

wasserentziehender Mittel bildet; die Untersuchung hierüber ist aber noch nicht abgeschlossen. Auch hier erhält man ein Reactionsproduct, das sich in Wasser blau löst unter allmählicher Oxydation; bei Zugabe von wenig Salzsäure ist es braungelb löslich. Aus der heissen Lösung krystallisiren braune Nadelchen, welche aus Wasser umkristallisiert wurden und dann über 190° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist chlorhaltig.

Zwei Stickstoffbestimmungen des 2 Mal und des 4 Mal aus Wasser mit wenig Alkohol umkristallisierten Körpers ergaben folgenden Stickstoffgehalt:

0.1984 g Sbst.: 22.8 ccm feucht. N (17°, 744 mm).

0.1713 g Sbst.: 19.4 ccm feucht. N (16°, 749 mm).

Gef. N 13.03, N 13.00.

Der Stickstoffgehalt entspräche der Formel eines salzauren Salzes der Form: $(\text{NH} < \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot 2 \text{ HCl}$, welche 12.85 pCt. Stickstoff enthält.

Ich gedenke die Untersuchungen hierüber fortzusetzen.

Aachen, Färbereiabtheilung der Kgl. Webeschule.

92. Otto Diels: Zur Kenntniss der Cyanurverbindungen.

[Aus dem 1. Berliner Universität-laboratorium.]

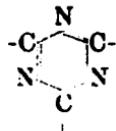
(Eingegangen am 13. März.)

Wie Emil Fischer¹⁾ bereits hervorgehoben hat, besteht zwischen den Cyanurverbindungen und Purinkörpern sowohl in der Structur, wie in den Metamorphosen eine grosse Aehnlichkeit, und man durfte deshalb erwarten, dass auch die zur Reduction der Halogenpurine aufgefundenen Methoden in der Cyanurgruppe Anwendung finden könnten. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Emil Fischer habe ich deshalb versucht, aus dem Cyanurchlorid durch geeignete Reductionsmittel den Cyanurwasserstoff zu bereiten, ohne aber dabei das gewünschte Resultat zu erhalten; dagegen gelang es mir, die Reaktion bei einigen Aminoderivaten durchzuführen. — So wird das bereits von Liebig dargestellte, sogenannte Chlorocyanurdiamin, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ durch Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium in Diamino-cyanurwasserstoff, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_2$, umgewandelt, und auf dieselbe Weise erhielt ich aus dem bisher unbekannten Cyanuraminodichlorid, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, welches durch vorsichtige Behandlung des Cyanurchlorids mit Ammoniak entsteht, den entsprechenden Monaminocyanur-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3273.

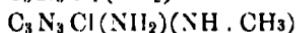
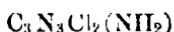
wasserstoff, $C_3N_3H_4 \cdot NH_2$. Im letzten Falle ist allerdings die Ausbeute wenig befriedigend.

Die Cyanurverbindungen werden bekanntlich als symmetrische Triazine mit folgendem Kohlenstoff-Stickstoffring aufgefasst:

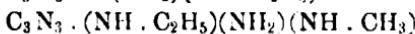
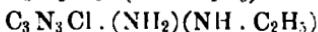
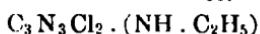


Aber ein Beweis für die Symmetrie des Moleküls ist bisher nicht geliefert worden. Ich habe deshalb geglaubt, für diesen Zweck die oben erwähnte Beobachtung, dass das Cyanurchlorid bei vorsichtiger Behandlung mit Ammoniak nur 1 Halogenatom gegen Amid austauscht, verwerthen zu sollen. Dies ist auf folgende Weise gelungen: In dem Cyanuraminodichlorid lässt sich ein zweites Halogenatom durch Methylamid und das dritte durch Aethylamid ersetzen. und ich habe durch abwechselnde Einführung dieser Substituenten aus dem Cyanurchlorid folgende 3 Reihen von Verbindungen dargestellt.

I.



II.



III.



Die 3 Endprodukte, welche dem Melamin entsprechen, erwiesen sich nun als identisch, und man kann daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass der Cyanurring in der That symmetrisch gebaut ist.

Darstellung des Cyanurchlorids.

Die erste bequeme Methode zur Darstellung grösserer Mengen von Cyanurchlorid hat Peter Klason¹⁾ angegeben. Seine Vorschrift lautet mit einigen kleinen Auslassungen folgendermaassen: »In 325 g Chloroform wird unter Abkühlung durch Eis und Kochsalz 85 g trocknes Blausäuregas (aus 500 g Kaliumferrocyanid) geleitet. In diese Mischung wird ebenfalls unter Abkühlung trocknes Chlor ein-

¹⁾ Klason, Journ. prakt. Chem. [2] 34. 154.

geleitet. Wenn die Flüssigkeit eine gelbe Farbe hat, ist aller Cyanwasserstoff verschwunden. Chlor wird jedoch noch in bedeutenden Mengen absorbirt, und es ist zweckmässig, das Einleiten von Chlor noch eine Zeit fortzusetzen. Man lässt nachher den Kolben etwa 12 Stunden stehen, kocht am Rückflusskühler, bis Chlorwasserstoff, überschüssiges Chlor und noch nicht polymerisirtes Cyanchlorid entfernt sind. Dann wird die Lösung von dem unlöslichen Rückstand abgegossen und Cyanurchlorid und Chloroform durch Destillation von einander getrennt. Die Ausbeute ist bei anscheinend gleich geleiteter Operation verschieden. Sie schwankt zwischen 80 und 130 g.«

Ich arbeitete zuerst genau nach dieser Vorschrift, erhielt jedoch gar kein Cyanurchlorid, sondern nur das einfache Chloreyan. Die Polymerisation trat auch nicht ein, als das Durchleiten von Chlor noch etwa 7 - 8 Stunden fortgesetzt wurde. Nach zahlreichen, gänzlich vergeblichen Versuchen, die von der Voraussetzung geleitet wurden, dass vielleicht Verunreinigungen der Blausäure und des Chlors die Polymerisation besorgten, kam ich schliesslich auf den Gedanken, dass das von Klason benutzte Chloroform Alkohol enthalten habe, und setzte deshalb dem reinen Chloroform 1 pCt. Alkohol zu. Ein in dieser Weise angestellter Versuch lieferte ohne Weiteres die von Klason erhaltene Ausbeute an Cyanurchlorid. Bald nach diesem Resultat ging mir von Hrn. Klason die gütige Privatmittheilung zu, dass er bei seiner Darstellungsweise des Cyanurchlorids stets Chloroformium germanicum, das bekanntlich 1 pCt. Alkohol enthält, aus Billigkeitsrücksichten angewendet habe.

Aus obigem Versuche folgt also, dass der Alkohol, respective seine Chlorirungsproducte, die Polymerisation veranlassen.

Auf Grund meiner Erfahrungen halte ich folgendes Verfahren, welches im Wesentlichen mit der von Fries¹⁾ modifizirten Methode Klason's zusammen fällt, für praktisch:

In 400 g Chloroform, welches 1 pCt. Alkohol enthält, leitet man unter sehr guter Kühlung durch eine Kältemischung zunächst Chlor bis zur Sättigung ein, wozu eine grosse Menge nöthig ist²⁾ und lässt dann aus einem capillar ausgezogenen Tropftrichter 100 g wasserfreie Blausäure unter gleichzeitigem Chloreinleiten so langsam zutropfen, dass die gelbe Farbe der Lösung niemals verschwindet und Chlor immer im Ueberschuss vorhanden ist. Leitet man den Versuch in der richtigen Weise, so dauert er für die angegebenen Mengenverhältnisse etwa 4-5 Stunden. Dann überlässt man den Kolben in der Kältemischung, ohne diese zu erneuern, 12-14 Stunden sich selbst. Man findet nach Ablauf dieser Zeit eine grosse Menge

¹⁾ Fries, diese Berichte 19, 2056.

²⁾ ebenda.

des Cyanurchlorids in oft 7—8 cm grossen, stark glänzenden, monoklinen Prismen ausgeschieden. — Die weitere Behandlung geschieht nach der Klason'schen Vorschrift. Aus 100 g wasserfreier Blausäure erhielt ich 110 g, 105 g, 110 g, 120 g Cyanurchlorid.

Diaminocyanurwasserstoff, $C_3N_3H \cdot (NH_2)_2$.

4 g Chlorocyanurdiamin, welches nach der Vorschrift von Liebig¹⁾ bereitet ist, werden mit 20 g rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) und 4 g gepulvertem Jodphosphonium bei gewöhnlicher Temperatur kräftig geschüttelt. Die zuerst dunkelbraune Lösung wird nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden fast farblos, und nach 1 Stunde, manchmal aber auch erst später, beginnt die Abscheidung des Jodhydrats der neuen Verbindung. Nach etwa 3-stündigem Schütteln vermehrt sich das ausgeschiedene Product nicht mehr. Die gelblich-weiße, dicke Mischung wird nun bis zur Lösung mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei das bei der Reaction gleichzeitig reichlich entstehende Ammeline in Lösung geht, während der nicht mehr saure Diaminocyanurwasserstoff in farblosen, biegsamen Nadelchen ausfällt. Die Ausbeute beträgt 60—65 pCt. der Theorie.

Nur wenig löslich in kaltem Wasser, bedarf die Substanz ungefähr 20 Theile siedendes Wasser zur Lösung und krystallisiert beim Erkalten in langen, glänzenden, doch sehr zarten Nadeln. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

I. 0.1311 g Sbst.: 72,25 ccm N (16°, 745 mm).

II. 0.1710 g Sbst.: 0.2012 g CO₂, 0.032 g H₂O.

$C_3N_3H_5$. Ber. C 32.43, H 4.50. N 63.06.

Gef. * 32.09, * 4.75. * 62.98.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr beginnt der Körper bei etwa 320° zu erweichen und schmilzt bei 325° (corr. 329°) unter Zersetzung. Er ist eine ausgesprochene Base, die schöne Salze bildet: Das Hydrochlorat ist in heißer, concentrirter Salzsäure recht leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten als körnige Masse ab. Auch in heißer, verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht, und beim Erkalten krystallisiert das Hydrochlorat in sternförmig vereinigten Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich. — Das Nitrat scheidet sich aus der Lösung der Base in heißer, verdünnter Salpetersäure beim Erkalten als färbkrautartige Krystalle aus. — In wenig heißer, verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base ebenfalls leicht, und beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in sternförmig vereinigten Nadeln wieder ab.

Platinchlorid erzeugt in der salzauren Lösung der Base zunächst keinen Niederschlag, doch nach einigen Stunden beginnt die Ab-

¹⁾ Ann. d. Chem. 10, 43.

scheidung des in derben, gelbrothen Prismen krystallisirenden Chloroplatinats. — Versetzt man die salzaure Lösung der Base mit Goldchlorid, so fällt nach einiger Zeit das Aurochlorat in dicken, braun-gelben, nicht sehr gut ausgebildeten Krystallblättern aus.

Quecksilberchlorid giebt in der warmen, wässrigen Lösung der Base einen weissen, flockigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als kleine, flache Nadeln erscheint, in viel heissem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in denselben Krystallen ausscheidet. — Silbernitrat erzeugt in der kalten, wässrigen Lösung der Base einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt. Er löst sich in warmer, sehr verdünnter Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten in eigenthümlich gezackten Spiessen.

Diacetyl diaminocyanurwasserstoff, $C_3N_3H(NH \cdot COCH_3)_2$.

2 g Diaminocyanurwasserstoff werden in siedendem Essigsäure-anhydrid gelöst und 1 Stunde am Rückflussskühler gekocht. Hierauf wird die Hauptmenge des Anhydrids abdestillirt und der Rest auf dem Wasserbade, schliesslich unter Zusatz von Alkohol, entfernt. Es hinterbleiben 3.2 g eines weissen, krystallinischen Körpers. Dieser ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich jedoch in siedendem Wasser und fällt beim Erkalten in nicht deutlich krystallinischen Flocken wieder aus. Ebenso verhält er sich gegen siedendes Aceton. Zur Analyse wurde die aus Aceton umgelöste und bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

0.1956 g Sbst.: 62.8 ccm N (21° , 752.5 mm).

0.1930 g Sbst.: 0.3024 g CO_2 , 0.0883 g H_2O .

$C_7N_5H_9O_4$. Ber. C 43.07, H 4.62, N 35.89.

Gef. » 42.84, » 5.08, » 36.15.

Eine den aromatischen Anhydrobasen entsprechende Verbindung habe ich nicht erhalten können.

Cyanur-amino-dichlorid, $C_3N_3Cl_2 \cdot NH_2$.

5 g reines Cyanurchlorid werden in 100 g absolutem Aether gelöst, auf 0° abgekühlt, und in diese Lösung unter beständigem Umschütteln so lange trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis nach einigem Schütteln der Geruch desselben bestehen bleibt, wobei man indessen jeden grösseren Ueberschuss zu vermeiden hat. Der bei dieser Operation ausfallende Niederschlag besteht bei rationellem Arbeiten fast ausschliesslich aus Salmiak. Er wird sofort abgesaugt und das Filtrat ebenfalls gleich im Vacuum verdunstet. Der zurückbleibende, weisse Körper wird zur Reinigung nochmals in Aether gelöst, von dem geringen Rückstand filtrirt und das Filtrat abermals verdunstet. Man erhält so kleine, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche schwachen Geruch besitzen und heftig zum Niesen reizen. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper aus heissem Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

0.2161 g Sbst.: 64.5 ccm N (19.5°, 760 mm).

0.2617 g Sbst.: 0.2083 g CO₂, 0.0406 g H₂O.

0.1620 g Sbst.: 0.2842 g AgCl.

C₃N₃Cl₂H₂. Ber. C 21.82, H 1.22, N 33.94, Cl 43.03.

Gef. » 21.70, » 1.72, » 34.15, » 43.88.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zeigt die Verbindung von etwa 250° ab leichte Braufärbung, doch schmilzt sie noch nicht bei 400°. — Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton und bleibt beim Verdunsten aller dieser Lösungsmittel in hübschen, glänzenden Nadeln zurück. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sie sich in ca. 24 Theilen kochenden Wassers und scheidet sich beim Erkalten unverändert in hübschen, langen, nach dem Trocknen seideglänzenden Nadeln ab. Sie lässt sich also bei schneller Operation aus Wasser umkristallisieren. Kocht man dagegen die wässrige Lösung am Rückflusskühler, so entsteht schon nach etwa 1/4 Stunde Trübung, weiterhin Fällung eines weissen, sandigen Pulvers, und nach etwa 1 1/2 Stunden ist die Zersetzung vollständig: Das ausgeschiedene Product ist reine Melanurensäure, C₃N₃(NH₂)(OH)₂. Diese Verbindung entsteht auch beim Auflösen des Chlorkörpers in warmen Alkalien oder heißen Mineralsäuren. In Schwefelalkalien löst er sich ebenfalls, und durch Essigsäure wird hieraus eine weisse, amorphe Substanz gefällt, die durch ihre Reactionen als Dithiomelanurensäure, C₃N₃(SH)₂NH₂, identifiziert wurde.

Monaminocyanurwasserstoff, C₃N₃H₂ · NH₂.

1 g des eben beschriebenen Körpers wird unter Kühlung in 5 g rauchende Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. 1.96) eingetragen, mit 0.7 g gepulvertem Jodphosphonium versetzt und auf einer Maschine recht kräftig geschüttelt. Die Lösung wird zuerst dunkelbraun, dann fast ganz farblos, und bei weiterem Schütteln scheidet sich meistens das jodwasserstoffsäure Salz der chlorfreien Base als gelblich-weisses Product ab, doch tritt diese Abscheidung zuweilen erst nach längerem Stehen der klaren Lösung in einer Kältemischung ein. Wenn der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, wird er auf Glaswolle filtrirt, in ganz wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach übersättigt. Dabei scheidet sich die Base in farblosen, sehr zarten Nadeln ab, die schon in kaltem Wasser erheblich, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in langen, dünnen, nach dem Trocknen seideglänzenden Nadeln. Die Ausbeute an reinem Product beträgt leider nur 10 pCt. der Theorie, und ich habe in Folge dessen auf die ausführliche Untersuchung der Verbindung verzichten müssen. Zur Analyse wurde die aus Wasser umkristallisierte und bei 100° getrocknete Verbindung verwendet.

0.1547 g Sbst.: 79.3 ccm N (19°, 752 mm).

0.2184 g Sbst.: 0.2937 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₃N₄H₄. Ber. C 37.5, H 4.17, N 58.33.

Gef. » 37.55, » 4.19, » 58.29.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Base bei ca. 215° sich schwach bräunlich zu färben und zu erweichen. Sie schmilzt dann unter Zersetzung bei 225° (corr. 228°). Sie löst sich leicht in verdünnten Säuren. In der salzauren Lösung erzeugt Goldchlorid zunächst keinen Niederschlag, dagegen scheidet sich bei etwa 12-stündigem Stehen das Aurochlorat in prächtigen, langen, gelben Nadeln ab.

Cyanur-amino-methylaminoo-chlorid. C₃N₃Cl(NH₂)(NH₂CH₃).

5 g feingepulvertes Cyanuraminodichlorid wird mit einem Gemisch von 5 g wässrigem Methylamin (33-proc.) und 10 g Wasser übergossen, wobei sich das Reactionsgemisch ziemlich stark erwärmt. Es wird dann noch etwa 10 Minuten geschüttelt, filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. — Zur Analyse wurde der Körper aus Aceton umkristallisiert, woraus er sich in kleinen Täfelchen abscheidet, und bei 100° zur Constanze getrocknet. Das Product enthält dann aber noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, welches erst bei 130° entweicht.

I. 0.1684 g Sbst.: 61.6 ccm N (20°, 749 mm).

II. 0.1463 g Sbst.: 55 ccm N (22°, 740 mm).

III. 0.1355 g Sbst. verloren bei 130°: 0.0076 g H₂O.

C₄N₅H₆Cl + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. N 41.54, H₂O 5.31.

Gef. » 41.33, 41.29, » 5.60.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1186 g Sbst.: 0.1309 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

II. 0.2445 g Sbst.: 0.2163 g AgCl.

C₄N₅H₆Cl. Ber. C 30.09, H 3.79, Cl 22.25.

Gef. » 30.10, » 4.31, » 21.87.

In kaltem Wasser ist der Körper fast unlöslich, löst sich dagegen in ziemlich viel heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Flocken wieder aus. Er löst sich ferner verhältnismässig leicht in siedendem Alkohol und Aceton. Bestes Lösungsmittel ist Eisessig. Er löst sich hierin in der Siedehitze reichlich und fällt beim Erkalten in zu Aggregaten angeordneten, rhombischen Täfelchen wieder aus.

Die Verbindung löst sich in verdünnter Salzsäure erst in der Wärme, verliert aber dabei das Halogen und verwandelt sich in ein Product, das zwar nicht analysirt wurde, aber aller Wahrscheinlichkeit nach ein Methylammelin [C₃N₃(NH₂)(NH₂CH₃).OH] ist. Beim Neutralisiren mit Alkali fällt dasselbe erst heraus, löst sich aber im Ueberschuss leicht und wird dann durch Essigsäure als weisses,

amorphes Pulver gefällt. Sein Chloroplatinat ist in der Kälte ziemlich schwer löslich und bildet derbe, gelbrothe Krystallaggregate.

**Methyl-Aethyl-Melamin [Cyanur-amino-methylamino-äthylamid],
 $C_8N_3(NH_2)(NH \cdot CH_3)(NH \cdot C_2H_5)$.**

2 g des eben beschriebenen Chlorkörpers werden mit 5 g wässrigem Aethylamin (33 pCt.) im Einschlusserohr 3—4 Stunden bei 100—110° erhitzt. Der nach dem Erkalten klare Röhreinhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich die Base zunächst ölig abscheidet. Man giebt nun mehrmals kleine Portionen von Natronlauge hinzu, wobei die Oeltropfen fest und krystallinisch werden. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser verrührt, filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz aus ziemlich viel Chloroform zweimal umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

I. 0.1548 g Sbst.: 66.8 ccm N (15°, 750 mm).

II. 0.2228 g Sbst.: 0.3529 g CO_2 , 0.1458 g H_2O .

$C_6N_6H_{12}$. Ber. N 50.00, C 42.85, H 7.14.

Gef. » 49.88, » 43.18, » 7.27.

Die Base ist schwer in kaltem, dagegen schon in 2—3 Theilen siedenden Wassers löslich. Diese wässrige Lösung lässt trotzdem die Verbindung erst nach etwa 12-stündigem Stehen in ganz kleinen, undeutlichen Krystallchen ausfallen. Durch Alkalien wird sie aus der wässrigen Lösung sofort als Oel gefällt, welches nach einiger Zeit erstarrt. In Alkohol sowie in Aceton ist sie sehr leicht löslich und scheidet sich daher erst beim Abdunsten der Lösungsmittel wieder ab. Am leichtesten krystallisiert sie aus Chloroform. Sie löst sich hierin in der Siedehitze ziemlich schwer und fällt nach dem Erkalten und einigem Stehen in kleinen, undeutlichen Krystallchen aus.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei ca. 169° zu sintern und schmilzt unzersetzt bei 174° (corr. 176°).

Sie löst sich leicht in warmen, verdünnten Mineralsäuren und bildet damit hübsche Salze: Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung der Base in wenig heißer, verdünnter Salzsäure langsam in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Aehnliche Eigenschaften hat das in hübschen Nadeln krystallisirende Nitrat, welches bei 166° (corr.) schmilzt. Aus der Lösung der Base in warmer, verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das Sulfat in der Kälte in hübschen, fächerförmig vereinigten Nadeln ab. Das Oxalat ist ziemlich schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten in farnkraut- oder wedel-artig angeordneten Krystallen. (Schmelzpunkt 227°, corr. 230°.) In der salzsäuren Lösung der Base erzeugt Platinchlorid das ziemlich schwer lösliche Chloroplatinat, welches lange, orangegelbe Nadeln oder Prismen

bildet, während Goldchlorid das schwer lösliche, oft ölförmig, oft gleich in prachtvoll gelben, zu Sternen vereinigten Nadeln sich ausscheidende Aurochlorat giebt. In der wässrigen Lösung der Base bewirkt Silbernitrat einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure löst. Auch in viel heissem Wasser löst sich die Silberverbindung und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, zweigartig verwachsenen Blättchen ab.

Quecksilberchlorid giebt in der wässrigen Lösung ebenfalls einen weissen, flockigen Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten wieder in undeutlich krystallinischen Flocken ausfällt. --

Cyanur-äthylamino-dichlorid, $C_3N_3Cl_2 \cdot (NH \cdot C_2H_5)$.

5 g Cyanurchlorid werden in 150 g absolutem Aether gelöst und in einer Kältemischung auf -20° abgekühlt. Hierzu lässt man eine Lösung von etwas mehr als 2 Molekülen wasserfreiem Aethylamin in absolutem Aether, die ebenfalls auf -20° abgekühlt ist, zutropfen. Um jede Erwärmung zu vermeiden, muss man hierbei den Kolben beständig in der Kältemischung umschütteln. Von dem weissen Niederschlag, der fast durchweg aus Aethylaminchlorhydrat besteht, wird sofort an der Pumpe filtrirt, mit abgekühltem Aether nachgewaschen und das Filtrat, wie bei dem Cyanuraminodichlorid angegeben, weiter behandelt. Ausbeute fast quantitativ.

In kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sich die Verbindung ziemlich leicht in heissem Wasser, nachdem sie vorher geschmolzen ist. Bei schnellem Erkalten scheidet sie sich als Oel ab, das nach wenigen Augenblicken zu büschen Nadeln erstarrt. Bei langsamer Abkühlung dagegen fällt sie in langen, dünnen, nach dem Trocknen seideglänzenden Nadeln aus. Zur Analyse wurde sie aus Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

- I. 0.2350 g Sbst.: 59.8 ccm N (23°, 767 mm).
- II. 0.2897 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.0901 g H₂O.
- III. 0.3046 g Sbst.: 0.4562 g AgCl.
- IV. 0.3191 g Sbst.: 0.4740 g AgCl.

$C_5N_4H_6Cl_2$. Ber. N 29.02, C 31.07, H 3.11, Cl 36.78.

Gef. » 28.91, » 31.57, » 3.45, » 37.06, 36.67.

Die Substanz löst sich analog der schon besprochenen Monoamino-Verbindung leicht in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in weissen, glänzenden Nadeln von schwachem Geruche zurück.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Verbindung von 100° ab und schmilzt unzersetzt bei 107° (corr. 107.5°). Bei weiterem Erhitzen sublimirt sie nur theilweise unzersetzt, ein anderer Theil zersetzt sich unter Braunkärbung.

Cyanur-amino-äthylamino-chlorid, $C_3N_3 \cdot (NH \cdot C_2H_5)(NH_2) \cdot Cl$.

4 g der vorhergehenden Verbindung werden mit überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 60—70° etwa 20 Minuten digerirt. Bei dieser Temperatur wird die Masse zunächst weich, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in ein schweres Pulver. Dieses wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus heissem Eisessig umgelöst und bei 100° getrocknet.

- I. 0.1853 g Sbst.: 65.3 ccm N (20°, 756 mm).
 - II. 0.1377 g Sbst.: 0.1160 g AgCl.
 - III. 0.1992 g Sbst.: 0.2553 g CO₂, 0.0874 g H₂O.
- $C_5N_5H \cdot Cl$. Ber. N 40.31, Cl 20.46, C 34.59, H 4.61.
Gef. » 40.09, » 20.76, » 34.95, » 4.87.

In kaltem Wasser ist der Chlorkörper fast unlöslich, dagegen löst er sich relativ leicht in heissem Wasser und fällt beim Erkalten wieder in amorphen Flocken aus. Auch in Alkohol, Aceton und Chloroform ist er in der Siedehitze ziemlich löslich. Bestes Lösungsmittel ist heisser Eisessig. Er löst grosse Mengen der Verbindung und lässt sie bei schnellem Abkühlen in kleinen, zu Kugelchen, bei langsamem Erkalten in grösseren, zu Büscheln vereinigten, glänzend weissen Nadeln wieder anfallen.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz etwa bei 170° zu sintern und schmilzt unzersetzt bei 176° (corr. 177°).

Wird diese Chlorverbindung mit der 2½-fachen Menge wässriger Methylaminlösung (33 pCt.) im Einschlussrohr 3—4 Stunden auf 120—125° erhitzt, so entsteht eine klare Flüssigkeit, aus welcher durch Eindampfen unter Zusatz von Alkali das Methyl-Aethyl-Melamin isolirt wurde. Die Ausbeute betrug 65 pCt. der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform zeigte die Base den Schmelzpunkt 176° (corr.), der Schmelzpunkt des Nitrats wurde bei 166° (corr.), der des Oxalats bei 230° (corr.) gefunden, und da auch alle sonstigen Eigenschaften mit denjenigen des früher beschriebenen Methyl-Aethyl-Melamins übereinstimmen, so ist an der Identität beider Producte nicht zu zweifeln. Zur weiteren Charakterisirung wurde noch das Chloroplatinat analysirt, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und lange, gelbe Nadeln oder Prismen bildet.

- 0.2084 g Sbst.: 0.0542 g Pt.
 $C_{12}N_{12}H_{26}Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.13. Gef. 26.01.

Cyanur-methylamino-dichlorid, $C_3N_3 \cdot (NH \cdot Cl_3) \cdot Cl_2$.

Die Einwirkung des Methylamins auf das Cyanurchlorid erfolgt noch energischer, als die des Ammoniaks und Aethylamins. Es ist deshalb nöthig, für vorzügliche Küblung Sorge zu tragen: 10 g Cyanurchlorid werden in 250 g Aether gelöst, auf — 20° abgekühlt und

dazu eine verdünnte, ebenfalls stark gekühlte, ätherische Methylaminlösung unter beständigem Umschütteln zugetropft. Man unterbricht die Operation, sobald der Geruch des Methylamins nicht mehr verschwindet und verarbeitet die sofort filtrirte Lösung in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Amino- und Aethylamino-Dichlorkörpers. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie. Das farblose, krystallinische Product wurde aus heissem Wasser umkristallisiert und für die Analyse bei 100° getrocknet.

- I. 0.1720 g Sbst.: 46.9 ccm N (19°, 760 mm).
- II. 0.2467 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0543 g H₂O.
- III. 0.4198 g Sbst.: 0.6695 g AgCl.

C₄N₄H₄Cl₂. Ber. N 31.39, C 26.81, H 2.33, Cl 39.66.
Gef. » 31.35, » 26.84, » 2.44, » 39.49.

Wie die anderen Monoaminoverbindungen löst die Substanz sich leicht in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in weissen Nadeln zurück. Am besten lässt sie sich aus heissem Wasser reinigen. Sie löst sich hierin in der Hitze ziemlich leicht und fällt bei langsamem Abkühlung in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln wieder aus. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert sie von 156° ab und schmilzt unzersetzt bei 161° (corr. 163°).

Cyanur-methylamino-äthylamino-chlorid,
C₃N₃·(NH·CH₃)·(NH·C₂H₅)·Cl.

5 g des eben beschriebenen, feingepulverten Dichlorkörpers werden mit einem Gemisch von 10 g wässrigem Aethylamin (33-proc.) und 10 g Wasser übergossen. Das Reactionsgemisch, welches sich spontan ziemlich stark erwärmt, wird noch etwa 10 Minuten geschüttelt, dann filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umgelöst und bei 100° getrocknet.

- I. 0.2047 g Sbst.: 67.0 ccm N (20°, 751 mm).
- II. 0.2072 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.1013 g H₂O.
- III. 0.2253 g Sbst.: 0.1771 g AgCl.

C₆N₅H₁₀Cl. Ber. N 37.33, C 38.40, H 5.32, Cl 18.93.
Gef. » 36.99, » 38.28, » 5.46. » 19.38.

Sie ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Erkalten in amorphen Massen aus. Leichter löst sie sich in heissem Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol. Bestes Lösungsmittel ist auch hier Eisessig. Dieser löst in der Wärme grosse Mengen, und beim Erkalten fällt die Verbindung in hübschen, zu sternförmigen Aggregaten angeordneten, spindelförmigen Krystallen aus. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei etwa 225° zu sintern und schmilzt unter geringer Gelbfärbung bei 235° (corr. 238°).

Erhitzt man 2 g dieser Substanz mit 8 g conc. wässrigem Ammoniak bei 110° 3—4 Stunden, so resultirt klare Lösung, aus der in bekannter Weise das Methyl-Aethyl-Melamin isolirt wird. In gereinigtem Zustande hat es genau dieselben Eigenschaften, wie das auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltene, schon beschriebene Methyl-Aethyl-Melamin, sodass auch hier an der Identität nicht zu zweifeln ist.

93. S. Tanatar: Zur Frage betreffs der Umwandlung des Trimethylen in Propylen.

(Eingegangen am 13. März.)

Im Jahre 1896 habe ich gefunden, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht¹⁾. Nun erschien am Ende des vorigen Jahres eine Untersuchung dieser Frage von den HHrn. B. Menschutkin und A. Wolkoff²⁾. Die Verfasser behaupten, dass reines Trimethylen durch Wärme allein in Propylen nicht übergeht, und erklären meine Resultate dadurch, dass das von mir angewandte, nach Gustavson's Vorschrift dargestellte Trimethylen von vorn herein viel Propylen enthielt. Die Autoren haben nämlich gefunden, dass unzureinigtes Trimethylen 13—39.5 pCt. Propylen enthält, je nach dem Wassergehalte des bei der Darstellung angewandten Alkohols. Es wäre kein Wunder in solchem Trimethylen das Propylen wiederzufinden. Ist aber die Methode der Verfasser, den Propylengehalt des Trimethylen zu bestimmen, einwurffrei? Nach meinen Beobachtungen glaube ich, dass die Verfasser den Propylengehalt nach ihrer Methode viel zu hoch geschätzt haben. Uebrigens haben die Autoren selbst jüngst einen Umstand gefunden³⁾, der die quantitative Bestimmung des Propylen nach ihrer Methode unzuverlässig macht. Sie haben nämlich gefunden, dass bei Anwendung von Wasser statt Alkohol zur Darstellung des Trimethylen viel Propan gebildet wird und dass Propan mit Brom in der Eiskälte Propylenbromid bildet. Indessen haben die Autoren bei der Berechnung des Propylengehaltes nach der Quantität des Propylenbromids angenommen, dass dieses Bromid nur aus dem Propylen gebildet wird. Bildet sich denn kein Propan bei der üblichen Darstellungsweise des Trimethylen? Auf die Frage über den Gehalt des Trimethylen an Propylen werde ich noch zurückkommen; hier will ich jetzt die Versuche beschreiben, die beweisen sollen, dass Trimethylen durch Einwirkung der Wärme allein in Propylen übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1296. ²⁾ Diese Berichte 31, 3067.

³⁾ Protocoll der Sitzung der Russ. Chem. Gesellsch. am 7. Januar 1899.