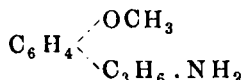


verlangt 33.7 pCt Platin. Desgleichen erhält man durch Reduction der Anetholverbindung eine Base, welche der Zusammensetzung



entspricht.

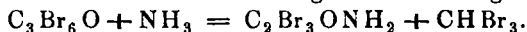
Es bietet somit diese Reaction ein bequemes Mittel für die Darstellung primärer Amine und wird ihre Anwendbarkeit auf andere ungesättigte Verbindungen weiter untersucht werden. Zugleich möchte ich mir die Mittheilung erlauben, dass ich im Begriff bin, die Einwirkung von Untersalpetersäure und von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbindungen zu studiren.

46. J. Herzig: Ueber zwei neue isomere Cyanursäuren.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1878 und im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 22. Januar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Hexabromaceton, welches Weidel und Gruber¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Bromdichromazin dargestellt haben, zersetzt sich mit Ammoniak im Sinne folgender Gleichung:



Eine analoge Reaction des Hexabromacetons auf Harnstoff liess die Bildung eines Tribromacetyl- oder eines Carbonylharnstoffs erwarten.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich die Reaction des Hexabromacetons auf Harnstoff eingehender untersucht.

Reibt man Hexabromaceton mit Harnstoff zusammen und erhitzt das Gemenge, so bemerkt man thatsächlich, nachdem die Masse geschmolzen ist, eine reichliche Entwicklung von Bromoform, bis zuletzt die Masse ganz erstarrt. Bei dieser Reaction bilden sich aber weder Tribromacetyl- noch Carbonylharnstoff, sondern zwei der Cyanursäure isomere Substanzen, von denen je nach der Reactionstemperatur die eine oder die andere in überwiegender Menge entsteht.

Der für die Trennung dieser Körper in Betracht kommende Unterschied ist in der Löslichkeit in Alkohol gelegen, in welchem der eine leicht, der andere schwer löslich ist.

Ich beginne mit der Darstellung der schwer löslichen Substanz.

Ein Theil Harnstoff wird mit 3—4 Theilen Hexabromaceton gemengt und das Gemenge in eine tubulirte, mit einem Vorstoss versehene Retorte gegeben, welche dann im Oelbad erhitzt wird. Zweck-

¹⁾ Wiener akademische Berichte LXXV. II. Abth. Maiheft 1877; diese Berichte X, 1137.

mässig leitet man in die Retorte Wasserstoffgas ein. Man erwärmt nun bei 150—160° C., bei welcher Temperatur schon ein grosser Theil des gebildeten Bromoforms überdestillirt. Ausserdem entwickelt sich noch Ammoniak und Kohlensäure. Das Oelbad wird nur sehr kurze Zeit bei 150—160° erhalten, und man lässt dann die Temperatur steigen. Hat man 180° erreicht, so tritt in der Regel ein stürmisches Sieden in der geschmolzenen Masse ein, es entwickeln sich grosse Mengen von Bromoform, und die Reactionswärme wird so bedeutend, dass die Retorte fast immer sich in Folge sec. Zersetzung des Hexabromacetons mit Bromdämpfen füllt. Dann ist aber auch die Reaction beendet und der Retorteninhalt erstarrt.

Derselbe wird mit heissem Wasser ausgezogen, wobei in geringen Quantitäten ein brauner, schmieriger Körper zurückbleibt, der nicht weiter untersucht wurde.

Die Lösung wird mit Aether geschüttelt, um etwa unzersetztes Hexabromaceton zu entfernen.

Die vom Aether abgezogene Flüssigkeit enthält in der Regel noch eine kleine Menge einer voluminösen Substanz, welche der amorphen Kieselsäure ähnlich sieht und ebenfalls einem eingehenden Studium nicht unterzogen werden konnte. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und kann daher durch wiederholtes Umkrystallisiren sehr leicht beseitigt werden.

Die Flüssigkeit wird dann bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und erkalten gelassen, wobei sich bei richtiger Concentration die Substanz nahezu vollständig abscheidet. Die Mutterlaugen enthalten dann nur Bromwasserstoff und bisweilen Bromammonium.

Bei einiger Uebung bekommt man so in überwiegender Menge die in Alkohol schwer lösliche Säure. Es ist aber doch nothwendig, die auskrystallisirte Masse 1—2 Mal mit siedendem Alkohol auszuwaschen.

Die Substanz ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, was das Umkrystallisiren sehr erleichtert. In Aether ist sie unlöslich, fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Alkohol.

Aus einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt dieselbe in kleinen, farblosen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, die bisweilen sich zu harten Körnern vereinigen.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie beim Liegen an der Luft sehr leicht verlieren.

Aus Salpetersäure krystallisirt die Verbindung ohne Krystallwasser. Sie lässt sich sublimiren ohne zu schmelzen, entwickelt, im Glasröhrchen erhitzt, wie die Cyanursäure, Cyansäuredämpfe und hat keinen ausgesprochenen Geschmack.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	27.88	27.82	27.90	27.73	---	—
H	2.55	2.42	2.54	2.38	—	—
N	—	—	—	—	32.68	32.61.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel $C_3H_3N_3O_3$. Dieselbe verlangt in 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	27.90	27.83
H	2.32	2.47
N	32.55	32.65.

Die Bestimmungen des Krystallwassers weisen auf die Formel $C_3H_3N_3O_3$ als die kleinste überhaupt in Betracht kommende hin, welche auch durch die Salze gestützt wird.

In 100 Theilen

	Gefunden		Mittel	Berechnet für $C_3H_3N_3O_3 + H_2O$
	I.	II.		
H_2O	11.73	12.13	11.93	12.24.

Zur Controlle habe ich folgende Verbindungen dargestellt.

I. Silberammonsalz.

Die Verbindung liefert mit Silbernitrat in neutraler und ammoniakalischer Lösung einen Niederschlag, der, wenn nicht besondere Vorsichtsmassregeln angewendet werden, von keiner constanten Zusammensetzung ist. Um ein constant zusammengesetztes Salz zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine kalt gesättigte Lösung der Substanz mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak vermischt, wobei sich das Salz sofort abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe bis zur Constanz des Gewichts getrocknet. Die Analyse ergab in 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_3Ag_2(NH_4)N_3O_3 + H_2O$	
	I.	II.	I.	II.
C	9.77		9.52	
H	1.73		1.59	
N	14.83		14.81	
Ag	56.97.	57.24	57.14.	

Ein Silbersalz mit dem Procentgehalt von 57.2 hat schon Wöhler¹⁾ aus der Cyanursäure dargestellt, allein er gibt diesem die Formel $C_3Ag_2HN_3O_3 + 2NH_3$. Sollte thatsächlich nur der Silbergehalt und das Entwickeln von Ammoniak mit Kalilauge für diese Formel massgebend gewesen sein, so ist es immerhin möglich, dass dieses Salz dem meiner isomeren Cyanursäure analog zusammengesetzt ist.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. LXII. 241.

Durch Behandeln der Cyanursäure mit Ammoniak und Silbernitrat hat aber Liebig und nach ihm Wöhler¹⁾ ein Salz von der Zusammensetzung $C_3 Ag_3 N_3 O_3 + H_2 O$, das, bei 100° getrocknet, einen Silbergehalt von circa 68 pCt. zeigte, erhalten. Dasselbe Verfahren habe ich wiederholt bei den Versuchen mit meiner Säure eingeschlagen und nur Salze bekommen, die, bei 100° getrocknet, einen Gehalt von 57 bis 59 pCt. Silber ergaben.

II. Kupferammonsalz.

Dasselbe scheidet sich als braunviolettes Pulver aus, wenn man eine heisse Lösung der Säure mit einer Auflösung von Kupfersulfat in verdünntem Ammoniak vermischt.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet auf $C_3 Cu(NH_4)HN_3 O_3$
C	20.52	20.37
H	3.02	2.82
N	31.69	31.47
Cu	17.75—17.90	17.94.

III. Barytsalz.

a. Mit $Ba(OH)_2$.

In eine heisse Lösung der Säure wurde so lange Barythydrat eingetröpfelt, bis der Niederschlag stationär blieb. Ein Ueberschuss von Barythydrat wurde sorgfältig vermieden, und der Niederschlag kochend heiss und möglichst rasch abfiltrirt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_3 H Ba N_3 O_3 + 4 H_2 O$
Ba	41.20—41.38	40.77.

Dieses Salz ist für die isomere Cyanursäure charakteristisch. Unter genau denselben Umständen erhielt nämlich Wöhler²⁾ aus der Cyanursäure eine wesentlich verschieden zusammengesetzte Verbindung. Uebereinstimmend damit habe ich bei directen Versuchen mit der Cyanursäure unter denselben Umständen ein Salz mit einem Barytgehalte von 29.72 pCt. erhalten.

Bei der Wichtigkeit dieser Verbindung habe ich dieselbe nochmals dargestellt und zur Vermeidung jeder Spur von Bariumcarbonat den Niederschlag mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen. Die Analyse ergab fast genau die theoretisch verlangten Zahlen. $Ba = 40.61$ pCt.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. LXII. 241.

²⁾ l. c.

b. Mit Chlorbarium und Ammoniak.

Beim Vermischen der wässerigen Säurelösung mit ammoniakalischem Chlorbarium scheidet sich ein Salz in Form sehr schöner Nadeln aus. Die Analyse ergab einen Gehalt von 43.45 pCt. Ba. Ein Salz mit dem gleichen Barytgehalte ist bei der Cyanursäure auf demselben Wege erhalten worden.

Die von Hofmann ¹⁾ für die Cyanursäure angegebene Reaction mit concentrirtem Natriumhydrat zeigt dies neue Isomere ebenfalls.

Zur Ermittlung der Constitution habe ich einige Versuche gemacht, die ich im Folgenden mittheilen will, obwohl sie leider kein positives Resultat ergaben.

1) Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf den Körper.

2) Jodäthyl wirkt auf das Silbersalz nur insoweit, als es sich mit dem Wassermoleküle umsetzt, wobei Jodwasserstoff und Alkohol entsteht.

3) Sieht man von der Bildung des schon erwähnten Barytsalzes ab, so hat Bariumhydrat keine Einwirkung auf die Substanz.

4) Gegen Brom selbst in zugeschmolzenen Röhren ist der Körper ganz indifferent.

5) Mit Phosphorpentachlorid liefert die isomere Cyanursäure, wie die eigentliche Cyanursäure, Trichlorcyan. Der Versuch wurde nach der Vorschrift von Beilstein in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt.

Ausserdem müssen noch zwei Reactionen erwähnt werden, durch welche die isomere Cyanursäure in die eigentliche Cyanursäure übergeht.

1) Kocht man das Barytsalz, um die Säure wieder zu gewinnen, einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt das Bariumsulfat ab, so krystallisirt beim Erkalten eine Substanz in schönen, bisweilen messbaren Krystallen aus. Dieselben erwiesen sich nach der Messung, die ich der Güte des Herrn Ditscheimer verdanke, vollkommen identisch mit den von Schabus gemessenen Krystallen der eigentlichen Cyanursäure. Die Substanz besitzt auch sonst alle Eigenschaften der Cyanursäure.

2) Eine ähnliche Umwandlung tritt wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure ein. Wenigstens erhält man beim Erkalten Krystalle, die denen der eigentlichen Cyanursäure sehr gleichen und 2 Mol. Wasser enthalten. Ausserdem liefert die so entstehende Verbindung alle Salze der Cyanursäure und besitzt alle Eigenschaften derselben.

Löslichkeitsversuche in Alkohol, die ich zu gleicher Zeit und unter denselben Bedingungen mit der ursprünglichen, der mit Bariumhydrat und Schwefelsäure behandelten Substanz und der Cyanursäure selbst gemacht habe, ergaben folgendes Resultat:

¹⁾ Diese Berichte III, 770.

Es löst sich in 100 g Alkohol von 22°

Urspr. Substanz	Mit Ba(OH) ₂ und H ₂ SO ₄	Cyanursäure
0.556	0.338	0.349.

Der Uebersichtlichkeit wegen lasse ich eine Zusammenstellung der wichtigsten differenten Eigenschaften der Cyanursäure und des neuen Isomeren folgen.

Cyanursäure.

- 1) Krystallisirt mit 2 Mol. H₂O.
- 2) Mit Ba(OH)₂ ein Salz mit 29.72 pCt. Ba.
- 3) In 100 Theilen Alkohol 0.349 Theile gelöst.
- 4) Krystalle leicht in messbarer Form zu erhalten. Die kleinen, aus der heissen Lösung anschliessenden Nadeln sind an den Enden von gut ausgebildeten Flächen begrenzt.

Isomere Cyanursäure.

- 1) Krystallisirt mit einem Mol. H₂O.
- 2) Mit Ba(OH)₂ ein Salz mit 40.77 pCt. Ba.
- 3) In 100 Theilen Alkohol 0.556 Theile gelöst.
- 4) Krystalle nicht in messbarer Form zu erhalten. Die kleinen Nadeln zeigen ein ganz anderes Aussehen und sind an den Enden zugespitzt.

Zur Unterscheidung von der gew. Cyanursäure nenne ich dieses Isomere α -Cyanursäure.

Zur Darstellung der zweiten isomeren Cyanursäure verfährt man ganz wie bei der der α -Cyanursäure, nur hat man Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht erheblich 170° übersteige. Der Process dauert länger, das Bromoform entwickelt sich nicht so stürmisch, und die Kriterien für das Ende der Reaction sind daher nicht sehr scharf. Der Retorteninhalt bleibt sogar theilweise flüssig, weil noch überschüssiges Hexabromaceton vorhanden ist. Das Mischungsverhältniss ist aber trotzdem allen andern vorzuziehen, weil sich sonst eine bedeutende Menge von Bromammonium bildet, welches die Reindarstellung der Substanzen sehr erschwert, ja bisweilen unmöglich macht.

Der Körper krystallisirt aus heiss gesättigter, wässriger Lösung in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich bisweilen zu Drusen vereinigen. In Aether ist er unlöslich, in Alkohol und Wasser viel leichter löslich als die Cyanursäure und die α -Cyanursäure. Die wässrige Lösung der Substanz reagirt sauer, sie lässt sich, ohne zu schmelzen, sublimiren und entwickelt, im Glasröhrchen erhitzt, keine Cyanursäuredämpfe.

Bei 120° getrocknet und analysirt gab sie folgende Zahlen.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	IV.
C	27.67	27.70	27.73	—
H	2.59	2.51	2.51	—
N	—	—	—	32.55.

Daraus berechnet sich die Formel $C_nH_nN_nO_n$. Diese verlangt in 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	27.90	27.70
H	2.32	2.55
N	32.55	32.51.

Von dieser Säure habe ich folgende Verbindungen dargestellt.

I. Kupferammonsalz.

Die Darstellung dieses Salzes stimmt mit der des analogen Salzes der α -Cyanursäure überein. Die sich ausscheidende Verbindung zeigt eine hellviolette Farbe aber sonst alle Eigenschaften des Kupferammonsalzes der α -Cyanursäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_3Cu(NH_4)HN_3O_3$
Cu	18.08	17.94.

II. Silberammonsalz.

Die Lösung der Säure wurde zuerst mit Ammoniak neutralisirt und dann Silbernitrat zugesetzt. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des analogen Salzes der α -Cyanursäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_3Ag_2(NH_4)N_3O_3 + H_2O$
Ag	57.21	57.14.

Der Körper zeigt ausserdem folgende Reactionen.

1) Mit Natronhydrat zersetzt er sich nach längerem Kochen fast vollständig in Kohlensäure und Ammoniak und zwar ohne jedes Zwischenprodukt, wie die Analyse einer vor dem Ende der Reaction entnommenen Probe erwiesen hat.

2) Mit Bariumhydrat habe ich unter Umständen, die ich bis jetzt zu ermitteln noch nicht im Stande war, zwei Körper erhalten, deren Studium ich wegen Mangel an Material aufschieben musste.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

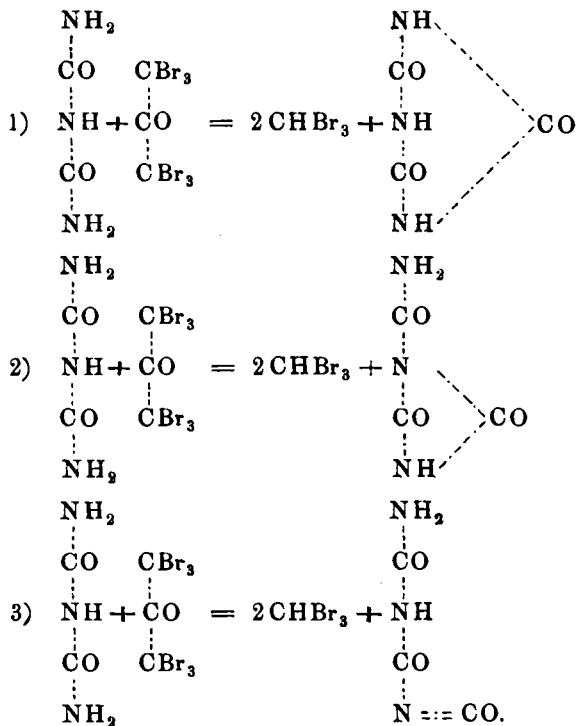
Auch diese Säure reagirt mit Phosphorpentachlorid, wie die auftretende Salzsäure und das entstehende Phosphoroxychlorid beweist. Das Studium dieser Reaction muss ich mir für eine spätere Zeit vorbehalten, und ich will nur bemerken, dass ich durch einen vergleichenden Versuch mit der Cyanursäure constatiren konnte, dass dabei kein Trichlorcyan auftritt.

Aus dem Vorgehenden ist wohl ersichtlich, dass die Verbindung weder mit der gewöhnlichen, noch mit der α -Cyanursäure identisch sein kann. Ich nenne sie β -Cyanursäure.

Da die Reaction erst über 150° verläuft, so konnte man schliessen, dass die neuen Cyanursäuren auch durch Einwirkung von Hexabrom-

aceton auf Biuret entstehen. Dies ist in der That der Fall, und zwar geht die Reaction am besten bei 170—180° vor sich, wobei man aber von der β -Cyanursäure verhältnissmässig bedeutend mehr erhält.

Für die Einwirkung von Hexabromaceton auf Biuret, Abspaltung von Bromoform und Bildung von Körpern der Formel $C_3H_3N_3O_3$ sind theoretisch drei Möglichkeiten denkbar, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden



Welche dieser Formeln die Constitution der α - und β -Cyanursäure ausdrücken, will ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Hoffentlich wird das genauere Studium der Reactionen mit Phosphorpentachlorid und Bariumhydrat, das ich, wie schon gesagt, aufzuschieben genöthigt war, weitere Anhaltspunkte zur Aufklärung der β -Säure liefern.

Ausserdem beabsichtige ich, das Verhalten einiger anderer Amide gegen Hexabromaceton zu studiren.

Wien, Laboratorium des Herrn Prof. v. Barth.