

Zur Kenntniss des Ammelins

von

A. Smolka und A. Friedreich.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1890.)

Herr Dr. E. Bamberger machte uns die Privatmittheilung dass beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid (1 Molekül) mit Urethan ($1\frac{1}{2}$ —2 Moleküle) bei 190 — 200° ein Körper entsteht, der nach dem Auskochen der Schmelzmasse mit Salpetersäure und nach dem Erkalten der sauren Lösung in glasglänzenden Prismen krystallisirt, welche das Aussehen des salpetersauren Ammelins haben; der Versuch wurde in der Absicht angesetzt, um durch Anlagerung von CONH zum Dicyandiamid Ammelin darzustellen, ähnlich wie derselbe Forscher früher einmal Dicyandiamidin aus Guanidin und Urethan erhielt.¹

Herr Dr. Bamberger überliess uns diese seine Ammelinsynthese zum näheren Studium; wir berichten heute darüber und veröffentlichen gleichzeitig noch mehreres Andere über das Ammelin.

A. Synthesen des Ammelins.

I. Wenn nach Bamberger's Vorschrift Dicyandiamid mit der ungefähr zwei Molekülen entsprechenden Menge von Urethan im Paraffinbade erhitzt wird, so schmilzt alles bei 182 — 185° ; nach etwa viertelstündigem Erhitzen auf 190° trübt sich die vorher klar gewesene Schmelze und nachdem die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 190 — 195° erhalten wurde, scheidet sich ein weisser Körper als Product einer Reaction aus, bei

¹ Berl. Ber., Bd. XX, S. 69.

welcher auch ein Entweichen von alkoholischen Dämpfen wahrzunehmen ist. Zugleich kommt aber das noch flüssige Gemisch in ein derart heftiges Stossen, dass man den Process unterbrechen muss, wenn ein Ausschleudern des gesammten Röhreninhaltes verhütet werden soll. Selbstverständlich musste unter solchen Umständen von einer Bestimmung der erzielten Ausbeute abgesehen werden.

Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heisser Sodalösung umkrystallisirt, in welcher er sich klar löste, beim Erkalten aber wieder herausfiel.

Die umkrystallisirte Substanz diente nach dem Trocknen bei 120° zur Analyse:

1. 0.3304 g Substanz gaben $0.3403\text{ g CO}_2 = 28.09\%$ C und $0.1257\text{ g H}_2\text{O} = 4.23\%$ H.
2. 0.1057 g Substanz gaben bei 732.5 mm Druck und 17° $51.3\text{ cm}^3 = 55.32\%$ N.

Ein Ammelin von einer anderen Darstellung hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0.2631 g Substanz gaben $0.2724\text{ g CO}_2 = 28.24\%$ C und $0.1024\text{ g H}_2\text{O} = 4.32\%$ H.
2. 0.0957 g Substanz gaben bei 735.4 mm Druck und 18.5° $46.7\text{ cm}^3 = 55.55\%$ N.

Für Ammelin $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	28.35%	28.17%
H	3.94	4.28
N	55.12	55.44.

Die aus Sodalösung umkrystallisirte Substanz liess unter dem Mikroskope Nadeln erkennen, die häufig zu kugeligen Aggregaten gruppirt waren; wie Eingangs erwähnt, beobachtete Bamberger die Bildung eines salpetersauren Salzes, welches das Aussehen des salpetersauren Ammelins besitzt; die Substanz verhält sich ferner in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser, Ätzelagen, Ätzammoniak, Sodalösung, Essigsäure und Mineralsäuren

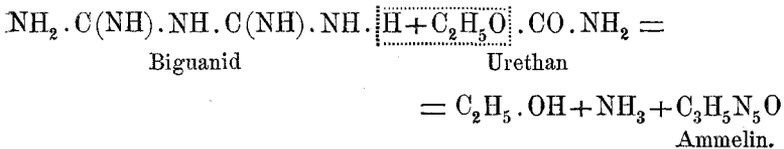
Einwirkung von Urethan auf Biguanidsalze hervorgehen. Um hierüber ins Klare zu kommen, haben wir in der sub I beschriebenen Weise wasserfreies schwefelsaures Biguanid (1 Molekül) mit überschüssigem Urethan (4 Moleküle) etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 190° erhitzt; dabei wurde ein Entweichen von ammoniakalisch riechenden und reagirenden Dämpfen beobachtet.

Die erkaltete Schmelze hinterliess nach dem Auskochen mit Wasser einen Rückstand; derselbe löste sich in heisser Soda-lösung, aus welcher er beim Erkalten wieder herausfiel; auch sonst zeigte der Körper in jeder Beziehung die Eigenschaften des Ammelins. Die Elementaranalyse liess an der Natur der Verbindung keinen Zweifel aufkommen:

1. 0.3654 g Substanz gaben $0.3761\text{ g CO}_2 = 28.07\%$ C und $0.1432\text{ g H}_2\text{O} = 4.35\%$ H.
2. 0.1145 g der Verbindung gaben bei 727.6 mm Druck und 18° C. $56.2\text{ cm}^3 = 55.37\%$ N.

Für Ammelin $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ berechnet 28.35% C, 3.94% H und 55.12% N.

Die Bildung des Ammelins aus Biguanidsalzen und Urethan muss nach folgender Gleichung verlaufend gedacht werden:



B. Eigenschaften und Verhalten des Ammelins.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden an Ammelin vorgenommen, welches nach Klason durch Digeriren von Melam mit Kalilauge dargestellt ward; hie und da wurde ein Parallelversuch mit aus Dicyandiamid und Harnstoff bereitetem Ammelin gemacht.

In Wasser ist das Ammelin bekanntlich sehr schwer löslich. In dieser Richtung ausgeführte Bestimmungen ergaben, dass 100 Theile Wasser von 23° 0.0075 Theile Ammelin lösen, oder 1 Theil Ammelin löst sich in 4677 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur; auch in siedendem Wasser ist die

Löslichkeit gering; denn 100 Theile Wasser von 100° nehmen 0·0303 Theile Ammelin auf, oder 1 Theil desselben bedarf 1260 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung. Ammelin löst sich ferner in heisser wässeriger Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, sowie concentrirter Ameisensäure und Essigsäure, mit diesen Säuren ziemlich unbeständige Salze bildend; namentlich frischbereitetes Ammelin löst sich in den genannten Säuren leicht auf, getrocknetes dagegen nur sehr schwierig. Digerirt man gewöhnliches, aus Sodalösung umkrystallisirtes Ammelin einige Stunden mit concentrirtem wässrigem Ammoniak bei etwa 150°, so scheidet sich nach dem Erkalten im Rohre ein weisser, oder besser gesagt, farbloser krystallinischer Körper aus, der deutliche Nadeln erkennen lässt und unter dem Mikroskope ausserdem noch eigentümliche, aus Nadeln zusammengesetzte Aggregationen zeigt, die sehr charakteristisch sind und mit Knochengelenkköpfen verglichen werden können.

Dieser Körper von ausgesprochen krystallinischer Beschaffenheit enthielt $55 \cdot 12\%$ N (die theoretisch für Ammelin berechnete Menge beträgt $55 \cdot 12\%$ N); in Sodalösung löste er sich beim Erwärmen auf und fiel daraus beim Abkühlen in genau derselben Form, wie gewöhnliches Ammelin; auch gegen die übrigen Lösungsmittel verhielt sich die Substanz wie gewöhnliches Ammelin und gab mit Salpetersäure ein Salz, das mit salpetersaurem Ammelin identisch ist. Daraus folgt, dass sich Ammelin, unter Druck in heissem Ätzammoniak gelöst, nach dem Erkalten der Lösung deutlich krystallinisch ausscheidet; anzunehmen, dass es dabei in eine krystallisirte isomere Modification überginge, ist wohl nicht zulässig.

Weitere Versuche ergaben, dass sich Ammelin weder mit Ammoniak, noch mit Wasser oder Schwefelwasserstoff verbindet; die Versuchsbedingungen wurden vielfach abgeändert, trotzdem wurde nie das gewünschte Resultat erzielt.

Unter der Annahme einer Hydroxylgruppe im Ammelinmolekül, was der Fall sein müsste, wenn das Ammelin in die normale oder Amidreihe der Melaminderivate gezählt wird, sollte sich dasselbe acetyliren, respective benzoyliren lassen. Die Benedikt'sche Methode zur Acetylirung von Hydroxylverbindungen bot bei der Unlöslichkeit des Ammelins in Essigsäure-

anhydrid von vornherein nicht viel Aussicht auf Erfolg; dennoch wurde die Verbindung anhaltend mit Essigsäureanhydrid gekocht. In Lösung ging fast nichts; der gewaschene Rückstand zeigte unter dem Mikroskop das Aussehen des Ammelins und enthielt 54·78% N, war also unverändertes Ammelin.

Baumann's Methode zur Benzoylirung von Hydroxyderivaten konnte in Anbetracht der Löslichkeit des Ammelins in Kalilauge eher zum Ziele führen. Es lassen sich wohl auch Amidkörper benzoyliren, gerade aber Harnstoff und ähnliche Verbindungen, die mit dem Ammelin in einem genetischen Zusammenhange stehen, nicht. Wäre daher das Ammelin bloss ein Amid, so würde das Nichteintreffen einer Reaction mit Benzoylchlorid nichts Befremdendes an sich haben; bei dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Molekül sollte es dagegen umso wahrscheinlicher die Benzoylverbindung geben. Entsprechende Versuche, nach Udránszky's und Baumann's Vorschrift angestellt, führten trotz manchen Abänderungen zu keinem Resultate, das Ammelin blieb dabei stets unverändert.

C. Salze des Ammelins.

Beim Auflösen des Ammelins in Säuren in der Wärme, sowohl in unorganischen, wie in organischen, entstehen, wie zum Theile bereits bekannt, Salze, welche ziemlich unbeständig sind und schon beim Waschen mit heissem Wasser in Säure und Ammelin mehr oder minder rasch zerlegt werden; in Bezug auf organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure) muss hervorgehoben werden, dass dieselben frisch bereitetes, also noch feuchtes Ammelin beim Kochen ziemlich leicht lösen; getrocknetes Ammelin nehmen sie dagegen nur ungemein schwierig auf.

Schwefelsaures Ammelin.

Durch Kochen von Ammelin in verdünnter Schwefelsäure; aus dem heissen Filtrat fällt beim Erkalten ein weisses Pulver heraus.

0·4536 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 115° 0·0246 g = 5·41% H₂O; 0·4676 g Salz gaben

bei derselben Behandlung $0.0248 \text{ g} = 5.30\% \text{ H}_2\text{O}$ (Mittel = $5.36\% \text{ H}_2\text{O}$).

Für Ammelinsulfat $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.86%	5.36%

1. 0.1410 g Substanz (120°) gaben bei 726.8 mm Druck und 19° $49.4 \text{ cm}^3 = 39.34\%$ N.
2. 0.4381 g der bei 120° getrockneten Verbindung gaben 0.2957 g $\text{BaSO}_4 = 27.81\%$ SO_4 .

Für wasserfreies Ammelinsulfat $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$:

	Berechnet	Gefunden
N	39.77%	39.34%
SO_4	27.27	27.81

Das wasserhältige Salz krystallisirt in sehr feinen mikroskopischen Nadeln, die zu kugeligen Gebilden vereinigt sind; dem freien Auge erscheint es als ein gleichartig aussehendes weisses Pulver, welches in Folge seiner bedeutenden Dichte im Wasser rasch untersinkt. In Wasser ist es schwerer löslich als das Chromat. Beim Kochen mit viel Wasser wird es zerlegt, indem das Filtrat freie Schwefelsäure enthält.

Chromsaures Ammelin.

Es wurde durch Kochen von Ammelin mit überschüssiger wässriger Chromsäurelösung erhalten; nach dem Erkalten der gelben Lösung scheidet es sich als gelber Niederschlag aus.

0.3744 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei $110-115^\circ$ $0.0328 \text{ g} = 8.76\% \text{ H}_2\text{O}$.

Chromsaures Ammelin $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt $8.81\% \text{ H}_2\text{O}$.

1. 0.1487 g des entwässerten Salzes gaben bei 732.4 mm Druck und 21° $50.4 \text{ cm}^3 = 38.09\%$ N.
2. 0.4683 g wasserfreies Salz gaben 0.1002 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 14.67\%$ Cr.

Für wasserfreies Ammelinchromat $(C_3H_5N_5O)_2 \cdot H_2CrO_4$:

	Berechnet	Gefunden
N	37·59%	38·09%
Cr	14·07	14·67.

Das krystallisirte Chromat, ein gelbes Pulver, zeigt unter dem Mikroskop lange Spiesse; in Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Sein Krystallwasser verliert es vollständig schon über Schwefelsäure, schneller beim Trocknen bei 105—110°; bei 125° zersetzt es sich noch nicht. Durch heisses Wasser lässt sich die Chromsäure gänzlich auswaschen.

Oxalsaures Ammelin.

Man erhält es durch Kochen von Ammelin mit wässriger Oxalsäurelösung; aus dem abgekühlten Filtrat fällt ein weisser Niederschlag heraus. Das über Chlorcalcium getrocknete Salz verliert bei 115° nur eine Spur hygroskopischen Wassers.

1. 0·3714 g Substanz gaben 0·3864 g CO₂ = 28·37% C und 0·1242 g H₂O = 3·72% H.
2. 0·1399 g Salz gaben bei 726·9 mm Druck und 21° 52·1 cm³ = 41·54% N.

Für oxalsaures Ammelin $(C_3H_5N_5O)_2 \cdot H_2C_2O_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	27·91%	28·37%
H	3·49	3·72
N	40·70	41·54.

Nach dem Trocknen stellt das Salz ein blendend weisses, unter dem Mikroskop Nadeln zeigendes Pulver dar; in heissem Wasser ist es schwer löslich, zersetzt sich aber beim Kochen damit; dies zeigt übrigens schon die Elementaranalyse, bei welcher durchgehends zu hohe Zahlen gefunden wurden.

Es ist uns nicht gelungen, eine Verbindung des Ammelins mit Kupfer in reinem Zustande darzustellen. Wir lösten Ammelin

in Sodalösung und kochten mit überschüssigem Kupferacetat; nach dem Erkalten schied sich aus dem blauen Filtrat ein blaugrüner Niederschlag aus, der — von verschiedenen Darstellungen herrührend — 34—37·5% Cu enthält.

Sodann erhitzen wir Ammelin mit wässriger Kupfervitriollösung einige Stunden im Rohre auf 140°; im Rohre hatte sich darnach ein blaugrüner, unter dem Mikroskop krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, welcher keine Schwefelsäure, wohl aber 39·34% N und 35·46% Cu enthält. Wahrscheinlich bildete sich in beiden Fällen Ammelinkupfer $C_3H_3CuN_5O$, welches 37·15% N und 33·87% Cu verlangen würde; rein konnten wir aber den Körper, wie gesagt, nicht erhalten.

D. Constitution des Ammelins.

Gelegentlich einer früheren Arbeit über das Ammelin haben wir die vorläufige Ansicht ausgesprochen,¹ dasselbe wäre ein Carbamindicyandiamid $CN \cdot NH \cdot C(NH) \cdot NH(CO \cdot NH_2)$. Wäre dies richtig, so sollte sich das Ammelin geradeso mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff verbinden können, wie dies vom Dicyandiamid bekannt ist, weil in ihm noch die additionsfähige Cyangruppe des letzteren enthalten sein müsste; ferner sollte es beim Erhitzen mit Wasser unter Druck eine Carbonsäure bilden, da ja bekanntlich Verbindungen, welche Carbamin enthalten, wie die Säureamide, unter gleichen Umständen leicht in Carbonsäuren übergehen. Wie wir oben zeigten, treffen die genannten Additionsreactionen jedoch nicht ein, ebensowenig die Bildung einer Carbonsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck; denn bei längerem Erhitzen von Ammelin mit Wasser auf 150—160° enthält das Rohr die grösste Menge desselben unverändert, daneben etwas Ammoniumcarbonat; bei 180° entsteht etwas mehr Ammoniumcarbonat, während noch immer ungeändertes Ammelin übrig bleibt; bei 200° besteht der Röhreninhalt nach sechs Stunden bloss aus einer Lösung vom Ammoniumcarbonat. Dies beweist, dass Ammelin vom Wasser unter Anwendung von Hitze und Druck direct in kohlensaures Ammon verwandelt wird,

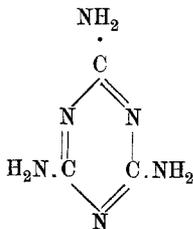
¹ Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

ohne vorherige Bildung einer Carbonsäure. Damit fällt aber die von uns a. a. O. als wahrscheinlich vermuthete Formel des Ammelins.

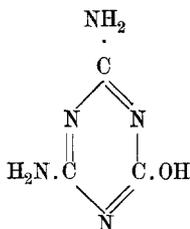
Für das Ammelin werden zwei Formeln aufgestellt, welche sich aus seinen Beziehungen zum Melamin und zur Cyanursäure ergeben. Bekanntlich wird das Melamin von den Einen als eine Amid-, von den Anderen als eine Imidverbindung angesehen; dieser verschiedenen Auffassung des Melamins entsprechen auch zwei verschiedene Ansichten über die Constitution der Cyanursäure; wer das Melamin für einen Amidkörper ansieht, muss in in der Cyanursäure eine Hydroxylverbindung erblicken; wer ihm hingegen eine Imidformel zuschreibt, ist gezwungen, auch die Cyanursäure als eine Imidverbindung aufzufassen. Es muss das so sein, weil Melamin unter dem Einflusse von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cyanursäure übergeht. Zwischen Melamin und Cyanursäure bestehen aber zwei Verbindungsglieder, das Ammelin und die Melanurensäure oder das Ammelid; sie sind zum Theile Melamin, zum Theile Cyanursäure, durch Ersatz einer, respective zweier Amidgruppen des Melamins durch Hydroxyl entstanden, oder durch Ersatz einer, respective zweier Imidgruppen des Melamins durch Sauerstoff zu Stande gekommen, um mit den Verfechtern der Isonatur dieser Verbindungen zu reden.

Man kann also alle vier genannten Körper in zwei wesentlich verschiedene Reihen bringen, in eine normale und eine Isoreihe, der verschiedenen Natur der Alkylmelamine und normalen Cyanursäureäther einerseits und der alkylirten Iso- oder Imidmelamine und Isocyanursäureäther andererseits entsprechend.

Amidreihe (normale Reihe).

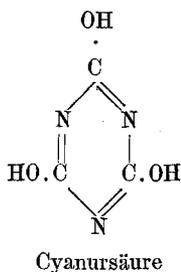
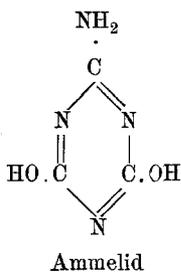


Melamin

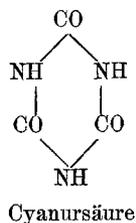
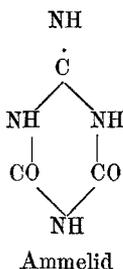
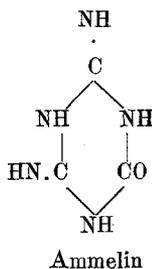
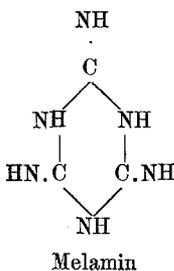


Ammelin

A. Smolka u. A. Friedreich,



Imidreihe (Isoreihe).



Der grössere Theil der Chemiker hatte früher schon in diesen Verbindungen die normale Constitution vorausgesetzt; nun, nachdem A. W. Hofmann's¹ classische Arbeiten über das Melamin und die Cyanursäure erschienen sind, ist wohl die Zahl derer gering, welche die genannten Verbindungen der Isoreihe zuzuzählen geneigt wären. Und doch führt A. W. Hofmann selbst eine nicht geringfügige Zahl von chemischen Thatsachen auf, welche sich mit der Interpretirung jener Melaminderivate als Amid-, respective Hydroxylverbindungen nicht in Einklang bringen lassen; nachdem er diesen Thatsachen alles entgegenstellt,

¹ Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2781 und Bd. XIX, S. 2084.

was für die normale Structur besonders der Cyanursäure spricht, fällt seine Entscheidung zu Gunsten der normalen Constitution der Cyanursäure aus; bei den vielfachen Beziehungen, durch welche Cyanursäure, Melanurensäure, Ammelin und Melamin mit einander verknüpft sind, müssen dann auch die letzteren drei Verbindungen der normalen Reihe angehören.

Rathke¹ findet die Schwierigkeiten, welche sich der Auffassung jener Körper als Amidverbindungen entgegensetzen, durch zwei neue Thatsachen erheblich vermehrt: die von ihm gefundene Synthese des Thioammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff und Bamberger's Synthese der Melanurensäure aus Dicyandiamid und Kohlensäure. A. W. Hofmann² sieht in der ersteren Reaction vielmehr eine Bestätigung seiner Ansicht, indem er an dem als einem Amide formulirten Dicyandiamid die Addition desselben mit Rhodanwasserstoff zu Thioammelin sehr anschaulich erklärt; die Synthese der Melanurensäure stellt er als einen weiteren Fall zu den bereits bekannten hin, die sich eben nicht aus der normalen Structur der Cyanursäure erklären lassen und fügt noch weiters hinzu, dass das von ihm³ aus dem Methylisocyanurat durch Einwirkung von PCl_5 erhaltene chlorirte Methylisocyanurat $\left(\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \right)_3$ mit Wasser gegen Erwartung nicht die neue, noch unbekannte Iso-cyanursäure $\left(\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_3 \end{array} \right)_3$, sondern die bekannte, von ihm als normale Verbindung aufgefasste Cyanursäure $\left(\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \right)_3$ liefert.

Rathke⁴ glaubt angesichts der Schwierigkeiten, welche die Erklärung aller Bildungsweisen und Metamorphosen dieser Classe von Körpern aus einer Formel bietet, dass es nie möglich sein wird, die wahre Constitution, genauer gesagt, die Stellung der beweglichen Wasserstoffatome dieser Körper zu ermitteln, und dass man daher berechtigt ist, sich beider Formeln neben

¹ Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3261.

² Daselbst, Bd. XIX, S. 2084.

³ Daselbst, Bd. XVIII, S. 2800 und Bd. XIX, S. 2091.

⁴ Daselbst, Bd. XVIII, S. 3110.

einander zu bedienen. In Erwägung der von Ponomarew¹ und A. W. Hofmann² gefundenen Thatsachen, dass normales cyanursaures und normales diäthylisocyanursaures Silber bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodalkylen nicht wie in der Wärme ausschliesslich Isocyanursäureäther, sondern daneben auch normale Äther geben, sagt Rathke³ später, die Frage nach der Constitution dieser Körper sei im Sinne Hofmann's entschieden: die Cyanursäure ist $(\text{CN} \cdot \text{OH})_3$.

Klason,⁴ obwohl im Allgemeinen ein Verfechter der normalen Constitution dieser Verbindungen, hält dafür, dass Cyanursäure und Thiocyanursäure im wasserfreien Zustande Imid-, in Lösungen hingegen Oxyverbindungen sind.

Aus alledem folgt, dass trotz aller Mühe und Geistesschärfe, die von ausgezeichneten Chemikern auf die Erforschung der Constitution der Melaminderivate verwendet wurden, diese Angelegenheit bis heute ihrer endgiltigen Entscheidung harrt. Nach wie vor lassen sich aus der Amidnatur des Melamins nicht alle Umsetzungen der Melaminderivate erklären, nach wie vor stösst die Erklärung dieser Umsetzungen unter Zugrundelegung einer Imidformel für das Melamin auf Räthsel. Wenn man nicht annehmen gewillt ist, das Melamin könne einmal ein Amid, ein andermal, obzwar es sonst ungeänderte Eigenschaften aufweist, ein Imid sein, bleibt eben nichts übrig, denn sich für eine der beiden Ansichten als die berechtigtere zu entscheiden.

Einen Beitrag zu der schwierigen Lösung dieser Frage hoffen wir in folgender Betrachtung über die Constitution des Ammelins zu bringen.

Wir erhielten aus Dicyandiamid und Harnstoff Ammelin,¹ welches sich von dem aus Melam dargestellten Ammelin in nichts unterscheidet; wenn also aus unserer Synthese ein sicherer Rückschluss auf die Constitution des Ammelins gezogen werden könnte, müsste er für das Ammelin überhaupt giltig sein und würde auch Anhaltspunkte für die Erforschung der Constitution der

¹ Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3261.

² Dasselbst, Bd. XIX, S. 2095.

³ Dasselbst, Bd. XX, S. 1057.

⁴ Journal für praktische Chemie, Bd. XXXV, S. 400.

⁵ Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

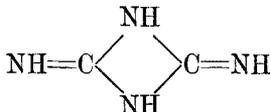
Melaminderivate im Allgemeinen geben; wir sind jedoch weit entfernt, zu sagen, das auf diese Weise gewonnene Licht erhelle das ganze Gebiet jener in gewissen Beziehungen unerklärlichen Körper, so dass sie nunmehr einen klaren Einblick in ihr Wesen gestatten; nein, nur die Vermehrung der Gründe für die Aufstellung einer Amidformel in dem einen, oder einer Imidformel im anderen Falle hätte es zu bedeuten, wenn uns unsere Synthese einige Aufklärung über die Gruppierung der Atome im Ammelinmoleküle verschaffte.

Die Constitution des Ammelins würde sich ohne Schwierigkeit ergeben, wenn man über die Formulierung des Dicyandiamids und des Harnstoffes in keinem Zweifel wäre. Der Harnstoff selbst wird zwar fast von allen Chemikern für ein Carbamid $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2$ angesehen; ganz allgemein ist diese Ansicht jedoch nicht. A. W. Hofmann¹ hebt hervor, dass im Harnstoff von Anderen

ein Atomcomplex $\left(\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \leftarrow \text{N} - \end{array} \right)$ angenommen wird, der für die Bildung der normalen Cyanursäure wie geschaffen ist. Gewiss sprechen mehr Synthesen und Zersetzungen des Harnstoffes für die Carbamidformel desselben, als sich Gründe anführen lassen, warum er eine Hydroxylverbindung sein sollte; wenn er aber dennoch eine Hydroxylgruppe enthielte, so sollte er wie Hydroxylverbindungen überhaupt mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzoylderivat geben — was aber nach L. v. Udránszky und Baumann² nicht der Fall ist.

Wir stehen aus diesem und anderen Gründen nicht an, für den Harnstoff daher die gewöhnliche Carbamidformel als die richtige anzunehmen.

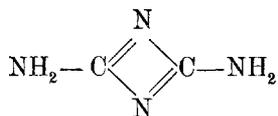
Viel schwieriger ist die richtige Formulierung des Dicyandiamids. Es sind drei verschiedene Formeln für dasselbe angegeben worden: es wird als Cyanguanidin $(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, als ein Imid



¹ Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2793.

² Daselbst, Bd. XXI, S. 2751.

und endlich für ein Amid



angesehen.

Man weiss, dass sowohl Cyanamid wie Dicyandiamid Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff, respective Biguanid, Dicyandiamidin und Thiodicyandiamidin addiren; Rathke¹ und Bamberger² folgern daraus, dass beide Körper eine analoge Constitution besitzen, namentlich dass in beiden die additionsfähige Cyangruppe enthalten sei.

Baumann³ stützt seine Imidformel des Dicyandiamids — die er übrigens vor dem Bekanntwerden der meisten Additionsreactionen desselben aufstellte — auf die Fähigkeit der Umwandlung von Dicyandiamid in Guanylharnstoff (Dicyandiamidin), welcher in Folge seiner Synthese aus Harnstoff und Guanidin die Constitution $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ haben muss; Dicyandiamid, als Cyanguanidin aufgefasst, lässt aber die Erklärung dieses Vorganges in noch leichterer Weise zu. Klason⁴ meint, alle Reactionen des Dicyandiamids erscheinen unter der Annahme einer Amidformel für dasselbe sehr leicht verständlich und es sei nicht nothwendig, mit Rücksicht auf die Nitrilreactionen des Dicyandiamids eine besondere Cyangruppe in demselben vorauszusetzen; und doch ist er gezwungen, indem er der Bildung des Biguanids und Dicyandiamidins aus Dicyandiamid und Ammoniak, respective Wasser, durch ein Schema Ausdruck leiht, neben Zerreibungen von Molekülen und Atomverschiebungen auch noch einen Bindungswechsel anzunehmen; weder Bamberger's und Rathke's, noch Baumann's Dicyandiamidformel bereiten in dieser Beziehung solch' grosse Schwierigkeiten.

¹ Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3102.

² Dasselbst, Bd. XVI, S. 1074 und 1459.

³ Dasselbst, Bd. VII, S. 447.

⁴ Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 126 und 127.

Noch mehr. Wenn die Amidformel der wahre Ausdruck des Dicyandiamids ist und wenn auch das Melamin ein Amid ist, so sollten Dicyandiamid und Melamin, da beide eine analoge Constitution besitzen, auch ähnlicher Reactionen fähig sein. Wir haben uns beim Melamin vom Gegentheile überzeugt; auf keine Weise waren wir im Stande, es zu einer Aufnahme von Ammoniak zu vermögen; bei 180° reagiren Ammoniak und Melamin noch nicht auf einander; nach dem Erkalten des Einschlussrohres findet man darin schöne Krystalle, sie sind aber unverändertes Melamin. Wie man 200° erreicht, findet auch schon unter dem Einflusse des Wassers ein Zerfall des Melamins in Ammoniak und Kohlensäure statt. Ähnliches fand schon A. W. Hofmann,¹ als er den Sulfoeyanursäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak bei 180° digerirte. Bei einer anderen Gelegenheit wird gezeigt werden — die Versuche sind noch nicht abgeschlossen — dass auch Wasser und Schwefelwasserstoff vom Melamin nicht addirt werden. Das Melamin ist also nicht jener Additionsreactionen fähig, durch welche Dicyandiamid und Cyanamid so sehr charakterisirt sind.

Freilich kann dieses verschiedene Verhalten damit zu erklären versucht werden, dass das Dicyandiamid eben eine Dicyanverbindung, das Melamin hingegen ein Tricyanderivat ist, bei welchem durch eine Verdreifachung des Cyanamidmoleküls eine grössere Stabilität der Atome bedingt ist, so dass hier Nitrilreactionen, wie Klason² sagt, ohne Zerstörung des Ganzen nicht verlaufen können. Mit demselben Rechte kann aber auch die Frage aufgeworfen werden, warum denn die Additionsreactionen des Cyanamids durch die Polymerisation desselben zu Dicyandiamid nicht verschwinden?

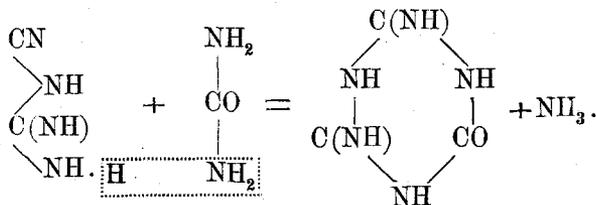
Gerade das Fehlen dieser Nitrilreactionen veranlasst uns, beim Melamin eine andere Gruppierung der Atome zum Unterschiede vom Dicyandiamid und Cyanamid zu vermuthen, so wie wir aus dem Eintreffen dieser Reactionen bei den beiden letzten Verbindungen die Berechtigung der Annahme glauben schöpfen dürfen, sie enthielten beide die additionsfähige Cyangruppe;

¹ Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2758.

² Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 127.

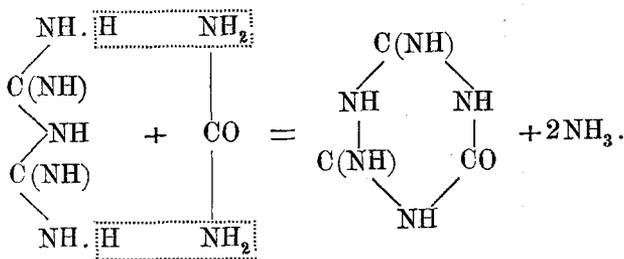
wir acceptiren also in dieser Frage den Standpunkt Bamberger's und Rathke's.

Wenn aber das Dicyandiamid ein Cyanguanidin $(\text{CN})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2$ und der Harnstoff ein Carbamid $\text{CO}-(\text{NH}_2)_2$ ist, so ergibt sich aus der Vereinigung beider zu Ammelin dieses als eine der Imid- oder Isoreihe der Melaminderivate angehörige Verbindung:



Da sich dieses Ammelin, wie wir uns neuerdings durch Darstellung des salpetersauren Salzes überzeugten, in nichts von dem Körper unterscheidet, den man nach Klason aus Melam durch Behandlung mit Kalilauge erhält, müsste überhaupt jedes Ammelin diese Constitution besitzen.

Zu derselben Formel führt unsere Synthese des Ammelins aus Biguanid und Harnstoff.¹ Die Formel des Biguanids als eines Guanylguanidins $\text{NH}_2-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$ ergibt sich in übereinstimmender Weise, ob man das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin, für eine Imidverbindung oder ein Amid erklärt. Dieser Körper vereinigt sich aber mit Carbamid ebenfalls zu Ammelin:



Ganz dieselbe Formel leitet sich aus der Synthese des Ammelins aus Dicyandiamid und Urethan ab, da die Carbamin-

¹ Diese Monatshefte, Bd. X, S. 94.

säure doch allgemein als ein Monamid der Kohlensäure angenommen wird.

Zu genau denselben Resultaten sind wir erst kürzlich durch Studium des Phenylammelins und der Monophenylisocyanursäure gelangt, indem wir beide Körper als in die Isoreihe gehörig hinstellten.

Von der letzteren Verbindung muss übrigens noch festgestellt werden, ob sie am Ende doch nicht mit der von Rathke¹ gefundenen Monophenylisocyanursäure identisch sei; wir hoffen, ihr bei anderer Gelegenheit wieder zu begegnen und werden uns dann genau überzeugen, ob sie mit Rathke's Verbindung nur grosse Ähnlichkeit besitzt oder ob sie sich mit ihr deckt.

In Zusammenfassung des Dargelegten halten wir uns für berechtigt, das Ammelin für eine Isoverbindung anzusehen; bestärkt werden wir in unserer Meinung durch das Verhalten desselben zu Benzoylchlorid, mit dem es kein Benzoylderivat bildet; das Entstehen eines solchen würde einen gewichtigen Beweis für die Hydroxynatur des Ammelins abgeben.

Wir dachten, in der von Weddige² aus dem Diamid des polymeren Trichloracetonitrils durch Digestion mit wässerigem Ammoniak oder Alkalien bei 120° erhaltenen Diamidocyanursäure das wahre normale Ammelin zu erblicken; seine deutlich krystallinische Structur unterscheidet es von dem gewöhnlichen Ammelin. Es bleibt aber dagegen zu bedenken, dass das gewöhnliche Ammelin nach dem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak ebenfalls deutlich, und zwar wie Weddige's Verbindung, in Nadeln krystallisirt; da nun die Diamidocyanursäure in ihren übrigen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Ammelin übereinstimmt, kann vielleicht angenommen werden, dass sie mit ihm identisch ist.

Bei dem mehrfach erwähnten Zusammenhange zwischen den vier Gliedern der Melaminderivate (Melamin, Ammelin, Ammelid und Cyanursäure) können wir nicht anders, als auch die übrigen drei Verbindungen der Isoreihe zuzuzählen; wir verkennen die Schwierigkeiten nicht, welche dadurch die Erklärung der Bildung

¹ Berl. Ber., Bd. XX, S. 1070 und Bd. XXI, S. 867.

² Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 86.

des Melamins und der Cyanursäure, z. B. aus dem Cyanurechlorid erfährt; wir haben auch bereits diese Fragen zum Gegenstande unseres Studiums gemacht, sind aber vorläufig immer zu demselben Resultate gelangt, nämlich: dass die wirklich im freien Zustande darstellbaren, nicht ätherificirten Melaminderivate wahrscheinlich Imidkörper sind; wenn nichts Anderes, so fanden wir Thatsachen, welche die Gründe vermehren, aus welchen die Imidnatur des Melamins und seiner Abkömmlinge folgt.

Indessen soll darüber ein andermal berichtet werden.
