

Gemisch von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) beim *p*-Nitrophenolbenzoat gang genau so wie beim *o*-Nitrophenolbenzoat verlief.

In der That bilden sich auch beim Nitriren von 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat mit 15 ccm concentrirter Salpetersäure und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure *m*-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure. Das Auftreten beider Verbindungen wurde genau so erwiesen, wie unter ID angegeben ist.

Anorganisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Berlin.

424. Alfred Senier: Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende β -Cyanursäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer kürzlichen Mittheilung habe ich¹⁾ eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche zeigten, dass die eine von den beiden isomeren Cyanursäuren, welche durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehen, nämlich die α -Säure, mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch ist. Was die β -Säure betrifft, so machte ich darauf aufmerksam, dass weitere Versuche nöthig seien, um ein entscheidendes Urtheil fällen zu können. Diese Versuche sind unterdessen ausgeführt worden. Ich habe genau nach der Vorschrift von Herzig²⁾ mehrere Präparate der β -Säure dargestellt. Dieselben hatten alle ein gleiches Aussehen und bestanden aus Krystallen, welche denen der Cyanursäure unähnlich waren und im Allgemeinen die von Herzig beobachteten Eigenschaften besaßen. Durch wiederholtes einfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahmen jedoch die Krystalle allmählich den Charakter der gewöhnlichen Säure an, und von den unterscheidenden Merkmalen verschwand eines nach dem anderen. Die Eigenschaften, welche nach den Angaben Herzig's die

¹⁾ Senier, diese Berichte XIX, 1646.

²⁾ Herzig, diese Berichte XII, 170.

β -Säure im Gegensatz zur α -Verbindung und zur gewöhnlichen Cyanursäure kennzeichnen sollen, sind folgende:

- I. Sie giebt beim Erhitzen keine Cyanursäure.
- II. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid liefert dieselbe kein Cyanurchlorid.
- III. Sie zeigt nicht die Hofmann'sche Cyanursäurereaction.
- IV. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.
- V. Sie ist in Alkohol löslicher wie die α -Verbindung und die gewöhnliche Cyanursäure.
- VI. Sie bildet kein Baryumsalz von constanter Zusammensetzung.

I. Einwirkung der Wärme.

Keines der von mir untersuchten Präparate gab beim Erhitzen in engen Röhren Cyanursäure. Dieselbe wird aber leicht erhalten und kann zweifellos nachgewiesen werden, wenn man die Präparate 3 oder 4 Mal aus Wasser umkrystallisirt.

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Indem ich das Product, welches sich beim Erhitzen der β -Säure mit Phosphorpentachlorid im Einschlussrohr bildet, genau nach den Angaben Beilstein's¹⁾ behandelte, gelang es mir, wie bereits erwähnt²⁾, das Cyanurchlorid zu isoliren. Durch Erhitzen des Rohrinhalts auf 150° wird das bei der Reaction gebildete Phosphoroxychlorid entfernt, während das Cyanurchlorid nebst anderen Producten in der Retorte zurückbleibt. Extrahirt man nun mit trockenem Aether, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten rohes Cyanurchlorid. Dasselbe wird schnell mit Wasser gewaschen, *in vacuo* getrocknet und wiederum mit Aether ausgezogen. Aus dieser Lösung scheidet sich das Chlorid in Krystallen aus, welche durch ihren Schmelzpunkt sowohl wie durch den charakteristischen Geruch identificirt wurden.

III. Hofmann's Cyanursäurereaction.

Die charakteristische Eigenschaft der Cyanursäure, ein tertiäres Natriumsalz zu bilden, welches in warmer, concentrirter Natronlauge weniger löslich ist, wie in kalter, habe ich bei allen Präparaten der β -Säure, selbst wenn dieselben auch nur einmal umkrystallisirt worden waren, ohne jede Schwierigkeit beobachtet.

¹⁾ Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 116, 357.

²⁾ Senier, Diese Berichte XIX, 1653.

IV. Krystallwasser.

Entgegen den Angaben von Herzig habe ich wahrgenommen, dass meine Präparate der β -Säure, wenn man sie nach dem Umkrystallisiren zwischen Filtrirpapier trocknet und nachher etwa eine Stunde der Luft aussetzt, Krystallwasser enthalten, welches unter 120° entweicht, und dessen Menge mit dem Grade der Reinheit wächst. Das Product einer vierten Krystallisation gab mir die folgenden Zahlen:

Theorie $C_3N_3(OH)_3 \cdot 2H_2O$	Versuch
H_2O 21.8	15.8 pCt.

Dasselbe Specimen enthielt nach nochmaligem Umkrystallisiren Wasser in grösserem Verhältniss. Gleichzeitig wurde unter genau denselben Bedingungen eine Bestimmung des Krystallwassergehalts der gewöhnlichen Cyanursäure ausgeführt.

Das Ergebniss war folgendes:

Theorie $C_3N_3(OH)_3 \cdot 2H_2O$	Versuch gew. Säure	Versuch β -Säure
H_2O 21.8	21.9	19.7 pCt.

Es ist also klar, dass die gereinigte β -Säure Krystallwasser enthält, welches bei weiterer Reinigung zunimmt, bis es, wie der letzte Versuch zeigt, den Gehalt der gewöhnlichen Säure von 2 Mol. beinahe erreicht hat.

V. Löslichkeit in Alkohol.

Herzig führt von der β -Säure keine Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol an. In der That ist sie löslicher wie die α -Verbindung oder die gewöhnliche Säure, aber durch häufiges Umkrystallisiren wird, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, ihre Löslichkeit allmählich verringert.

In 100 g	1. Kryst.	5. Kryst.	6. Kryst.
Alkohol bei $22-24^{\circ}$	0.425	0.240	0.156 g

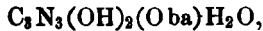
Die grössere Löslichkeit der β -Säure wird demnach durch eine Verunreinigung bedingt, welche man durch Krystallisation entfernen kann, und ist also keine charakteristische Eigenschaft der β -Säure.

VI. Baryumsalz.

Es ist Herzig nicht gelungen, ein Baryumsalz der β -Säure von constanter Zusammensetzung darzustellen. Durch sorgfältige Beobachtung der Vorschrift Wöhler's ¹⁾ habe ich jedoch aus der nur zwei-

¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 62, 252.

mal umkrystallisirten Säure das primäre Salz in schönen Krystallen erhalten. Es hat die Formel:



welche erfordert:

	Theorie	Versuch
Baryum	31.93	32.71 pCt.

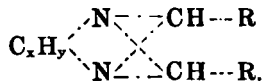
Man sieht also, dass durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser die β -Cyanursäure so gereinigt werden kann, dass alle Eigenschaften, welche sie von der gewöhnlichen Säure unterscheiden, nach einander verschwinden. Unzweifelhaft werden durch die Krystallisation kleine Mengen einer Verunreinigung beseitigt, welche, wenn auch nicht gross genug, um die analytischen Daten zu beeinträchtigen, dennoch die Eigenschaften der Säure in erheblicher Weise modificirten. »Es ist also die β -Cyanursäure, ebenso wie die α -Verbindung mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch.«

425. O. Hinsberg: Zur Constitution der Aldehydine.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. Juli.),

Der Entdecker der Aldehydinbasen, Ladenburg¹⁾, hat für die Körper dieser Gruppe die folgende Constitutionsformel aufgestellt:



Diese Formel ist wohl geeignet die Eigenschaften der Aldehydine, besonders ihre grosse Beständigkeit gegen Säuren, zu erklären. Sie bedürfte aber, um als richtig anerkannt zu werden, eines vollkommen exacten Beweises, zumal da sie eine ganz neue Klasse von Körpern aufstellt.

Ein solcher Beweis ist bisher nicht geliefert worden; Ladenburg selbst bezeichnet die von ihm angegebene Formel als eine hypothetische²⁾, und andere Versuche, sie zu beweisen, sind meines Wissens seitdem nicht gemacht worden.

¹⁾ Diese Berichte X, 1126; XI, 590 und 1650.

²⁾ Diese Berichte XI, 595.