

Von Berthelot wurde der meiste Werth auf das Resultat 137600° für As_2O_3 aq 3000 gelegt. Schliessen wir das Ergebniss von Versuch I aus, so führt das von

II	As_2O_3 aq 2000	=	141600	zu	OO OO OO	=	-63320°
III	»	=	145000	»	»	=	-66720°
	Mittel . .		143300				-64820°

Auch in unsern Versuchen muss vor Allem Zutrauen zum grössten Werth gehegt werden, also zu dem von 145000° für As_2O_3 aq 2000. Wir behalten uns vor, auf diesen Gegenstand noch näher zurückzukommen.

Utrecht, 13. Februar 1882.

101. J. Ponomareff: Ueber Cyan- und Cyanursäureäther.

(Vorläufige Mittheilung).

(Eingegangen am 2. März.)

In dem ersten Hefte dieser Berichte (XV. 69) theilt E. Mulder seine Beobachtungen über die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat mit. Ich bin seit längerer Zeit mit demselben Thema beschäftigt und erlaube mir daher meinerseits eine vorläufige Notiz über denselben Gegenstand zu machen, umso mehr, da meine Beobachtungen unter anderen Bedingungen gemacht wurden und die Beobachtungen Mulder's theilweise ergänzen.

Das Ziel meiner Untersuchungen ist, die Isomerie der neutralen und sauren Cyanursäureäther, welche sich aus den Salzen der Cyanursäure ableiten, und welche sich bei der Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat bilden, näher zu studiren. Meine Versuche sind noch lange nicht abgeschlossen; ich beschränke mich hier auf die kurze Mittheilung allgemeiner Resultate, wobei ich etwas ausführlicher die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat besprechen will.

Da A. W. Hofmann's¹⁾ Untersuchungen gezeigt haben, dass bei der Einwirkung von Chlore cyan auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung die Reaktion sich durch Bildung der amidirten Cyanursäureäther verwickelt, so nahm ich, um dies zu vermeiden, eine ätherische Lösung von Bromcyan. Setzt man bei 220° getrocknetes und fein gepulvertes Natriumäthylat zu einer ätherischen Bromcyanlösung, so erwärmt sich die Mischung bis zum Kochen. Deshalb ist anzurathen, den Kolben mit der Mischung durch Eiswasser zu kühlen. Nachdem

¹⁾ Diese Berichte III, 271.

die berechnete Menge Natriumäthylat zugesetzt ist, lässt man die Mischung 24 Stunden stehen, wobei der Geruch des Bromcyans verschwindet und einem anderen, an den Geruch der Aminbasen erinnernden, Platz macht. Die ätherische Lösung wird dann filtrirt und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Aether, sowie die im Destillirkolben bleibende, sehr bewegliche Flüssigkeit, riechen stark nach Aminbasen. Beim Eindampfen der rückständigen Flüssigkeit in Schalen auf dem Wasserbade verringert sich deren Menge bedeutend, der Amingeruch verschwindet und die Flüssigkeit, die einen Aether ähnlichen Geruch annimmt, wird dickflüssig und setzt zuweilen unter dem Exsiccator Krystalle ab. Die Ausbeute an diesem Körper ist gering, weit unter der theoretischen. Die zwischen Filtrirpapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 28° , sind unlöslich in Wasser und sinken in warmem Wasser als schweres Oel nieder. Die Analyse dieser Krystalle ergab Zahlen, die mit den für die Formel $CN OC_2H_5$ verlangten zusammenfallen:

	Gefunden	Berechnet
C	50.3	50.7 pCt.
H	7.5	7.0 »

Es ist zu bemerken, dass dieser Körper manchmal sogar nach langem Stehen unter dem Exsiccator nicht krystallisirt, sondern einen dicken Syrup bildet. Im festen wie im flüssigen Zustande hat er die Eigenschaft, mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz zu bilden. Dieses bildet sich leicht beim Erwärmen der Krystalle oder des dicken Syrups mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid. Der Cyansäureäther löst sich allmählich und nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, seidenartige Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die Zusammensetzung dieser Krystalle wird durch die Formel $C_3N_3(O C_2H_5)_3 Hg Cl_2$ ausgedrückt, was darauf hindeutet, dass das Molekulargewicht des Cyansäureäthers der Formel $C_3N_3(O C_2H_5)_3$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Hg	41.7	42.1 pCt.
Cl	14.0	14.3 »

Wird in die ätherische Lösung des Doppelsalzes Ammoniakgas eingeleitet, so regenerirt sich der Cyanursäureäther mit unveränderten Eigenschaften.

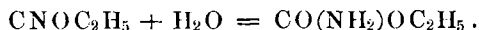
Um die Reaction des Bromcyans auf Natriumäthylat näher zu untersuchen, sowie um den Grund der geringen Ausbeute an Cyanursäureäther zu erklären, versuchte ich die Natur der flüchtigen Nebenprodukte zu erforschen. Bis jetzt ist die Lösung dieser Aufgabe mir nicht vollständig gelungen. Es war vorauszusetzen, dass zugleich mit

dem Aether der Cyanursäure sich der Aether der Cyansäure von der Strukturformel $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ bildet, oder, nach dem Gesuch zu urtheilen,

bilden sich Aminbasen. Die letzte Voraussetzung hat sich nicht bestätigt. Wird das ätherische Destillat sowie der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers mit Wasser geschüttelt, die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt und zur Trockne abgedampft, so hinterlässt der alkoholische Auszug des trockenen Rückstandes beim Abdampfen eine geringe Menge einer festen Masse, die mit Platinchlorid einen krystallisirten, schwer löslichen, Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag erwies sich einfach als Ammoniumplatinchlorid:

	Gefunden	Berechnet
Pt	43.9	44.2 pCt.

Die Voraussetzung, dass das flüchtige Produkt der Cyansäureäther ($\text{CNO C}_2\text{H}_5$) ist, hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich, obgleich es mir nicht gelang, diesen Aether abzuscheiden. Ich versuchte, den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand auf dem Oelbade zu fraktioniren. Die Flüssigkeit fängt bei 90° zu sieden an und das Thermometer steigt allmählich bis 200° . Auch beim nochmaligen Fraktioniren der einzelnen Portionen gelingt es nicht, einen Körper von bestimmtem Siedepunkte abzuscheiden. Ich versuchte nun den flüchtigen Theil mittelst Durchleiten von Kohlensäure bei 100° abzuscheiden. Es geht dabei eine geringe Quantität einer Flüssigkeit über, die einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigt, als der Formel $\text{CNO C}_2\text{H}_5$ entspricht, wahrscheinlich infolge der Beimischung gewöhnlichen Aethers. Ich beabsichtige noch die Abscheidung dieses Produkts durch Destilliren bei verminderten Drucke zu versuchen. Obgleich ich den reinen Cyan säureäther nicht abgeschieden habe, so deutet doch auf dessen Anwesenheit folgende Beobachtung. Wenn man den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand, anstatt weiter auf dem Wasserbade abzudampfen, mit Wasser schüttelt, so vermindert sich dessen Volumen und der Cyanursäureäther bleibt ungelöst ölarzig zurück. Der wässrige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert und einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Aether zieht daraus einen krystallinischen, bei 49° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Körper aus. Dieser ist nichts anderes als Urethan. Seine Bildung erklärt sich durch Addition der Elemente des Wassers zum Cyansäureäther:



So wie Bromcyan, wirkt auch Cyan auf Natriumäthylat. Wird Cyangas in trockenem Aether, worin Natriumäthylat suspendirt ist, eingeleitet, so wird das Cyan merklich absorbirt, die Mischung erwärmt sich und färbt sich braun. Beim Destilliren der ätherischen Lösung

bemerkt man dieselben Erscheinungen, wie nach der Einwirkung von Bromcyan. Das ätherische Destillat besitzt den Geruch der Aminbasen, im Rückstande bleibt eine Flüssigkeit, die aus einem flüchtigen Körper und einer in Wasser unlöslichen, öartigen Verbindung besteht. Die letzte Verbindung ist Cyanursäureäther und giebt mit Quecksilberchlorid das oben beschriebene Doppelsalz.

Ich versuchte nunmehr andere ergiebigerere Methoden zur Darstellung des Cyanursäureäthers aufzufinden, und ist es mir auch gelungen, diesen Körper in beträchtlicher Menge und ganz rein dadurch zu bekommen, dass ich auf Natriumäthylat statt Bromcyan festes Chloreycan, oder noch besser, das polymere Bromcyan einwirken liess. Letztere Verbindung erhält man aus Bromcyan oder direkt aus Cyanwasserstoffsäure. Ich bin mit der näheren Untersuchung des Cyanursäureäthers und seiner Derivate, mit der Vergleichung derselben mit dem Aether aus Cyanursäure, sowie mit dem Studium der Eigenschaften des polymeren Bromcyans beschäftigt.

Ueber die Resultate meiner Untersuchungen hoffe ich bald ausführlicher berichten zu können.

Odessa. Universitätslaboratorium.

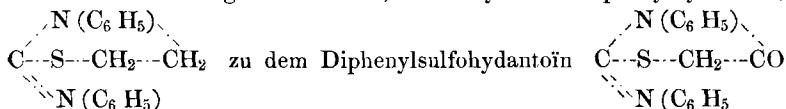
102. Paul J. Meyer: Ueber Senfölglycolid.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXX.]

(Eingegangen am 3. März.)

Im Verlaufe der im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ veröffentlichten Untersuchung »Ueber die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen« findet die von mir ausgesprochene Ansicht²⁾ über die Constitution des von Lange³⁾ aus Diphenylsulfohydantoïn⁴⁾ und später von mir aus *o*-Phenylsulfohydantoïn und *o*-Phenylsulfohydantoïnsäure (l. c.) dargestellten Phenylsenfölglycolids erwünschte Bestätigung.

Es war bereits früher auf die nahe Beziehung hingewiesen worden, in der die durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfocarbanilid dargestellte Base, das Hydrosulfodiphenylhydantoïn,



1) Will, diese Berichte XV, 338.

2) Diese Berichte XIV, 1663.

3) Lange, diese Berichte XII, 597.

4) Diese Berichte XIV, 1491.