

Über Cyanmelamin und Cyanammelin¹⁾
(Ein Beitrag zur Aufklärung
des Reaktionsmechanismus der Melamin-Bildung
aus Dicyandiamid)

VON HERBERT BIELING, MANFRED RADÜCHEL, GERHARD WENZEL UND
HANS BEYER

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird eine neue Synthese des Cyanmelamins aus 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin und Cyanamid in Dimethylformamid beschrieben. Cyanmelamin reagiert als schwache Säure mit Metallen, Aminen usw. unter Salzbildung. Die Umsetzung mit HCl-Gas führt in der Kälte zum Chloramidiniumchlorid, in Gegenwart von Alkohol zum Iminoesterhydrochlorid. Bei der sauren Hydrolyse von Cyanmelamin entsteht Ammelin, bei der alkalischen Cyanammelin, das als schwache Säure ebenfalls Salze bildet.

Die aus unseren Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse der Melamin-Bildung aus Dicyandiamid werden in einem Reaktionsschema zusammengefaßt, in dem das Cyanmelamin eine Position zwischen Guanylmelamin und Melamin einnimmt.

Bei der Analyse des aus dem Autoklaven entnommenen technischen Melamins, im folgenden kurz als „Autoklavenprodukt“ bezeichnet, isolierten wir u. a. das Cyanmelamin (2-Cyanamino-4,6-diamino-1,3,5-triazin), das erstmals 1950 von amerikanischen Autoren²⁾ beschrieben wurde. Sie stellten es durch Umsetzung von Dicyandiamid mit Natriumdicyanimid dar. 1952 berichteten auch japanische Forscher³⁾ über diese Verbindung, über deren Eigenschaften bisher jedoch in der Literatur nur wenig bekannt war. Die Darstellungsmethoden verlaufen entweder unter Druck oder benötigen verhältnismäßig umständlich herzustellende Ausgangsstoffe.

¹⁾ Die Untersuchungen wurden im Rahmen der Vertragsforschung mit dem VEB Stickstoffwerk Piesteritz durchgeführt.

²⁾ D. W. KAISER u. B. C. REDMON, Chem. Abstr. **44**, 9990 (1950); Amer. Pat. 2510981 (1950).

³⁾ M. KURABAYASHI u. Y. YANAKIE, Industrietechn. Forschungsstelle Tokyo, Tokyo (Stadt), Bez. Megura, Bericht 2 (24. Sept. 1952).

Bei gleichzeitig durchgeführten Untersuchungen der Melamin-Endlaugung, die üblicherweise verworfen wird, konnten wir u. a. ebenfalls Cyanmelamin nachweisen. Dieses müßte demnach bei der Heißwasser-Druckbehandlung, die beim technischen Verfahren zur Auflösung entstandenen Melamins angewendet wird, sowie bei der Alkalisierung (bei 100°), die den Zweck hat, mitgebildetes Ammelin in Lösung zu halten, unverändert geblieben sein.

Die von uns getroffene Feststellung, daß sich Cyanmelamin bei Zimmer-temperatur in 3proz. Ammoniak gut löst, führte zur Isolierung größerer Mengen dieses Stoffes aus dem Autoklavenprodukt.

Daneben gelang uns eine neue Synthese der Verbindung, die sich aus zwei glatt und schnell verlaufenden Reaktionen ergibt. Trägt man Cyanurchlorid (I) in flüssiges Ammoniak ein, so bildet sich innerhalb weniger Minuten 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin (II)⁴⁾. Das durch Umkristallisation aus Dimethylformamid/Wasser gereinigte Produkt wird dann in Dimethylformamid als Reaktionsmedium mit Dinatriumcyanamid bei einer Temperatur von 130° zum Natriumsalz des Cyanmelamins (IIIa) umgesetzt. Aus der nach Zugabe der fünffachen Menge Wasser entstandenen Lösung fällt beim Ansäuern mit verdünntem HCl Cyanmelamin in farblosen Nadeln aus.

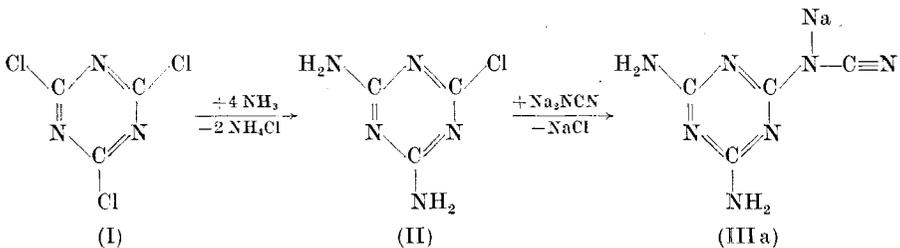


Abb. 1. Bildung von Cyanmelamin

An Stelle von festem Dinatriumcyanamid kann auch ein Soda-Extrakt des technischen Kalkstickstoffs eingesetzt werden. Die geringere Ausbeute an Cyanmelamin fällt hierbei durch die Verwendung eines billigen Industrieprodukts nicht ins Gewicht.

Der Beweis der Identität der so erhaltenen Verbindung mit der nach anderen Methoden dargestellten²⁾³⁾ oder aus dem Autoklavenprodukt isolierten wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektrum erbracht.

Die Frage nach der Ursache des Auftretens von Cyanmelamin beim technischen Melamin-Prozeß soll an späterer Stelle beantwortet werden. Unsere Untersuchungen ergaben, daß nur bei ganz bestimmter Fahrweise der Autoklaven mit der Bildung dieses Nebenprodukts zu rechnen ist.

⁴⁾ H. BIELING, Dissertation Univ. Greifswald 1960.

Eigenschaften des Cyanmelamins

Das in farblosen Nadeln kristallisierende Cyanmelamin reagiert schwach sauer und bildet Salze, die z. T. in Wasser schwer löslich sind. Während in Methanol und Äthanol nur eine geringe Löslichkeit zu verzeichnen ist, ist die Verbindung in Aceton, Äther, Dioxan, Toluol, Pyridin, n-Propanol und Eisessig praktisch unlöslich. Aus heißem Wasser kann Cyanmelamin umkristallisiert werden. Die beste Möglichkeit der Reinigung besteht in der Fällung einer ammoniakalischen Lösung mit verdünntem HCl bei etwa 40°. Ohne zu schmelzen, zersetzt sich Cyanmelamin oberhalb 300° unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung kondensierter Triazinsysteme (Melam, Melem, Melon).

Von den Salzen des Cyanmelamins wurden in der Literatur bisher nur das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz und der Kupfer(II)-diammin-Komplex beschrieben³⁾. In Ergänzung zu dieser Veröffentlichung konnten von uns für beide Verbindungen exakte Fällungsbedingungen ermittelt werden. Zudem gelang die Herstellung folgender Salze: das farblose Kalium-, Ammonium-, Silber-, Guanidinium-, das hellgrüne Kupfer(II)- sowie das rosafarbene Kobalt(II)-Salz.

Reaktionen des Cyanmelamins

Behandelt man Cyanmelamin in der Kälte mit konz. HCl, so bildet sich in Analogie zu unseren Untersuchungen am Cyanharnstoff⁵⁾ und am Dicyandiamid⁶⁾ das Chloramidiniumchlorid, das auf Grund seiner Reaktionsfähigkeit für eine größere Zahl von Synthesen eingesetzt werden kann. Im IR-Spektrum dieser Verbindung tritt keine Nitrilbande auf. Die HCl-Anlagerung ist reversibel, beim Eintragen des Stoffes in Ammoniakwasser und Versetzen mit Kupfer(II)-sulfatlösung läßt sich der Kupferkomplex des Cyanmelamins ausfällen, dessen IR-Spektrum die charakteristische Nitrilbande wieder aufweist.

Kocht man dagegen Cyanmelamin mit Salzsäure, so ist die Verseifung unter Abspaltung der Cyanaminogruppe und Bildung von Ammelin begünstigt.

Wird Cyanmelamin (III) in alkoholischer Aufschlammung mit trockenem HCl-Gas behandelt, so fallen nach anfänglichem Inlöslichgehen die entsprechenden Imidoester (IV) aus. Trägt man diese in warme Alkalilauge ein, so bildet sich unter Abspaltung von Alkohol das Harnstoffderivat (V).

Im Zusammenhang mit Arbeiten über das Monoguanylmelamin⁴⁾⁶⁾ interessierte uns die Darstellung dieser Verbindung, z. B. durch Eintragen des

⁵⁾ H. BIELING, P. BARTH u. H. BEYER, Z. Chem. 4, 146 (1964).

⁶⁾ R. DIEDRICH, Diplomarbeit Univ. Greifswald 1964.

Chloramidiniumchlorids des Cyanmelamins in flüssiges Ammoniak, jedoch blieben diese und andere Versuche mit Ammoniak bisher erfolglos. Allerdings gelang es, durch Eintragen von Cyanmelamin (III) in eine Schmelze von

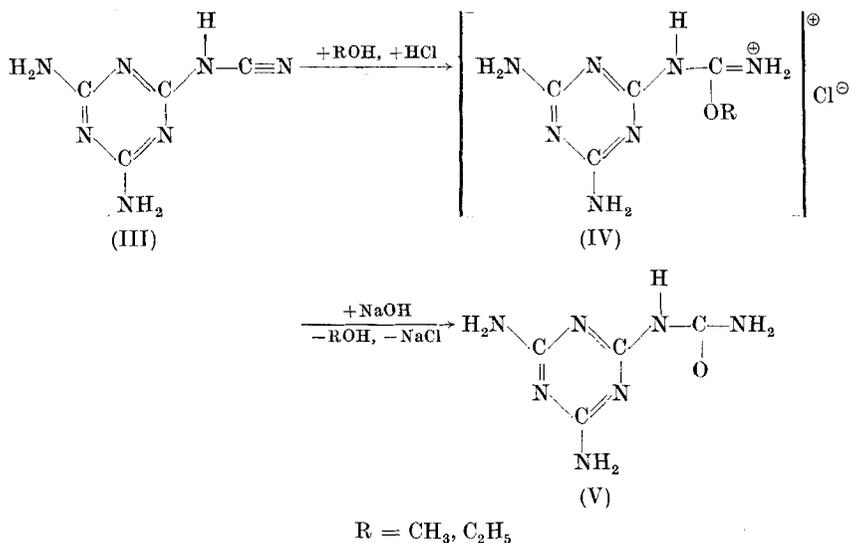


Abb. 2. Reaktionen des Cyanmelamins

Ammoniumnitrat das Nitrat des Monoguanylmelamins (VI) in fast quantitativer Ausbeute zu isolieren, wobei die Stabilisierung des Guanylmelamins durch Salzbildung die Voraussetzung für diesen Reaktionsablauf darstellt.

Auch Druckreaktionen mit flüssigem Ammoniak bei 50 at im Temperaturintervall von 100–180° führten nicht zur Bildung von Guanylmelamin, sondern zu Melamin. Diese Ergebnisse veranlaßten uns, die Stabilität der

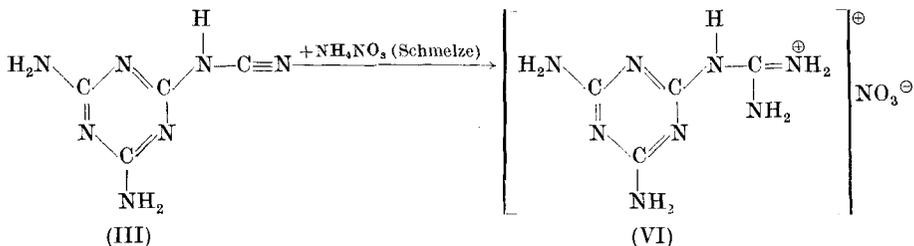


Abb. 3. Reaktionen des Cyanmelamins

freien Base Guanylmelamin unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Auch hierbei verliefen die Umsetzungen glatt zu Melamin, wobei bei Druckabfall die Bildung von Cyanmelamin beobachtet wurde. Es zeigte sich dabei

weiterhin, daß Guanylmelamin unter gleichen Reaktionsbedingungen deutlich instabiler ist als Cyanmelamin.

Auf Grund der Untersuchungen und der ermittelten Konstanten⁷⁾ ist die Bildung freien Guanylmelamins durch Anlagerung von Ammoniak an Cyanmelamin thermodynamisch nicht möglich. Das von uns festgestellte Auftreten von Guanylmelamin beim technischen Melamin-Prozeß⁴⁾⁷⁾⁸⁾ ist demnach primär; aus diesem erfolgt erst sekundär unter bestimmten Bedingungen, die durch Druck- und Temperaturabfall gekennzeichnet sind, die Bildung von Cyanmelamin. Diese Reaktion ist nicht reversibel. Einmal entstandenes Cyanmelamin ist jedoch bei Wiederanstieg von Druck und Temperatur in Gegenwart von Ammoniak verhältnismäßig leicht in Melamin überführbar. Das bedeutet aber, daß Ausbeuteverluste beim technischen Melamin-Prozeß durch Cyanmelamin nicht auftreten können, wenn seine Bildung durch Einhaltung bestimmter Temperatur- und Druckbedingungen verhindert wird, bzw. vorübergehend entstandenes im weiteren Verlauf der Reaktion zu Melamin umgesetzt wird. Diese Bedingungen liegen vor, wenn bei der Reaktion des Dicyandiamids zu Melamin im Autoklaven bei einer Temperatur von 220° ein Ammoniakdruck von 50–60 at gehalten wird. Die eingangs erwähnte Tatsache, daß wir im Autoklavenprodukt größere Mengen Cyanmelamin nachweisen und isolieren konnten, ist darauf zurückzuführen, daß die oben angegebenen Reaktionsbedingungen vom Autoklavenerfahrer nicht eingehalten wurden.

Durch die saure Cyanaminogruppe im Cyanmelamin wird die Basizität einer der beiden Aminogruppen in der Molekel erhöht. Dieser Effekt zeigt sich bereits bei der Bildung des Chloramidiniumchlorids, bei dem statt zwei noch ein drittes Mol HCl – und zwar an eine Aminogruppe – angelagert wird. Es konnte weiterhin festgestellt werden, daß Schwefelkohlenstoff in Dimethylformamid mit einer der beiden Aminogruppen reagiert⁹⁾.

Während bei der sauren Hydrolyse des Cyanmelamins unter Abspaltung der Cyanaminogruppe Ammelin (XII) gebildet wird, verhält sich diese Gruppierung gegenüber alkalischen Angriffen recht resistent. So wie beim Dicyandiamid durch Kochen mit starken Alkalilaugen unter Erhaltung der Cyanaminogruppe die Iminogruppe am Kohlenstoffatom 1 unter Bildung von Cyanharnstoff hydrolysiert wird⁵⁾, reagiert auch beim Cyanmelamin primär eine Aminogruppe des Ringsystems unter Verseifung, wobei Ammoniak abgespalten wird, und es entsteht das bisher in der Literatur unbekannte Cyanammelin (VII) (4-Amino-2-cyanamino-6-hydroxy-1, 3, 5-triazin).

7) G. WENZEL, Diplomarbeit Univ. Greifswald 1963.

8) M. RADÜCHEL, Diplomarbeit Univ. Greifswald 1962.

9) U. TILLER, Diplomarbeit Univ. Greifswald 1964.

Die Darstellung dieses Stoffes gelang uns durch 6stündige Behandlung von Cyanmelamin mit 10 n NaOH bei 100°. Diese extremen Bedingungen geben eine Erklärung dafür, weshalb unverändertes Cyanmelamin in der Melamin-Endlauge bei den eingangs erwähnten Untersuchungen enthalten ist.

Cyanammelin kristallisiert in farblosen Nadeln und zeigt in wäßriger Lösung schwach saure Reaktion. Es ist aus heißem Wasser umkristallisierbar. Wie beim Cyanmelamin ist auch hier Salzbildung möglich. Folgende Salze wurden von uns dargestellt: das farblose Natrium-, Kalium-, Silber-, Cadmium-, Blei-, Eisen(II)-, das rosafarbene Kobalt(II)- und das hellgrüne Nickelsalz. Der violette Kupfer(II)-tetrammin-Komplex des Cyanammelins ist zum Unterschied vom entsprechenden Komplex des Cyanmelamins in kaltem Ammoniak nicht löslich, so daß eine Trennung des Cyanmelamins vom Cyanammelin über diese beiden Komplexe möglich ist.

Bei weiterem Kochen des Cyanammelins (VII) mit Natronlauge erfolgt kontinuierliche Ammoniakabspaltung. Als Endstufe dieser Verseifung konnte Cyanursäure (X) erhalten werden. Das als Zwischenprodukt zu erwartende Cyanammelid (IX) (2-Cyanamino-4,6-dihydroxy-1,3,5-triazin) ließ sich in Substanz nicht fassen. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion läßt jedoch darauf schließen, daß die weitere Verseifung sowohl über Cyanammelid (IX) wie auch über Ammelid (VIII) verläuft.

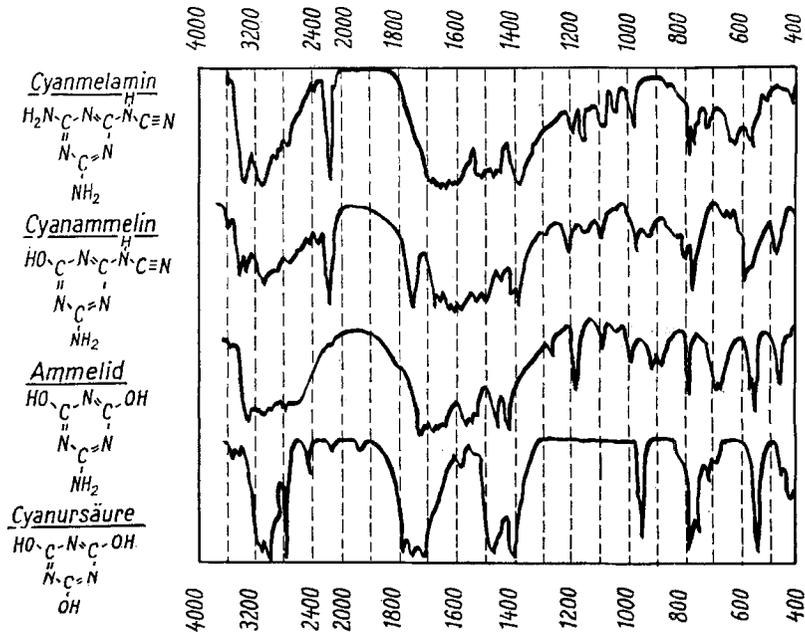


Abb. 4

Unterwirft man Melamin der gleichen Laugenbehandlung, so erhält man als Endstufe ebenfalls Cyanursäure, wobei als Zwischenstufen Ammelin und Ammelid isolierbar sind. Bemerkenswert ist dabei, daß die Verseifung des Melamins zum Ammelin rasch, die des Ammelins zum Ammelid langsam und die des Ammelids zur Cyanursäure wieder rasch erfolgt.

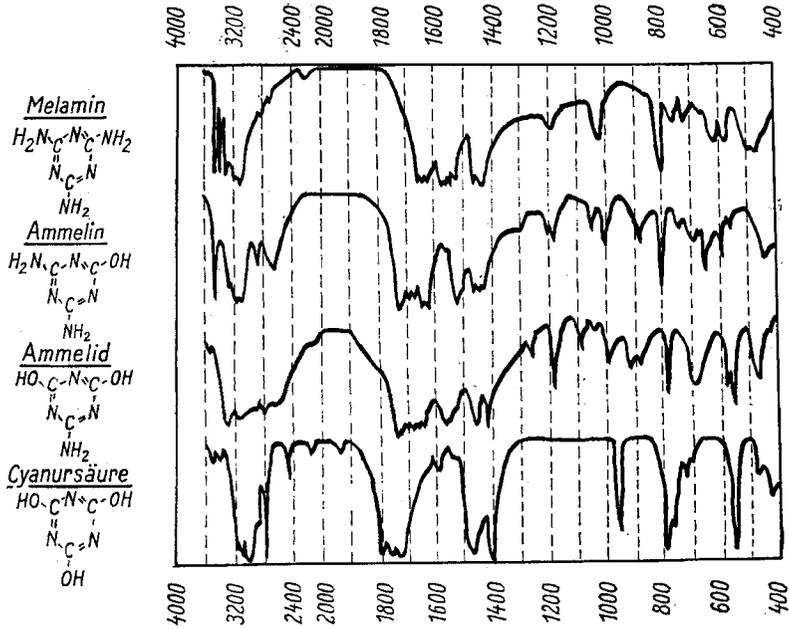


Abb. 5

Das folgende Reaktionsschema gibt einen Überblick über die alkalische und die saure Verseifung des Cyanmelamins (III). Eine Laugenbehandlung bei 100° führt unter Ammoniakabspaltung zum Cyanammelin (VII). Beim Kochen von VII mit Salzsäure wird erwartungsgemäß die Cyanaminogruppe abgespalten und Ammelid (VIII) gebildet. Kochen von VII mit Lauge dürfte über die Zwischenverbindung Cyanammelid (IX) verlaufen, als Endprodukt wird Cyanursäure (X) festgestellt. Erwartungsgemäß führt auch Kochen von IX mit Salzsäure zu X. Behandelt man Cyanmelamin (III) in der Kälte mit konz. HCl, so wird das Chloramidiniumchlorid (XI) gebildet, aus dem durch Kochen mit verdünntem HCl Ammelin (XII) entsteht.

In allen zum Reaktionsmechanismus der Melamin-Bildung aus Dicyandiamid von uns gewonnenen Versuchsergebnissen nimmt das Cyanmelamin eine irreversible Position zwischen dem Guanylmelamin und dem Melamin ein. Die IR-spektroskopische Verfolgung des Ablaufs der Reaktion kommt besonders charakteristisch am Wiederauftreten der Nitrilbande bei 2200 cm⁻¹

von Cyanamid Ringschluß zum Melamin (3) resultiert¹⁰). Das dimere Dicyandiamid kann auch zum Guanylmelamin (4) weiterreagieren, von dem unter den in dieser Arbeit geschilderten Bedingungen ein Reaktionsweg über das Cyanmelamin (6) zum Melamin (7) verläuft. Unter den Bedingungen konstanter Temperatur und konstanten Drucks wird der Reaktionsschritt (5)

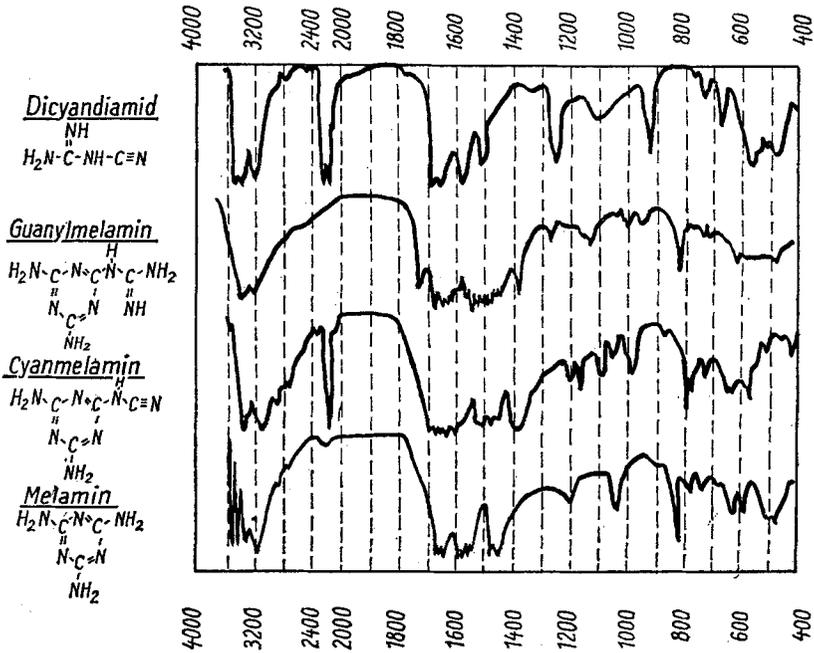


Abb. 7

der vorherrschende sein⁴)⁷). Untersuchungen der drucklosen Melamin-Synthese aus Dicyandiamid⁴) führten zu der Erkenntnis, daß auch der Reaktionsschritt (8) beachtet werden muß, bei dem unter Anlagerung von Dicyandiamid an Guanylmelamin über ein Zwischenprodukt (8) entweder durch Ammoniakabspaltung Melam (10) entsteht, das dann bei Anwendung von Druck durch Aufnahme einer Molekel Ammoniak in zwei Molekeln Melamin (11) zerfällt bzw. auch die Drucksynthese im Autoklaven den Reaktionsweg (9) nicht ausschließt.

Während bisher das Auftreten von Melam mit der Desaminierung primär gebildeten Melamins bei höherer Temperatur gedeutet wurde¹¹), konnte unsererseits festgestellt werden, daß diese Bedingungen bei der drucklosen

¹⁰) H. BEYER, H. BIELING u. TH. PYL, Z. Chem. 2, 310 (1962).

¹¹) A. F. MACLEAN, Ind. Engng. Chem. 32, 1161 (1940).

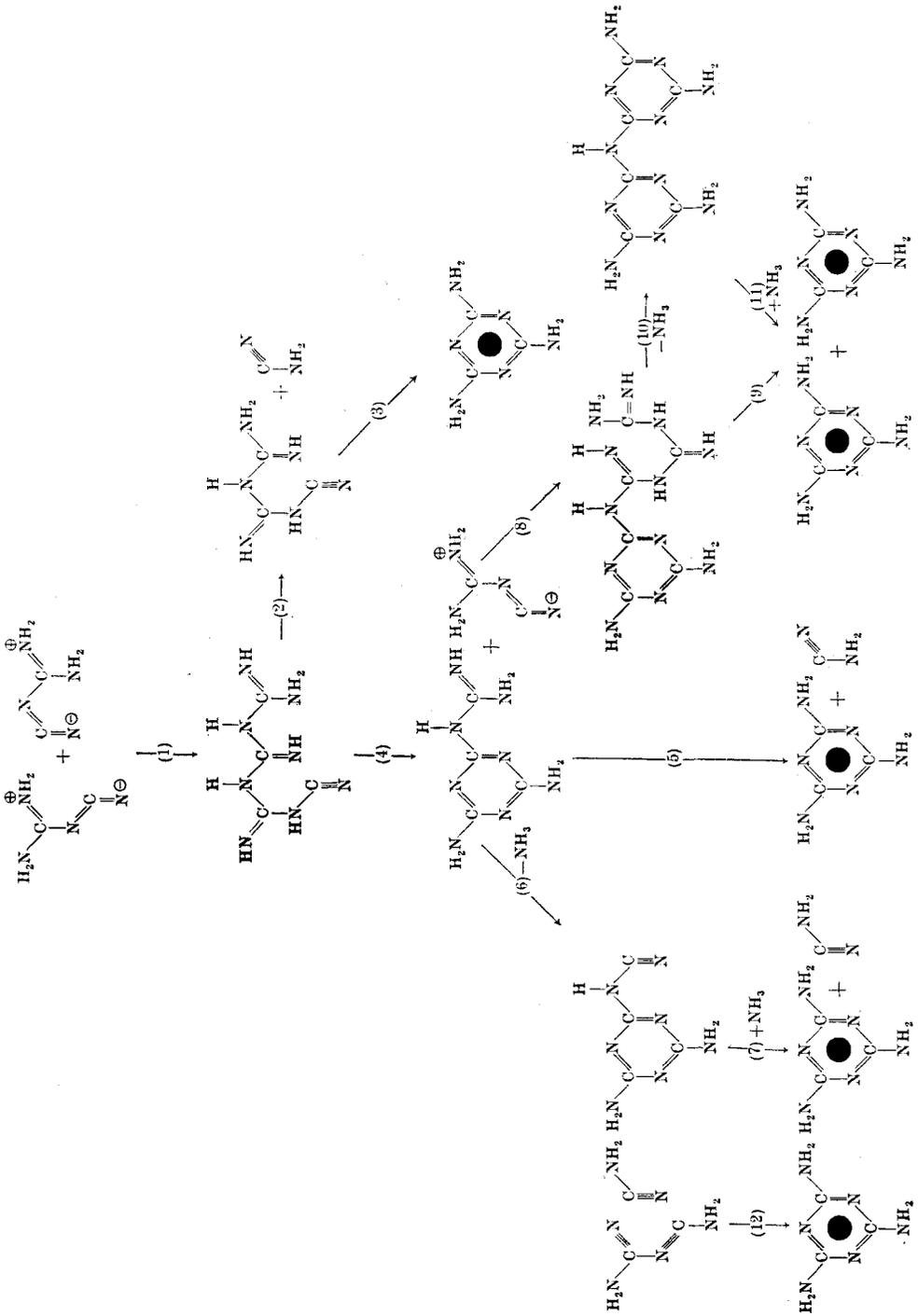


Abb. 8. Melamin-Bildung aus Diacyandiamid

Melamin-Synthese nicht gegeben sind. Das Auftreten größerer Mengen Melamin (30%) bei dieser Reaktion könnte daher nach unserer Auffassung nur mit den Schritten (8)–(10) erklärt werden⁴).

In dieses Schema wurde auch eine ältere Auffassung der Melamin-Bildung aus drei Molekeln Cyanamid aufgenommen (12). Da die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes recht gering ist, darf angenommen werden, daß auch diese Reaktion über die Primärbildung von Dicyandiamid, an das sich Cyanamid zum Cyanbiguanid anlagert, verläuft. Das relativ instabile Cyanbiguanid wird aber sofort unter Ringschluß zum Melamin reagieren.

Mit dieser zusammenfassenden Darstellung sollte zum Ausdruck gebracht werden, daß die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Melamin-Bildung aus Dicyandiamid, der in der Literatur noch immer als nicht geklärt bezeichnet wird, nicht durch eine einzige Reaktionsgleichung beantwortet werden kann, sondern daß unter verschiedenen Reaktionsbedingungen auch verschiedene Wege der Melamin-Bildung möglich sind.

Beschreibung der Versuche

2,6-Amino-4-chlor-1,3,5-triazin (II)

In flüssiges Ammoniak (50 cm³), das sich in einem Dewargefäß befindet, werden 7,4 g (0,04 Mol) feingepulvertes Cyanurchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Die sofort einsetzende Reaktion ist exotherm, das Ammoniak beginnt lebhaft aufzuschäumen. Die entstehende Verbindung löst sich in flüssigem Ammoniak auf. Man gießt nun die Lösung in eine Petrischale und läßt das Ammoniak abdunsten. Der Rückstand wird mit reichlich kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Ag⁺-Ionen nur noch eine schwache Trübung zeigt und danach aus siedendem Wasser, besser aus Dimethylformamid/Wasser (1:1) umkristallisiert. Trocknung bei 100°. Die Substanz kristallisiert in farblosen, verfilzten Nadeln. Beim Erhitzen erfolgt Abspaltung von Ammoniumchlorid und Bildung von Melon.

Ausbeute: etwa 5,7 g (nahezu quantitativ).

C₃H₄N₅Cl (145,6) ber.: C 24,75; H 2,77; Cl 24,37; N 48,13;
gef.: C 24,94; H 2,97; Cl 24,12; N 48,09.

Monocyanmelamin (2-Cyanamino-4,6-diamino-1,3,5-triazin) (III)

a) In einem, mit einem KPG-Rührer und einem Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben werden unter Rühren 20 g feingepulvertes 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin in 400 cm³ vorher auf 135° erhitztes Dimethylformamid eingetragen und vollständig gelöst. Die Zeit für die Auflösung muß so kurz wie möglich gehalten werden, da andernfalls teilweise Reaktion zwischen dem Triazin und dem Lösungsmittel eintreten kann. Diese Lösung wird noch mit 8 cm³ Wasser versetzt. Innerhalb von 10 Minuten gibt man 15 g hirsekorngroßes, mit wenig Wasser angefeuchtetes Dinatriumcyanamid hinzu. Bei weiterem Erhitzen auf 135–140° erfolgt stürmische Reaktion. Um sie unter Kontrolle zu halten, wird die Heizung periodisch unterbrochen. Eine Aufheizung ist notwendig, da die Reaktion bei Unterbrechung der Wärmezufuhr zum Stillstand kommt. Im Verlauf der Reaktion fällt ein weißer Niederschlag aus der Lösung aus (Natriumchlorid, Natriumcyanmelamin). Nach 20–25 Minuten wird das Erhitzen unterbrochen und die Reaktionsmischung nach

schnellem Abkühlen in die fünffache Menge kalten Wassers eingetragen. Dabei wird Natriumchlorid, Natriumcyanmelamin und nicht umgesetztes Natriumcyanamid gelöst, während nicht umgesetztes 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin ausfällt. Es wird 30 Minuten mit fließendem Wasser gekühlt und abfiltriert. Das klare Filtrat wird unter Rühren tropfenweise mit verdünntem HCl bis zum pH 4 angesäuert. Dabei fällt Cyanmelamin aus. Es wird abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und bei 80° getrocknet. Zur Reinigung wird das so erhaltene Rohprodukt in heißem verdünntem Ammoniakwasser vollständig gelöst und mit verdünntem HCl bis pH 4 angesäuert. Dabei fällt Cyanmelamin in farblosen Nadeln an, die nach dem Abfiltrieren mit Wasser und Aceton gewaschen und bei 80° getrocknet werden.

Ausbeute: etwa 80%. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen.

$C_4H_5N_7$ (151,1) ber.: C 31,79; H 3,33; N 64,89;
gef.: C 31,47; H 3,35; N 64,97.

b) Bei 15°C werden 150 g handelsüblichen Kalkstickstoffs mit 100 g Kristallsoda in 200 cm³ Wasser 1 Stunde gerührt. Nach dem Filtrieren der Suspension ist die erhaltene gelbe Cyanamid-Lauge unter Kühlung abzustellen. In ein 1-l-Becherglas mit 400 cm³ Dimethylformamid werden unter kräftigem Rühren bei 135° 20 g 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin eingetragen und schnell gelöst. Nun läßt man unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 80 cm³ der hergestellten Cyanamid-Lauge zutropfen. Das Reaktionsgemisch schäumt unter Wasserdampf-Entwicklung auf und zeigt anfänglich grünblaue Färbung (Fe-Cyan-Komplexe). Im Verlauf der Umsetzung fällt aus der Lösung ein farbloser Niederschlag aus (Natriumchlorid, Natriumcyanmelamin, Ammelin). Die Temperatur von 120° darf nicht unterschritten werden, weil sonst die Reaktion zum Stillstand kommt. Nach 5 Minuten wird der Ansatz unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt, in 800 cm³ 5proz. Ammoniak eingegossen und 30 Minuten gerührt. Das entstandene Cyanmelamin geht dabei in Lösung. Nach dem Abfiltrieren wird das Cyanmelamin, wie unter a) beschrieben, gefällt und gereinigt.

Die Ausbeute beträgt 42–54% (bezogen auf eingesetztes Chlor-diamino-triazin).

Kalium-cyanmelamin

Zu 0,76 g Cyanmelamin (0,005 Mol) werden aus einer Bürette 50 cm³ n/10 KOH gegeben. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung, aus der mit der zehnfachen Menge Aceton das Kaliumsalz ausgefällt wird. Es bilden sich dabei Acetonate in Form sechseckiger Blättchen, die aber beim Abdunsten des Acetons in Nadeln übergehen. Nach der Abfiltration wird im Vakuum über Silicagel getrocknet. Das Salz liegt als Monohydrat vor. Es ist in Wasser gut löslich und schmilzt bei 353° unter Zersetzung.

$C_4H_4N_7K \cdot H_2O$ (207,2) ber.: C 23,18; H 2,92; N 47,31; K 18,87;
gef.: C 23,18; H 3,05; N 47,46; K 18,77.

Natrium-cyanmelamin

Das Natriumsalz wurde entsprechend dem Kaliumsalz durch Auflösen von 0,76 g Cyanmelamin in 50 cm³ n/10 NaOH dargestellt. Man fügt 50 cm³ Äthanol und danach die dreifache Menge Äther hinzu, wobei das Salz in Form von Nadeln ausfällt.

Ammonium-cyanmelamin

1 g Cyanmelamin wird unter Erwärmen in 15 cm³ konz. Ammoniakwasser gelöst. Die klare Lösung gießt man in 50 cm³ Methanol und versetzt dann mit 150 cm³

Äther. Dabei fällt das Salz als amorpher Niederschlag aus, der mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet wird.

Die Substanz wird kristallin erhalten, wenn man 250 mg Cyanmelamin mit 10 cm³ flüssigem Ammoniak übergießt. Es entsteht eine klare Lösung, aus der nach Abdunsten des Ammoniaks ein kristalliner Rückstand bleibt.

Das Ammoniumsalz spaltet leicht Ammoniak ab, daher zeigten die Elementaranalysen streuende Werte. Der Beweis der Salzbildung wurde durch Aufnahme eines IR-Spektrums erbracht, das erhebliche Abweichungen von dem des Cyanmelamins zeigt.

Guanidinium-cyanmelamin

0,9 g Guanidincarbonat (0,01 Mol) werden in 30 cm³ heißem Wasser gelöst und 1,51 g Cyanmelamin (0,01 Mol) hinzugefügt. Beim Kochen erfolgt eine kräftige CO₂-Entwicklung. Sobald diese beendet ist, wird das Erhitzen abgebrochen, die Lösung in 100 cm³ Methanol eingegossen und daraus durch Zugabe von 600 cm³ Äther das Guanidiniumsalz ausgefällt. Es kristallisiert in feinen Nadeln. Trocknung bei 90°. Das Salz ist in Wasser nur mäßig löslich.

Oberhalb 300° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

C₅H₁₀N₁₀ (210,2) ber.: C 28,57; H 4,79; N 66,64;
gef.: C 28,46; H 4,88; N 66,34.

Kupfer(II)-diammin-Komplex des Cyanmelamins

0,76 g Cyanmelamin werden in 100 cm³ Wasser aufgeschlämmt und erhitzt. Auf Zugabe von 20 cm³ konz. Ammoniak bildet sich eine klare Lösung, in die noch in der Wärme unter gutem Rühren eine heiße, 0,4 g CuSO₄ enthaltende wäßrige Lösung getropft wird. Beim Abkühlen fällt der tiefviolette Kupferkomplex in sechseckigen Blättchen oder in strahligen Kristallbüscheln aus. Nach dem Abfiltrieren mit wenig Wasser und darauf mit Aceton waschen. Trocknung bei 80°.

Ausbeute fast quantitativ.

Der Komplex ist in kaltem, konz. Ammoniakwasser löslich und zerfällt bei Einwirkung von Mineralsäuren unter Ausfällung von Cyanmelamin.

(C₄H₄N₇)₂Cu(NH₃)₂ · 2 H₂O (433,9) ber.: C 22,14; H 4,18; Cu 14,65; N 51,65;
gef.: C 22,47; H 4,31; Cu 14,39; N 51,86.

Silber-cyanmelamin

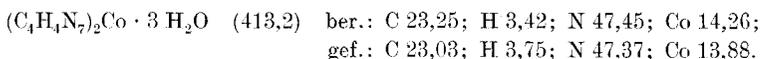
Zu einer Lösung von 0,76 g (0,005 Mol) Cyanmelamin in 50 cm³ 3proz. Ammoniak gibt man eine ammoniakalische Silbernitratlösung (0,85 g AgNO₃ in 20 cm³ 3proz. Ammoniak). Es entsteht sofort ein weißer, amorpher Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Trocknung im Vakuumexsikkator über Silicagel.

Das Salz ist in Salpetersäure und in heißem konz. Ammoniakwasser löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist gering. Bei längerem Stehen im direkten Tageslicht färbt sich die Substanz dunkel. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung.

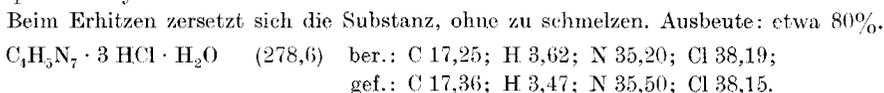
C₄H₄N₇Ag (258,0) ber.: C 18,62; H 1,56; N 38,00; Ag 41,81;
gef.: C 18,76; H 1,84; N 37,83; Ag 41,60.

Kobalt(II)-cyanmelamin

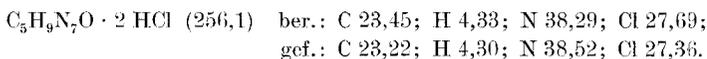
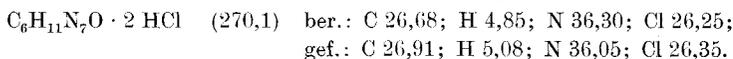
In die alkalisch reagierende Lösung von Kalium-cyanmelamin wird unter gutem Rühren eine CoCl_2 -Lösung eingetropfht, wobei sofort ein rosafarbener Niederschlag ausfällt. Man setzt so lange Kobalt(II)-Lösung zu, wie die Reaktionslösung gerade noch schwach alkalisch reagiert. Die Fällung wird schnell abgesaugt und mit Wasser und Aceton sowie Äther gewaschen. Das lufttrockene Kobaltsalz des Cyanmelamins erweist sich als ein Trihydrat. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung.

**Chloramidiniumchlorid des Cyanmelamins (XI)**

0,41 g feingepulvertes Cyanmelamin werden unter Rühren in 50 cm^3 kalter konz. HCl gelöst. Unter weiterem Rühren und guter Kühlung läßt man nun 150 cm^3 Aceton zulaufen. Dabei fällt eine farblose Substanz aus, die in sechseckigen Blättchen kristallisiert. Nach dem Abfiltrieren wird mit Äther gewaschen und bei 80° getrocknet. Das so erhaltene Chloramidiniumchlorid enthält 3 Mol HCl und 1 Mol H_2O . Beim Eintragen der Verbindung in Ammoniakwasser und Versetzen mit CuSO_4 -Lösung läßt sich der Kupfer(II)-diammin-Komplex des Cyanmelamins ausfällen.

**Imidoester****O-Alkyl-2,4-diamino-1,3,5-triazinyl-isoharnstoff · 2 HCl (IV)**

0,5 g Cyanmelamin werden in 30 cm^3 Methanol bzw. Äthanol aufgeschlämmt und unter ständigem Rühren ein langsamer Strom trockenen HCl-Gases eingeleitet. Nach etwa 30 Minuten hat sich das Cyanmelamin vollständig gelöst. Aus der klaren Lösung erhält man durch Zugabe von 100 cm^3 absolutem Äther eine farblose Substanz. Zur vollständigen Kristallisation bleibt die Fällung noch 30 Minuten stehen. Dann wird abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Trocknung bei 40° . Die Ausbeute ist fast quantitativ.

O-Methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazinyl-isoharnstoff · 2 HCl**O-Äthyl-2,4-diamino-1,3,5-triazinyl-isoharnstoff 2 HCl**

Die Imidoester-dihydrochloride sind in absolutem Alkohol löslich und werden durch Wasser zersetzt.

Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze, ohne zu schmelzen.

Monoguanylmelamin-nitrat (aus Cyanmelamin) (VI)

0,5 g Cyanmelamin werden innerhalb von 5 Minuten in eine Schmelze von 25 g Ammoniumnitrat eingetragen. Die Temperatur der Schmelze darf 190° nicht übersteigen.

Es wird dann bis wenig über den Erstarrungspunkt abgekühlt und danach nochmals kurz auf 190° aufgeheizt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze in 40 cm^3 Wasser aufgenommen. Da es in Wasser schwer löslich ist, bleibt das entstandene Guanylmelamin-nitrat als eine schwach gelblich gefärbte Substanz zurück. Um eine Hydrolyse des Salzes zu vermeiden, setzt man 3 cm^3 konz. HNO_3 zu und erhitzt bis zur klaren Lösung. Beim Abkühlen fällt die Verbindung wieder aus.

Ausbeute (Rohprodukt): etwa 80%.

Die Reinigung erfolgt durch Lösen der Substanz in Methanol und Ausfällen mit Äther. Das abfiltrierte Produkt wird mit Äther gewaschen und bei 80° getrocknet. Man erhält unter diesen Bedingungen das Monohydrat des Guanylmelamin-nitrats. Ohne zu schmelzen, zersetzt sich das Salz beim Erhitzen oberhalb von 300° .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (249,2) ber.: C 19,28; H 4,45; N 50,59;
gef.: C 19,23; H 4,73; N 50,75.

Cyanammelin (2-Cyanamino-4-amino-6-hydroxy-1,3,5-triazin) (VII)

20 g Cyanmelamin werden in 200 cm^3 10 n NaOH gelöst und 6 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Die Reaktion verläuft unter Ammoniakabspaltung. Danach gießt man die Lösung in 400 cm^3 heißes Wasser und läßt abkühlen. Der Alkaliüberschuß wird bis genau pH 8 mit 10 n HCl (konz. HCl) abgestumpft. Der ausfallende flockige Niederschlag wird nach 3 Stunden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in 5 Liter Wasser von 90° wieder aufgelöst. (Ein etwa verbleibender Rückstand: Silikat, Ammelin, Ammelid wird abfiltriert.) Die klare, heiße Lösung wird bis pH 6 mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und über Nacht stehengelassen. Dabei fällt Cyanammelin in langen, farblosen Nadeln aus, die abfiltriert und mit Wasser und Methanol gewaschen werden. Trocknung bei 100° .

Ausbeute: etwa 60% (12 g).

Die Substanz ist in Laugen, in Ammoniak und in siedendem Wasser löslich. Oberhalb von 340° zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}$ (152,1) ber.: C 31,58; H 2,65; N 55,25;
gef.: C 31,81; H 2,69; N 55,18.

Die Salze des Cyanammelins lassen sich analog denen des Cyanmelamins darstellen. Auf Einzelbeschreibungen der Darstellungen wird daher verzichtet. Als Beispiel seien das Kobalt(II)- und das Kupfer(II)-tetrammin-cyanammelin angeführt.

Kobalt(II)-cyanammelin

In eine 0,1proz. heiße, wäßrige Lösung von Cyanammelin läßt man nach Zusatz einer Spatelspitze Natriumacetat unter Rühren eine heiße 1 n Kobalt(II)-nitrat-Lösung bis zur beginnenden Fällung des rosafarbenen Salzes eintropfen. Nach 15 Minuten wird abgesaugt und der Niederschlag nach dem Waschen mit kaltem Wasser im Vakuum bei 100° getrocknet. Das Salz bildet feinkristalline, strahlige Büschel und liegt als Dihydrat vor.

Ausbeute: fast quantitativ.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, unter Schwarzfärbung.

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O})_2\text{Co} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (397,2) ber.: C 24,19; H 2,54; N 42,32; Co 14,84;
gef.: C 23,86; H 2,80; N 42,18; Co 14,78.

Kupfer(II)-tetrammin-Komplex des Cyanammelin

Zu einer heißen 0,1proz. wäßrigen Lösung von Cyanammelin wird unter Rühren Kupfer(II)-tetrammin-Lösung im Überschuß zutropft. Die Ausfällung des blau-violetten Cyanammelin-Komplexes setzt sofort ein und ist nach 30 Minuten quantitativ. Nach dem Abfiltrieren wird mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80° getrocknet. Die Verbindung ist in heißem konz. Ammoniak löslich, nicht aber in kaltem. (Zum Unterschied vgl. die Löslichkeit des Kupfer(II)-diammin-Komplexes des Cyanmelamins in kaltem Ammoniak!)

Ausbeute: quantitativ.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz — ohne zu schmelzen — unter Schwarzfärbung.

$(C_4H_3N_6O)_2Cu(NH_3)_4 \cdot 2 H_2O$ (469,9) ber.: C 20,46; H 4,27; N 47,75;
gef.: C 20,49; H 4,54; N 47,45.

Greifswald, Institut für Organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1964.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 84/65