

# Über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1890.)

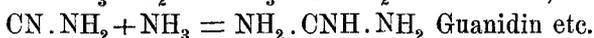
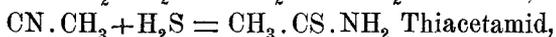
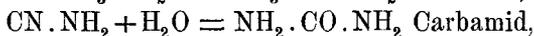
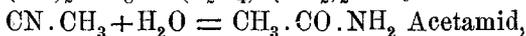
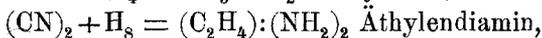
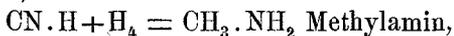
Unter diesen Derivaten verstehe ich Verbindungen, welche sich zum Theile vom Cyan, respective Cyanamid, zum Theile vom Harnstoff, respective der Kohlensäure ableiten und in verschiedenen Büchern unter verschiedenen Namen, wie „Cyanverbindungen“, „Säureamide“, „Säurenitrile“ und „Kohlensäurederivate“ in getrennten Abschnitten behandelt werden. Die Blausäure, das Cyanamid, die Cyansäure, die Derivate des Dicyandiamids, des Melamins, Melams, der Harnstoff mit seinen zahllosen Abkömmlingen und überhaupt die Derivate der Kohlensäure gehören hierher. Man könnte diesen Körpern ebenso gut den Namen „Derivate des Cyans“ beilegen; denn denkt man sich den Wasserstoff der Blausäure (durch Vermittlung des Chlorcyans) durch die Amidogruppe ersetzt, so gelangt man zum Cyanamid und geht dabei von der Blausäure, also auch vom Cyan aus. Dieser Begriff ist aber ein viel umfassenderer, z. B. die sich vom Dicyan ableitenden Oxalylverbindungen, ebenso alle Säurenitrile etc. in sich begreifender, die hier keine oder doch nur eine sehr nebensächliche Berücksichtigung finden.

Endlich lassen sich sämtliche hier behandelte Verbindungen auch als „Derivate des Harnstoffes“ ansehen; denn durch Addition von Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff zum Cyanamid entstehen aus diesem Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff, von denen wieder jedes für sich viele Abkömmlinge gibt, die sowohl mit einander, als auch mit anderen Gliedern dieser Körperklasse durch enge Beziehungen vielfach verknüpft sind.

Wir haben unter den vielen Körpern, die hieher zu zählen sind, zwei Hauptclassen zu unterscheiden: 1. Wahre Cyanverbindungen und 2. Additionsproducte dieser Cyanide.

Das Cyanamid gehört in die erste Classe, der durch Addition von Wasser zum Cyanamid entstandene Harnstoff ist ein Repräsentant der anderen Gruppe dieser Verbindungen.

Die wahren Cyanverbindungen, welche also noch ein Cyanradical enthalten, sind besonders dadurch charakterisirt, dass sie — wie es scheint ganz allgemein — Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak addiren können, wodurch Amine, Säureamide, geschwefelte Säureamide und Amidine entstehen, z. B.:



Von eigentlichen Säurenitrilen stellte man bis nun durch Einwirkung von Ammoniak keine Amidine direct dar. Thatsächlich wurden derartige Versuche von Bernthsen<sup>1</sup> angestellt; aus Benzonitril und Salmiak konnte dieser Forscher kein Amidin erhalten, dafür gelang ihm die Verbindung von substituirten Ammoniaken mit Nitriten zu substituirten Amidinen; so gibt beispielsweise Benzylcyanid und salzsaures Anilin das Chlorhydrat des phenylirten Phenylacetamidins  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5).\text{NH}_2$ . Dies ist gewiss eine Reaction, die der Addition von Ammoniak zu Acetamid analog ist. Ebenso beweisend sind die von Bernthsen<sup>2</sup> gefundenen Additionen von (salzsaurem) Diphenylamin zu Acetonitril und Benzonitril, in Folge deren Amidine von unsymmetrischer Constitution  $\text{R.CNH.NR}'_2$  entstehen. Die von Tiemann ausgeführte Vereinigung von Hydroxylamin mit Nitrilen zu Oxyamidinen, auf welche, sowie zum Theil auch auf Bernthsen's Arbeiten, bereits Rathke<sup>3</sup> hinwies, gehört eben-

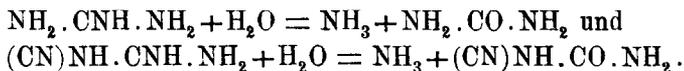
<sup>1</sup> Liebig's Annalen, Bd. 184, S. 321.

<sup>2</sup> Daselbst, Bd. 192, S. 4.

<sup>3</sup> Berl. Ber., Bd. 18, S. 3105.

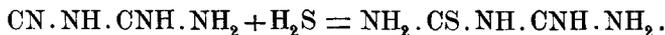
Wäre nun Baumann's Imidformel oder Klason's Amidformel richtig, so ist nicht ersichtlich, warum nicht beide Imid-, respective Amidgruppen durch O, beziehungsweise OH ersetzt werden sollten, indem dadurch etwa durch weitergehende Polymerisation des Oxydationsproductes Cyanursäure entstehen könnte. Man kann allerdings behaupten, durch Einwirkung des Barytwassers werde nur ein Sauerstoffatom eingeführt und erst Säuren erzeugen aus der entstandenen Amidodicyansäure Cyan-, beziehungsweise Cyanursäure. Dem ist aber nicht so, denn Säuren überführen bekanntlich die Amidodicyansäure in Biuret, indem sie an dieselbe Wasser wie an ein Cyanid im Allgemeinen anlagern.

Sofort erklärlich wird aber die gedachte Bildung der Amidodicyansäure aus Dicyandiamid, wenn dieses als ein Cyanguanidin aufgefasst wird. Wie Guanidin die an seinem Kohlenstoffatom befindliche Imidgruppe beim Kochen mit Barythydrat unter Bildung von Harnstoff gegen Sauerstoff austauscht, so tritt auch an Stelle der an einem einzigen Kohlenstoffatom hängenden einen Imidgruppe des Cyanguanidins unter gleichen Umständen Sauerstoff ein und es entsteht ein Cyanharnstoff, d. i. die Amidodicyansäure:



Ich halte somit die Überführung des Dicyandiamids in Amidodicyansäure für einen gewichtigen Beweis dafür, dass es ein Cyanguanidin ist.

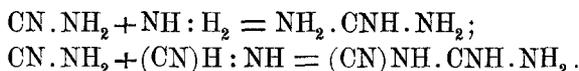
*d)* Schwefelwasserstoff addirt sich mit Dicyandiamid zu Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff):



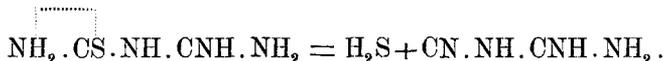
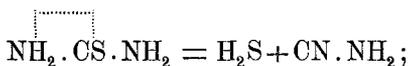
Auch dies ist eine den Cyanverbindungen eigenthümliche Reaction.

*e)* Das Cyanamid polymerisirt sich sehr leicht zu Dicyandiamid; dieser Vorgang ist unter Zugrundelegung der Cyanguanidinformel für letzteres nichts anderes als eine Addition von Cyanammoniak, d. i. Cyanamid, zu Cyanamid, wie schon

Bamberger<sup>1</sup> hervorgehoben, und verläuft ebenso wie die Addition des Ammoniaks mit Cyanamid zu Guanidin:



f) Erwägt man ferner, wie Rathke gefunden und Bamberger<sup>1</sup> besprochen hat, dass Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) beim Entschwefeln unter Abgabe von Schwefelwasserstoff Dicyandiamid bildet, so ist dies ein ganz analoger Fall, wie die Entschwefelung des Thioharnstoffes zu Cyanamid:

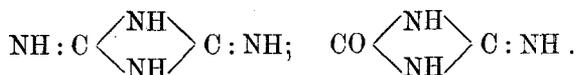


g) Endlich sei noch der Bildung von Thiammelin und Melanurensäure durch Addition von Sulfo-cyansäure und Kohlendioxyd zu Dicyandiamid gedacht. Beide Reactionen lassen sich sehr gut mit der Cyanidnatur des Dicyandiamids in Einklang bringen und namentlich die Synthese der Melanurensäure lässt sich fast gar nicht aus der Baumann'schen und Klason'schen Formel des Dicyandiamids erklären.

In Berücksichtigung aller hier zusammengetragenen Momente ist es wohl zulässig, das Dicyandiamid nach Vorgang Bamberger's und Rathke's als ein Cyanguanidin  $\text{CN} \cdot \text{NH} \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH}_2$  aufzufassen.

## 2. Amidodicyansäure oder Carbaminyamid, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$ .

Von der Imidformel des Dicyandiamids ausgehend, wird die Amidodicyansäure als ein Derivat desselben betrachtet, in welchem ein Imid durch Sauerstoff vertreten ist:

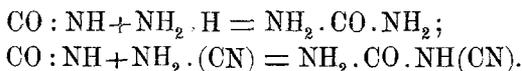


Gegen die Richtigkeit dieser Formel lässt sich ebenfalls Vieles geltend machen.

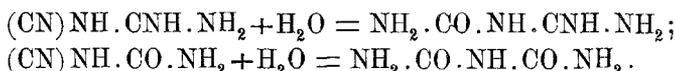
<sup>1</sup> Berl. Ber., Bd. 16, S. 1464.

Beim Dicyandiamid wurde bereits unter *c*) die Bildung der Amidodicyansäure durch Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser besprochen; ist Dicyandiamid ein Cyanguanidin, so muss die Amidodicyansäure darnach folgerichtig ein ein Cyanharnstoff sein.

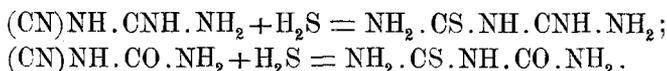
Auch die zweite Bildungsweise der gedachten Verbindung (Addition von Cyansäure und Cyanamid) lässt sich mit dieser Auffassung sehr gut vereinbaren, sie verläuft geradeso wie die Bildung von Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak:



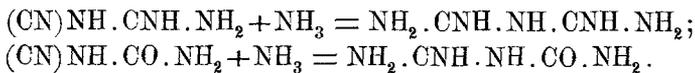
Als ein wahres Cyanid ist die Verbindung noch fähig  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  zu addiren, in genau derselben Weise, wie diese Körper vom Dicyandiamid addirt werden. Sie gibt mit wässriger Schwefelsäure geradeso Biuret (Baumann), wie das Dicyandiamid Guanylharnstoff:



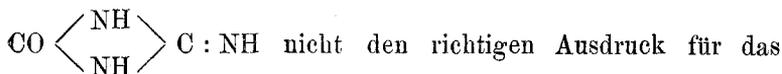
Beim Kochen mit Schwefelammonium entsteht aus ihr ebenso Thiobiuret (Wunderlich), wie aus Dicyandiamid Guanylthioharnstoff:



Mit Ammoniak addirt sich die Verbindung endlich in derselben Weise zu Guanylharnstoff (Friedreich und Smolka<sup>1</sup>), wie Dicyandiamid zu Guanylguanidin:



Auch Wunderlich<sup>2</sup> sieht in der Hallwachs'schen Formel



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

<sup>2</sup> Berl. Ber., Bd. 19, S. 443 und 453.

chemische Verhalten der Amidodicyansäure; er hält vielmehr die Verbindung für ein Cyanamid, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Carbamin ( $\text{CO.NH}_2$ )' ersetzt ist, also für ein Carbamin-cyanid  $\text{NH}_2\text{CO}(\text{N}_2\text{CH})$ . Er discutirt übrigens in diesem sehr lesenswerthen Aufsätze noch Bedingungen, unter welchen Dicyandiamid und Amidodicyansäure bei Additionsreactionen zu Melaminderivaten mit sechsgliedrigen Ringen zusammentreten können. Vorliegende Studie steht mit Wunderlich's Anschauungen über diese Fragen in Übereinstimmung.

Wer also das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin auffasst, ist nach den Bildungsweisen und dem Verhalten der Amidodicyansäure gezwungen, dieselbe für Cyanharnstoff  $(\text{CN})\text{NH.CO.NH}_2$  anzusehen.

### 3. Thiocarbaminicyamid $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$ .

Das Allyl- und Phenylthiocarbaminnatriumcyamid erhält man nach Wunderlich<sup>1</sup> durch Zusatz des betreffenden Senföles zu einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid. Die Verbindungen addiren Schwefelwasserstoff und Bildung von Dithiobiureten.

Das Wenige, was man über diese Körper weiss — Bildung durch Addition von Senfölen zu Cyanamid, Additionsfähigkeit mit  $\text{H}_2\text{S}$  — ist analog dem Verhalten der Amidodicyansäure; ist diese Verbindung ein Cyanharnstoff, dann muss auch das Thiocarbaminicyamid ein Cyanthioharnstoff  $(\text{CN})\text{CH.CS.NH}_2$  sein.

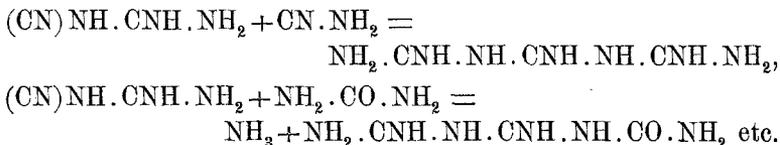
### B. Additionsproducte der Cyanverbindungen.

Da Cyanamid, Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff wahre Cyanverbindungen sind, können sie noch mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff Additionsproducte geben. Diese Additionsproducte bilden hinsichtlich der Atomlagerung offene Ketten und enthalten so viele Kohlenstoffatome als ihre Muttersubstanzen. Hieher sind zu rechnen: Die Additionsproducte des Cyanamids (Guanidin, Harnstoff Thioharnstoff) und die Biderivate dieser Verbindungen, also: Biguanid, Guanylharnstoff und die Biurete. Die ersteren, bloss ein Kohlenstoffatom

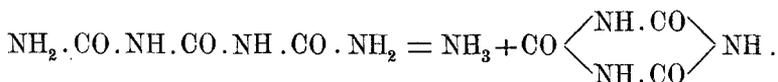
<sup>1</sup> L. c.

enthaltenden Verbindungen, nenne ich der Kürze halber „Urete“, die letzteren dagegen „Biurete“.

Von Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff leiten sich aber noch andere Additionsproducte ab; diese drei Cyanide können sich mit Ureten und mit Cyanamid, respective Cyan- und Sulfoeyansäure addiren, wodurch offene Ketten mit drei Kohlenstoffatomen entstehen sollten, z. B.:



Solche offene siebengliedrige Ketten schliessen sich jedoch unter Austritt von Ammoniak zu sechsgliedrigen Ringen, wodurch mit den Cyanurderivaten isomere Verbindungen entstehen, die ich kurz als „Triurete“ bezeichnen werde:



### I. Urete.

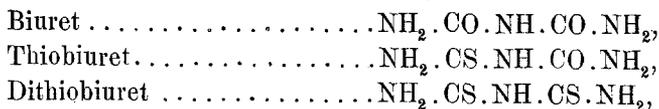
Es sind Additionsproducte des Cyanamids mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff, nämlich: Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff.

Über ihre Constitution braucht nichts weiter gesagt zu werden.

### II. Biurete.

Die Biurete sind Additionsproducte von Cyanharnstoff, Cyanthioharnstoff und Cyanguanidin mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$ ; sie unterscheiden sich von den entsprechenden Ureten durch die Differenz  $\text{C}(\text{NH})_2$  oder die gleichwerthige Gruppe  $\text{C}(\text{NH})X''$  (worin  $X'' = \text{O}$  oder  $\text{S}$ ) und repräsentiren also in einem gewissen Sinne Homologe der Urete.

Im Folgenden seien sie aufgezählt:



Guanylharnstoff . . . . .  $\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ,  
 Guanylthioharnstoff . . . . .  $\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  und  
 Biguanid . . . . .  $\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH}_2$ .

Von Dithiobiuret ist zu sagen, dass es als solches nicht erhalten werden konnte; wohl existiren aber Alkylderivate desselben.

Auch über die Constitution dieser Verbindungen ist man nicht in Zweifel.

### III. Triurete.

Zu diesen Körpern sind zu rechnen: Melamin, Ammelin, Melanurensäure und Cyanursäure; ferner wahrscheinlich die geschwefelten Abkömmlinge der letzteren drei Verbindungen; diese Thioderivate stehen zum Ammelin, zur Melanurensäure und zur Cyanursäure, wie es scheint, in demselben Verhältnisse, wie die geschwefelten Biurete zum Biuret und zum Guanylharnstoff; sie sind auch in die schwefelfreien Triurete überführbar.

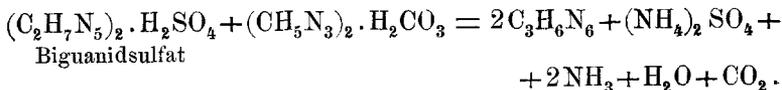
#### 1. Melamin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ .

Nach meiner Auffassung der Constitution des Melamins schien es mir sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung aus Biguanid und Guanidin entstehen müsse. Ich stellte daher folgenden Versuch an:

Wasserfreies Biguanidsulfat wurde mit Guanidincarbonat nach molecularem Verhältnisse innig gemischt und im Paraffinbade etwa eine Stunde auf  $170\text{--}180^\circ$  erbitzt. Ohne dass Schmelzung eingetreten wäre, entwich Kohlensäure und Ammoniak; der mit Wasser ausgekochte Rückstand gab nach dem Erkalten des Filtrates einen weissen krystallinischen Körper vom Aussehen des Melamins.

0·1046 g Substanz lieferten bei 732·6 mm Druck und  $16\cdot5^\circ$   $61\cdot4\text{ cm}^3 = 67\cdot02\%$  N; der Körper war also Melamin (Rechnung für dieses  $66\cdot67\%$  N).

Der Process verläuft nach der Gleichung:



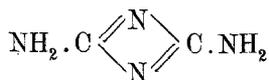
Aus 1·5 g Biguanidsulfat und 0·9 g Guanidincarboxat wurden bei quantitativem Arbeiten 0·48 g Melamin, das sind 38% der berechneten Ausbeute erhalten. In Gemeinschaft mit Herrn Friedreich<sup>1</sup> haben wir schon früher einmal gefunden, dass Guanidincarboxat beim Erhitzen für sich ebenfalls Melamin gibt; nun sollten aus 0·9 g Guanidincarboxat allein 0·42 g Melamin entstehen; die gefundene grössere Menge beweist, dass in der That Biguanid und Guanidin auf einander reagierten, zumal wenn man sich erinnert, dass Guanidincarboxat für sich kaum 40% der berechneten Ausbeute an Melamin liefert.

Dass die dargestellte Verbindung wirklich Melamin war, beweist nicht nur der gefundene Stickstoffgehalt, sondern das ganze Aussehen der Substanz, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und die Beschaffenheit des in Nadeln krystallisirenden Chlorhydrates.

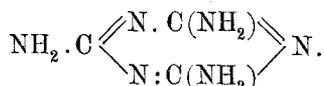
Noch sei erwähnt, dass wenn Melam  $C_6H_9N_{11}$  mit concentrirtem wässrigen Ammoniak im Rohre einige Stunden auf etwa 180° erhitzt wird, ebenfalls Melamin entsteht; die Besprechung dieser Bildungsweise passt aber nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit und soll bei anderer Gelegenheit erfolgen.

Wir — Herr Friedreich und ich<sup>1</sup> — haben in einer jüngst publicirten Abhandlung über das Ammelin bereits ausgesprochen, dass wir für das Melamin die Isostructur annehmen; heute sei dies ausführlicher begründet:

Klason stellt für das Dicyandiamid eine Amidformel



auf; es würde daher eine analoge Constitution mit dem von A. W. Hofmann als einem Amid formulirten Melamin besitzen:



Diese analoge Constitution sollte doch ein analoges Verhalten beider Körper zur Folge haben.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 59.

Vom Dicyandiamid sind seine additionellen Reactionen mit Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak bekannt, bei welchen es Methylamin, Guanylharnstoff, Guanylthioharostoff und Biguanid bildet.

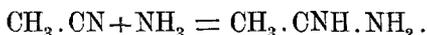
Ich habe mich nun überzeugt, dass Melamin keiner dieser Additionsreactionen fähig ist. Erhitzt man es mit Wasser, Schwefelammonium oder Ätzammoniak, so erreicht man bei 150 bis 170° gar nichts, über etwa 180° findet totale Zersetzung statt. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erleidet es allerdings Veränderungen, aber nicht in einer Wasseraufnahme, sondern lediglich in einem Austausch von Imidgruppen gegen Sauerstoff bestehend.

Behandelt man Melamin mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) bei gewöhnlicher Temperatur, so findet nichts weiter als Bildung von salzsaurem Melamin statt. Es wurde daher mit Salzsäure und Zink anhaltend erhitzt, um zu sehen, wie es sich bei höherer Temperatur gegen nascirenden Wasserstoff verhält. Nach entsprechender Einwirkung wurde die erkaltete Flüssigkeit mit starkem Alkohol im Überschusse versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag herausfiel; derselbe enthielt, nachdem er aus heisser Sodalösung umkrystallisirt ward, 55·23% N und erwies sich auch nach seinem sonstigen Verhalten als Ammelin  $C_3H_5N_5O$ , welches 55·12% N verlangt.

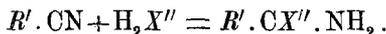
Aus dem essigsauer gemachten Filtrate von Ammelin wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff entfernt; das mit Salzsäure abgedampfte Filtrat vom Schwefelzink wurde mit Kalilauge destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen; die vorgeschlagene Salzsäure gab einen festen, nicht zerfliesslichen Abdampfückstand, welcher beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform keine Carbylaminreaction zeigte. 0·3381 *g* dieses Rückstandes lieferten 0·9071 *g* AgCl, entsprechend 66·37% Cl. Salmiak verlangt 66·36% Cl.

Beim anhaltenden Erhitzen von Melamin mit Salzsäure und Zink und nach darauffolgender Destillation mit Ätzkali wurde demnach kein anderer Effect erzielt, als die Bildung von Ammelin und Ammoniak. Nun ist aber seit geraumer Zeit bekannt, dass Säuren oder Alkalien in dieser Weise auf Melamin einwirken; der nascirende Wasserstoff addirte sich also nicht zum Melamin.

falls hieher. Endlich ist die Bildung von Acetamidin durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in erhitztes Acetamid wohl auch auf eine Addition von Ammoniak zu Acetonitril zurückzuführen. Acetamid gibt bekanntlich in der Hitze bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln Acetonitril; ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass das Salzsäuregas, ähnlich wie  $P_2O_5$ , in diesem Falle wasserentziehend wirkt und aus dem Acetamid Acetonitril erzeugt; gleichzeitig findet eine andere Zersetzung statt, welche die Bildung von Acetylchlorid etc. zur Folge hat. Dabei muss aber Ammoniak nasciren und dieses addirt sich dann mit dem Nitril zu Acetamidin:



Die Producte, welche bei solchen Additionsreactionen aus den wahren Cyaniden erhalten werden, sind keine Cyanide mehr. Die Additionen finden in der bereits von Bamberger<sup>1</sup> und Rathke<sup>2</sup> beschriebenen Weise statt, so zwar, dass sich das addirende Molekül in zwei zweiwerthige Gruppen spaltet:  $H_4$  zerfällt in  $H_2''$  und  $H_2''$ ,  $H_2O$  in  $H_2''$  und  $O''$ ,  $H_2S$  in  $H_2''$  und  $S''$  und Ammoniak in  $H_2''$  und  $NH''$ . Die dabei immer frei werdenden zwei Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Stickstoff des Cyanradicals zu einer Amidogruppe, während die dadurch frei werdenden zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms im Cyanradical von der zweiten in Action tretenden zweiwerthigen Gruppe gesättigt werden:



Das Resultat von solchen Additionsreactionen ist daher stets die Bildung eines Amides.

Selbstverständlich können diese durch Addition von  $H$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$  und  $NH_3$  aus Cyaniden entstandenen Amide nichts weiter addiren, weil sie ja die hiezu befähigende Cyangruppe nicht mehr enthalten.

Unter den im Folgenden betrachteten Verbindungen sind einige wahre Cyanide, die übrigen sind hingegen Amido-

<sup>1</sup> Berl. Ber., Bd. 16, S. 1074 und 1459.

<sup>2</sup> Dasselbst, Bd. 18, S. 3102.

körper, aus den ersteren durch Additionsreactionen hervorgegangen.

### A. Cyanverbindungen.

Dicyandiamid, Amidodicyansäure (Carbamincyamid) und Thiocarbamincyamid kommen hier in Betracht.

#### 1. Dicyandiamid $C_2H_4N_4$ .

Für dasselbe werden bekanntlich drei verschiedene Constitutionsformeln angegeben.

Baumann sieht es für ein Imid an und gibt ihm die Formel



Klason hält es für ein Amid von der Zusammensetzung



Bamberger und Rathke fassen es hingegen für ein Cyan Guanidin  $(CN)NH \cdot CNH \cdot NH_2$  auf.

Folgende Reactionen des Dicyandiamids können Aufschluss über seine Constitution geben:

a) Mit nascirendem Wasserstoff liefert es neben Ammoniak Methylamin; dies Verhalten spricht für die Cyanguanidformel, denn von Cyaniden ist es bekannt, dass sie unter Addition von Wasserstoff Amine geben.

b) Mit Wasser, respective bei Behandlung mit Säuren, übergeht das Dicyandiamid in Dicyandiamidin, welches nach seiner Synthese aus Harnstoff und Guanidin (Baumann) Guanylharnstoff  $NH_2 \cdot CHN \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  ist. Das Dicyandiamid verhält sich hiebei wie ein Cyanid, weil Cyanide unter Wasseraufnahme Säureamide bilden.

c) Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Dicyandiamid gegen Barytwasser; beim Kochen damit tritt unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak ein Atom Sauerstoff in das Molekül, es entsteht aber dabei nicht wie unter dem Einflusse von Säuren Dicyandiamidin mit seinen basischen Eigenschaften, sondern die Amidodicyansäure.

Aus diesen Versuchen muss eine verschiedene Constitution des Dicyandiamids und Melamins gefolgert werden; sie sind nicht beide zu gleicher Zeit Imide, aber auch nicht Amide. Aus den Additionsreactionen des Cyanamids und Dicyandiamids schliessen Bamberger und Rathke ganz richtig, dass beide Cyanide (Cyanammoniak und Cyanguanidin) sind. Das Nicht-eintreffen dieser Additionsreactionen beim Melamin lässt dieses bestimmt nicht als ein Cyanid erscheinen. Es kann also noch ein Amid oder Imid sein. Um dies zu entscheiden, ist es nöthig, die Bildungsweisen des Melamins ins Auge zu fassen, da sein chemisches Verhalten allein eine Lösung dieser Frage nicht erhoffen lässt. Die Entstehung desselben aus Melam oder Rhodan ammonium kann dabei nicht in Betracht kommen, weil der Melambildungsprocess selber erst seiner Erklärung harrt.

Die massgebenden Bildungsweisen des Melamins sind also folgende:

- a) Seine Bildung beim Erhitzen von Cyanamid durch Polymerisation (Drechsel);
- b) Erhitzen von Guanidinsalzen für sich (Claus, Nencki, Smolka und Friedreich);
- c) Erhitzen von Dicyandiamid mit Guanidincarbonat (Smolka und Friedreich);
- d) Erhitzen von Biguanidsalzen mit Guanidincarbonat (Smolka und Friedreich);
- e) Erhitzen von Cyanurchlorid mit Ammoniak (Cloëz und Cannizzaro, Klason, A. W. Hofmann);
- f) Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Ammoniak (A. W. Hofmann) und aus normalen Cyanursäureestern mit Ammoniak (Ponomarew u. A.).

Ad a) Von alkylirten Cyanamiden ist mit Sicherheit bekannt, dass sie sich in der Hitze zu alkylirten Isomelaminen polymerisiren; nichts liegt näher als die Annahme, auch das gewöhnliche Cyanamid polymerisire sich zu Isomelamin. Es wurde gesagt, beim Erhitzen von Cyanamid sei die Ausbeute an Melamin zu minimal, um als ein Beweis für die Isostructur desselben herangezogen werden zu können. Die Ausbeute ist wirklich sehr gering, allein sie kann nach den Versuchsbedingungen auch nicht

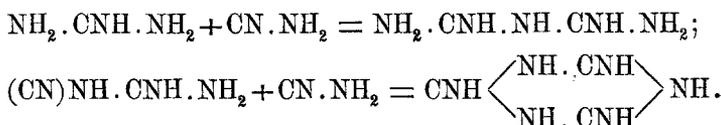
ergiebig erwartet werden; denn sind einmal  $140^{\circ}$  erreicht, so steigt die Temperatur mit solcher Rapidität und die Reaction verläuft mit solch einer Heftigkeit, dass das entstandene Melamin in Melam übergehen muss. Die geringen Mengen des erhaltenen Melamins sind nur die Reste, die der Umwandlung in Melam entgingen. Dass dem so ist, geht aus folgendem Versuch hervor: Erhitzt man Cyanamid in einer dünnwandigen Eprouvette bis zum beginnenden Knistern und wirft man dann die Eprouvette in kaltes Wasser, so resultiren zwar noch immer geringe, aber doch bedeutendere Ausbeuten an Melamin, als wenn man auf gewöhnliche Weise verfährt. Die rasche Abkühlung wehrt wenigstens dem in der Nähe der Glaswand befindlichen Melamin die Umwandlung in Melam. Melamin verwandelt sich eben bei etwa  $200^{\circ}$  leicht in Melam; dies folgt aus den bereits hierüber angestellten Versuchen und wird von mir noch bei späterer Gelegenheit ausführlicher dargethan werden. Die leichte Wandelbarkeit des Melamins in Melam erklärt auch die Schwierigkeit, mit der das erstere beim Schmelzen von Rhodanammonium zu erhalten ist; wenn man die Temperatur noch so sorgfältig regelt, immer entsteht viel Melam und nur wenig Melamin, so dass man sogar früher meinte, in der Rhodanschmelze sei überhaupt kein Melamin, sondern entstehe erst aus dem darin enthaltenen Melam durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Ich glaube somit, dass sich Cyanamid thatsächlich beim Erhitzen zu Melamin polymerisirt, nur hält es schwer, das gebildete Melalamin vor der Umwandlung in Melam zu bewahren. Wenn es sich aber polymerisirt, so ist kein Grund abzusehen, warum dabei nicht auch Isomelamin entstehen sollte, da ja doch alkylierte Cyanamide beim Erhitzen alkylierte Isomelamine geben.

Drechsel<sup>1</sup> fand, dass beim Erhitzen von trockenem Cyanamid zunächst Dicyandiamid entsteht; man kann annehmen, dass dieses ein weiteres Molekül Cyanamid addirt und damit in ähnlicher Weise — jedoch unter gleichzeitiger Schliessung der Atomkette zu einem Ringe — ein Triguanid, d. i. Melamin bildet, wie Cyanamid mit Guanidin Biguanid:

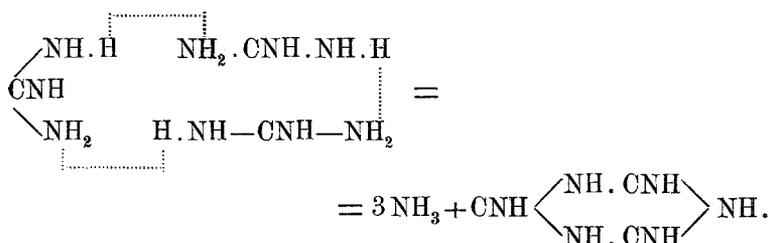
---

<sup>1</sup> Journal für praktische Chemie, Bd. 13, S. 331.



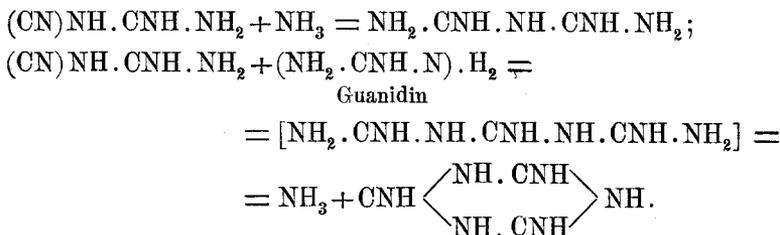
Die Bildung von Melamin aus Cyanamid, in dieser Weise betrachtet, bestätigt also die Imidformel des Melamins.

Ad *b*) Dieser Process ist völlig analog der Bildung von Cyanursäure beim Erhitzen von Harnstoff; es ist schwer, den Vorgang anders als durch folgendes Schema zu erklären:

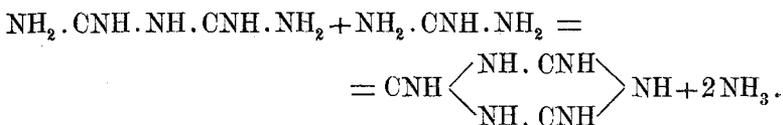


Darnach muss aber das Melamin eine Imidverbindung sein.

Ad *c*) Das Entstehen von Melamin aus Dicyandiamid und Guanidin ist der Bildung von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff an die Seite zu stellen. Vom Dicyandiamid wurde — soweit überhaupt möglich — der Nachweis erbracht, dass es Cyanguanidin ist. Ist dem so, dann addirt es Guanidin, d. i. Guanylammoniak gerade so, wie es mit Ammoniak Biguanid bildet, nur schliesst sich jetzt die Atomkette unter gleichzeitigem Ammoniakaustritt zu einem Ringe und es entsteht ein Triguanid, i. e. Melamin:

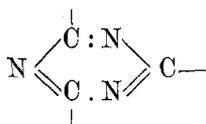


Ad *d*) Ähnlich gibt das Biguanid, welches doch sicher Imidgruppen enthält, und Guanidin, das ein Amidin der Kohlensäure ist, ein Triguanid oder Melamin:

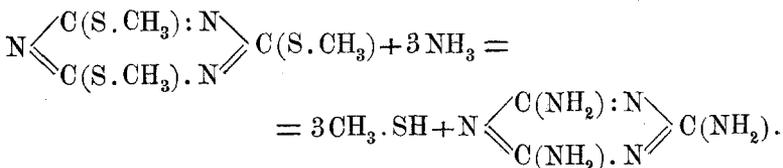
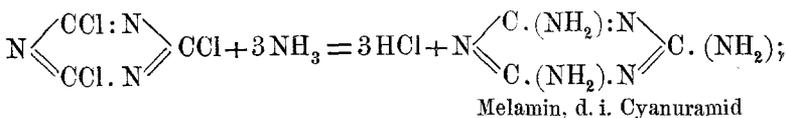


Die Bildungsweisen *a)* bis *d)* lassen somit schliessen, dass das Melamin ein Triguanid, also eine Imidverbindung ist.

Ad *e)* und *f)*. Beiden Vorgängen liegt ein gemeinsames Princip zu Grunde, die Vereinigung des Radicals Cyanur



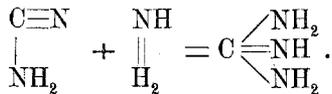
mit drei Amidogruppen:



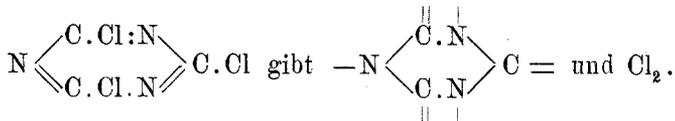
An der Constitution des Cyanurchlorids und des Esters sind keine Zweifel zulässig, somit sollte man meinen, das nach diesen Methoden entstandene Melamin wäre normal und mit dem nach *a)* bis *d)* gewonnenen isomer. Nun ist dies aber nicht der Fall, es ist mit dem früheren identisch und die Frage ist jetzt die, ob das Melamin — welches, nach allen diesen verschiedenen Methoden dargestellt, immer dieselben Eigenschaften besitzt — überhaupt ein Amid oder Imid ist.

Die Auffassung des nach *a)* bis *d)* erhaltenen Melamins als Amid stösst auf geradezu unüberwindliche Schwierigkeiten; un schwer lässt es sich hingegen zeigen, dass die in *e)* und *f)* entstehende Verbindung sehr wohl ein Imid sein kann. Man braucht nur Rathke's treffliche Erklärung der Additionsreactionen der Cyanide auf das Cyanurchlorid zu übertragen und sofort wird es verständlich, wie von einer Cyanurverbindung ein Guanidinderivat (Triguanid) deriviren kann.

Rathke<sup>1</sup> sagt, dass wenn sich eine Cyanverbindung mit den Elementen eines solchen Moleküls vereinigt, das unter günstigen Umständen in zwei zweiwerthige Gruppen zerspalten werden kann, z. B.  $H_2 : O$ ,  $H_2 : S$ ,  $NH : H_2$ , sich die eine dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere aber an das Stickstoffatom des Cyans anheftet, indem die dreifache Bindung dieser beiden Atome in eine einfache übergeht. So gibt Cyanamid und Ammoniak Guanidin:



Eine ganz ähnliche Erklärung gestattet auch die Bildung Triguanids aus dem Cyanurechlorid und dem Trithiocyanursäuretrimethylester; zunächst trennen sich die drei Chloratome vom Cyanur und das Ammoniak spaltet sich in die zwei Gruppen  $NH''$  und  $H_2''$ , wobei gleichzeitig die doppelte Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Cyanur aufgehoben wird, so dass jedes Kohlenstoffatom zwei, jedes Stickstoffatom aber eine freie Valenz zur Verfügung bekommt:



Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu drei Molekülen Chlorwasserstoff. Nun bleibt noch der sechsgliedrige Kohlenstickstoffring, ferner drei Imidgruppen und drei Wasserstoffatome aus dem Ammoniak übrig; die sechs Affinitäten der drei Kohlenstoffatome werden von den drei Imidgruppen, die drei Valenzen der Stickstoffatome durch die restirenden drei Wasserstoffatome gesättigt, und das Triguanid (Melamin), welches auf diese Weise zu Stande kommt, besitzt dieselbe Structur wie die nach den Methoden *a)* bis *d)* dargestellte Verbindung.

Es wäre auch ganz gut denkbar, dass im Cyanurechlorid anfänglich wirklich die drei Chloratome durch drei Amidogruppen ersetzt werden, wodurch das normale Melamin (Cyanuramid) entstehen müsste; bei höherer Temperatur übergeht es aber in

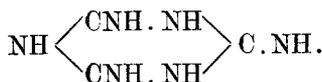
<sup>1</sup> Berl. Ber., Bd. 18, S. 3102.

die beständigere Isoverbindung. Thatsächlich wurde ja öfters beobachtet, dass normale Cyanurverbindungen in der Hitze sich in die stabileren Isoverbindungen verwandeln. Ob dem wirklich so ist, ginge allerdings schwer zu erhärten; am Ende ist es auch gleichgiltig, ob das gerade im Entstehen begriffene Melamin Cyanuramid ist oder nicht, wenn man es einmal in Substanz dargestellt hat, ist es ein Körper der Isoreihe.

Die Erklärung der Bildung des Triguanids (Melamins) aus Cyanursäure- und Thiocyanursäureestern lässt sich in der beim Cyanurchlorid angeführten Weise geben.

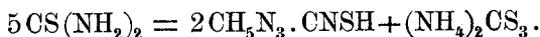
Anders gestaltet sich die Sachlage, wenn Amine auf Cyanurchlorid oder Ester der normalen Thiocyanursäure zur Einwirkung kommen; hier entstehen die beständigeren normalen Alkylverbindungen des Cyanurs, die sich vom hypothetischen normalen Melamin ableiten und sich von den alkylirten Derivaten des Isomelamins sehr wohl unterscheiden. Sie sind eben zum wesentlichen Unterschiede von ihrer Muttersubstanz, dem normalen Melamin, existenzfähig.

Nach Darlegung dieser Gründe und mit Hinweis auf die Erörterung der Constitution des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure, welche Verbindungen mit dem Melamin eine genetische Reihe bilden, sehe ich in dem Melamin ein Triguanid



Unter dieser Voraussetzung wird auch die Bildung des Melamins beim Schmelzen von Rhodanammonium erklärlich; das Entstehen eines Cyanuramids aus Rhodanammonium durch die Zwischenstufen von Thioharnstoff und Rhodanguanidin stösst hingegen in seiner Erklärung auf grosse Schwierigkeiten.

Bekanntlich übergeht Rhodanammonium beim Erhitzen auf 160° in den isomeren Thioharnstoff; dieser gibt bei längerem Erhitzen auf 170—180° Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammon:<sup>1</sup>

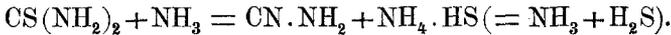


<sup>1</sup> Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., 1. Bd., S. 1065.

Die Bildung von Guanidin könnte folgend erklärt werden: Thioharnstoff wird, wie bekannt, von Metalloxyden zu Cyanamid entschwefelt:

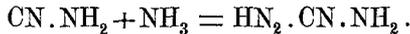


Beim Schmelzen von Rhodanammonium nascirt Ammoniak und dies führt wohl, da es eine Basis ist, die Entschwefelung des entstandenen Thioharnstoffes in ähnlicher Art wie ein Metalloxyd herbei:



Das Cyanamid polymerisirt sich in der hohen Temperatur, theilweise sofort nach III., 1., *a*) zu Melamin (welches sich dann allmählig in Melam und Ammoniak zersetzt).

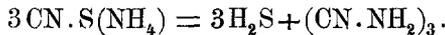
Ein anderer Theil des Cyanamids addirt aber Ammoniak, wodurch Guanidin entsteht:



Guanidinsalze geben nun — je nach Art ihrer Säure — zwischen 200—300° Melamin, indem drei Moleküle Guanidin unter Ammoniakentbindung zu einem Triguanid zusammentreten (III., 1., *b*):



Allerdings wäre es einfacher, anzunehmen, Rhodanammonium gebe direct unter Schwefelwasserstoffverlust Melamin:



Ja, es könnte dies sogar für eine Bestätigung des Amidformel desselben angenommen werden; dabei bliebe jedoch die vorhergehende Bildung von Thioharnstoff und Guanidin in der Rhodanammoniumschmelze ohne Berücksichtigung, und eine solche Annahme könnte daher nie den gefundenen Thatsachen Rechnung tragen.

In noch höherer Temperatur zerfällt das in der Schmelze entstandene Melamin in Melam und Ammoniak und aus Melam bilden sich durch weitere Ammoniakentbindung Melem und endlich Mellon. Ich bin daran, auch diesen Theil des Calcinirungs-

processes des Rhodanammoniums zu studiren und stelle Versuche an, welche die Aufklärung der Constitution der Melamverbindungen zum Zwecke haben. Bis nun fand ich, dass Melam wieder zu Additionsreactionen befähigt ist und schliesse daraus, dass dem Melam nicht die übliche Formel zweier mit einander verbundenen Cyanuramidreste zukommt, sondern dass es wie das Cyanamid und Dicyandiamid eine wahre Cyanverbindung ist. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob ich mich mit dieser Annahme nicht im Irrthume befinde.

Neben dem Processe, dessen Resultat die Bildung von Melamin und in letzter Richtung die Bildung von Mellon<sup>1</sup> ist, spielen sich aber in der Rhodanschmelze noch andere Vorgänge ab, die zur Zeit noch völlig unbekannt sind, und welche die Entstehung von Thioprussiamsäuren und vielleicht von noch anderen Körpern zur Folge haben.

## 2. Ammelin $C_3H_5N_5O$ .

Ammelin entsteht ausser aus Melam und Thiammelin aus Chloreycanurdiamid beim Kochen mit Alkalien und beim Kochen von Diamidocyanursäureestern oder Diamidothiocyanursäureestern mit Salzsäure (Klason); ferner aus Dicyandiamid und Harnstoff oder Urethan und endlich aus Biguanid und Harnstoff oder Urethan (Bamberger, Smolka und Friedreich).

In letzter Zeit habe ich mit Herrn Friedreich<sup>1</sup> ausführlich dargethan, dass dem aus Dicyandiamid und Biguanid dargestellten Ammelin, sowie dem Phenylammelin die Isostructur zukommt. Um Wiederholungen zu vermeiden weise ich auf die citirte Arbeit hin. Hier sei nur noch Folgendes nachgetragen:

Vom Harnstoff ist es bekannt, dass er sich mit Amidon zu substituirtten Harnstoffen verbinden kann, so gibt z. B. Harnstoff und Anilin Phenylharnstoff, respective den in der Hitze beständigeren symmetrischen Diphenylharnstoff.

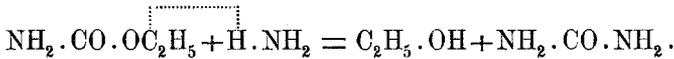
Ich fasse nun die Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid und Biguanid in ähnlichem Sinne auf: Das Biguanid hat zwei Amidogruppen, repräsentirt also gleichsam zwei Amide und kann beide Amidogruppen des Harnstoffes substituiren; das

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 50 und 11.

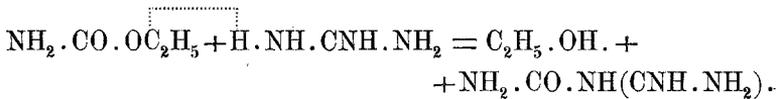
Resultat der Substitution ist Biguanylharnstoff, d. i. Ammelin.

Das Dicyandiamid enthält eine Cyan- und eine Amidogruppe; es addirt daher eine Amidogruppe des Harnstoffes, die andere substituirt es unter Austritt von Ammoniak und es kommt wieder Biguanylharnstoff zu Stande.

Seit längerer Zeit weiss man, dass Carbaminsäureester beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohre in Harnstoff und Alkohol zerfallen; so gibt Urethan mit Ammoniak Harnstoff und Äthylalkohol.



Später hat E. Bamberger<sup>1</sup> eine Synthese des Guanylharnstoffes aus Urethan und Guanidin, d. i. Guanylammoniak, beschrieben:



Das Verhalten des Ammoniaks und des Guanidins zu Urethan liess mich vermuthen, dass Amide überhaupt auf Urethan (und Carbaminsäureester im Allgemeinen) in gleicher Weise reagiren und damit neben Alkohol substituirte Harnstoffe geben könnten.

Besitzt dieser Satz allgemeinere Giltigkeit, so musste ja auch aus Biguanid, respective Dicyandiamid und Urethan ein substituirtes Harnstoff, d. i. Ammelin entstehen.

Um das Zutreffen der Annahme zu prüfen, studirte ich

### Die Einwirkung des Urethans auf Amide.

#### a) Urethan und Anilin.

Beide wurden in äquimolecularem Verhältnisse im Paraffinbade etwa eine halbe Stunde lang auf 180—185° erhitzt; die Schmelze ergab nach dem Lösen in Alkohol und nach erfolgter Concentration der Lösung einen in Nadeln krystallisirenden Körper, jedoch nur in minimaler Ausbeute. Um diese ergiebiger zu gestalten, kam ein Gemenge im Verhältnisse von einem

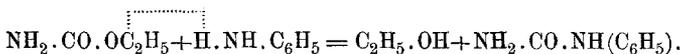
<sup>1</sup> Berl. Ber., Bd. 20, S. 69.

Molekül Urethan und drei Molekülen Anilin in ein auf 180—185° erhitztes Paraffinbad; nach einstündigem Erhitzen wurde die Schmelze mit Alkohol ausgekocht. Das erkaltete Filtrat schied feine Nadeln aus, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von 234° zeigten.

0·2284 g dieser Substanz gaben bei 733·4 mm Druck und 17°  $26·8 \text{ cm}^3 = 13·39\%$  N.

Der symmetrische Diphenylharnstoff  $\text{CO}(\text{NH}·\text{C}_6\text{H}_5)_2$  schmilzt bei 235° und enthält 13·21% N.

Das ganze Aussehen des Productes und seine Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt und sein Stickstoffgehalt lassen erkennen, dass bei der Reaction symmetrischer Diphenylharnstoff entstanden war. Wenn man sich erinnert, wie leicht der Phenylharnstoff in der Hitze in Diphenylharnstoff übergeht und zudem erwägt, dass mit einem Überschusse an Anilin gearbeitet wurde, wird man wohl annehmen können, bei diesem Prozesse bilde sich zuerst, aber als nicht leicht fassbares Product, Phenylharnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}·\text{C}_6\text{H}_5)$ , der dann weiter in Diphenylharnstoff übergeht:



#### b) Urethan und $\alpha$ -Naphthylamin.

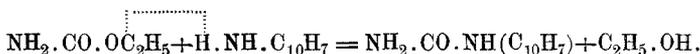
Beide wurden im Verhältnisse gleicher Moleküle gemischt und die Mischung etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 180—185° erhitzt. Die Schmelze löste sich in kochendem Alkohol nur ungemein schwierig auf; aus der alkoholischen Lösung fielen beim Erkalten sehr kleine, weisse Nadelchen heraus, welche bei 267°, jedoch unter Zersetzung schmolzen.

0·3002 g Substanz gaben bei 729·1 mm Barometerstand und 16·5°  $24·3 \text{ cm}^3 = 9·20\%$  N.

Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die sehr geringe Löslichkeit in Alkohol, sowie der gefundene Stickstoffgehalt beweisen, dass hier der symmetrische Dinaphthylharnstoff  $\text{CO}(\text{NH}·\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$  vorlag, in welchem 8·97% N enthalten sind und von dem es bereits bekannt ist, dass er beim Schmelzen von Harnstoff mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin entsteht.

Die Ausbeute ist, wie übrigens auch bei der Darstellung von Diphenylharnstoff aus Urethan, eine unbefriedigende.

Auch hier bildet sich wohl zunächst Naphthylharnstoff, der dann mit dem noch nicht in Action getretenen Amin zu dem Biderivat zusammentritt:

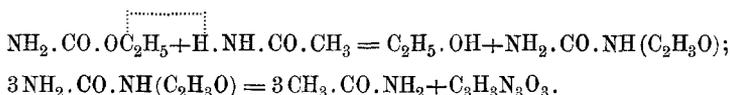


#### c) Urethan und Acetamid.

Ich versuchte, beide Körper unter verschiedenen Umständen auf einander einwirken zu lassen: Urethan auf überschüssiges Acetamid und umgekehrt bei Temperaturen von 150° bis zu 200°. Erst bei 180° findet

eine Reaction statt, aber das Reactionsproduct ist Cyanursäure und nicht, wie erwartet wurde, Acetylharnstoff. Ein einziges Mal schieden sich aus der alkoholischen Lösung der bei 180° erhaltenen Schmelze neben Cyanursäure einige Nadeln aus, welche wohl Acetylharnstoff sein konnten.

Da nun weder Urethan noch Acetamid beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck Cyanursäure geben, hingegen wohl Acetylharnstoff in der Hitze in Cyanursäure und Acetamid zerfällt, so musste derselbe folgerichtig bei der Reaction entstanden sein, er zerfällt jedoch sofort in Acetamid und Cyanursäure und diese wurde dann an seiner Stelle gefunden:



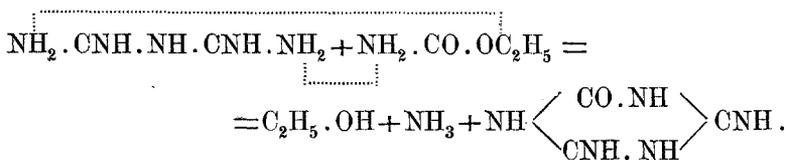
In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der Säurederivate des Harnstoffes in Cyansäure, respective Cyanursäure und Säureamide zerfallen, wurde nach den mit Acetamid gemachten Erfahrungen von weiteren Versuchen, bestehend in der Einwirkung von anderen Säureamiden auf Urethan abgesehen.

Im Ganzen sind also fünf Fälle bekannt, bei denen Amide und Urethan Harnstoffe geben:

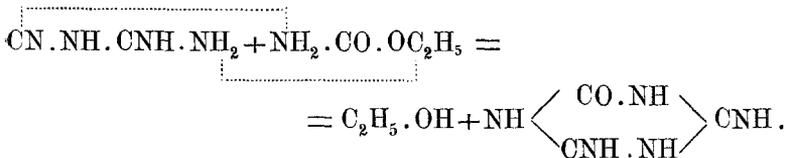
1. Urethan und Ammoniak geben Harnstoff;
2. Urethan und Guanidin geben Guanylharnstoff;
3. Urethan und Anilin geben Phenylharnstoff;
4. Urethan und  $\alpha$ -Naphthylamin gaben Naphthylharnstoff;
5. Urethan und Acetamid geben Acetylharnstoff.

Auf Grund dieser Synthesen kann gesagt werden, dass Urethan auf Amide unter Bildung von substituirten Harnstoffen reagirt. Da sich die Reaction erst in bedeutender Temperatur vollzieht, erhält man dabei zumeist nicht monosubstituirte Harnstoffe, sondern Producte der weiteren Einwirkung von dem entstandenen einfach substituirten Harnstoff und dem verwendeten Amid, oder Zersetzungsproducte an Stelle der substituirten Verbindungen; so gibt z. B. Anilin und Urethan als Endproduct den symmetrischen Diphenylharnstoff, Acetamid und Urethan aber Cyanursäure und Acetamid.

Die vorstehenden Versuche zeigen also, dass sich Urethan mit Amid in der That zu substituirten Harnstoffen vereinigt; derselbe Vorgang sind nun auch die Ammelinsynthesen aus Urethan und Biguanid, beziehungsweise Dicyandiamid. Im ersteren Falle tritt Alkohol aus und die Substitution erfolgt gerade so, als wenn zwei Moleküle Anilin auf Urethan einwirken würden:



Im zweiten Falle findet ebenfalls Bildung von Alkohol statt, zugleich aber eine Addition der Amidogruppe des Urethans zur Cyangruppe des Dicyandiamids und es entsteht wieder Ammelin:



Sowohl die Urethan-, wie die Harnstoffsynthesen des Ammelins beweisen somit, dass das Ammelin ein substituierter Harnstoff, nämlich Biguanylharnstoff ist, ähnlich wie das aus Guanidin und Harnstoff oder Urethan und das aus Cyanamid und Harnstoff entstehende Dicyandiamidin einen substituierten Harnstoff, nämlich Guanylharnstoff, vorstellt.

Im Übrigen verweise ich auf die Abhandlung „Zur Kenntniss Ammelins“,<sup>1</sup> in welcher auch der hier nicht vollständig gebrachte Literaturnachweis über Ammelin und die zu ihm gehörigen Verbindungen zu finden ist.

Die Synthesen des Ammelins aus Chlorcyanurdiamid und Cyanurestern lassen sich ebenfalls mit der Imidnatur des Ammelins in Einklang bringen, wenn man — wie dies beim Melamin ausgeführt erscheint — annimmt, dass das Ammelin als eine normale Cyanurverbindung im freien Zustande nicht existenzfähig ist. Jedenfalls ist's einfacher und den chemischen Thatsachen entsprechender, diesen Ausweg zu wählen, denn anzunehmen, bei den Synthesen des Ammelins, welche es als einen substituierten Harnstoff erscheinen lassen, entstehe unter den bedenklichsten Atomverschiebungen ein Amid.

### 3. Melanurensäure oder Ammelid, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ .

Klason fand das sogenannte „Ammelid“  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_3$  aus einem Gemenge von Ammelin und Melanurensäure bestehend und

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 42.

schlug für diese den Namen „Ammelid“ vor. Ich kann Klason's Wahrnehmung bestätigen: einigemal glaubte ich der Verbindung  $C_6H_9N_9O_3$  begegnet zu sein, immer stellte sie sich jedoch als ein Gemenge von Ammelin und Melanurensäure heraus, das sich durch wiederholtes Auskochen mit Sodalösung trennen liess. Da nun die Melanurensäure keine „Säure“ ist, schliesse ich mich dem zweckmässigen Vorschlage Klason's an, auf sie den alten Namen „Ammelid“ zu übertragen.

In einer früheren Arbeit haben wir — Herr Friedreich und ich — die Bildung von Ammelid beim längeren Schmelzen von Guanidincarbonat mit einem starken Überschusse von Harnstoff constatirt und haben damals der Vermuthung Raum gegeben, dass sich dabei wohl — wie Baumann bereits lehrte — zunächst Guanylharnstoff (Dicyandiamidin) bilde, welcher dann mit dem überschüssigen Harnstoff zu Ammelid zusammentrete.

Ist dies richtig, so muss Ammelid aus Dicyandiamidin und Harnstoff zu erhalten sein.

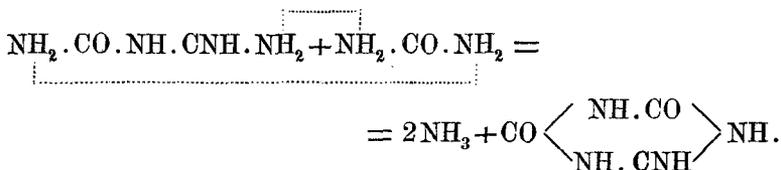
Ich habe gleiche Gewichtsmengen von Dicyandiamidinchlorhydrat und Harnstoff eine Stunde lang bei  $170-180^\circ$  geschmolzen. Aus der anfänglich klaren Schmelze schied sich bald ein weisser Körper aus; um das eventuell entstandene Ammelid zu gewinnen wurde derselbe Weg eingeschlagen, den Striegler<sup>2</sup> zur Darstellung der Melanurensäure aus rohem Melam vorgeschrieben: Die Schmelze ward erst mit Wasser ausgekocht, dann in heisser Schwefelsäure gelöst. Aus der erhaltenen Lösung scheidet sich ein krystallisirtes Salz aus, gerade wie es bei der Melanurensäure der Fall ist. Der Niederschlag wurde in heissem Ätzammoniak gelöst; aus dieser Lösung fielen beim Erkalten weisse Nadeln vom Aussehen des melanurensauren Ammoniaks. Sie wurden abgesaugt und bei  $120^\circ$  getrocknet; daraufhin verwandelten sie sich unter Verlust von Ammoniak in ein kreideweisses Pulver, das die Eigenschaften des Ammelids zeigte.

$0.1618 g$  desselben gaben bei  $739.9 mm$  Druck und  $14^\circ$   $60.4 cm^3 = 43.42\%$  N (für Ammelid  $C_3H_4N_4O_2$  berechnet  $43.75\%$  N).

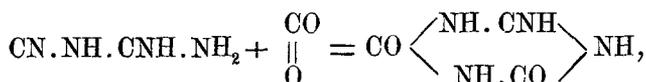
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

<sup>2</sup> Journal für praktische Chemie [2], Bd. 33, S. 162—163.

Es wurde also wirklich auf diese Weise Ammelid erhalten, und zwar nach dem Schema:



Darnach wäre das Ammelid ein Guanylharnstoffderivat des Harnstoffes so wie das Ammelin ein Harnstoffabkömmling des Biguanids ist; oder man kann die Melanurensäure auch für ein Guanylbiuret ansehen. Mit dieser Auffassung steht auch die Ammelidsynthese Bamberger's aus Dicyandiamid und Kohlendioxyd völlig im Einklange:



welche zugleich als eine Addition eines in die zwei zweiwerthigen Gruppen CO'' und O'' zerfallenden Moleküls zu einem Cyanide zu betrachten ist.

Ferner deutet das Auftreten von Melanurensäure bei der langsamen Destillation von Harnstoff (Liebig, Wöhler, Drechsel), sowie ihre wenn auch minimale Bildung aus Phosgengas CO.Cl<sub>2</sub> und Ammoniak (Bouchardat) ebenfalls darauf hin, dass sie ein Harnstoffderivat ist, dessen Molekül die obbezeichnete Structur besitzt. Ihre Entstehung aus Amidocyanursäure- und Amidothiocyanursäureestern (Klason) wäre wie die Bildung von Ammelin und Melamin aus Cyanurderivaten wieder in der Art zu deuten, dass man annimmt, normale Cyanurderivate des Ammoniaks, Wassers (und Schwefelwasserstoffes) seien im freien Zustande nicht existenzfähig, es bilden sich vielmehr an ihrer Stelle, dort wo man ihr Auftreten erwarten könnte, die beständigeren isomeren Imidverbindungen.

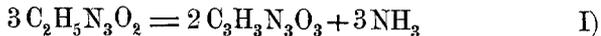
#### 4. Cyanursäure C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Ich versuchte eine Synthese der Cyanursäure aus Biuret und Urethan; an Stelle des Urethans hätte auch Harnstoff genommen

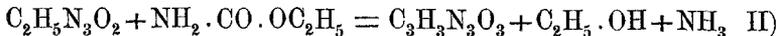
werden können; allein beweiskräftig wäre eine solche Synthese aus dem Grunde nicht, weil Cyanursäure schon beim Erhitzen des Biurets und des Harnstoffes für sich auftritt.

Man erhält in der That aus Biuret und Urethan Cyanursäure. Einmal bestimmte ich auch die quantitative Ausbeute: 1·5 *g* Biuret wurden mit überschüssigem Urethan eine halbe Stunde auf 150° erhitzt; es fand Schmelzung und Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen statt. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser schied sich aus dem erkalteten Filtrat Cyanursäure aus, die wasserfrei 0·84 *g* wog. Der Rückstand aus dem abgedampften Filtrat enthielt 0·08 *g* in kaltem Alkohol unlösliche Substanz, die eine sehr starke Biuretreaction zeigte, weshalb ich sie für Biuret nehme; nach Abzug desselben erübrigen 1·42 *g* Biuret, welche in Wirklichkeit mit dem Urethan reagirten.

Aus diesen 1·42 *g* Biuret allein sollten nach der Gleichung



1·184 *g* Cyanursäure entstehen. Nach der Gleichung



wären hingegen 1·798 *g* Cyanursäure zu erwarten.

Die wirklich erhaltenen 0·84 *g* Cyanursäure stellen also 70·95% der nach Gleichung I) und 47·25% der laut Gleichung II) theoretisch zu erwartenden Menge der Cyanursäure vor; die Ausbeute erreicht also allerdings nicht einmal jenes Quantum das sich aus, 1·42 *g* Biuret allein bilden sollte.

Nun darf aber nicht vergessen werden, dass die Reaction bei 180° stattfand, also bei einer Temperatur, die nicht den Schmelzpunkt des Biurets erreichte. Aus diesem Grunde ist im vorliegenden Falle eine Bildung der Cyanursäure aus Biuret allein nicht wahrscheinlich.

Ein Irrthum hinsichtlich der Identität dieses Productes mit Cyanursäure ist ausgeschlossen; denn abgesehen davon, dass die Krystalle wasserhältig waren, gaben sie mit Kupfervitriol und Ammoniak den bekannten violettrothen Niederschlag und 0·1565 *g* derselben lieferten bei 728·1 *mm* Druck und 17° 45·4 *cm*<sup>3</sup> = 32·86% N (Cyanursäure verlangt 32·56% N).

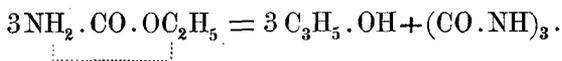
Mir handelte sich's darum, möglichst viele Beweise zu erbringen, dass in der Cyanursäure Carbonylgruppen enthalten sind, welche zugleich gegen die Annahme einer normalen Structur der Cyanursäure sprechen. Sehr wichtig schien mir da der Versuch, ob aus Urethan allein nicht schon Cyanursäure zu erhalten sei; Aussicht auf Erfolg war damit verbunden, denn Pinner stellte ja aus Thiourethan ebenfalls Cyanursäure dar. Das Urethan ist ein Ester der Carbaminsäure, von der meines Wissens noch niemals bezweifelt worden ist, dass in ihrem Molekül eine Carbonylgruppe enthalten wäre.

Früher hatte ich mich schon überzeugt, dass Urethan beim Erhitzen in einem offenen Gefässe keine Cyanursäure gibt; daher konnte ich nur von der gleichzeitigen Anwendung von Druck ein Gelingen des Versuches erwarten.

Und wirklich, wenn Urethan im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 200° erhitzt wird, so bildet sich Cyanursäure. Der krystallinische Röhreninhalt wurde mit kaltem Wasser abgespült und dann in heissem Wasser gelöst; aus der Lösung fiel beim Erkalten ein weisses krystallinisches Pulver vom Aussehen der Cyanursäure, welches auch mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung wie diese reagierte.

0.1259 g Substanz gaben bei 732.4 mm Barometerstand und 18° 36.2 cm<sup>3</sup> = 32.65% N (für Cyanursäure berechnen sich 32.56%).

Das Urethan reagiert also in der That in der Hitze und unter Druck auf sich selbst wie auf ein Amid und gibt Alkohol und Cyansäure, welche sich aber in der hohen Temperatur zu Cyanursäure polymerisirt:



Bei der Erörterung der Frage nach der Constitution der Cyanursäure empfiehlt es sich wieder, die Bildungsweisen der Verbindung einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Ich stelle daher diese Bildungsweisen übersichtlich zusammen und will sie in drei Hauptgruppen theilen.

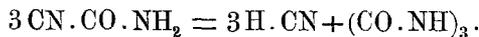
I. Bildung der Cyanursäure aus Tricyanverbindungen, denen die normale Constitution zukommt:

- a) Aus Cyanurechlorid (Serullas) oder Cyanurbromid (Merz, Weith) und Wasser.

II. Bildung der Cyanursäure aus Körpern, die entweder Harnstoff oder dessen Derivate sind, oder doch CO- (respective CS-) Gruppen enthalten:

- a) Beim Erhitzen von Harnstoff (Wöhler).  
 b) Beim Erhitzen von Harnsäure (Scheele, Wöhler).  
 c) Beim Erhitzen von Säureverbindungen des Harnstoffes (de Vry, Pelouze, Wiedemann etc.).  
 d) In kleiner Menge aus Phosgen und Ammoniak (Bouchabdat).  
 e) Beim Erhitzen von Xanthogenamid  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$  (Debus).  
 f) Formamid  $\text{CHO} \cdot \text{NH}_2$  gibt in alkalischer Lösung mit Brom ein sehr unbeständiges Bromid  $\text{CHO} \cdot \text{NBr}$ , das sich sehr leicht in  $\text{HBr}$  und Cyansäure zersetzt, welche letztere sich zu Cyanursäure polymerisirt (A. W. Hofmann).  
 g) Cyanformamid zerfällt beim Erhitzen<sup>1</sup> auf  $120^\circ$  in Blausäure und Cyanursäure (Beketow<sup>2</sup>).

Da das Cyanformamid beim Erhitzen mit Salzsäure Acetamid liefert und beim Erhitzen mit Silberlösung in Cyan, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, kommt ihm wohl die Formel  $\text{CN} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  zu; dann ist es aber sehr einleuchtend, dass es beim Erhitzen in Blausäure und Carbimid, respective Tricarbimid  $(\text{CO} \cdot \text{NH})_3$  zerfällt:



- h) Trigensäure, d. i. Äthylidenbiuret  $\text{NH} \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  gibt bei der Oxydation ebenfalls Cyanursäure (Herzig).

- i) Das chlorirte Methylisocyanurat  $\left( \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{N} \end{matrix} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \right)_3$  liefert mit Wasser die gewöhnliche Cyanursäure (A. W. Hofmann).

<sup>1</sup> Berl. Ber., Bd. 15, S. 752 und 753.

<sup>2</sup> Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., I. Bd., S. 982.

- k)* Allophansäureester  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}'$  zerfallen bei der Destillation in Alkohol und Cyan-, respective Cyanursäure (A. W. Hofmann).
- l)* Thiourethan  $\text{NH}_2 \text{CO} \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)$  zerfällt beim Erhitzen unter Druck glatt in Merkaptan und Cyanursäure (Pinner).
- m)* Ebenso verhält sich Urethan, Alkohol und Cyanursäure liefernd (Smolka).
- n)* Durch Polymerisation der Cyansäure (Klason).

III. Bildung der Cyanursäure aus Verbindungen, über deren Constitution nichts bekannt ist, oder über die zur Zeit noch getheilte Ansichten bestehen:

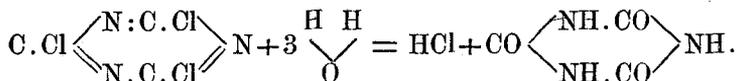
- a)* Bei der Einwirkung von Säuren auf Melamin, Ammelin, Ammelid und die entsprechenden Thioverbindungen, ferner auf Melam, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan und Thioprussiamsäuren.

Ich zähle die Bildung der Cyanursäure aus Melaminderivaten nicht als Beweis für die Isostruktur der Säure, obzwar ich diese Derivate für Isoverbindungen anschau.

- b)* Bei der Oxydation von Guanamiden mit Salpetersäure (Nencki, Bandrowski);
- c)* durch Erwärmen von Cyamelid mit concentrirter Schwefelsäure (Weltzien).

Beweisend für die Imidnatur der Cyanursäure sind die Synthesen II., *a)* bis *n)*; in Widerspruch damit steht die Bildungsweise I., *a)*.

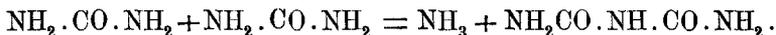
Aber auch dieser Widerspruch gestattet eine Aufklärung, wenn man annimmt, das Wasser wirke auf das Cyanurchlorid und -Bromid wie auf ein wahres Cyanid, indem es in die zwei zweiwerthigen Gruppen  $\text{O}''$  und  $\text{H}_2''$  zerfällt, von welcher letzterer Gruppe je ein Wasserstoffatom zur Bildung von Halogenwasserstoff verbraucht wird:



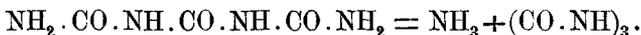
Ich halte somit auch die Cyanursäure für eine Imid- oder Isoverbindung und sehe sie für ein Triuret an, welches aus drei

Molekülen Harnstoff unter Austritt von Ammoniak geradeso entsteht, wie das Biuret aus zwei Molekülen Harnstoff.

Die Bildung von Cyanursäure beim Schmelzen von Harnstoff lässt sich nur unter Zugrundelegung der obigen Formel ungezwungen erklären. Zunächst entsteht dabei Biuret:

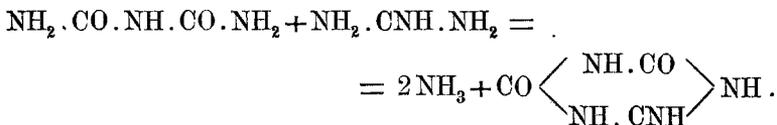


Dieses sollte nun mit einem weiteren Molekül Harnstoff zu dem eigentlichen Triuret mit offener Atomkette zusammentreten, indessen findet aber eine neuerliche Ammoniakentbindung und Schliessung der Kette zu Tricarbimid statt:



So wird es auch verständlich, warum man den Harnstoff behufs Darstellung von Cyanursäure bei allmählig gesteigerter Temperatur erhitzen muss; offenbar soll dadurch eine langsame Biuretbildung bezweckt werden, so dass in der Schmelze noch genug unveränderter Harnstoff bleibt, der zu seiner Verbindung mit dem entstandenen Biuret hinreichend Zeit findet.

Bekanntlich wird auch, und gerade bei allmählig gesteigerter Temperatur, in der Harnstoffschmelze Melanurensäure gebildet. Die Erklärung hiefür könnte in der Weise gegeben werden, dass man annimmt, ein kleiner Theil des Harnstoffes übergehe unter dem Einflusse des nascirenden Ammoniaks in Guanidin und dieses vereinige sich dann mit dem in der Schmelze bereits vorhandenen Biuret zu Guanylbiuret, d. i. Melanurensäure:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass es mir nicht gelungen ist, nach der Methode von Baumann-Udránszky ein Benzoyl-derivat der Cyanursäure darzustellen. Dies bestärkt mich in der Ansicht, dass die Cyanursäure keine Hydroxylverbindung, sondern vielmehr ein Imidkörper ist.

In knapper Wiederholung des vorstehend Ausgeführten fasse ich Melamin, Ammelin, Ammelid und Cyanursäure als Substitutionsproducte des Guanidins, beziehungsweise Harnstoffes auf, oder dementsprechend als Additions- und zugleich Substitutionsproducte des Dicyandiamids und der Amidodicyansäure; diese Auffassung steht mit unseren Begriffen von der Natur des Guanylguanidins und des Guanylharnstoffes in vollem Einklange, welche beide ebenfalls Substitutionsproducte des Guanidins, respective des Harnstoffes — oder Additionsproducte des Cyanamids sind; nur tritt bei Bildung der Melaminderivate die Complication ein, dass sich die siebengliederige Atomkette  $\text{NH}_2 \cdot \text{CX} \cdot \text{NH} \cdot \text{CX} \cdot \text{NH} \cdot \text{CX} \cdot \text{NH}_2$  unter Austritt von Ammoniak

zu einem sechsgliedrigen Ringe  $\text{CX} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CX} \\ \text{NH} \cdot \text{CX} \end{matrix} \text{NH}$  schliesst, in welchem unter X Sauerstoffatome oder Imidgruppen zu denken sind.

Namentlich Rathke's Synthese des Thiammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff lässt mich vermuthen, dass auch die Thioderivate des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure Imidverbindungen sind.

Von der Rhodanwasserstoffsäure wird zwar so ziemlich allgemein angenommen, sie wäre ein Cyanid  $\text{CN} \cdot \text{SH}$ ; indessen muss zugegeben werden, dass sie auch Reactionen zeigt, die auf die Imidnatur derselben hinweisen; namentlich ihre Bildung aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak deutet darauf hin:



Daher ist's nicht unmöglich, dass die Rhodanwasserstoffsäure auf Dicyandiamid wie ein Imid reagirt und so ein Thiammelin erzeugt, welches sich vom Ammelin in nichts unterscheidet, als in dem Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom.

Die Bildung von Thiammelin aus Dicyandiamid und Schwefelkohlenstoff (Rathke) spricht ebenfalls mehr für seine Imid-, als für die Amidnatur; endlich gestattet noch die leichte Überführbarkeit des Thiammelins in Melamin, Ammelin und Cyanursäure den Schluss, dass ihm eine analoge Constitution wie diesen Körpern zukommt.

So möchte ich denn auch das Thiammelin und die Thio-substitutionsproducte der Melanuren- und Cyanursäure für Imidverbindungen hinstellen. Ich hebe jedoch ausdrücklich hervor, dass durch weiteres Studium dieser Thioderivate erst festzustellen kommt, ob diese Meinung nicht eine irrige ist.

---

Im Allgemeinen entstehen also durch Addition von Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff zu Cyanverbindungen (Cyanamid, Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff): Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin, respective Biguanid, Guanylharnstoff, Biuret oder geschwefelte Derivate der beiden letzteren; es kommen also Urete und Biurete auf diese Weise zu Stande. Der leichteren Übersicht wegen habe ich diese Synthesen in der Tabelle I zusammengefasst.

Cyanamid addirt sich mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfo-cyansäure zu Cyanderivaten des Guanidins, Harnstoffes und Thioharnstoffes (Tabelle II).

Biurete entstehen ferner durch Addition von Ureten mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfo-cyansäure oder unter Austritt von einem Molekül Ammoniak durch Vereinigung von Ureten mit Ureten; diese Synthesen finden sich in der Tabelle III zusammengestellt.

Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff addiren sich mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfo-cyansäure ohneweiters, mit Ureten jedoch unter Austritt von einem Molekül Ammoniak zu Triureten; dieselben Triurete entstehen aus Biureten und Cyanamid, Cyansäure und Sulfo-cyansäure unter Entbindung von einem Molekül Ammoniak und durch Vereinigung von Ureten mit Biureten unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak. Der Analogie mit den Biureten wegen und auf Grund des beim Thiammelin Gesagten sind in die Tabelle IV, welche diese Synthesen übersichtlich zeigt, auch die Thioderivate des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure aufgenommen.

Tabelle I.  
Synthesen von Ureten und Biureten.

Die Addition von	m i t			
	CN.NH <sub>2</sub> Cyanamid	CN.NH.CNH.NH <sub>2</sub> Dicyandiamid	CN.NH.CO.NH <sub>2</sub> Amidodicyansäure	CN.NH.CO.NH <sub>2</sub> Thioarbaninyanid
g i b t				
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> .CNH.NH <sub>2</sub> Guanidin	NH <sub>2</sub> .CNH.NH.CNH.NH <sub>2</sub> Biguanid	NH <sub>2</sub> .CNH.NH.CO.NH <sub>2</sub> Dicyandiamin	NH <sub>2</sub> .CNH.NH.CO.NH <sub>2</sub> Thiodicyandiamin
H <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> .CO.NH <sub>2</sub> Harnstoff	NH <sub>2</sub> .CO.NH.CNH.NH <sub>2</sub> Dicyandiamin	NH <sub>2</sub> .CO.NH.CO.NH <sub>2</sub> Biuret	NH <sub>2</sub> .CO.NH.CO.NH <sub>2</sub> Thiobiuret
H <sub>2</sub> S	NH <sub>2</sub> .CS.NH <sub>2</sub> Thioharnstoff	NH <sub>2</sub> .CS.NH.CNH.NH <sub>2</sub> Thiodicyandiamin	NH <sub>2</sub> .CS.NH.CO.NH <sub>2</sub> Thiobiuret	NH <sub>2</sub> .CS.NH.CO.NH <sub>2</sub> Dithioharnstoff

**Tabelle II.**  
Synthesen von cyanirten Ureten.

Die Addition von	z u
	CN.NH <sub>2</sub> Cyanamid
	g i b t
CN.NH <sub>2</sub> Cyanamid	CN.NH.CNH.NH <sub>2</sub> Dicyandiamid
CO.NH Cyansäure	CN.NH.CO.NH <sub>2</sub> Amidodicyansäure
CS.NH Sulfocyansäure	CN.NH.CS.NH <sub>2</sub> Thiocarbamincyanid

Tabelle III.  
Synthesen von Biureten.

Durch Vereinigung von	m i t		
	$\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH}_2$ Guanidin	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ Harnstoff	$\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ Thioharnstoff
e n t s t e h t			
Cyanamid oder Guanidin	$\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH}_2$ Biguanid	$\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ Dicyandiamidin	$\text{NH}_2 \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ Thiodicyandiamidin
Cyansäure oder Harnstoff	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH}_2$ Dicyandiamidin	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ Biuret	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ Thiobiuret
Sulfoeyansäure oder Thioharnstoff	$\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CNH} \cdot \text{NH}_2$ Thiodicyandiamidin	$\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ Thiobiuret	$\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ Dithiobiuret

**Tabelle IV.**  
Synthesen der Triurete.

Durch Verestigung von	m i t					NH <sub>2</sub> , CS, NH, CS, NH <sub>2</sub> Dithioharnstoff
	CN, NH, CNH, NH <sub>2</sub> Dicyandiamid oder Biguanid	CN, NH, CO, NH <sub>2</sub> Amidodicyansäure oder NH <sub>2</sub> , CNH, NH, CO, NH <sub>2</sub> Dicyandiamidin	CN, NH, CS, NH <sub>2</sub> Thiocarbamoylcyanid oder NH <sub>2</sub> , CNH, NH, CS, NH <sub>2</sub> Thiodicyandiamidin	NH <sub>2</sub> , CO, NH, CO, NH <sub>2</sub> Biuret	NH <sub>2</sub> , CS, NH, CS, NH <sub>2</sub> Thioharnstoff	
Cyanamid oder Guanidin	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CNH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CNH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Melamin	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Ammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CNH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Thiammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CNH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Ammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CNH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Thiammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CNH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CS} \end{array}$ Dithioammelid
Cyansäure oder Harnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CNH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Ammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CNH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Ammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Thiammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Cyanursäure	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Thiocyanursäure	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CS} \end{array}$ Dithiocyanursäure
Sulfocyanursäure oder Thioharnstoff	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CNH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Thiammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CNH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Thiammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CNH} \end{array}$ Dithioammelid	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Thiocyanursäure	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ Dithiocyanursäure	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CS} \end{array}$ Tritiocyanursäure



Alle diese übersichtlich zusammengestellten Synthesen sind der Theorie nach möglich, wenn den Ureten, Biureten und Triureten und den Dicyandiamidderivaten die oben besprochene Structur zugeschrieben wird. Viele dieser Synthesen sind auch wirklich ausgeführt; andere sind aus dem Grunde praktisch nicht durchführbar, weil die entstehenden Producte (z. B. Dithiobiuret, Trithiocyanursäure, da die wirklich dargestellte möglicher Weise eine normale Cyanurverbindung ist, etc.), wie es scheint nicht existenzfähig sind, oder weil bei der nöthigen hohen Bildungstemperatur eine tiefer greifende Reaction verläuft. So gelingt es z. B. nicht, durch Erhitzen von Guanidincarbonat Biguanid zu erhalten; denn wie die Reaction beginnt, so ist die Temperatur bereits so hoch, dass sich an Stelle von Biguanid Melamin und sogar Melam bildet. Noch andere der angeführten Synthesen sind aber ohne Zweifel möglich; so aller Wahrscheinlichkeit nach jene, welche in der Einwirkung von Ureten auf Biurete bestehen.

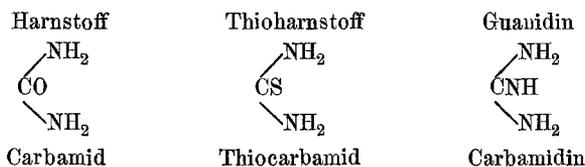
Von besonderem Interesse sind die in den Tabellen vorhergesagten Darstellungsweisen der geschwefelten Triuretderivate, von denen bis nun eine einzige (Rathke's Synthese des Thiammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff) bekannt ist; sie werden zeigen, ob diese Thioderivate wirklich Imide sind; vielleicht ergeben sie auch neue Körper, die mit den bis nun bekannten — wenn diesen eine normale Structur zukommt — isomer sind.

Da ein genetischer Zusammenhang zwischen Ureten, Biureten und Triureten nicht zu verkennen ist, würde sich's wohl empfehlen, dies in einer entsprechenden consequent durchgeführten Nomenclatur dieser Verbindungen zum Ausdrucke zu bringen.

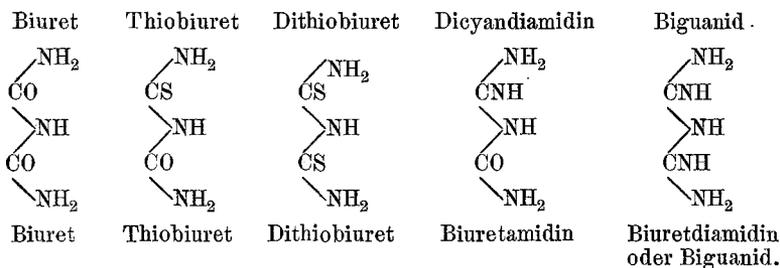
Mir scheint es da am einfachsten, die verschiedenen durch Eintritt von Schwefel oder Imid vom Harnstoff, Biuret und der Cyanursäure sich ableitenden Abkömmlinge als Thioderivate und imidirte Verbindungen jener drei Körper zu bezeichnen. Da aber alle diese Urete wieder nichts Anderes als Amide des einfachen oder mehrfachen Kohlensäuremoleküls sind und imidirte Säureamide Amidine genannt werden, so ist ein einfacher Ausweg gefunden, wenn man Guanidin, Biguanid und Melamin tatsächlich mit den Namen Amidine, Di- und Triamidine der Urete bezeichnet. Die nachfolgende Tabelle enthält die hieher

gehörigen Verbindungen mit ihren alten und darunter mit den neu vorgeschlagenen Namen, sofern diese überhaupt neu sind.

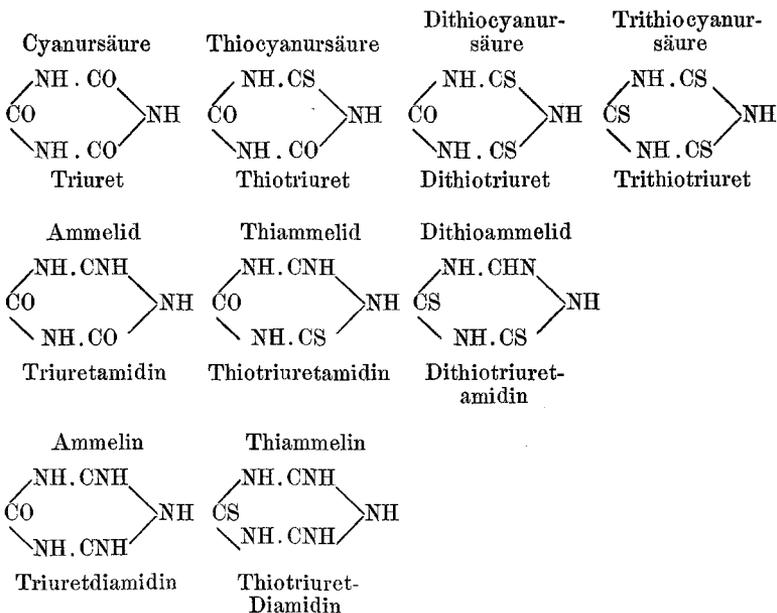
## I. Urete.

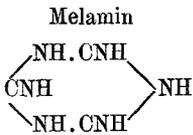


## II. Biurete.



## III. Triurete.





Triurettriamidin  
oder Triguanid.

In dieser Tabelle ist keine Rücksicht auf die Existenzfähigkeit der Verbindungen im freien Zustande genommen; in Bezug auf die Thioderivate der Triurete ist zu bemerken, dass weitere Untersuchungen darthun müssen, ob sie mit den bereits dargestellten Körpern von gleichen Formeln identisch oder isomer sind.

---