

und der zugehörigen Phosphinsäure, demnach als octylphosphinige Säure zu bezeichnen wäre. Das Silbersalz derselben wurde in Gestalt eines weissen, käsigen Niederschlages erhalten, der sich beim Erwärmen reducirt.

Rauchende Salpetersäure bewirkt so energische Oxydation des Phosphins, dass Entzündung resp. Explosion erfolgt. Wird dieselbe Reaction mit durch Eisessig verdünntem Phosphin vorgenommen, so bildet sich unter ruhiger Oxydation Octylphosphinsäure, die in heissem Eisessig leicht, in kaltem schwerer löslich ist, und deshalb beim Erkalten als feste, wallrathähnliche Masse herausfällt.

In Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Eisessig ist das Phosphin leicht, in Wasser nicht löslich.

In Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist das Phosphin unlöslich, verbindet sich auch mit diesen Säuren in der Verdünnung nicht. Wohl aber verbindet es sich sofort mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu dem festen Jodhydrat.

Die Untersuchungen, welche ich hier im Umriss niederzulegen mir erlaubt habe, sind in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Poleck unter dessen gütiger Anleitung ausgeführt. Für die wohlwollende Theilnahme, deren ich mich stets von Seiten des Hrn. Prof. Poleck zu erfreuen hatte, sage ich ihm an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank.

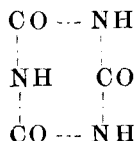
Breslau, 3. Juni 1876.

267. M. Nencki: Zur Frage über die Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Structurformeln, die ich bei der Erklärung der Entstehung der Guanamine und im Anschluss daran auch der polymeren Cyanverbindungen für die wahrscheinlichsten hielt, sind seither Gegenstand mehrfacher Erörterungen geworden, wodurch ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst sehe: die Ansicht, dass die Cyansäure Car-

bimid $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ und die Cyanursäure ein daraus durch Atomverschiebung im Molekül entstandenes Tricarbimid



ist, schien mir allerdings noch bevor ich die Spaltungsprodukte des Acetoguanamins kennen lernte, auf Grund früherer Arbeiten hierüber, die wahrscheinlichste. Die Kenntnisse der Guanamine und deren Derivate hat mich daher nicht zu dem Schluss geführt, dass die Cyan-

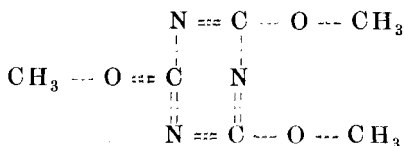
und Cyanursäure nicht Hydroxylverbindungen $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ und



seien, sondern ich ging von der Voraussetzung aus, dass sie, und folglich auch die Guanamine und deren Derivate, Carbimidkörper sind. Dass die Cyansäure ein Carbimid ist, dafür sprechen hinreichende Beobachtungen, die nur unter dieser Annahme verständlich sein können. So der leichte Zerfall in CO_2 und NH_3 . Die Bildung von Formamid¹⁾ mit nascirendem Wasserstoff. Die Bildung von Carbamidäthern durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit gewöhnlichem, cyansäuren Kalium, die den wahren Cyansäureäthern von Cloëz isomer sind. Andererseits weist die Literatur der Cyankörper Fälle genug auf, die deutlich zeigen, wie unbeständig die wahren Cyansäureverbindungen sind und wie leicht sie in die entsprechenden Carbimidverbindungen übergehen. Schon das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloreyan entstehende Cyanamid zeigt nicht das Verhalten eines Amids, sondern scheint vielmehr das Carbodiimid zu sein, wie dies aus der von Hrn. Mulder²⁾ erhaltenen Silberverbindung hervorgeht. Ein Silbersalz von der Structurformel $\text{C} \equiv \text{N} \diagdown \text{N} \text{Ag}_2$

wäre ohne Analogie und ist daher unwahrscheinlich. Das durch Einwirkung von Chloreyan auf Natriummethylat entstehende Methylecyanat $\text{C} \equiv \text{N} \diagdown \text{O} \cdots \text{CH}_3$

geht durch Atomverschiebung in die trimolekulare Verbindung, das wahre Methylecyanurat

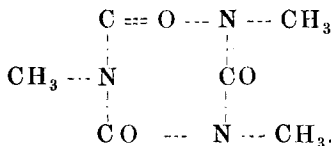


über³⁾; allein schon beim Erwärmen lagert sich dieses zu Tricarbimidäther um

¹⁾ Diese Berichte IV, 409.

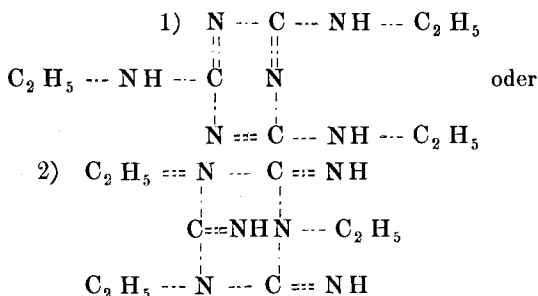
²⁾ Diese Berichte VI, 656.

³⁾ A. W. Hofmann und O. Olshausen, diese Berichte III, 272.

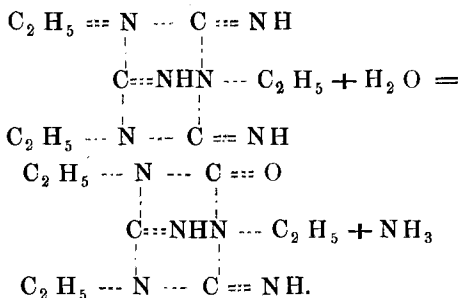


Durch Entschwefelung des Aethylsulfoharnstoffs oder durch Einwirkung von Chloreyan auf Aethylamin entsteht das Aethylcyanamid $\text{C} \equiv \text{N}$

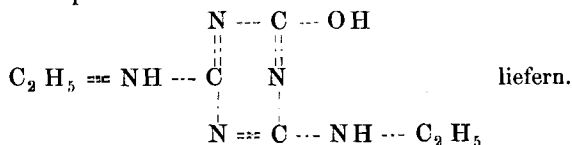
$\text{NH} \cdots \text{C}_2\text{H}_5$, welches durch Polymerisation in die trimolekulare Verbindung das Triäthylmelamin¹⁾ übergeht. Dieser Körper je nachdem er die Aethylverbindung des wahren Cyanurtriamins oder des Tricarbodiimids ist, würde die Structurformel:



haben. Dass dem Triäthylmelamin nur die Structurformel 2) zukommen kann, ergibt sich zunächst aus dem Umstande, dass Trimethylmelamin beim einfachen Aufkochen mit Salzsäure in Triäthylmelamin verwandelt wird:



Nach der Formel 1) müsste das Triäthylmelamin unter Aethylaminabspaltung den Körper:

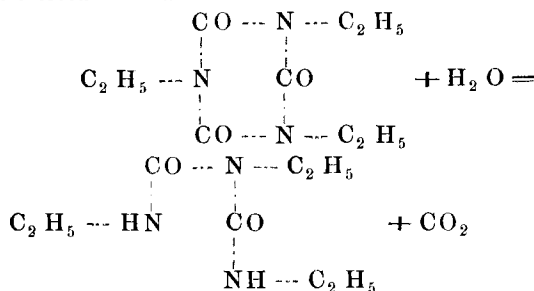


¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte III, 264.

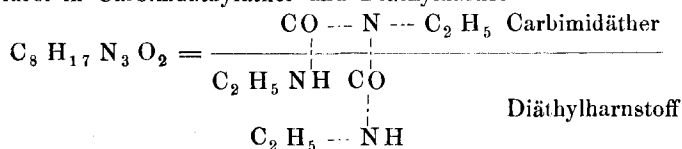
Durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure in geschlossenen Röhren geht ferner das Triäthylmelamin in den Aethyläther des Tricarbimids über.

Es geht hieraus hervor, dass 1) das Aethylcyanamid beim Uebergang in die trimolekulare Verbindung sofort die Carbimidlagerung annimmt und 2) liefert die Bildung des Triäthylammelins und des Tricarbimidäthers aus Triäthylmelamin den direkten Beweis, dass in den Imidokörpern bei der Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak an Stelle der Imidogruppe der Sauerstoff des Wassers mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden wird.

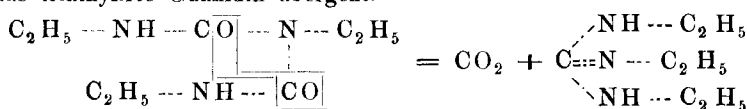
Tricarbimidäthyläther, mit Barytwasser gekocht, geht unter Kohlensäureabspaltung und Aufnahme von Wasser in das ölige Produkt von der Zusammensetzung $C_8 H_{17} N_3 O_2$ über (Limpricht und Habich¹). Die Entstehung und die molekulare Structur dieses Körpers wird durch folgende Structurformel veranschaulicht.



d. h. das ölige Produkt von Limpricht und Habich ist ein symmetrisches Triäthylbiuret. Auf $170-200^\circ$ erhitzt, zerfällt das Triäthylbiuret in Carbimidäthyläther und Diäthylharnstoff:



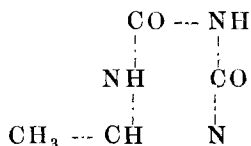
Tricarbimidäther, mit Natriumäthylat erhitzt, ergibt neben Natriumcarbonat, Aethylen, Alkohol, Aethylamin, Triäthylbiuret und Triäthylguanidin (Triäthylcarbotriamin Hofmanns²). Die Entstehung des Triäthylguanidins lässt sich sehr einfach dadurch erklären, dass das Triäthylbiuret unter nochmaligem Austritt von CO als CO_2 in das triäthylirte Guanidin übergeht.



¹) Ann. Chem. Pharm. Bd. 74, S. 208.

²) Compt. rend. T. 52, p. 1290.

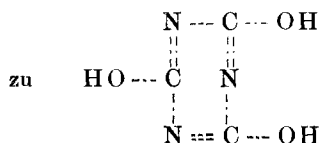
Der Austritt von CO aus den Carbimidkörpern unter geeigneten Umständen ist daher gewissermaassen für sie charakteristisch, der gleiche Vorgang findet aber statt, wenn die gewöhnliche Cyansäure durch die Einwirkung von Aldehyden polymerisirt wird. Cyansäuredampf in wasserfreiem Aldehyd geleitet, bildet Trigensäure und Kohlensäure. Der aldehydische Sauerstoff tritt mit einem Carbonyl der durch Atomverschiebung der Cyansäure im Entstehen begriffenen Cyanursäure als CO aus und das Aethyliden tritt in das Molekül der Cyanursäure statt der COgruppe ein. Die moleculare Structur der Trigensäure ist daher folgende:



d. h. die Trigensäure ist Aethylidenbiuret und man wird vielleicht durch Einwirkung von Aldehyden auf Biuret Trigensäure und ihre Homologen darstellen können.

Hr. Fleischer¹⁾ meint, dass Speculationen über die Constitution der Cyansäure und ihrer Salze experimenteller Grundlage vollkommen entbehren. Wenn dieser Herr den obengenannten, allbekannten Experimenten mehr Aufmerksamkeit geschenkt hätte, so würde er schwerlich diesen apodiktischen Ausspruch gethan haben. Jedenfalls wäre dies zweckmässiger als selber nach experimentellen Beweisen zu suchen, denen man es von vorn herein ansieht, dass sie nichts beweisen können. Da ich die Carbimidnatur der Cyansäure für erwiesen halte, so habe ich hervorgehoben, wie einfach der Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure und die Rückverwandlung der letzteren in Cyansäure von diesem Gesichtspunkte aus erklärt wird; denn nach

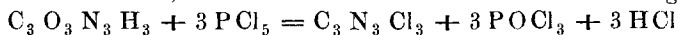
allem Vorhergehenden halte ich die Atomverschiebung von $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \right)_3$



für sehr unwahrscheinlich, der einzige Umstand, der anscheinend gegen die Carbimidnatur der Cyanursäure spricht, ist die Umwandlung der-

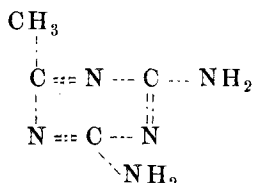
¹⁾ Diese Berichte IX, S. 436.

selben durch Phosphorpentachlorid zu festem Chlorcyan. Schiff¹⁾ ist diese Reaction auch beim Erwärmen nicht gelungen. Dagegen hat Beilstein²⁾, als er den Versuch wiederholte und grössere Quantitäten Cyansäure mit etwa der sechsfachen Menge Phosphorpentachlorid erhitzte, festes Chlorcyan im Destillate erhalten. Wie gross die Ausbeute an festem Chlorcyan war, ist in der Mittheilung nicht angegeben, so dass nicht zu ersehen ist, ob die Reaction einfach nach der Gleichung:



verläuft, oder ob sie einer Nebenreaction ihren Ursprung verdankt; auch sind die Schlussfolgerungen, die man aus dem Verhalten von PCl_5 gegen Carboxylverbindungen zu ziehen pflegt nicht ohne Weiteres auf die Cyanursäure anwendbar.

Die Interpretation, welche Hr. Weith³⁾ für die Entstehung der Guanamine in Vorschlag bringt und die nur in einer anderen Auffassung über den Antheil, welcher den fetten Säuren bei diesem Prozesse zukommt von der meinigen abweicht, stimmt mit den empirischen Thatsachen überein und hat überdies den Vorzug der Einfachheit und Analogie, so dass ich kein Bedenken trage, sie als die wahrscheinlichere anzuerkennen. Was dagegen die Ansicht des Hrn. Claus betrifft, dass dem Acetoguanamin die Structurformel



zukomme, wonach das Guanid ein Monohydroxyl-, das Guanamid ein Dihydroxyl- und die bei der Oxydation entstehende Cyanursäure ein Trihydroxylderivat ist, so will ich gerne zugeben, dass an und für sich betrachtet die Constitution der Guanamine und der Cyanursäure ebenso gut nach der einen, wie nach der anderen Formel erklärt werden kann. Im Lichte aber der oben angeführten Thatsachen werden die Claus'schen Formen schwerlich vor den Carbimidformeln den Vorzug verdienen.

Bern, im Juni 1876.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 106, S. 118.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 116, S. 357.

³⁾ Diese Berichte IX, S. 458.