

Die dritte Art der Oxydation ist eine Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff. In diesem Falle wird die Aenderung der specifischen Verbrennungswärme in noch höherem Grade als in den vorhergehenden Oxydationen von dem Wärmephänomen der Oxydation unabhängig, was aus dem Entwickelten leicht zu sehen ist. Ebenso verhält es sich mit der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Brom und Jod; auch hier wird die specifische Verbrennungswärme geringer, und zwar in noch höherem Grade wegen des hohen Atomgewichts der Halogene.

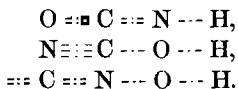
Aus dem oben Entwickelten geht zweifellos hervor, dass die qualitative Aenderung in der specifischen Verbrennungswärme der Körper durch Oxydation oder Substitution eine völlig unbrauchbare Grundlage für eine Untersuchung über den Zusammenhang der optischen und thermischen Eigenschaften bildet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1882.

18. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss von Normalcyansäure und Derivaten.

(Eingegangen am 4. December.)

Der Theorie nach können drei isomere Cyansäuren bestehen, und zwar:



Eine dieser Cyansäuren, nämlich die der letzten Strukturformel, welche man Carbylcyan säure nennen könnte, ist bis jetzt unbekannt. Wahrscheinlich wird es möglich sein, sie als Ester zu bereiten, indem man von einem Alkoxylamin ausgeht, nach den Methoden zur Bereitung der Carbylamine. Die sogenannte Isocyan säure ist, wie man weiss, hinlänglich bekannt (dieselbe ist als $\text{O} = \text{C} = \text{N} \text{ --- } \text{H}$ zu betrachten); dagegen hat man sich wenig mit Normalcyansäure und ihren Derivaten beschäftigt; doch besitzt die Wissenschaft die schönen Untersuchungen von Cloëz¹⁾ und A. W. Hofmann²⁾.

Aus mehreren Ursachen ist es interessant zu wissen, ob Normalcyansäure in Form ihrer Ester bestehen kann. Anfangs versuchte ich

¹⁾ Compt. rend. 44, 482; Dict. Würtz: *ac. cyanique* pag. 1073.

²⁾ Diese Berichte III, 271.

Metallverbindungen von Normalcyansäure darzustellen, kam indessen zu demselben Resultat¹⁾ wie vor Kurzem Bannow²⁾, nämlich dass z. B. NCOK ebenso wenig beständig ist wie NCOH . Denn in demselben Augenblick, wo es sich, der Reaktion nach zu urtheilen, bildet, geht es in OCNK über. Nunmehr untersuchte ich die Einwirkung von Cyan auf Natriumcyanamid und von Cyan auf Cyanamid. Im ersten Fall bildete sich sogleich eine dunkelgefärbte Masse, und im zweiten Fall erhielt man weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung ein Additionsprodukt. (Hofmann³⁾ machte gewiss unter ganz anderen Umständen seine Versuche.) Für die sogenannte Aethylverbindung von Normalcyansäure wendete ich statt Chlorcyan (wie Cloëz und Hofmann) Bromcyan an, das leicht in grösserem Quantum völlig rein zu bereiten ist. Der Aether wurde über Natrium gereinigt, einige Male (mit Alkohol B siehe später) liess ich ihn auch mit flüssigem Natriumamalgam stehen. Der Alkohol wurde über Natrium abdestillirt, war aber nach einmaliger Destillation nicht völlig rein (Alkohol A). Von dem Retortehalte wurde dann das bei $120\text{--}150^\circ$ Uebergehende gesammelt (Alkohol B); eine Methode, welche zur Bereitung des absoluten Alkohols sehr geeignet scheint.

Das Natrium wurde in einem Gemenge von Alkohol (A) und Aether aufgelöst und aus einer Bürette Bromcyan in ätherischer Lösung zugesetzt.

Die Reaktion geht glatt von Statten, wobei man darauf zu achten hat, dass ein geringer Ueberschuss von Bromcyan sich vorfindet. Nach Filtration wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser gewaschen, wobei der Körper von Cloëz als fast farblose Flüssigkeit zurückbleibt und beim Stehen allmählich fest wird. Beim Abpressen zwischen Filtrirpapier bleibt eine farblose, krystallisirte Masse zurück (P). Dieselbe setzt, aufgelöst in Alkohol, nach Zusatz von etwas Wasser unter den Exsiccator gestellt, nach kurzer Zeit eine Flüssigkeit ab, welche bald krystallisirt (C). Nach Auflösung von P in Alkohol und nach einem starken Zusatz von Wasser scheidet sich sofort ein flüssiger Körper ab, der im Winter gut ausgebildete Prismen gab, welche unter dem Exsiccator verwitterten (A).

Die Mutterlauge gab einen krystallisirten Körper, der seinen Glanz behielt (B).

Die Analyse ergab:

¹⁾ Versl. en Med. Kon. Akad. v. Wet. Afd. Nat. 2de Reeks. Deel XXI, p. 226.

²⁾ Diese Berichte IV, 254; XIII, 226.

³⁾ Lond. R. Soc. Proc. Vol. 11, 277.

	A.	B.	C.	$3(\text{N} . \text{C} . \text{O} . \text{C}_2 \text{H}_5)$ verlangt
Kohlenstoff	50.4	50.6	50.7	50.7 pCt.
Wasserstoff	7.4	7.4	7.1	7.0 »
Stickstoff	19.7	—	—	19.7 »

Alle diese Substanzen (Normal-Cyanursäureaethyläther) schmolzen bei etwa 29°. Mit Kalilauge entstand Cyanursäure.

Bei der Verwendung von Alkohol B wurden sämtliche gläsernen Apparate vor dem Gebrauch getrocknet, dessen ungeachtet erhielt man ein flüssiges Produkt, welches, wie das mit Alkohol A erhaltene, größtentheils in Wasser löslich war. Nachdem es im Sommer zwei Monate unter dem Exsiccator gestanden hatte, ergaben die Analysen eines Produktes einer Bereitung (Körper von Cloëz):

	a.	b.	c.	$x(\text{N} \text{C} . \text{O} \text{C}_2 \text{H}_5)$ verlangt
Kohlenstoff	49.5	49.5	—	50.7 pCt.
Wasserstoff	7.1	7.2	—	7.2 »
Stickstoff	—	—	20.1	19.7 »

Sobald die Temperatur der Umgebung kälter war, schied sich Normal-Cyanursäureaethyl in grösserer Menge ab.

Sowohl dieses flüssige Produkt als auch seine Derivate werden näher untersucht.

Utrecht, 18. November 1881.