

ein geringerer Kupfergehalt, also eine größere Reduktion, festgestellt werden als in den stärkefreien, eher das Gegenteil.

Hiermit dürfte wohl der Beweis der enzymatischen Indifferenz des Formaldehyds gegenüber Stärke erbracht sein.

Auf den Nachweis von Zucker und Dextrin in Formaldehyd-Stärke-Reaktionsgemischen durch H. Maggi und G. Woker¹⁾ einzugehen, erübrigt sich. Es kann sich dabei unmöglich um diastatische Abbauprodukte der Stärke gehandelt haben.

80. Erwin Ott: Zur Kenntnis einfacher Cyan- und Cyanurverbindungen.

I. Über das Hexacyan (Cyanurcyanid).

[Aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

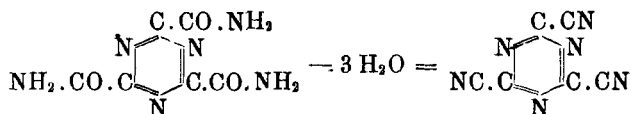
(Eingegangen am 3. Februar 1919.)

Zu den charakteristischen Reaktionen einfacher Cyanverbindungen, die auf der Additionsfähigkeit der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung beruhen, gehört ihre Polymerisation. In zahlreichen Fällen entstehen dabei trimere Polymerisationsprodukte, indem drei Cyangruppen unter Bildung des Cyanur-Rings zusammentreten. Außer den klassischen Beispielen, dem Chlorcyan und der Cyansäure und ihren Estern, gehören zu diesen auch die Cyan-ameisensäureester und solche Nitrile, bei welchen an dem der Cyangruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom vorhanden ist. Dagegen ist bisher bei den beiden wichtigsten der einfachen Cyanverbindungen, der Blausäure und dem Dicyan, kein der Cyanur-Reihe angehörendes Polymerisationsprodukt bekannt geworden. Bei der Blausäure wurde, außer einem dimolekularen Polymeren, das trimere Aminomalonsäurenitril erhalten. Dagegen kennt man vom Dicyan nur das Paracyan, eine amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, als Polymerisationsprodukt, dem nach den physikalischen Eigenschaften wahrscheinlich ein hohes Molekulargewicht zugeschrieben werden muß. Da aber das Dicyan keinen Wasserstoff enthält, war zu vermuten, daß auch ihm, wie den Nitrilen ohne α -Wasserstoffatome, ein Polymeres in der Cyanur-Reihe entspricht. Daß es bei der Polymerisation des Dicyans nicht beobachtet worden ist, konnte seinen Grund darin haben, daß es unter den Bedingungen, die eine

¹⁾ B. 50, 1188 [1917]; 51, 790 [1918]

Polymerisation des recht schwer polymerisierbaren Dicyans herbeiführen, weiter verändert und zum Paracyan polymerisiert wird.

Es wurde aus diesem Grunde das Cyanurcyanid auf synthetischem Wege aus dem Cyanur-tricarbonensäureamid dargestellt und genauer untersucht:



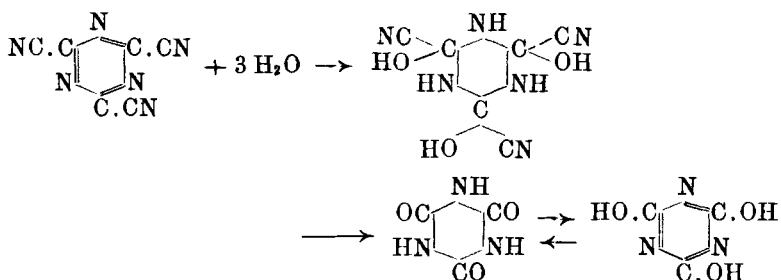
Schon diese, durch Phosphorpentoxyd bewirkte Wasserabspaltung läßt erkennen, daß das Hexacyan unbeständiger als das Dicyan ist. Die Ausbeute ließ sich durch keine Abänderung der Versuchsbedingungen über etwa 17 % der Theorie steigern, da stets in überwiegender Menge dabei Paracyan gebildet wird, während aus Oxamid und Phosphorpentoxyd unter denselben Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeit eine Ausbeute von 86 % der Theorie an Dicyan erhalten werden konnte.

Das so aus dem amorphen Cyanur-tricarbonensäureamid erhaltene Hexacyan krystallisiert in großen, monoklinen Prismen (Abbild. S. 662). Sein Schmelzpunkt liegt bei 119°, der Siedepunkt unter Atmosphärendruck (771 mm) bei 262° (korr.), zwischen 0.5 und 1 mm Druck siedet es bei seinem Schmelzpunkt. Beim Sieden unter Atmosphärendruck tritt nur langsame Zersetzung unter Abscheidung eines festen, braunen Rückstandes ein, im Vakuum siedet und sublimiert das Cyanurcyanid ohne jede Zersetzung. Die bei langsamer Sublimation entstehenden Krystalle zeigen, solange sie noch klein sind, häufig ein dem Diamanten ähnliches Lichtbrechungsvermögen. Das dampfförmige Hexacyan brennt mit der charakteristischen violetten Cyan-Flamme. Wird der Dampf im Vakuum über eine zur starken Rotglut erhitzte Platinspirale geleitet, so entpolymerisiert sich das Hexacyan quantitativ zum Dicyan, Paracyan bildet sich dabei nicht.

In chemischer Hinsicht zeigt das Hexacyan zahlreiche Analogien zum Dicyan, es reagiert mit denselben Reagenzien, denen gegenüber das Dicyan reaktionsfähig ist — vor allem mit Wasser und Alkoholen — und ist, wie das Dicyan, wenig empfindlich gegen Chlor und Chlorwasserstoff. Doch ist die Reaktionsfähigkeit stets um einen ganz erheblichen Grad größer als beim Dicyan, weshalb es vermutlich auch nicht als Zwischenprodukt bei der Polymerisation des Dicyans zum Paracyan erhalten werden kann. Das Hexacyan gehört zu den gegen Feuchtigkeit empfindlichsten Verbindungen; es muß, wie Säurechloride oder -anhydride, vor Feuchtigkeit geschützt werden und wird daher

zweckmäßig nur in eingeschmolzenem Zustand aufbewahrt. Die Reaktion mit Wasser und mit Alkoholen führt nicht zur Cyanur-tricarbonensäure oder ihren Derivaten zurück, sondern die Cyangruppen werden dabei vom Cyanur-Ring als Cyanwasserstoff abgespalten. Als Endprodukt der Einwirkung von Wasser bildet sich Cyanursäure. Durch Alkohole entstehen die normalen Cyanursäureester. Damit wird die Cyanur-tricarbonensäure und ihre Derivate, die bisher nur durch Molekulargewichtsbestimmung¹⁾ als Cyanurverbindungen gekennzeichnet waren, in direkte Beziehung zu den einfachen Cyanurverbindungen gebracht.

Der äußerst glatte Verlauf der Verseifung unter Abspaltung der Cyangruppen vom Cyanur-Ring gehört zu den merkwürdigsten Reaktionen des Hexacyans. Ohne Zweifel ist dabei ein Additionsvorgang an die doppelten Bindungen des Cyanur-Rings²⁾ anzunehmen. Dadurch, daß jede dieser konjugierten Doppelbindungen mit einer dreifachen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung von Cyangruppen konjugiert ist, hat demnach ihre Additionsfähigkeit derartig zugenommen, daß sie das Additionsvermögen der Cyangruppen weit übertrifft. Für das bei der Wasser-Addition entstehende α -Oxy-nitril ist dann die leicht erfolgende Abspaltung von Blausäure unter Bildung des Ketons (Isocyanursäure, als tautomere Form der Cyanursäure) ein leichter verständlicher Reaktionsverlauf:



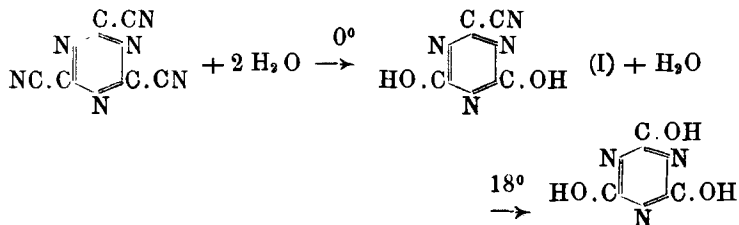
Diese Annahme erhält dadurch eine Stütze, daß die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Wasser erheblich größer ist als gegenüber Methylalkohol, bei dessen Addition keine Oxygruppe gebildet wird und der Austritt der Cyangruppe mit einem der Imidwasserstoff-Atome erfolgen muß. Der Reaktionsverlauf ließ sich nämlich bei der Ver-

¹⁾ A. Hantzsch und Hugo Bauer, B. 38, 1010 [1905].

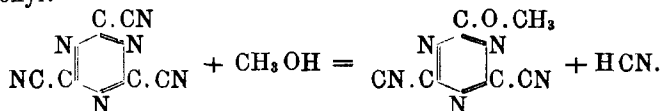
²⁾ Das große Additionsvermögen der CN-Doppelbindungen des Cyanur-Rings, das auch dem Cyanurchlorid Säurechlorid-Charakter verleiht, widerspricht der Theorie von der peripheren Absättigung der Partialvalenzen restlos konjugierter Doppelbindungen in Ringsystemen.

seifung durch Wasser sehr scharf auf kryoskopischem Wege verfolgen, es treten dabei sofort zwei Cyangruppen aus, während sich bei der Reaktion mit Methylalkohol ein deutlicher stufenweiser Ersatz der drei Cyangruppen durch die Isolierung der beiden Zwischenprodukte nachweisen ließ.

Hexacyan ist unlöslich in Wasser, es wird, wie Arsentrioxyd, schwer davon benetzt. Beim Schütteln oder Digerieren mit Eiswasser geht es in 5—10 Minuten in Lösung. Die sofort nach vollständig erfolgter Lösung ausgeführte Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung zeigt scharf an, daß außer dem in Lösung gegangenen Cyanurring-Molekülteil bereits zwei Moleküle von Blausäure entstanden sind. Diese Reaktionsstufe (I) läßt sich bei 0° längere Zeit annähernd festhalten. Nach kurzem Stehen bei 18° aber tritt beim Wiederabkühlen auf 0° eine starke Ausscheidung von Cyanursäure ein, die beweist, daß nun vollständige Verseifung stattgefunden hat:



Bei der Reaktion mit Methylalkohol dagegen ließen sich alle Reaktionsstufen ohne jede Schwierigkeit festhalten und durch die entstandenen Zwischenprodukte kennzeichnen, obwohl der Methylalkohol — als der »überprimäre« — von allen Alkoholen weitaus die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei allen Reaktionen zeigt, was vor allem durch die klassischen Untersuchungen über die Veresterungs- und Verseifungs-Geschwindigkeiten der verschiedenen Alkohole festgestellt worden ist. Beim Lösen des Hexacyans in wenig Methylalkohol bei Zimmertemperatur und sofortigem Wiedereindampfen der Lösung im Vakuum verläuft die Reaktion quantitativ nur bis zur ersten Reaktionsstufe, dem Ersatz von nur einer Cyangruppe durch Methoxyl:



Wird die verdünntere Lösung des Hexacyans in Methylalkohol dagegen 10—20 Sekunden gekocht und dann im Vakuum eingedampft, so schreitet die Reaktion ebenso quantitativ bis zur zweiten Reaktionsstufe fort, indem nur noch eine Cyangruppe am Cyanur-Ring

bleibt. Durch mehrstündiges Kochen der methylalkoholischen Lösung endlich wird das Hexacyan quantitativ in Cyanursäuretrimethylester verwandelt.

Der dem stufenweisen Ersatz von Cyan durch Hydroxyl entsprechende Reaktionsverlauf, bei dem sich eine Verlangsamung der Reaktion nach dem Austausch von 2 Cyangruppen erkennen ließ, ist früher in ähnlicher Weise bei den Reaktionen des Cyanurchlorids beobachtet worden. Auch beim Cyanurchlorid sind die Cyanur-Doppelbindungen additionsfähig, wodurch das Chlorid Säurechlorid-Charakter¹⁾ erhält. Aber sowohl beim Umsatz mit Basen zu Melaminen²⁾, als auch bei der zum Cyanurjodid³⁾ führenden Addition von Jodwasserstoff und Abspaltung von Chlorwasserstoff bleibt die Reaktion nach dem Austausch von zwei Chloratomen stehen und läßt sich nur schwierig zu Ende durchführen.

Darstellung des Hexacyans aus dem Cyanur-tricarbon-säureamid.

Das Ausgangsmaterial für die Cyanur-tricarbonsäure und ihre Derivate bildet der Cyan-ameisensäureester, der zuerst von A. Weddige⁴⁾ aus Oxamäthan durch Einwirkung von Phosphorperoxyd in einer Ausbeute von 54–59% der Theorie erhalten wurde. Durch Anwendung von Phosphorpentachlorid unter Isolierung des Imidchlorids als Zwischenprodukt glaubte O. Wallach⁵⁾ eine Steigerung der Ausbeute erzielt zu haben, doch beruht dies auf einem Mißverständnis der Angaben Weddiges, da nach Wallach nur 47% der Theorie an unreinem Rohprodukt erhalten wird. Da durch Chlorwasserstoff oder Chlorwasserstoff entwickelnde Wasser-Entziehungsmittel der Cyan-ameisensäureester in erheblichem Maße unter Abspaltung von Äthylchlorid und Bildung von Kohlendioxyd und Cyanwasserstoff gespalten wird, arbeitet man zweckmäßig nach Weddige mit Phosphorperoxyd, nimmt aber die Reaktion bei einer Badtemperatur von 135–140° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vor. Die Ausbeute beträgt dann sehr konstant 65% der Theorie; zur Kondensation des Esters genügt Kältemischung Eis-Kochsalz. Da gegen Ende der Reaktion starkes Aufblähen des Reaktionsgemisches eintritt, wobei übrigens nur noch wenig Ester überdestilliert, wird als Reaktionsgefäß ein reichlich großer Rundkolben gewählt; zur Ver-

¹⁾ Über die Auffassung der Säurechlorid-Reaktionen als Additionsreaktionen vergl. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 412 (Jena 1904).

²⁾ A. W. Hofmann, B. 18, 2764 [1885]; P. Klason, J. pr. [2] 33, 294.

³⁾ P. Klason, J. pr. [2] 34, 157, 159.

⁴⁾ J. pr. [2] 10, 193 [1874].

⁵⁾ A. 184, 12 [1877].

arbeitung von 200—250 g Oxamäthan in einer Portion genügt ein Jenaer Rundkolben von 3 l Inhalt.

Der Ester nimmt beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei -15° etwa 5% davon auf, die Polymerisation zum Cyanur-tricarbonsäureester (Paracyan-kohlensäureester) ist nach 2—4 Wochen beendet, wobei alles zur harten Krystallmasse erstarrt, weshalb als Reaktionsgefäß zweckmäßig eine starkwandige Pulverflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen verwendet wird. Die Ausbeute an Ester, der im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk von Chlorwasserstoff befreit und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde, betrug bei der Aufarbeitung nach vierwöchigem Stehen 95.5% der Theorie.

Beim Digerieren des Esters mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme (nach Weddige) wird zweckmäßig ein großer Überschuß von Ammoniaklösung (10—15-fache Menge) angewandt, da das Amid kleisterartig im Alkohol aufquillt. Die Reinheit des im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Amids wird am einfachsten durch genaue Feststellung der Ausbeute kontrolliert, da bei vollständiger Umwandlung des Esters in Amid ein Gewichtsverlust von 29.3% eintritt. Verluste an Material treten fast nicht ein, die Ausbeute beträgt 98% der Theorie.

Zur Überführung in Hexacyan wurde das Amid (6 g) mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd sorgfältig vermischt und im Vakuum (unterhalb von 1 mm) schnell auf $210-220^{\circ}$ erhitzt, zuletzt bis gegen 250° . Das herausdestillierende Nitril setzt sich an den kälteren Stellen des Gefäßes als fast weiße, krystallinische Kruste ab und kann nach dem Erkalten leicht von dem fest am Boden haftenden dunkelbraunen Rückstand getrennt werden. Durch einmalige Krystallisation aus Benzol wird es von wenig mitsublimiertem Phosphorpentoxyd getrennt und durch einmaliges Umsublimieren bei $60-100^{\circ}$ im Vakuum der Quecksilber-Luftpumpe in reinem Zustand (Schmp. 119°) erhalten. Die Ausbeute an reinem Hexacyan beträgt 0.77 g (17.3% der Theorie).

0.0485 g Sbst.: 22.6 ccm N (trocken bei 14.3° , 739.2 mm). — 0.1109 g Sbst.: 0.1868 g CO_2 . — 0.1217 g Sbst. in 19.74 g Benzol, 0.205^g Gefrierpunktserniedrigung.

C_6N_6 . Ber. C 46.15, N 53.85, Mol.-Gew. 156.1.
Gef. » 45.94, » 53.87, » 153.4.

Aus Benzol krystallisiert das Hexacyan mit einem Molekül Krystallbenzol in dicken Prismen, die beim Siedepunkt des Benzols schmelzen. Das Krystallbenzol wird bei $50-70^{\circ}$ im Vakuum zum größten Teil abgegeben, zur vollständigen Befreiung davon muß das Hexacyan im Vakuum destilliert oder umsUBLIMIERT werden:

0.4377 g Subst. verloren beim Umsublimieren bei 1 mm Druck 0.1468 g Benzol.

$C_6N_6 + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 33.34. Gef. C_6H_6 33.54.

Das Hexacyan läßt sich in übersättigter Lösung wie im Schmelzfluß leicht und oft lange Zeit auf Zimmertemperatur unterkühlen, ein auch für manche andere Nitrile, z. B. Malonsäurenitril, charakteristisches Verhalten. Die Löslichkeit in Benzol beträgt bei $16^\circ 4-5^\circ$, in kochendem Benzol etwa 30—40%.

Zum Vergleich der Ausbeuten wurde auch Dicyan in entsprechender Weise durch Erhitzen von 0.88 g Oxamid mit 1.8 g Phosphorperoxyd auf $180-220^\circ$ im Vakuum der Töpler-Luftpumpe dargestellt. Es wurden 201.5 ccm Dicyan (bei 14° , 765 mm) = 0.4473 g erhalten, was einer Ausbeute von 86% der Theorie entspricht.

Krystallographische Untersuchung des Hexacyans.

Die Messung und Bestimmung der Krystallform wurde im Mineralogischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Hr. Geheimrat Busz hatte die Liebenswürdigkeit, die Messungen selbst auszuführen und nach ihnen die nebenstehende Zeichnung der Krystalle zu konstruieren. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle für die mühsame Untersuchung, die durch die Kleinheit der durch Sublimation im Vakuum erhaltenen Krystalle und das schnelle Trübwerden der Flächen an der Atmosphäre noch ganz besonders erschwert wurde, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

Hexacyan:

Krystallform: monoklin.

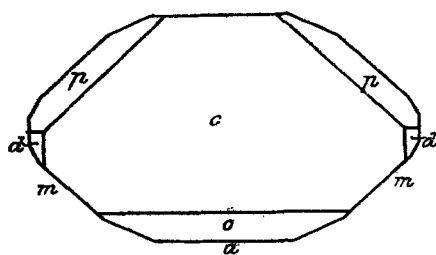
Achsenverhältnis: $a:b:c = 0.9233:1:1.0688$.

$\beta = 90^\circ 26'$.

Auftretende Formen: $c = oP(001)$; $p = +P(11\bar{1})$, $m = \infty P(110)$,
 $o = -P\infty(101)$, $d = P\infty(011)$, $a = \infty P\infty(100)$.

Ausbildung stets dünntafelig nach der Basis, gestreckt nach der Symmetrieachse.

Das Auftreten der Formen ist verschieden. Ein Teil der Krystalle wird außer von der Basis nur von p und o begrenzt, an andern tritt an Stelle von



p das Prisma m , die Flächen von d und a treten nur selten und dann nur untergeordnet auf. Die Flächen der Pyramide sind oft stark gerundet. Fast immer sind die Flächen mehr oder weniger uneben, gewölbt oder höckerig, so daß die Signale im Goniometer gewöhnlich unscharf und verzerrt erscheinen; daher sind trotz des

lebhaften Glanzes die Messungen nicht vollkommen befriedigend.

Als Fundamentalwinkel zur Berechnung der krystallographischen Konstanten dienten:

$$\begin{aligned} m:m &= (110):(1\bar{1}0) = 85^{\circ} 26' \\ m:c &= (110):(001) = 89^{\circ} 41' \\ p:c &= (11\bar{1}):(001) = 57^{\circ} 49' \end{aligned}$$

Gemessen wurde außerdem:

| | gemessen | berechnet |
|---------------------------------|--------------------|------------------|
| p:p = $(11\bar{1}):(\bar{1}11)$ | $= 70^{\circ} 25'$ | $70^{\circ} 56'$ |
| c:o = $(001):(101)$ | $= 49^{\circ} 17'$ | $49^{\circ} 33'$ |
| c:a = $(001):(100)$ | $= 89^{\circ} 29'$ | $89^{\circ} 34'$ |
| c:d = $(001):(011)$ | $= 47^{\circ} 8'$ | $46^{\circ} 34'$ |

Entpolymerisation von Hexacyan zu Dicyan.

In einem langhalsigen Fraktionierkolben wurden 0.149 g Hexacyan im Vakuum einer Töppler-Quecksilberluftpumpe bei einer Badtemperatur von 90—100° im Lauf von 3 Stdn. über eine im Kolbenhals befindliche Platinspirale (aus etwa 30 cm dünnem Platindraht), die zur starken Rotglut erhitzt wird, sublimiert. Das entstehende Dicyan wird von Zeit zu Zeit abgepumpt und in einer Meßröhre über Quecksilber aufgefangen. Ein Teil des Hexacyans scheidet sich oberhalb der Spirale in großen Prismen wieder aus und wird durch Zurückwiegen des Kolbens bestimmt (0.069 g). Im Kolben bleibt kein Rückstand, Paracyan entsteht bei dieser Entpolymerisation nicht. Die zur Entpolymerisation gelangten 0.080 g Hexacyan lieferten 37.7 ccm Dicyan (feucht bei 15.5°, 747 mm), dessen Gewicht sich zu 0.0806 g berechnet.

Das Dicyan wurde bei einem Vorversuch durch die Brennbarkeit mit der charakteristischen Flamme identifiziert. Es wurde durch Kalilauge ohne Gasrest unter Braunfärbung der Lösung absorbiert; in der Lösung wurde das entstandene Cyanid durch die Berlinerblau- und die Silber-Reaktion nachgewiesen.

Verseifung von Hexacyan durch Wasser.

Im Apparat zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann mit elektromagnetischem Rührer wurden in 22.605 g Wasser von 0° 0.2178 g Hexacyan eingetragen. Nach 5 Minuten war die Hauptmenge bei dauerndem Digerieren gelöst, nach 15 Minuten alles zur klaren Lösung, aus der sich beim Gefrieren nichts von der gelösten Substanz abschied. Die Gefrierpunktserniedrigung betrug 15 Minuten nach der Eintragung 0.35°, nach 30 und nach 51 Minuten 0.37°, nach 120 Minuten 0.375°. Für die Abspaltung von 2 Molekülen Cyanwasserstoff berechnet sich die Gefrierpunktserniedrigung zu 0.343°, für die Abtrennung von 3 Molekülen zu 0.457°.

Nach zweistündigem Stehen bei $+18^{\circ}$ schied sich beim Gefrieren reichlich Cyanursäure ab. Die Gefrierpunktserniedrigung betrug daher nur 0.40° statt der für vollständige Verseifung berechneten 0.457° .

Nach dem Abfiltrieren der Cyanursäure wurde die Lösung eingedampft und die dabei entweichende Blausäure durch Titration mit Silbernitrat identifiziert. Die abfiltrierte Cyanursäure wurde nach dem Entwässern durch Stickstoffbestimmung analysiert.

0.0656 g Sbst.: 18.0 ccm N (trocken bei 15° , 766 mm).

$C_3H_3O_3N_3$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.78.

Ein Versuch, bei dem die, in der oben geschilderten Weise bei 0° bereitete wäßrige Lösung bei 0° im Vakuum von 0.25 mm eingedampft und der Rückstand bei 0° über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, führte zu einem Gemisch, das nach der Analyse zur Hauptsache aus Cyanursäure und nur zu ungefähr 27% aus dem Zwischenprodukt bestand.

0.0598 g Sbst.: 17.7 ccm N (trocken bei 16° , 755 mm).

$C_3H_3O_3N_3$. Ber. N 32.56.

$C_4H_2O_2N_4$. Ber. N 40.59.

Gef. N 34.73.

Infolge dieses beträchtlichen Cyanursäure-Gehalts war der Trockenrückstand nur noch zum kleinen Teil in kaltem Wasser löslich, während das noch eine Cyangruppe enthaltende Zwischenprodukt auch in Eiswasser leicht löslich ist.

Dicyan ist im Vergleich zum Hexacyan viel unempfindlicher gegen Wasser. Aus einer wäßrigen, bei 0° bereiteten Dicyan-Lösung läßt sich das Gas im absoluten Vakuum nach $\frac{1}{4}$ Stunde wieder so gut wie vollständig herauskochen.

Einwirkung von Methylalkohol auf das Hexacyan.

I. 0.1293 g Hexacyan wurde in wenigen Tropfen wasserfreiem Methylalkohol gelöst, wobei deutlicher Blausäure-Geruch auftrat, und die Lösung sofort im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedampft und getrocknet. Es wurden 0.1325 g des Dicyan-methoxy-cyanurs erhalten, das in farblosen Blättchen vom Schmp. 86.5° krystallisierte und ohne weitere Reinigung analysiert wurde:

0.0555 g Sbst.: 20.2 ccm N (trocken bei 13° , 760 mm).

$C_6H_8ON_5$. Ber. N 43.48. Gef. N 43.44.

II. 0.1763 g Hexacyan wurden in 10 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst, über freier Flamme zum Sieden erhitzt, etwa 10—20 Sekunden gekocht und dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter gelindem Erwärmen schnell eingedampft. Es hinterließ ein farbloses Öl, das bei 0.2 mm Druck durch Erhitzen auf $80-100^{\circ}$

gefrocknet wurde. Beim Stehen in der Kälte erstarrte es langsam zu Prismen vom Schmp. 21° . Es besteht nach der Analyse aus reinem Cyan-dimethoxy-cyanur:

0.0648 g Sbst.: 18.3 ccm N (trocken bei 12° , 760 mm).

$C_6H_6O_2N_4$. Ber. N 33.73. Gef. N 33.83.

Bei einem Vorversuch waren 0.1650 g Sbst. in 15 ccm Methylalkohol gelöst und auf dem Wasserbad im Laufe von 20 Minuten eingedampft worden, wobei die entweichenden Methylalkohol-Blausäure-Dämpfe in einer Volhard'schen Vorlage durch verdünnte Natronlauge absorbiert wurden. Die entstandene Natriumcyanid-Lösung verbrauchte bei der Titration nach Liebig bis zum Eintritt der ersten Trübung 12 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat-Lösung, während der Abspaltung von 2 Mol. Cyanwasserstoff 10.6, der Abspaltung von 3 Mol. Cyanwasserstoff 15.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung entsprechen. Es läßt sich daraus berechnen, daß etwa 26.4% Cyanursäure-trimethylester entstanden sind, der aus dem Eindampfungsrückstand teilweise auskristallisierte.

III. Hexacyan wurde in verdünnter methylalkoholischer Lösung etwa 15 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Aus der dann sehr stark eingeengten Lösung krystallisiert das quantitativ entstandene Trimethylcyanurat aus, das durch seinen Schmp. 135° und durch Mischprobe mit einem aus Cyanurchlorid dargestellten Präparat identifiziert wurde.

Verhalten des Hexacyans gegen Chlor und Chlorwasserstoff.

Beim Erwärmen einer Lösung des Hexacyans in Tetra-chlor-kohlenstoff mit einer Lösung von Chlor in demselben Lösungsmittel ist auch bei Zusatz von Jod als Überträger keine sichtbare Einwirkung zu beobachten, doch konnte die Bildung geringer Mengen von Cyanurchlorid am Geruch wahrgenommen werden. Eine Benzol-Lösung des Hexacyans konnte im Strom von trockenem Chlorwasserstoff erwärmt und abdestilliert werden, ohne daß eine Veränderung eintrat.

Ähnlich ist das Verhalten des Dicyans, das bei -30° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, nach einwöchigem Stehen nur einen geringen braunen Niederschlag ausschied, in dem sich aber kein Hexacyan nachweisen ließ.