

302. R. Stollé und K. Krauch¹⁾: Über die Darstellung von Melamin und Ammelin aus Dicyandiamid, sowie über Triamino-melamin und Diamino-ammelin.

(Eingegangen am 1. Juli 1913.)

30 g feingepulvertes Dicyandiamid und 30 ccm konzentrierte Ammoniak-Flüssigkeit wurden im Bombenrohre 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war etwas Druck wahrnehmbar. Von dem in blätterförmigen Krystallen ausgeschiedenen Produkt wurde abfiltriert; das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Eindampfen des Alkohols hinterblieben unwesentliche Mengen eines Produktes, das aus Alkohol umkrystallisiert sich als Harnstoff erwies. Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde in wenig Wasser gelöst, und mit konzentrierter Salpetersäure als salpetersaures Salz gefällt, das aus Wasser umkrystallisiert sich als Guanidin-nitrat vom Schmp. 211° erwies.

Die im Bombenrohre ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser ausgekocht. Ein Teil ging in Lösung und krystallisierte beim Erkalten wieder in schönen monoklinen Prismen aus, die als Melamin festgestellt wurden. Ausbeute etwa 35 %.

0.1483 g Subst.: 85.4 ccm N (15°, 755 mm).

$C_3H_6N_6$. Ber. N 66.66. Gef. N 66.73.

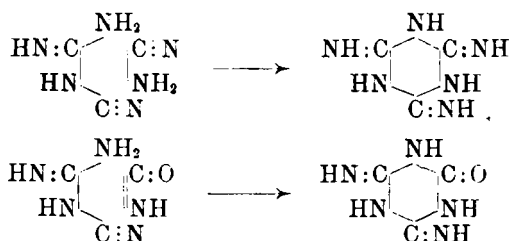
Der in heißem Wasser unlösliche Anteil löste sich in Alkalien, schwer in Ammoniak und Mineralsäuren. Er schied sich aus warmer Sodalösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Der Körper erwies sich als Ammelin, das bei der Reaktion in etwa 20-prozentiger Ausbeute entsteht.

Die Reaktion vollzieht sich vielleicht so, daß ein Teil des Dicyandiamids durch Ammoniak²⁾ in Guanidin und Cyanamid, ein anderer Teil des Dicyandiamids durch Wasser in Guanidin und Cyansäure gespalten wird und sich nun einerseits Cyanamid, andererseits

¹⁾ Vergl.: Über Hydrazinabkömmlinge des Hydrazidicarbonesters, K. Krauch, Inaug.-Diss. Heidelberg 1912.

²⁾ Hr. Prof. A. Klages in Salbke-Westerhüsen hatte die große Freundlichkeit, uns größere Mengen Ammelin und Melamin im Autoklaven, der uns nicht zur Verfügung steht, darstellen zu lassen, und teilt uns mit, daß die obigen Ausbeuten im Rührautoklaven bei 120° auch mit einer größeren Menge wäßrigem Ammoniak ($D = 0.910$) erhalten wurden. Auf 3 kg Dicyandiamid gelangten 2.25 kg Ammoniak zur Verwendung.

Cyansäure an Dicyandiamid¹⁾ anlagern, unter Bildung von Melamin beziehungsweise Ammelin:



Guanidin kann seinerseits unter Abspaltung von Ammoniak Melamin liefern, welches A. Smolka und A. Friedreich²⁾ beim Erhitzen von Guanidin-carbonat für sich auf 180—190° oder mit Dicyandiamid auf 160° erhalten haben. Die gleichen Forscher³⁾ haben Ammelin beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Harnstoff oder mit Cyanursäure gewonnen.

Als Cyanursäure-hydrazid (Triamino-melamin) bezeichnen H. Finger⁴⁾ und andererseits Fr. Naebe⁵⁾ den aus Cyanur-bromid bzw. -chlorid durch Einwirkung von Hydrazinhydrat dargestellten Körper. Ersterer beschreibt ihn als unschmelzbar, letzterer als in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

5 g Melamin und 10 g Hydrazinhydrat (5 Mol.) wurden im Bombenrohre 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck und Geruch nach Ammoniak. Die Ausscheidung wurde abgesaugt, das Filtrat eingedampft, wobei noch weitere Mengen eines Produktes, das mit dem ungelösten Anteil identisch war, erhalten wurden. Der Körper wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in mikroskopisch kleinen Nadelchen vom Schmp. 237° erhalten.

0.2073 g Subst.: 0.1626 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.112 g Subst.: 70.9 ccm N (14°, 755 mm).

C₃H₃N₃. Ber. C 21.05, H 5.30, N 73.68.

Gef. » 21.39, » 5.04, » 73.61.

Triamino-melamin löst sich in heißem, nicht in kaltem Wasser und ist unlöslich in Alkohol und Äther. Es löst sich in verdünnten Säuren und ist durch Alkalien wieder ausfällbar. Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird nach und nach in der Kälte, schnell beim Erwärmen reduziert.

¹⁾ Vergl. E. Bamberger, B. **23**, 1863 [1890].

²⁾ M. **10**, 91 [1889].

³⁾ M. **9**, 701 [1888]; vergl. auch M. **11**, 42 [1890].

⁴⁾ J. pr. [2] **75**, 103 [1907].

⁵⁾ J. pr. [2] **82**, 521 [1910].

Die salzsaure Lösung liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, das Chlorhydrat einer Tribenzyliden-Verbindung.

5 g Ammelin und 5 g Hydrazinhydrat wurden 5 Stunden lang in der Bombe auf 130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich etwas Druck und Geruch nach Ammoniak. Von dem auskrystallisierten Produkte wurde abfiltriert und dieses aus Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen gaben beim Eindampfen noch weitere Mengen von Diamino-ammelin, kleinen Prismen, die bei 340° noch nicht geschmolzen sind.

0.0995 g Sbst.: 54.5 ccm N (15°, 741 mm).

$C_3H_7ON_7$. Ber. N 62.42. Gef. N 62.28.

Die wäßrige Lösung liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, eine Dibenzyliden-Verbindung, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 315° schmilzt.

0.1561 g Sbst.: 40.5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{17}H_{15}ON_7$. Ber. N 29.42. Gef. N 29.57.

Die Einwirkung von Hydrazin auf Ammelid soll gleichfalls untersucht werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 2. Juli 1913.

303. R. Stollé, H. Münzel¹⁾ und F. Wolf²⁾: Über das Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid und seine Umsetzungsprodukte.

(Eingegangen am 7. Juli 1913.)

Die von R. Stollé in Gemeinschaft mit J. Laux³⁾ und F. Schmidt⁴⁾ bei der Untersuchung des Bis-diphenylacet-hydrazidchlorids und seiner ringförmigen Abkömmlinge gemachten Beobachtungen über die Abspaltung von Halogen bzw. von Halogenwasserstoff in 1.6-Stellung konnten für Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid und dessen Umsetzungsprodukte durchweg bestätigt werden. Der wohl größeren Beweglichkeit des α -Wasserstoffatoms der Diphenylen-essigsäure entsprechend, konnte für ihre Abkömmlinge festgestellt werden, daß Bis-

¹⁾ H. Münzel, Über stickstoffhaltige Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure. Dissertation. Heidelberg 1913.

²⁾ F. Wolf, Über Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure. Diss. Heidelberg 1913.

³⁾ B. 44, 1127 [1911]. J. Laux, Über eine neue Reihe von Azoverbindungen. Diss. Heidelberg 1911.

⁴⁾ B. 45, 3113, 3116 [1912]. F. Schmidt, Über eine Reihe neuer Azoverbindungen. Diss. Heidelberg 1912.