich auch:

1. Aus Cyanurbromid und Harnstoff:



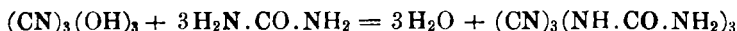
5 g Cyanurbromid und 6 g Harnstoff wurden im Oelbade 3 Stdn. lang auf etwa 150° erhitzt. Das Reactionsproduct, mit Wasser ausgekocht, dann in Natron gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt, erwies sich als Tricyanbarnstoff.

Ber. N 49.41. Gef. N 49.71.

2. Aus Cyanbromid und Harnstoff ergab sich beim Erhitzen im Einschmelzrohr, im übrigen aber durch die gleiche Behandlung, dasselbe Product in vorzüglicher Ausbeute.

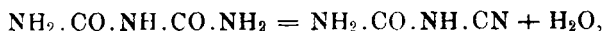
Ber. N 49.41. Gef. N 49.65.

3. Cyanursäure und Harnstoff reagiren ebenfalls analog, aber erst bei $180-190^\circ$; doch ist die Annahme, dass hierbei Tricyanwasserstoff nach der Gleichung:



entstehe, deshalb nicht absolut einwandfrei, weil bei dieser Temperatur bereits aus Harnstoff allein etwas Tricyanbarnstoff entsteht — was bei der tieferen Reactionstemperatur von 150° des Cyanurbromids und Cyanbromids noch nicht der Fall ist.

4. Biuret liefert ebenfalls beim Erhitzen reichlich Tricyanharnstoff — wohl unter vorherigem Uebergang in monomolekularen Cyanharnstoff:



der sich dann weiterhin polymerisirt.

Danach wird sich Tricyanharnstoff aus Harnstoff auf zweierlei Art bilden:

1. Harnstoff \rightarrow Biuret \rightarrow Cyanharnstoff \rightarrow Tricyanharnstoff.
2. Harnstoff \rightarrow Cyanursäure; + Harnstoff \rightarrow Tricyanharnstoff.

182. A. Hantzsch: Ueber das Cyamelid.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Das als Cyamelid bezeichnete indifferente Polymere der Cyansäure ist seit seiner Entdeckung und kurzer Charakterisirung durch Liebig und Wöhler niemals genauer untersucht worden, und zwar zweifellos wegen seiner grossen chemischen Indifferenz. Die in der vorangehenden Arbeit über Cyanursäurederivate erwähnten Gründe, sowie eine später zu publicirende Arbeit über die Natur der Cyanursäure als Pseudosäure haben mich zunächst zum erneuten Studium der Beziehungen zwischen Cyamelid und Cyanursäure und damit schliesslich auch zur Bestimmung der Constitution des Cyamelids geführt. — Was zunächst die Bildung des Cyamelids betrifft, so entsteht es nicht nur durch spontane Polymerisation wasserfreier Cyansäure, sondern auch, was bisher noch nicht bekannt war, nach der folgenden mit Hrn. Dr. B. Stuer ausgeführten Arbeit aus Carbonylchlorid und Ammoniak. Dagegen ist die Angabe, dass auch Harnstoff durch Erhitzen neben Cyanursäure und anderen Producten Cyamelid bilde, unzutreffend; denn das hierbei entstehende, äusserlich dem Cyamelid sehr ähnliche Product ist nach der vorangehenden Arbeit thatsächlich Tricyanharnstoff, also das Ureid der Cyanursäure.

Das Molekulargewicht des Cyamelids hat trotz allen Bemühens nicht direct bestimmt werden können. Die üblichen Lösungsmittel und Methoden sind wegen der Unlöslichkeit des Cyamelids in allen organischen Medien und wegen seiner minimalen Löslichkeit in Wasser, sowie wegen der Zersetzlichkeit dieser äusserst verdünnten Lösung nicht anwendbar. Und die einzige Flüssigkeit, in der sich Cyamelid etwas reichlicher und anscheinend auch unverändert löst, concentrirte Schwefelsäure, hat mich zwar zur Ausbildung einer exacten (später zu publicirenden) Methode der Molekulargewichtsbestimmung in absoluter