

Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure

von

A. Smolka und A. Friedreich.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1889.)

Wir beschrieben Synthesen des Ammelins aus Dicyandiamid und Harnstoff¹ und aus Biguanid und Harnstoff.² Es liess sich erwarten, dass man in analoger Weise monalkylirte Ammeline wird darstellen können, wenn man statt Biguanid oder Harnstoff Alkylderivate dieser Verbindungen verwendet. Der Mühe werth schien schon aus dem Grunde eine Beschäftigung mit dieser Frage, weil bis nun ein einziges monalkylirtes Ammelin bekannt ist, welches vor längerer Zeit von Hofmann und Olshausen³ aus Cyanätholin und Ammoniak erhalten worden ist. In der That fanden wir auf die angedeutete Weise das Phenylammelin, und dieses gab uns als Umwandlungsproduct die Monophenylisocyanursäure, über welche wir gleichzeitig berichten.

A. Phenylammelin.

I. Vorerst wurde ein Versuch mit Phenylbiguanid und Harnstoff angestellt. Wir mischten salzsaures Phenylbiguanid (durch Erhitzen von Dicyandiamid, Anilinsalz und Alkohol im Einschlussrohre erhalten) im molecularen Verhältnisse mit Harnstoff und erhitzen das Gemenge im Paraffinbade etwa eine halbe Stunde lang auf 150—160° C. Das Gemisch schmolz, entwickelte Ammoniak, worauf sich ein weisser Körper auszuschcheiden begann,

¹ Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

² Dasselbst, Bd. X, S. 86.

³ Berl. Ber., Bd. III, S. 275.

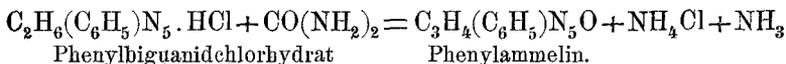
bis endlich alles fest wurde. Die mit Wasser ausgekochte Schmelze hinterliess einen Rückstand, der nach sehr gutem Waschen bei 120° getrocknet wurde. Im Filtrat war kein Anilin, wohl aber Salmiak nachweisbar.

0·1214 g dieser Substanz gaben bei 728·3 mm Druck und 15° C. $37·1 \text{ cm}^3 = 34·86\% \text{ N.}^4$

0·1548 g einer von anderer Darstellung herrührenden Substanz lieferten bei 733·7 mm Druck und 16° $47·7 \text{ cm}^3 = 35·07\% \text{ N.}$

Für Phenylammelin verlangt die Rechnung 34·48% N.

Der Process muss nach folgender Gleichung verlaufen:



Wie sich durch Vergleichung mit später dargestelltem Phenylammelin herausstellte, war der gewonnene Körper wirklich damit identisch, nur nicht völlig rein; da seine Reinigung erhebliche Schwierigkeiten verursacht und die Ausbeute vieles zu wünschen übrig liess, begnügten wir uns bloss damit, die Bildung des Phenylammelins aus Phenylbiguanid und Harnstoff zu constatiren und suchten nach anderen Wegen, auf denen der Verbindung leichter zu begeben wäre.

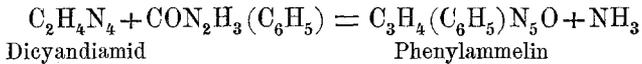
II. Wir versuchten nun, Dicyandiamid und Monophenylharnstoff, welchen wir aus Anilinsalz und Kaliumcyanat darstellten, auf einander einwirken zu lassen. Beide wurden, wie früher, im Verhältniss von je einem Molekül mit einander verrieben und im Paraffinbade etwa $\frac{3}{4}$ Stunden auf 150—160° erhitzt. Die sich dabei darbietenden Erscheinungen waren wesentlich dieselben wie im vorher beschriebenen Versuche: Schmelzung, Entweichen von Ammoniak und endlich Festwerden der Schmelze. Diese wurde zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung von etwa unverbundenem Phenylharnstoff mit 95%igem Alkohol ausgekocht, filtrirt und endlich nach gründlichem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 120° getrocknet. Im Filtrat war ebenfalls kein Anilin nachzuweisen. Eine Stickstoffbestimmung verschaffte

⁴ Der Stickstoff wurde stets im Zulkowsky'schen Apparate gemessen.

uns Gewissheit über die Identität dieser Verbindung mit dem im Falle I erhaltenen Körper; denn

0·1911 *g* derselben gaben bei 721·4 *mm* Druck und 17° C. 59·6 *cm*³ = 35·00% N.

Auch die Ausbeute war etwas ergiebiger: aus 0·7 *g* Dicyandiamid erhielten wir z. B. 1·0 *g* Phenylammelin, während nach der Gleichung



1·69 *g* davon entstehen sollten; die erhaltene Menge entspricht also 59% der berechneten Ausbeute.

Aber auch diese Methode befriedigte uns nicht, die Substanz war noch immer nicht genügend rein.

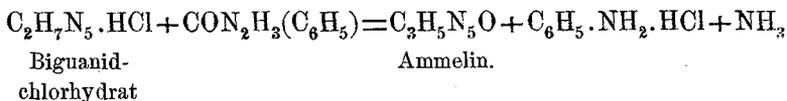
Dass wir in beiden Fällen wirklich Phenylammelin vor uns hatten, erhellt übrigens nicht allein aus der in den Producten gefundenen Stickstoffmenge; wir überführten beide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in die weiter unten zu beschreibende Phenylisocyanursäure, die ein charakteristisches Umwandlungsproduct des Phenylammelins bildet.

III. Es ist immerhin denkbar, dass auch Biguanid und Monophenylharnstoff in dem gewünschten Sinne auf einander reagieren. Wir schmolzen deshalb unter genauer Einhaltung der früher angegebenen Bedingungen Biguanidchlorhydrat mit Monophenylharnstoff zusammen; beim Schmelzen entwich Ammoniak, das Filtrat enthielt aber diesmal Anilin; beim Kochen der Flüssigkeit verrieth es sich durch den Geruch, im Übrigen entstand auch mit Chlorkalk die von Runge für Anilin als charakteristisch angegebene purpurviolette Färbung.

Die ausgekochte und getrocknete Schmelze war dem gewöhnlichen Anilin sehr ähnlich, jedenfalls hatte sie nicht das Aussehen des Phenylammelins; die Ausbeute war sehr gering.

0·1071 *g* der trockenen Substanz gaben bei 734·5 *mm* Druck und 17° C. 51·1 *cm*³ = 54·53% N; Ammelin enthält davon 55·12%.

Wir erhielten somit aus Biguanid und Monophenylharnstoff bloss gewöhnliches Ammelin und nicht Phenylammelin. Seine Bildung verläuft nach folgendem Process:



IV. Da Dicyandiamid und Monophenylharnstoff auf einander unter Bildung von Phenylammelin reagieren, Biguanid und Monophenylharnstoff aber nicht, lag die Vermuthung nahe, die Cyangruppe des Dicyandiamids könne in Übereinstimmung mit Bamberger's und Rathke's Ansicht über die Constitution dieser Körper sich wohl mit der phenylirten Amidogruppe des Harnstoffes verbinden, dass hingegen die Amidogruppe des Dicyandiamids oder eine von beiden des Biguanids unter Abgabe eines Wasserstoffatoms an die phenylirte Amidogruppe des Phenylharnstoffes Anilin erzeugt.

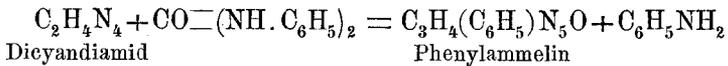
Darnach konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, dass bei Einwirkung von α -Diphenylharnstoff $\text{CO}-(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ auf Dicyandiamid $\text{CN}-\text{NH}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$ die eine Phenylamidogruppe des substituirten Harnstoffes zur Cyangruppe des Dicyandiamids treten werde, die andere dieser Gruppen aber mit dem Amid des Dicyandiamids Anilin bilden könnte; es war dabei noch der Vortheil einer gewissen Flüssigerhaltung der Schmelze durch das ausgeschiedene Anilin absehbar, bei welchem Umstande die Reaction besser und leichter verlaufen kann, als wenn das ganze Gemisch zum Schlusse der Operation fest erstarrt. Alle diese Voraussetzungen trafen in der That ein.

Nach angestellten Vorversuchen erwies sich folgende Vorschrift zur Darstellung des Phenylammelins in jeder Beziehung als zufriedenstellend: Dicyandiamid und α -Diphenylharnstoff (aus Harnstoff und Anilin erhalten) werden in acquimolecularem Verhältnisse, von letzterem jedoch ein geringer Überschuss, aufs innigste zusammengerieben und sodann in einem auf 185—190° angeheizten Paraffinbade etwa eine Stunde erhitzt. Die Mischung erweicht nach kurzer Zeit und bald verräth der charakteristische Geruch ein Entweichen von Anilin. Nach der angegebenen Zeit nimmt man die Schmelze mit heissem, etwa 95°/igem Alkohol

auf, zerreibt sie sehr fein, kocht wiederholt mit Alkohol aus, filtrirt und wäscht am Filter gut aus.

Aus dem Filtrat krystallisiren Nadeln von α -Diphenylharnstoff (gefunden $13\cdot31\%$ N, berechnet $13\cdot21\%$), zugleich scheidet sich etwas Phenylammelin aus, welches sich von den Nadeln gut abschlämmen lässt; endlich enthält das Filtrat Anilin.

Das ausgewaschene Phenylammelin präsentirt sich nach dem Trocknen als ein zartes, abfärbendes, weisses Pulver, manchmal mit einem sehr schwachen rosenrothen Stich. Man erhält es so analysenrein; dies ist umso erwünschter, als bei der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln eine Reinigung auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst. Die Ausbeute ist sehr gut: wir erhielten $79-85\cdot5\%$ der Menge, welche nach der Reaktionsgleichung



entstehen soll, wobei noch bemerkt werden muss, dass der allerdings geringe Antheil des bei den Waschoperationen in Alkohol gelösten Phenylammelins nicht in Rechnung gezogen wurde.

Das bei 120°C . getrocknete Phenylammelin, welches von verschiedenen Darstellungen stammte, hatte folgende Zusammensetzung:

1. $0\cdot1137\text{ g}$ Substanz gaben bei $742\cdot6\text{ mm}$ Druck und 16°C . $33\cdot4\text{ cm}^3 = 34\cdot05\%$ N.
2. $0\cdot1443\text{ g}$ der Verbindung gaben bei $721\cdot3\text{ mm}$ Druck und 18°C . $45\cdot0\text{ cm}^3 = 34\cdot87\%$ N.
3. $0\cdot1617\text{ g}$ Substanz lieferten bei $730\cdot2\text{ mm}$ Barometerstand und $16\cdot5^\circ\text{C}$. $49\cdot4\text{ cm}^3 = 34\cdot76\%$ N.
4. $0\cdot3021\text{ g}$ Phenylammelin gaben $0\cdot5931\text{ g CO}_2 = 53\cdot54\%$ C und $0\cdot1201\text{ g} = 4\cdot42\%$ H.

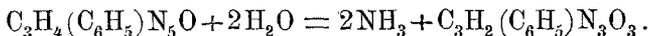
Für Phenylammelin $\text{C}_3\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_5\text{O}$:

	Berechnet	Gefunden
C	$53\cdot20\%$	$53\cdot54\%$
H	$4\cdot43$	$4\cdot42$
N	$34\cdot48$	$34\cdot56$ (im Mittel).

Eigenschaften des Phenylammelins.

Das Phenylammelin bildet ein weisses, zartes, stark abfärbendes Pulver, welches in Wasser ganz unlöslich ist; in Mineralsäuren, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, wie auch in fixen Alkalien löst es sich leicht auf, in Ätzammoniak und heisser Sodalösung dagegen schwieriger, aus welcher letzterer es beim Abkühlen theilweise wieder herausfällt. Kochender Alkohol nimmt sehr wenig von der Substanz auf; beim Erkalten des Alkohols fällt etwas Phenylammelin heraus, welches unter dem Mikroskop schöne Nadeln zeigt. Auch in siedendem Nitrobenzol löst sich nur wenig von dem Körper auf.

Bei wiederholtem Abdampfen mit concentrirter Salzsäure oder leichter nach etwa fünfständigem Digeriren mit dieser Säure im Einschlussrohre bei 150° bildet das Phenylammelin die weiter unten zu beschreibende Monophenylisocyanursäure und Ammoniak.



Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Phenylammelin unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes, welcher bei stärkerem Erhitzen selbstverständlich völlig verbrennt.

Salze des Phenylammelins.

Beim Erwärmen mit Säuren löst sich das Phenylammelin zu Salzen auf, von denen die mit gewöhnlichen Säuren in der Regel sehr leicht löslich sind und schlecht krystallisiren, so dass von der Reindarstellung der meisten abgesehen werden musste.

Salzsaures Phenylammelin. Löst man Phenylammelin in der berechneten Menge warmer, mässig concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich nach dem Erkalten der Lösung kleine, sternförmig gruppirte Nadeln des Chlorhydrates aus. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0·1044 g der bei 125° getrockneten Substanz gaben bei 741·1 mm Druck und 13° C. $26\cdot5\text{ cm}^3 = 29\cdot67\%$ N.
2. 0·3292 g Salz gaben 0·1954 g AgCl = $14\cdot68\%$ Cl.

Für salzsaures Phenylammelin $C_3H_4(C_6H_5)N_5O \cdot HCl$

	Berechnet	Gefunden
N	29·23%	29·67%
Cl	14·82	14·68.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Salzsaures Phenylammelinplatinchlorid. Fügt man zu einem Brei von concentrirter Salzsäure und Phenylammelin concentrirte Platinchloridlösung und erwärmt, so löst sich alles auf; nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche sich jedoch schon beim Waschen mit Wasser zersetzen und einen weissen Rückstand von Phenylammelinchlorhydrat hinterlassen. Zweckmässig verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes in der Weise, dass man die erwähnte Lösung mit starkem Alkohol versetzt und erkalten lässt; die ausgeschiedenen Nadeln werden schliesslich mit Alkohol gewaschen.

0·5502 g der bei 120° getrockneten Platinverbindung hinterliessen beim Glühen 0·1358 g = 24·68% Pt; die Theorie verlangt für $[C_3H_4(C_6H_5)N_5O]_2 \cdot PtCl_4$ 24·08% Pt.

Krystallwasser enthält das mit Alkohol ausgefällte Doppelsalz keines. Die Verbindung ist im Wasser leicht löslich und wird schon beim Waschen damit in Platinchlorid und Phenylammelinchlorhydrat zersetzt.

Saures schwefelsaures Phenylammelin. Phenylammelin wurde in mässig concentrirter, überschüssiger, heisser Schwefelsäure gelöst; beim Eindunsten der Lösung im Vacuum schied sich eine strahlige Krystallmasse aus, von welcher abgepresst und bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknet 0·4782 g bei 115° C. 0·0117 g = 2·45% H_2O verloren, während für $C_3H_4(C_6H_5)N_5O \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ 2·90% H_2O gefunden werden sollten.

0·4522 g des entwässerten Salzes gaben 0·3440 g $BaSO_4$ = 31·34% SO_4 (Rechnung für wasserfreies Salz 31·89% SO_4).

Das saure Sulfat des Phenylammelins krystallisirt undeutlich, enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt zwischen 125—130° C. unter Zersetzung, indem es sich dabei braun färbt.

Das Phenylammelin nitrat ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt sehr schlecht; es wurde daher nicht weiter untersucht.

Phenylammelinsilberniträt. Versetzt man eine Lösung des Phenylammelins in Salpetersäure mit concentrirter Silbernitratlösung, so scheiden sich beim Stehen schöne Nadeln aus, in welchen qualitativ Salpetersäure nachgewiesen wurde. Dieselben sind wasserfrei; 0·2271 g derselben gaben 0·0423 g = 18·63% Ag; ferner lieferten 0·1730 g der Substanz bei 16·5° C. und 726·3 mm Druck 41·7 cm³ = 27·28% N.

Eine Verbindung $2C_3H_4(C_6H_5)N_5O \cdot AgNO_3$ enthält 18·75% Ag und 26·74% N.

Derselbe Körper wurde noch unter anderen Umständen erhalten: beim Versetzen einer schwach salpetersauren Phenylammelinlösung mit überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung entsteht ein weisser Niederschlag; wird derselbe in sehr wenig überschüssigem Ammoniak gelöst, so scheiden sich nach einigem Stehen lebhaft glänzende Nadeln aus, die mit der vorher beschriebenen Verbindung identisch sind, denn 0·3474 g derselben hinterliessen beim Glühen 0·0644 g = 19·11% Ag.

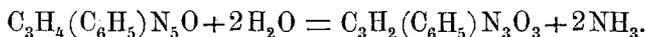
In Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leicht in Salpetersäure und Ammoniak. Beim Erhitzen findet infolge des Salpetersäuregehaltes eine lebhafte Verbrennung statt.

B. Phenylisocyanursäure.

Es wurde bereits erwähnt, dass das Phenylammelin bei wiederholtem Abdampfen mit concentrirter Salzsäure, oder besser beim Erhitzen damit unter Druck in Phenylisocyanursäure übergeht.

Zweckmässig erhitzt man das Phenylammelin mit concentrirter Salzsäure 4—5 Stunden bei 150° im Einschlussrohr. Darnach sind im Rohre Krystalltafeln ausgeschieden; nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wurde aufgeköcht.

und die Lösung filtrirt; aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen sehr schöne glänzende Nadeln heraus, welche nur abgesaugt und getrocknet zu werden brauchen, um die Säure analysenrein zu geben. Das Filtrat von den Nadeln enthielt Salmiak, daher musste die Bildung der Phenylisocyanursäure nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie, wenn nicht über 150° und nicht zu lange erhitzt wurde.

Die Substanz ist wasserfrei.

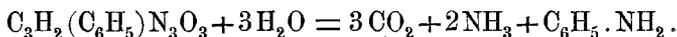
1. 0.1722 g derselben gaben bei 733.9 mm Druck und 14° $31.1\text{ cm}^3 = 20.84\%$ N.
2. 0.2156 g der Substanz lieferten bei 738.2 mm Barometerstand und 18° $39.4\text{ cm}^3 = 20.91\%$ N.
3. 0.2566 g der Verbindung gaben $0.4971\text{ g CO}_2 = 52.84\%$ C und $0.0811\text{ g H}_2\text{O} = 3.51\%$ H.

Für Phenylisocyanursäure $\text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3\text{O}_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	52.68%	52.84%
H	3.41	3.51
N	20.49	20.88 (im Mittel).

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt in wasserfreien, lebhaft glänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter löslich; von siedendem Alkohol wird sie schwer aufgenommen, nach dem Erkalten der Lösung fällt sie ebenfalls in Nadeln heraus. In Ammoniak ist die Verbindung sehr leicht löslich, ebenso in fixen Alkalien. Über 240° schmilzt die Säure, zum Theil dabei sublimirend. Beim Einschliessen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie bei 200° nach fünf Stunden in Anilin, Kohlensäure und Ammoniak; der Röhreninhalt bildet nach dieser Zeit eine klare Lösung, beim Öffnen des Rohres entweicht viel Kohlensäure. Dampft man die Lösung ein, so lässt sich in dem Rückstande mit Kalilauge Ammoniak nachweisen; mit wässriger Chlorkalklösung entsteht die von Anilin her-

rührende purpurviolette Färbung. Der Zerfall der Säure findet in folgender Gleichung Ausdruck:



Salze der Phenylisocyanursäure.

Die Phenylisocyanursäure ist zweibasisch, bildet aber vorzugsweise saure Salze, die im Allgemeinen leichter löslich sind als jene der gewöhnlichen Isocyanursäure. Mit Kupfervitriol entsteht ein rosenrother, unbeständiger Niederschlag.

Natriumsalz. Beim Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit Soda erhält man nach entsprechender Concentration im Vacuum ein nicht rein darzustellendes, in strahligen Massen krystallisirendes, sehr leicht lösliches Salz.

Bariumsalz. Eine ammoniakalische Lösung der Säure wird mit überschüssigem Chlorbarium anhaltend gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das saure Bariumsalz $[\text{C}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3\text{O}_3]_2\cdot\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ aus. Bemerkenswerth ist, dass bei gleicher Behandlung der gewöhnlichen Cyanursäure zwei Wasserstoffatome durch Barium ersetzt werden.

1. 0·5160 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 125° 0·0470 g $\text{H}_2\text{O} = 9\cdot11\%$ H_2O ab. Die obige Formel verlangt 9·01% H_2O .
2. 0·4590 g des entwässerten Salzes gaben 0·2000 g $\text{BaSO}_4 = 25\cdot62\%$ Ba.
3. 0·1993 g des wasserfreien Salzes lieferten bei 731·4 mm Druck und 16° 27·3 $\text{cm}^3 = 15\cdot64\%$ N.

Für wasserfreies saures phenylisocyanursaures Barium $[\text{C}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3\text{O}_3]_2\cdot\text{Ba}$:

	Berechnet	Gefunden
N	15·41%	15·64%
Ba	25·14	25·62.

Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Kupfersalz. Man erhält es am besten in folgender Weise: Die ammoniakalische Lösung der Phenylisocyanursäure gibt mit

Kupfervitriol eine blaue Lösung; versetzt man diese mit Salzsäure, so fällt ein weisser Niederschlag heraus; gibt man nun einen sehr geringen Überschuss von Ätznatron hinzu, so löst sich anfänglich alles, sofort darauf fällt aber das rosenrothe Kupfersalz. Es ist indess sehr unbeständig; schon beim Waschen mit Wasser färbt es sich oberflächlich grün, von kochendem Wasser wird es in kürzester Zeit in ein blaugrünes Salz verwandelt.

Silbersalze. Versetzt man die Lösung von der einem Moleküle entsprechenden Menge Phenylisocyanursäure mit dem äquivalenten Gewichte von Silbernitrat, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, von welchem im getrockneten Zustande $0.3132g$ $0.1106g$ Ag $= 35.31\%$ Ag gaben. Das saure phenylisocyanursäure Silber $C_3HAg(C_6H_5)_2N_3O_3$ enthält 34.62% Ag.

Wird dagegen eine ammoniakalische Lösung der Säure längere Zeit mit stark überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung gekocht, so erhält man einen weissen, pulverigen, dem vorigen ähnlichen Niederschlag, von welchem $0.3621g$ $0.1846g$ $= 51.12\%$ Ag lieferten, während im normalen phenylisocyanursäuren Silber 51.55% Ag enthalten sind.

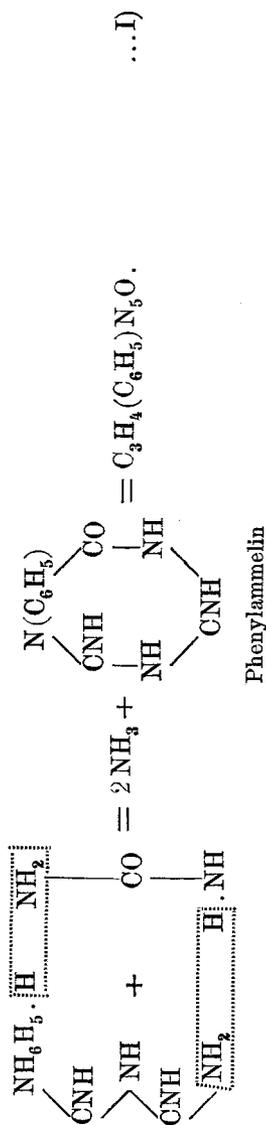
Ganz rein waren die Niederschläge wohl nicht, denn unter dem Mikroskop waren neben Prismen in beiden Fällen auch noch Nadeln und anscheinend amorphe Theile zu bemerken; sie lassen jedoch schliessen, dass die Phenylisocyanursäure zweierlei Salze, saure und normale, zu bilden vermag.

In einer früheren Abhandlung über das Ammelin¹ haben wir die vorläufige Ansicht ausgesprochen, das Ammelin wäre ein Carbamindicyandiamid; diese Ansicht fand in unseren späteren Untersuchungen, die demnächst publicirt werden sollen, keine Bestätigung. Es muss vielmehr angenommen werden, dass der Harnstoff mit dem Dicyandiamid zu einem Ringe zusammentritt, in welchem eine Carbonylgruppe enthalten ist.

Auch bei dem Phenylammelin haben dieselben Verhältnisse statt, aber es sind hier, wenn nur die Synthese desselben aus

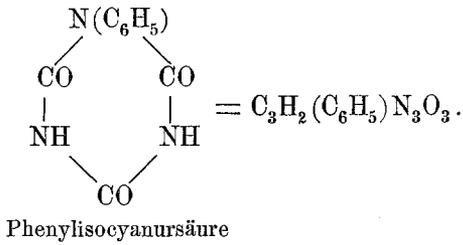
¹ Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

dem Phenyl in einer Ring-Imidgruppe des Ammelins den Platz anweist; vorausgesetzt muss dabei werden, dass das Phenyl in einer Amidgruppe des Biguanids sich befindet, was ja auch namentlich aus dem Verhalten der alkylirten Biguanide gegen Chloroform und alkoholische Lauge sehr wahrscheinlich ist, unter welcher Bedingung diese Verbindungen bekanntlich Carbylamine geben:



Bedenkt man ferner, dass aus Biguanid und Phenylharnstoff nicht Phenylammelin, sondern gewöhnliches Ammelin entsteht, daher das Phenyl wieder mit seinem Stickstoffatom als Anilin austritt, so ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dass die Formel I) der richtige Ausdruck der Constitution des Phenylammelins ist.

Darnach wäre dasselbe eine Imidverbindung und enthielte keine Hydroxyl-, respective Phenoxygruppe. Ist dies richtig, dann muss aus dem Phenylammelin durch Wasseraufnahme eine phenylirte Isocyanursäure entstehen, d. h. eine Cyanursäure, in welcher drei Carbonylgruppen vorhanden sind, und in welcher das Phenyl die Stelle eines Imidwasserstoffes vertritt:



Ist wiederum diese Annahme richtig, so muss die Phenylisocyanursäure mit Wasser, respective beim Digeriren mit Salzsäure unter Druck in Phenylamin und Cyanursäure, respective Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden. Dies ist denn auch thatsächlich der Fall, wie wir oben nachgewiesen haben.

Aus diesen Betrachtungen folgt also, dass sowohl dem Phenylammelin, als der daraus erhaltenen Phenylisocyanursäure die Iso-Structur zukommt, dass also beide Körper für Imidoverbindungen anzusprechen sind.
