

340. Alfred Senier: Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende α -Cyanursäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DCXXXIX.)

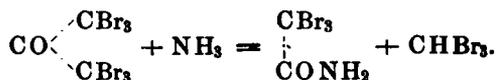
(Eingegangen am 11. Juni.)

Vor einigen Jahren hat Herzig¹⁾ durch die in dem Titel angegebene Reaction zwei Cyanursäuren erhalten, welche er als α - und β -Cyanursäure bezeichnet, weil sie, obschon der gewöhnlichen Cyanursäure sehr ähnlich, gleichwohl in ihren Eigenschaften manche Verschiedenheiten aufweisen.

In letzter Zeit hat die Frage, ob die gewöhnliche Cyanursäure die normale oder die Isosäure sei, die Chemiker mehrfach beschäftigt, und es lag der Gedanke nahe, dass eine genauere Untersuchung der von Herzig beobachteten Säuren vielleicht erwünschte Anhaltspunkte für die Lösung dieser Frage zu liefern vermöge. In dieser Hoffnung habe ich die von dem genannten Forscher beschriebenen Versuche wiederholt, um zunächst mit der Bildung und den Eigenschaften der isomeren Cyanursäuren durch Anschauung bekannt zu werden. Ich will alsbald erwähnen, dass ich bei dieser Wiederholung genau die von Herzig mitgetheilten Erscheinungen beobachtet habe. Beim Erhitzen des Harnstoffs mit Hexabromaceton auf Temperaturen, welche über 150° liegen, entwickelt sich Bromammonium und Bromoform; aus dem Rückstand erhält man, je nachdem auf 170—180° oder 150 bis 160° erhitzt worden ist, durch Behandlung mit Wasser beziehungsweise die α - oder die β -Cyanursäure.

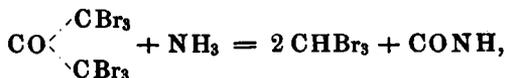
Allein schon während der Darstellung der beiden Säuren drängten sich mir Zweifel auf, ob dieselben von der allbekannten Cyanursäure wirklich verschieden seien. In der That ist in der Bildung der drei Substanzen ein principieller Unterschied nicht gegeben. Alle drei Säuren entstehen aus dem Harnstoff. Die Temperatur, bei welcher nach Wöhler die Cyanursäure aus dem Harnstoff schon durch die Wärme allein entsteht, ist die von Herzig angewandte.

Stellt man die Cyanursäure nach Würtz durch Einwirkung des Chlors oder nach de Vry durch Einwirkung von Salzsäure auf den Harnstoff dar, so wird das in letzterem latente Ammoniak in dem einen Fall in der Form von Stickstoff und Salzsäure, in dem andern Fall in der Form von Salmiak eliminirt. In dem Herzig'schen Versuche wird dieses Ammoniak durch das Hexabromaceton herausgenommen, indem sich Tribromacetamid und Bromoform bildet:



¹⁾ Herzig, diese Berichte XII, 170.

Es ist wahr, man kann sich denken, dass sich das Hexabromacetone selber unter dem Einfluss des Ammoniaks unter gleichzeitiger Bildung von Bromoform in Cyanursäure verwandelt:



allein diese Umbildung ist keineswegs experimentell nachgewiesen; jedenfalls aber müsste bei der Abspaltung des für diese Reaction notwendigen Ammoniaks aus dem Harnstoff die gewöhnliche Cyanursäure erzeugt werden.

Sehen wir nun, in wie weit diese Zweifel an der Verschiedenheit der Herzig'schen Säuren von der gewöhnlichen Cyanursäure durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen vermindert oder vermehrt werden.

Was zunächst die folgende sogenannte α -Cyanursäure angeht, so sind die Eigenschaften, auf welche Herzig die Verschiedenheit dieser Säure von der gewöhnlichen Säure begründet:

- I. die verschiedene Löslichkeit der Säuren in Alkohol,
- II. der verschiedene Wassergehalt, mit dem die Säuren krystallisiren,
- III. die Verschiedenheit der Zusammensetzung einiger Salze.

I. Verschiedene Löslichkeit.

Nach Herzig lösen 100 g Alkohol bei 22° 0.349 g Cyanursäure und 0.556 g α -Cyanursäure. Hiernach würde die α -Cyanursäure in runden Zahlen 1½ mal so löslich sein, als die gewöhnliche Cyanursäure. Angesichts dieser kleinen Unterschiede muss es auffallen, dass sich Herzig mit einer so geringen Anzahl von Bestimmungen begnügt hat. Versuche, welche ich zunächst mit der gewöhnlichen Cyanursäure angestellt habe, lassen keinen Zweifel darüber, dass geringfügige äussere Umstände die Löslichkeit dieser Säure in Alkohol sehr wesentlich beeinflussen können.

Sechs Versuche, welche bei nahezu derselben Temperaturen (21—24°) angestellt wurden, bei welcher Herzig arbeitete, führten zu folgenden, nicht unerheblich von einander abweichenden Ergebnissen:

100 g Alkohol lösten:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
0.088	0.095	0.090	0.090	0.100	0.110	0.095

Nach diesen Versuchen, bei welchen die siedend gesättigte Lösung 1—2 Tage lang gestanden hatte, wurde für die Löslichkeit der Cyanursäure weniger als ein Drittel von der Herzig'schen Zahl

gefunden. Aber die Versuche zeigen auch unter einander Abweichungen, welche grösser sind, als sie bei derartigen Beobachtungen vorzukommen pflegen. Die Ursache scheint in der Fähigkeit der Cyanursäure zu liegen, übersättigte Lösungen zu bilden, wie folgende Versuche zeigen:

100 g Alkohol enthielten bei 22—23°:

I. Versuch	II. Versuch
nach 2 Stunden 0.192	nach 1 Tage 0.122
» 2 Tagen 0.074	» 2 Tagen 0.082
	» 3 » 0.090
	» 4 » 0.075.

Man erkennt, dass die Lösungen mit dem Stehen ärmer an Cyanursäure werden. Nimmt man das Mittel dieser Zahlen, so würden 100 g Alkohol 0.106 g Cyanursäure auflösen. Diese Zahl ist etwas höher als das Mittel der früheren Versuche (0.095). Als Mittel sämtlicher zwölf Versuche ergibt sich, dass 100 g Alkohol bei 21—24° 0.100 g Cyanursäure lösen, während nach dem einzigen Versuch von Herzig 0.349 g gelöst wurden. Herzig hat also die Löslichkeit der Cyanursäure dreimal so gross gefunden, als sie sich bei meinen Versuchen herausgestellt hat. Vergleicht man die Löslichkeit der Cyanursäure in Alkohol, wie sie sich aus meinen Versuchen ergibt, mit der von Herzig bestimmten Löslichkeit der Cyanursäure einerseits und seiner α -Cyanursäure andererseits, welche beziehungsweise durch die Zahlen:

0.100, 0.349 und 0.556

ausgedrückt werden, so erkennt man, dass die Bestimmungen zweier Beobachter für dieselbe Säure erheblich weiter aus einander liegen, als die von demselben Experimentator mit den beiden als verschieden erachteten Säuren erhaltenen. Man wird daher wohl eine geringe Verschiedenheit in der Löslichkeit zweier Substanzen nur mit grosser Zurückhaltung als einen Beweis für ihre Verschiedenheit gelten lassen dürfen.

Jedenfalls scheint mir die Löslichkeitsbestimmung Herzig's, welche in die Literatur¹⁾ übergegangen ist, eine zu hohe zu sein. Schliesst man von den 12 Versuchen, die oben angeführt wurden, 2 aus, welche etwas hohe Zahlen geliefert haben, so ergibt das Mittel von zehn ziemlich gut übereinstimmenden Versuchen die Löslichkeit 0.09, d. h. ein Viertel von der Zahl, zu welcher Herzig gelangt ist.

Nächste Aufgabe war es nun, die Löslichkeit der Cyanursäure mit derjenigen der Herzig'schen α -Säure zu vergleichen.

¹⁾ Beilstein, I, 2. Aufl., 1006.

In der folgenden Zusammenstellung ist das Verhalten der Löslichkeit beider Säuren unter denselben Bedingungen gegeben:

	Herzig	Senier	
		I.	II.
Gewöhnliche Cyanursäure	1.00	1.00	1.00
Herzig's α -Säure	1.59	2.15	1.22

Man sieht, dass auch nach meinen Versuchen die α -Säure löslicher erscheint als die gewöhnliche. Allein während der erste Versuch die Löslichkeit mehr als doppelt so gross ergibt, zeigt der zweite Versuch, mit einem Specimen anderer Bereitung angestellt, eine Löslichkeit, welche die der gewöhnlichen Säure nur um ein geringes Maass übersteigt.

Nach Herzig's Angaben kann die α -Säure nicht in ein Salz verwandelt werden, ohne in die gewöhnliche Säure überzugehen. Die aus dem Bariumsalz wieder abgeschiedene Säure zeigte die Löslichkeit der gewöhnlichen Cyanursäure. Mit dieser Angabe steht, was ich bei einer Wiederholung der Versuche beobachtet habe, in vollem Einklang.

	Herzig	Senier
Gewöhnliche Cyanursäure	1.00	1.00
Säure aus dem Bariumsalze der α -Säure regenerirt	0.97	1.10

Das Ergebniss dieser Versuche wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass die α -Säure noch minimale Mengen fremder Materien enthält, durch welche ihre Löslichkeit in Alkohol erhöht wird. Je reiner die Säure, desto mehr nähert sich ihre Löslichkeit derjenigen der gewöhnlichen Cyanursäure. Durch Umwandlung der Säure in ein Salz und subsequeñte Abscheidung aus demselben wird nicht eine Umwandlung, sondern nur eine Reinigung derselben bewerkstelligt. War diese Ansicht richtig, so musste die Löslichkeit der α -Säure auch vermindert werden, wenn man dieselbe durch Umkrystallisiren reinigt. Bei Ausführung der Versuche wurden folgende Ergebnisse beobachtet:

gewöhnlichen Cyanursäure	Löslichkeit der		
	α -Säure		
	aus Wasser krystallisirt	aus dem Bariumsalze abgeschieden	aus Alkohol um- krystallisirt
1.00	2.15	1.10	L. 1.15 II. 1.09

Man erkennt, dass die α -Säure schon allein durch Umkrystallisation aus Alkohol hinreichend gereinigt wird, um die Löslichkeit der gewöhnlichen Cyanursäure anzunehmen.

Ich habe nicht wenige Versuche angestellt, um die Natur der Substanz zu ermitteln, welche der mittelst Hexabromaceton dargestellten Säure anhaftet. Dieselben haben aber nicht zu einer bestimmten Ansicht geführt. Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass Cyanursäure, aus Wasser umkrystallisirt, welches minimale Mengen von Biuret enthielt, entschieden löslicher in Alkohol gefunden werde als aus reinem Wasser umkrystallisirte.

Diese Anschauungsweise findet eine weitere Bestätigung in Herzig's Beobachtung, dass die α -Säure auch schon durch Behandlung mit Salpetersäure in die gewöhnliche Cyanursäure übergeht. Es verdient daran erinnert zu werden, dass Liebig und Wöhler¹⁾ Auflösen der Cyanursäure in heisser Schwefelsäure und Hinzufügung von Salpetersäure als eine geeignete Reinigungsmethode für diese Säure empfehlen.

II. Verschiedenheit des Wassergehaltes, mit welchem die gewöhnliche und die α -Säure krystallisiren.

Nach Liebig und Wöhler's²⁾ Versuchen enthält die aus Wasser krystallisirte, zwischen Papier gepresste Cyanursäure 2 Mol. = 21.8 pCt. Wasser. Herzig fand, dass seine α -Säure bei der Krystallisation aus Wasser nur 1 Mol. = 12.24 pCt. Wasser aufnimmt. Zwei Bestimmungen ergaben 11.73 und 12.13 pCt. Wasser.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches fand ich, dass die aus Wasser umkrystallisirte und zwischen Papier gepresste α -Säure bei 120° 17.6 pCt. Wasser verlor. Als diese Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden war, hatte dieselbe nach der Krystallisation aus Wasser 19.9 pCt. Wasser aufgenommen. Diese Zahl entfernt sich nicht mehr weit vor dem Krystallwassergehalt der Cyanursäure. Man erkennt, dass auch, was den Wassergehalt anlangt, die Eigenschaften der α -Säure, in dem Maasse, als sie reiner wird, mehr und mehr mit denen der Cyanursäure zusammenfallen.

Bei einer Bestimmung des Wassergehaltes in der aus Wasser krystallisirten Cyanursäure fand ich, in Uebereinstimmung mit Liebig und Wöhler, 20.6 pCt.

III. Verschiedenheit der Zusammensetzung einiger Salze.

1. Silbersalz. Herzig hat zwei Silbersalze seiner α -Säure dargestellt. Eine vollständige Analyse des einen führte ihn zu der Formel:



¹⁾ Liebig und Wöhler, Berz. Jahresh. 11, 83.

²⁾ Liebig und Wöhler, Pogg. XX, 369.

welches 57.14 pCt. Silber entspricht. Dies ist offenbar — und Herzig selbst ist derselben Ansicht — das bereits von Wöhler¹⁾ aus der gewöhnlichen Cyanursäure dargestellte Salz. Wöhler, der sich mit einer Silberbestimmung begnügte, nahm allerdings die etwas verschiedene Formel:



an, welche 57.29 pCt. Silber verlangt. Ein wasserhaltiges tertiäres Silbersalz der Cyanursäure von der Zusammensetzung:



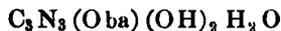
welches 69.23 pCt. Silber verlangt, ist sowohl von Liebig²⁾ als auch von Wöhler³⁾ untersucht worden. Indem Herzig genau das von Liebig angewandte Verfahren bei der α -Säure einschlug, erhielt er ein Salz, dessen Silbergehalt zwischen 57 und 59 pCt. schwankte, und aus diesem Grunde glaubt er auf die Eigenthümlichkeit der α -Säure schliessen zu dürfen.

Ich habe diesen Versuch wiederholt und gefunden, dass man es in der Hand hat, Salze von verschiedenem Silbergehalt sowohl mit der Cyanursäure als mit der α -Säure zu erhalten. Bei einem grossen Ueberschuss von Ammoniak lieferten beide Säuren das wasserhaltige tertiäre Salz, wie folgende Bestimmungen zeigen:

	Theorie	Silbersalz aus Cyanursäure	Silbersalz aus α -Säure
Silber	69.23	69.5	68.7

Als aber Ammoniak in geringerer Menge zur Anwendung kam, entstand das Salz mit dem kleineren Silbergehalt, welches Wöhler bereits aus der Cyanursäure und Herzig aus der α -Säure dargestellt hat. Der Silbergehalt in einem Salze, welches ich aus Cyanursäure gewonnen hatte, betrug 58.1 pCt.

2. Bariumsalz. Wöhler⁴⁾ stellt ein Bariumsalz der Cyanursäure dar, indem er zu einer siedenden Lösung von Cyanursäure in Wasser tropfenweise Barytwasser hinzufügt, bis eine Trübung erscheint. Die Flüssigkeit wird nunmehr längere Zeit bei 60° erhalten, wobei sich das Salz in Krystallen absetzt. Indem Herzig dieses Verfahren auf Cyanursäure anwendete, erhielt er in der That ein Salz, dessen Zusammensetzung der von Wöhler für sein Salz angenommenen Formel:



annähernd entsprach.

¹⁾ Wöhler, Lieb. Ann. 62, 244.

²⁾ Liebig, Lieb. Ann. 26, 123.

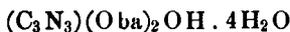
³⁾ Wöhler, Lieb. Ann. 62, 245.

⁴⁾ Ebendaselbst.

Die Bariumbestimmung ergab:

	Theorie	Versuch
Barium	31.93	29.72

Derselbe Versuch mit der α -Säure angestellt andererseits lieferte ihm ein Salz von höherem Bariumgehalt. Die gefundenen Bariumprocente (41.29) deuten auf ein Salz von der Zusammensetzung



hin. In der Bildung dieses Salzes erblickt Herzig einen weiteren Beweis für die Eigenthümlichkeit der α -Säure.

Bei Wiederholung dieser Versuche bin ich zu Ergebnissen gelangt, welche zu der entgegengesetzten Ansicht führen. Ich erhielt nämlich sowohl mit der Cyanursäure als auch mit der α -Säure das ursprünglich von Wöhler beobachtete Salz. Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen gefunden:

	Theorie	Cyanursäure	α -Säure (aus Alkohol umkrystallisirt)
Barium	31.93	31.73	29.77

Es verdient bemerkt zu werden, dass ich bei der Analyse des Bariumsalzes aus der α -Säure fast genau denselben Werth erhielt, den Herzig bei der Untersuchung des Salzes aus der Cyanursäure gefunden hat.

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass man bei Anwendung grösserer Mengen von Barytwasser, leicht bariumreichere Verbindungen zu erhalten vermag. Mit der α -Säure konnten Bariumsalze gewonnen werden, welche beziehungsweise 41.4 und 50.23 pCt. Barium enthielten, mit der Cyanursäure wurde ein Salz von 45.4 pCt. Bariumgehalt erzielt. Indessen lagen hier offenbar Mischungen vor und eine solche ist wohl auch das von Herzig analysirte Salz gewesen.

Aus den Ergebnissen der vorstehend beschriebenen Versuche glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass die bei der Einwirkung des Hexabromacetons auf Harnstoff sich bildende als α -Cyanursäure unterschiedene Säure mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch ist.

Anhang. Mit dem Namen β -Cyanursäure bezeichnet Herzig eine zweite Säure, welche in derselben Reaction, wie die α -Säure, jedoch bei etwas niedriger Temperatur, entsteht. Während die α -Säure zwischen 170—180° erzeugt wird, bildet sich die β -Säure bei einer Temperatur von 150—160°. Nach Herzig ist die β -Säure leichter löslich in Alkohol als die α -Säure; indessen werden keine Löslichkeitsbestimmungen angeführt. Aus Wasser soll diese Säure wasser-

frei krystallisiren. Als weiterer Unterschied von der Cyanursäure aus α -Säure wird angegeben, dass die β -Säure beim Erhitzen keine Cyanursäure liefere, und dass sie sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids nicht in Cyanurchlorid verwandele. Endlich soll man mit der β -Säure kein schwerlösliches tertiäres Natriumsalz erhalten, wie es von Hofmann¹⁾ bei der gewöhnlichen Cyanursäure beobachtet worden ist.

Ich habe im Laufe meiner Versuche auch Herzig's β -Cyanursäure dargestellt, dieser Säure jedoch bisher weniger Aufmerksamkeit geschenkt als der α -Cyanursäure. Ich will indessen bemerken, dass die von mir gewonnene Säure bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid unzweifelhaft Cyanurchlorid liefert, welches aus dem Reactionsproducte isolirt und durch Beobachtung seines Schmelzpunktes (144°) identificirt wurde. Auch konnte das schwer lösliche tertiäre Natriumsalz mit dieser Säure ohne Schwierigkeit erhalten werden. Dass ich indessen wirklich den von Herzig studirten Körper in Händen hatte, erschliesse ich aus dem Umstande, dass es auch mir nicht gelungen ist, durch Erhitzen im Röhrchen Cyansäuredämpfe aus diesem Körper zu erhalten, ein Versuch, der, wenn man es mit reiner Cyanursäure zu thun hat, niemals fehlschlägt.

Immerhin kann, wie die Dinge liegen, die Frage, ob die β -Säure von der gewöhnlichen Cyanursäure verschieden sei oder nicht, nur durch weitere Versuche zur Entscheidung gebracht werden.

341. S. Gabriel: Synthese des Isochinolins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXL; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Im Anschluss an frühere Untersuchungen²⁾, welche sich mit der Darstellung des Phenylisochinolins und seiner Derivate befassten, habe ich versucht, das Isochinolin selber auf synthetischem Wege zu erhalten.

Da nach dem jüngst erschienenen Hefte dieser Berichte L. Rügheimer³⁾ mit der Synthese der nämlichen Base, allerdings auf anderem Wege, beschäftigt ist, so theile ich die erhaltenen Resultate schon jetzt mit und behalte die ausführliche Beschreibung für eine spätere Abhandlung vor.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte III, 769.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3470, XIX, 830.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1169.