

101. A. Steiner: Beitrag zur Geschichte der Isocyanursäure.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Seit längerer Zeit befasse ich mich mit dem beinahe zu gleicher Zeit von v. Liebig und Schischkoff entdecktem Derivate der Knallsäure, der Isocyanursäure, und habe dieselbe besonders in ihren Umsetzungen, die sie gegen verschiedene Agentien zeigt, untersucht.

Von Interesse schien mir das Verhalten der Säure gegen den elektrischen Strom. Die bekannten Umsetzungen der Säure lassen dahin schliessen, dass sie wie die Knallsäure einfach nitrites Methyl enthält, welches durch Elektrolyse möglicher Weise sich einfach abspalten, oder in das dinitrierte Aethylen umsetzen würde. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass das Molekül der Isocyanursäure vollständig in CO_2 , CN , H_3N und KNO_3 (bei Anwendung von isocyanursäurem Kali) gespalten wird. Während des ganzen Versuches entweichen kaum einige C. C. eines durch Kalilauge unabsorbirbaren, indifferenten Gases. Am positiven Pol wird ausser viel CN und CO_2 noch ein brauner flockiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Körper abgeschieden, der durch die Einwirkung des Cyans auf H_3N entsteht. Er löst sich in Kalilauge mit braungelber Farbe, seine wässrige Lösung fluorescirt grünlich, besitzt überhaupt alle Eigenschaften, die Emmerling und Jacobsen an der Azulminsäure nachgewiesen haben.

Wasserstoff im Entstehungszustande zerlegt die Säure in ähnlicher Weise. Es wird schon in der Kälte viel Cyan entwickelt, später entweicht CO_2 . Der Rückstand enthält viel Salmiak, und wenn die Einwirkung des Wasserstoffes nicht zu lange angedauert hat, scheiden sich harte Krystalle eines Zinnsalzes aus, die der Analyse nach oxalsaures Zinn sind. Gef. 11,52 pCt. C., 57,36 pCt. Sn., Ber. 11,65 pCt. C., 57,27 pCt. Sn. Methylamin, das sich aus dem nitrierten Methyl bilden sollte, habe ich nicht nachweisen können.

Gasförmige, sowie concentrirte, wässrige Salzsäure zerlegt die Säure nach längerem Kochen vollständig zu CO_2 , H_3N und Oxalsäure.

Concentrirte wässrige Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung wie Salzsäure, doch schwieriger. Kalilauge entwickelt nur nach langem Kochen Ammoniak, in Lösung bleibt kohlen-saures und oxalsaures Salz.

Oxydirende Substanzen, Bleihyperoxyd, übermangansaures Kali zerlegen die Säure in derselben Weise.

In der Isocyanursäure kann wie v. Liebig und Schischkoff gezeigt, ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden. Die Säure giebt gut krystallisirende Salze, von denen ich einige untersucht habe.

Schischkoff beschreibt auch einen Aether der Säure (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 97), den er darstellt, indem er das mit

Weingeist übergossene Kaliumsalz mit Salzsäuregas behandelt. Ich habe jedoch einen Aether trotz vieler Versuche nicht erhalten können. Die Säure wird ohne einen Aether zu bilden, in Freiheit gesetzt, und ein Theil derselben erleidet dabei Zersetzung, wie mit wässriger Salzsäure. Ebenso wenig giebt das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt einen Aether.

Schon v. Liebig erwähnt (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95), dass er einen Aether der Säure nicht erhalten konnte.

Das Zinksalz aus Isocyanursäure und ZnO krystallisirt aus der wässrigen concentrirten Lösung in schönen, langen Nadeln, die auch im warmen Alkohol leicht löslich sind; es ist nach der Formel $(C_3 H_2 N_2 O_3)_2 Zn, 5 H_2 O$ zusammengesetzt. Gef. 21,4 pCt. $H_2 O$, 15,9 pCt. Zn. Berechn. 21,8 pCt. $H_2 O$, 15,8 pCt. Zn.

Das Magnesiumsalz $(C_3 H_2 N_2 O_3)_2 Mg, 5 H_2 O$ krystallisirt in Nadeln und ist in Alkohol löslich. Gef. 24,0 pCt. $H_2 O$, 6,8 pCt. Mg. Ber. 24,3 pCt. $H_2 O$, 6,5 pCt. Mg.

Mit Kupfer bildet die Säure das bekannte charakteristische Kupferammoniumsals, sowie auch ein neutrales, aus concentrirter wässriger Lösung in Nadeln, aus verdünnterer in schön ausgebildeten smaragdgrünen Rhomben krystallisirendes Salz, das vier Moleküle Wasser enthält $(C_3 H_2 N_2 O_3)_2 Cu, 4 H_2 O$. Die Krystalle verlieren an der Luft Wasser, und werden undurchsichtig schmutzig grün. Man erhält das Salz durch Auflösen von Kupferoxyd in der Säure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit überschüssiger Isocyanursäure ein in schönen Nadeln sich absetzendes Salz, das schon bei gelinder Wärme unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt wird. Es enthält Krystallwasser.

Löst man frisches Quecksilberoxydul in der Säure, so erhält man ein in kleinen Blättchen krystallisirendes, wahrscheinlich basisches Salz, das eben so leicht wie das erstere unter Quecksilberabscheidung zersetzt wird.

Bringt man Isocyanursäure mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zusammen, so erstarrt das Ganze zu einer durchsichtigen Gallerte, aus der sich in der Kälte nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, ein krystallinisches Pulver ausscheidet, das wasserfrei ist, und der Analyse nach die Zusammensetzung $(C_3 H_2 N_2 O_3)_2 Hg$ hat. Gef. 43,87 pCt. Hg. Ber. 44,03 pCt. Hg. Es ist unlöslich.

Löst man frisches Quecksilberoxyd in der Säure, so erhält man ein dem Bärlappsamen ähnliches basisches Oxydsalz $(C_3 H_2 N_2 O_3)_2 Hg, HgO$. Gef. 59,8 pCt. Hg. Ber. 59,52 pCt. Hg. Es ist wasserfrei, unlöslich und wird in der Wärme nicht zersetzt.

Das neutrale Bleisalz $(C_3 H_2 N_2 O_3)_2 Pb, 2 H_2 O$ erhält man, wenn eine concentrirte Lösung von isocyanursaurem Kali, oder auch der freien Säure, mit salpetersaurem Blei gemischt wird. Es kry-

stallisirt in langen breiten Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösen. Gef. 7,3 pCt. H₂O. 40,9 pCt. Pb. Ber. 7,4 pCt. H₂O, 41,4 pCt. Pb.

Das Mangansalz krystallisirt schwer und scheidet sich meistens als harte Krusten ab, die sich in Wasser leicht lösen.

Isocyanursäure löst Eisenoxydhydrat zu einer blutrothen Flüssigkeit, aus der das Salz als Syrup zurückbleibt. Es kann, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung mit viel Aether mischt, als rothbraunes Pulver erhalten werden, das jedoch an der Luft äusserst schnell zersetzt wird, und dann in Wasser unlöslich ist.

Alle Salze der Isocyanursäure, besonders diejenigen mit schweren Metallen, verpuffen auf dem Platinblech erhitzt heftig.

Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Monochloressigsäureäthyläther.

Die HH. Victor Meyer und O. Stüber zeigen in ihrer vorläufigen Mittheilung über isomere salpetrige Säuren an, die Absicht zu haben, salpetrigsaures Silber auf den Aethyläther der Monochloressigsäure einwirken zu lassen. Ich habe, da ich aus der Isocyanursäure kein Spaltungsprodukt, das über die Constitution dieser Säure einigen Aufschluss gegeben, erhalten konnte, einen Versuch zur Synthese dieser Säure gemacht, und daher KNO₃ auf Monochloressigsäureäther einwirken lassen, von der Voraussetzung ausgehend, dass die Isocyanursäure ein Amid der Nitroessigsäure sei, wie dies schon v. Schischkoff annahm.

Zu dem Ende wurde der Aethyläther der Monochloressigsäure in Alkohol gelöst, und mit einem geringen Ueberschuss von trockenem salpetrigsaurem Kali am Rückflusskühler so lange im Wasserbade digerirt, als noch unersetzter Aether zu bemerken war. Gleich am Anfange färbt sich die Flüssigkeit gelb, später aber wird ein mässiger Strom eines ungefärbten, schwach riechenden Gases entwickelt, das Stickoxydul zu sein scheint. Nach beendigter Reaction wurde das gebildete KCl abfiltrirt, und in der Lösung blieb ein in schönen Blättchen krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Kaliumsalz, das aus warmem Alkohol umkrystallisirt werden konnte, zurück.

Die Analyse zeigte, dass das Salz äthyloxalsaures Kalium ist. Gef. wurden 30,6 pCt. C. 4 pCt. H. 25,1 pCt. K. Ber. 30,7 pCt. C. 3,2 pCt. H. 25,0 pCt. K.

Die Reaction ging also vermuthlich nach folgender Gleichung vor sich.



Der Rest der Methylgruppe ist durch die freiwerdende salpetrige Säure zu Carboxyl oxydirt worden.

Ich will noch bemerken, dass das äthyloxalsaure Kali bei 135° C.

ohne Zersetzung getrocknet werden kann; das Salz zerlegt sich erst über 140°. Die Lehrbücher geben an, dass das Salz schon unter 100° zersetzt werde.

Universitäts-Laboratorium zu Pest, 26. April 1872.

102. A. Popoff und Th. Zincke: Bestimmung der Constitution von Alkoholradicalen durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 8. Mai.)

Seit einiger Zeit ist der Eine von uns mit Versuchen beschäftigt gewesen, um aus dem Verhalten der Ketone bei der Oxydation die Constitution von fetten Alkoholen und Säuren herzuleiten. Ein Theil der gewonnenen Resultate ist bereits in diesen Berichten und in den Annalen veröffentlicht worden.*) Jetzt haben wir dieselbe Frage auf eine andere Weise zu lösen gesucht, indem wir das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten gegenüber Oxydationsmitteln einer genauen Prüfung unterzogen. Es lag die Erwartung nahe, dass die Oxydationsprodukte derartiger Kohlenwasserstoffe Aufschluss über die Constitution der in ihnen enthaltenen Seitenketten und damit auch über die Constitution der entsprechenden Fettalkohole geben würden. Diese Voraussetzung hat sich denn auch in der That bestätigt.

Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass bei der Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, gleichgültig wieviel Kohlenstoffatome letztere enthalten, Carbonsäuren des Benzols gebildet werden. Ist *eine* Seitenkette vorhanden, so entsteht die Monocarbonensäure des Benzols, also Benzoëssäure; sind *zwei* Seitenketten vorhanden, so bildet sich bei zu Ende geführter Oxydation eine Dicarbonensäure, beispielsweise Terephtalsäure oder Isophtalsäure.

Auf die Produkte, welche bei diesen Oxydationen aus den Seitenketten entstehen, hat man in früheren Versuchen meistens keinen Werth gelegt; man hat sich einfach mit der Bestimmung der Zahl der Seitenketten begnügt. Nur hier und da finden sich Angaben über die Nebenprodukte, ohne dass daraus weitere Schlüsse gezogen werden, und nur vorübergehend erwähnen Kekulé und Dittmar gelegentlich der Oxydation des Cymols zu Terephtalsäure und Essigsäure, dass man aus der Bildung der letzteren schliessen müsse, das Cymol enthalte Propyl und nicht Isopropyl.**)

*) Popoff, diese Berichte V, 88. Ann. Chem. Pharm. 162. 151.

***) Ann. Chem. Pharm. 162. 387.