

bis $\frac{1}{2}$ Minute genügte, um einen merkbaren Eindruck hervorzurufen. Ein ähnliches Verhalten in dieser Beziehung zeigen die Anile von *o*-Nitrobenzaldehyd und das *o*-Tolil von Dinitrobenzaldehyd.

0.1303 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.4619 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3661 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 15.90 ccm N (20.5°, 756 mm). — 0.1456 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 756.5 mm). — 0.1668 g Sbst.: 23.4 ccm N (23°, 759 mm).

Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung.

Bei 12.93 g Benzol, 0.0972 g Sbst. Depr.: 0.095°.

Gef. Mol.-Gew. 403.

Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode

(App. nach Landsberger).

Bei 21.39 g Benzol, 0.3111 g Sbst. Depr.: 0.09°.

Gef. Mol.-Gew. 431.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel ist C₂₄H₁₇O₄N₅. Wie eine solche Verbindung aus dem Ausgangsmaterial C₁₃H₉O₄N₃ entstanden sein kann, bedarf noch der Aufklärung. Die angeführte Formel verlangt folgende Zahlen:

C₂₄H₁₇O₄N₅. Ber. C 65.60, H 3.87, N 15.95.

Mol.-Gew. 439.

Gef. C 65.81, 65.61, 65.69, H 4.02, 4.02, 4.16, N 15.83, 16.03, 15.79.

Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen über Lichtwirkung, der auch die Benzollösungen von *o*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon und von 2,4-Dinitrobenzaldoxim unterliegen, ist nicht beabsichtigt, vielmehr von Hrn. Prof. Ciamician in Aussicht gestellt.

454. A. Hantzsch:

Ueber structurisomere Quecksilber-Cyanurate.

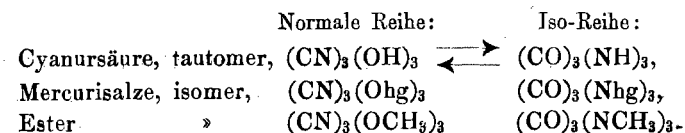
(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Während tautomere Säuren, gewissermaassen als nothwendiges Kriterium ihrer Tautomerie, bekanntlich isomere Alkylderivate liefern, während ferner in letzter Zeit die Tautomerie der Säuren, also der Wasserstoffverbindungen, schon häufig durch den Nachweis gesonderter verschiedener Formen (z. B. von echten Säuren und Pseudo-säuren) zur Isomerie geworden ist, fehlt es bisher noch an einem sicherem Nachweis, dass von einer tautomeren Substanz (Säure) auch

die ihren isomeren Alkylderivaten entsprechenden isomeren Salze existiren. Mit anderen Worten: »Alkyl-Isomerie« ist längst bekannt, »Wasserstoff-Isomerie« neuerdings bisweilen nachgewiesen, aber »Salz-Isomerie« bisher noch unbekannt. Die Ursachen hierfür liegen auf der Hand: Die meist stark positiven Metalle werden die tautomere Säure energisch im Sinne der negativsten Atomgruppierung umzuwandeln bestrebt sein. So habe ich beispielsweise selbst auf die Unwahrscheinlichkeit der Existenz von angeblich structurisomeren Alkalidiazotaten, d. i. eines Stickstoffsalzes Ar.NK.NO (Nitrosaminsalzes) neben dem Sauerstoffsalz Ar.N:N.OK hingewiesen und thatsächlich gezeigt, dass beide das stark positive Alkalimetall auch am negativsten Element, also am Sauerstoff, gebunden haben, dass also die Diazotate structuridentische (aber stereoisomere) Sauerstoffsalze von der Formel Ar.N:N.OMe sind. Allein je mehr man von Salzen sehr stark positiver Metalle zu solchen von weniger positiven Metallen übergeht, um so mehr wird auch die Möglichkeit der Existenz von structurisomeren Salzen wachsen.

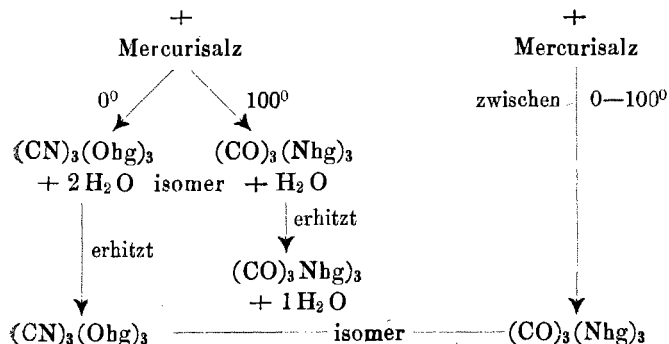
So hat Titherley¹⁾ vor Kurzem zwei Modificationen von Silber-salzen alkylirter Säureamide beschrieben, deren Isomerie allerdings wegen zu grosser Unbeständigkeit weder durch Analyse noch durch genaue Charakteristik der beiden Formen sicher festgestellt werden konnte. Grössere Chancen für die Existenz wohldefinirter structurisomerer Salze schien jedoch das Quecksilber zu bieten, zumal dasselbe bekanntlich sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoff-Verbindungen bildet, welche an Dissociationsfähigkeit bisweilen noch hinter den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, also zwischen diesen und den Alkylverbindungen rangiren.

In der That ist es gelungen, von einer tautomeren Säure, welche isomere Sauerstoffäther und Stickstoffäther bildet, auch zwei isomere Mercurisalze, ein Sauerstoffsalz und ein Stickstoffsalz, zu isoliren; nämlich von der Cyanursäure. Diese »Salzisomerie« ist um so bemerkenswerther, als man die Säure selbst bekanntlich noch nicht in zwei Isomeren erhalten hat. Sieht man die Wasserstoffverbindung vorläufig noch als tautomere Verbindung von noch nicht sicher bestimmter Constitution an, so hat man also:



Die Entstehung der zwei isomeren Quecksilbercyanurate wird durch das folgende Schema illustriert:

Trinatriumcyanurat, $(\text{CN})_3(\text{ONa})_3$ Freie Cyanursäure, $(\text{CNOH})_3$



Danach existiren die zwei Isomeren nicht nur in wasserfreiem, sondern auch in krystallwasserhaltigem Zustande, wobei wieder bemerkenswerth ist, dass das wasserhaltige Stickstoffsalz, $(\text{CO})(\text{Nhg})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, sich nicht unzersetzt entwässern lässt, trotzdem dasselbe Stickstoffsalz unter anderen Bedingungen auch aus wässriger Lösung direct wasserfrei erhalten ist. Die Bildung der isomeren Salze erinnert an die der isomeren Aether: Trisilbercyanurat giebt bei tiefer Temperatur den Sauerstoffäther, bei höherer Temperatur den Stickstoffäther. Analog giebt das Trinatriumcyanurat bei tiefer Temperatur das Sauerstoffsalz, bei höherer Temperatur das Stickstoffsalz. Beide Salze sind einander physikalisch sehr ähnlich, auch hinsichtlich ihrer Indifferenz gegen alle Lösungsmittel, die eine Molekulargewichtsbestimmung leider ausschloss. Chemisch unterscheiden sie sich vor allem durch ihr Verhalten gegen Alkalien, aus dem sich auch die Constitution unzweideutig ergibt: Das eine Salz wird durch Natron glatt in Quecksilberoxyd und Cyanurat gespalten, das andere garnicht angegriffen. Da nun bekanntlich alle Mercuriverbindungen, die durch Alkalien glatt in Quecksilberoxyd und freie Säure zersetzt werden, Sauerstoffsalze sind, während Stickstoffsalze, z. B. Quecksilberacetamid, hierbei intact bleiben¹⁾, so ist Ersteres das Mercuri-Cyanurat, $(\text{CN})_3(\text{Ohg})_3$, Letzteres das Iso-Cyanurat, $(\text{CO})_3(\text{Nhg})_3$. Die Constitution durch Alkylierung zu bestimmen, wonach das normale Salz den normalen, das Iso-Salz den Iso-Ester liefern sollte, war deshalb nicht möglich, weil beide Quecksilbersalze mit Alkyljodiden kaum reagiren.

Wie schon aus den Bildungsbedingungen der beiden isomeren Salze hervorgeht, ist das normale Salz gleich dem normalen Ester

¹⁾ H. Ley, diese Berichte **32**, 1359 [1899]; **35**, 1309 [1902].

das labile, das Iso-Salz das stabile Isomere; allein so leicht aus dem Natriumcyanurat durch Mercurisalze bei steigender Temperatur in zunehmender Menge (und bei 100° total) an Stelle des normalen Salzes das Iso-Salz gebildet wird, so wenig konnte bisher das einmal in festem Zustande fixirte Sauerstoffsalz in das Stickstoffsalz umgewandelt werden.

Während also die Wasserstoffverbindung (freie Cyansäure) so leicht umzuformen ist, dass sie überhaupt nur als tautomere Substanz und nicht in zwei Isomeren bekannt ist, während ferner sogar ihre normalen *O*-Alkylester sich durch Erhitzen in die isomeren *N*-Alkylester isomerisiren, sind die beiden Mercurisalze die am schärfsten gesonderten Isomeren. Das Sauerstoffsalz ist, wie es scheint, nicht zum Stickstoffsalz isomerisirbar, oder richtiger: es besitzt eine nicht mehr direct wahrnehmbare Isomerisationsgeschwindigkeit. Somit hemmt das Quecksilber, obgleich ein Metall, wohl wegen seines hohen Atomgewichts die intramolekulare Beweglichkeit weit mehr, als der Wasserstoff, und anscheinend sogar noch mehr, als ein Alkoholradical. Endlich deuten die oben formulirten Bildungsweisen, in Uebereinstimmung mit früheren Arbeiten verschiedener Autoren¹⁾ auf die Structur der freien Cyanursäure als Tricarbimid, da die freie Säure unter allen Umständen nur das Stickstoffsalz erzeugt. Diese Auffassung wird später durch den unzweifelhaften Nachweis der Cyanursäure als Pseudosäure bestätigt werden. Das Quecksilbersauerstoffsalz entsteht eben nur, wenn durch das stark positive Alkalimetall der Typus des Trioxy-Tricyan in Form des Trinatriumsalzes $(\text{CN})_3(\text{ONa})_3$ durch die Tendenz des Alkalimetalls, sich an Sauerstoff zu binden, hergestellt worden ist, und auch dann nur, wenn die Entstehung der »nächstliegenden« Form $(\text{CN})_3(\text{Ohg})_3$ statt der mehr begünstigsten $(\text{CO})_3(\text{Nhg})_3$ nicht durch Temperaturerhöhung gestört wird²⁾.

Bei anderen Salzen der Cyanursäure, vor allem bei den Silber-salzen, haben sich analoge Isomerien nicht nachweisen lassen; doch sind bei einigen anderen analogen Verbindungen (Pseudosäuren) mit der Gruppe CONH bereits Anzeichen für die Existenz isomerer Quecksilbersalze aufgefunden worden.

¹⁾ P. Lemoult, Compt. rend. 125, 869 und Hartley u. Dobbie, Proc. chem. soc. 16, 129.

²⁾ Die Ansicht von Chatteway und Wadmoore (Proc. Chem. Soc. 18, 5), wonach den Alkaliuranaten die Formel $(\text{CO})_3(\text{NK})_3$ und auch den Alkalicyanaten die analoge Formel $\text{CO}:\text{NK}$ von »Stickstoffsalzen« zuertheilt wird, widerspricht der bisher überall zur Geltung kommenden Bindungstendenz zwischen Alkalimetall und Sauerstoff. Zudem zeigt die Existenz und Bildung der structurisomeren Mercuricyanate wohl deutlich den leichten Uebergang von Tricarbimid in Trioxytricyan, und damit die Unzulässigkeit, von Derivaten von bekannter Structur auf die Structur ihrer Salze zu schliessen.

Normales Mercuricyanurat, $(\text{CN})_3(\text{Ohg})_3(+2\text{H}_2\text{O})$. Man bereitet zunächst reines Trinatriumcyanurat durch Lösen von Cyanursäure in überschüssiger, carbonatfreier Natronlauge und Fällung der heissen Lösung mit Alkohol; das Salz entspricht alsdann der Formel $\text{C}_3\text{N}_3(\text{ONa})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, verliert sein Wasser bei etwa 120° und lässt sich wegen seiner weitgehenden Hydrolyse mit Phenolphthalein und Salzsäure wie ein Gemisch von 2 Mol. Natron und 1 Mol. neutral reagirendes Mononatriumsalz titiren.

$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 8.45, 2 Na 20.15.

Gef. » 8.56, » 20.06.

Das Quecksilbersalz entsteht aus der Lösung des Trinatriumsalzes, oder auch einfacher aus einer Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. Natron durch Fällung mit überschüssigem Quecksilberacetat oder mit Quecksilberchlorid, aber nur bei 0° , als weisser, voluminöser Niederschlag; das Salz wird von keinem Lösungsmittel, auch nicht von Eisessig, Pyridin oder Nitrilen aufgenommen, reagirt mit Jodalkylen und Acetyl- oder Benzoylchlorid ohne Erwärmen gar nicht, beim Erhitzen nur äusserst langsam, wird aber durch Jodkalium und Cyankalium sofort in cyanursaures Kalium und Mercurijodid bezw. Cyanid gespalten, durch Schwefelwasserstoff in freie Cyanursäure zerlegt und auch leicht von Salz- und Salpeter-Säure gelöst. Als Sauerstoffsalz wird es durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort gelb gefärbt und schliesslich total in Quecksilberoxyd und Cyanurat gespalten.

Das auf verschiedene Weise bei 0° hergestellte Salz erwies sich auch durch die Analyse als identisch: es enthielt stets 2 Mol. Krystallwasser. Der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt und daher meist etwas zu hoch gefunden.

$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Hg}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Hg 64.93, N 9.09.

1. Salz aus $(\text{CNONa})_3 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$. Gef. Hg 64.99, N 9.43.

2. » » » + HgCl_2 » » 64.81, » 9.41.

3. » » (Säure + 3NaOH) + $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$. » » 64.62, » 9.23.

4. » » » + HgCl_2 » » 64.56, » 9.34.

Das Salz wird bei 130° wasserfrei.

$2\text{H}_2\text{O}$. Ber. 7.79. Gef. 7.88.

Die Zerlegung durch Natron in Cyanurat und Quecksilberoxyd wurde wegen ihrer Wichtigkeit für die Constitutionsbestimmung genauer untersucht. Da hierbei das noch unzersetzte Salz von dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyd umhüllt und dadurch der weiteren Zersetzung entzogen wurde, musste das partiell erzeugte Quecksilberoxyd in Essigsäure (die das Mercuricyanurat nicht angreift) gelöst, der Rückstand wieder mit Natron, dann wieder mit Essigsäure digerirt und dies Verfahren mehrmals wiederholt werden. Schliesslich blieb alsdann noch ein geringer Rückstand von 1—2 pCt. der Gesamt-

menge, der sich überhaupt nicht mehr veränderte und zum Theil aus Verunreinigungen, zum Theil auch aus Spuren des isomeren Stickstoffsalzes bestand.

Endlich wurde auch in einer solchen Probe des bei 0° hergestellten, durch Essigsäure von etwa mit gefallenem Quecksilberoxyd befreiten Salzes einerseits das gesammte Quecksilber direct (durch Fällung in salzsaurer Lösung als Sulfid), andererseits das durch Kali als Oxyd abscheidbare Metall durch successive Behandlung mit Natron und Essigsäure bestimmt. Die Uebereinstimmung war befriedigend, das Salz also fast reines Sauerstoffsalz.

Ber. für $(\text{CN})_3\text{O}(\text{Hg})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Hg 64.93.
 Gef. durch directe Bestimmung. » 64.72.
 » als Oxyd abscheidbar. » 63.81. ,

Das Salz liess sich weder durch Kochen unter Wasser noch durch Erhitzen isomerisiren. Wenigstens wurden alle Proben nach dem Erhitzen bis zu beginnender Zersetzung von Alkalien noch gelb, also im Quecksilberoxyd übergeführt. Die sonstigen Eigenschaften des Salzes sind schon oben angeführt; sie sind wenig charakteristisch.

Mercuri-Isocyanurat oder Tricarbimidquecksilber, $(\text{CO})_3(\text{Nhg})_3 (+ 2\text{H}_2\text{O})$ fällt, wie oben schon bemerkt, aus dem Trinatriumsalz bei 100° wasserhaltig nieder und ist alsdann nicht ohne Zersetzung zu entwässern, wird aber aus der wässrigen Lösung der Säure bei beliebiger Temperatur stets wasserfrei erhalten. Derartige und noch eigenthümlichere Erscheinungen sind übrigens auch bei anderen Salzen der Cyanursäure beobachtet worden, worüber erst später berichtet werden soll.

A) Wasserhaltiges Salz $(\text{CONHg})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Hg 64.93, N 9.09.
 1. Aus $(\text{CNONa})_3 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ bei 100°. Gef. » 64.68, » 9.27.
 2. » » + HgCl_2 » » » » 64.76, » 9.26.
 3. » (Säure + 3NaOH) + $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ » » » » 65.16, » 9.45.
 4. » » + HgCl_2 » » » » 64.61, » 9.44.

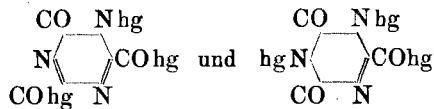
Dieses wasserhaltige Salz verliert gegen 140° 1 Mol. Wasser, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen, ohne vorher wasserfrei zu werden. Ber. für 1 H_2O . 3.89. Gef. 3.65.

B) Wasserfreies Salz $(\text{CONhg})_3$. Ber. Hg 70.42, N 9.87.
 1. Aus Säure + $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ bei 0°. » » 70.67, » 10.10.
 2. » » » » 100°. » » 70.73, » 10.19.

Im Verhalten des wasserfreien und des wasserhaltigen Stickstoffsalzes gegen Lösungsmittel und die meisten Reagentien ist kein augenfälliger Unterschied gegenüber dem Sauerstoffsalz zu constatiren; beide Salze stellen ebenfalls amorphe, unlösliche Pulver dar; sie werden nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Salz- und Salpetersäure zersetzt und regeneriren mit Schwefelwasserstoff-Cyanursäure. Nur scheint

die Bildung von rothem Quecksilberjodid durch Jodkalium etwas langsamer als beim Sauerstoffsalz aufzutreten. Einzig charakteristisch ist die völlige Indifferenz des Stickstoffsalzes gegen Alkalien: es behält sogar beim Kochen mit Lauge seine rein weisse Farbe, giebt also gar kein Quecksilberoxyd.

Entsprechend dem Umstande, dass aus Trinatriumcyanurat und Mercurisalzen bei 0° nur das Sauerstoffsalz, in siedender Lösung aber nur das Stickstoffsalz gefällt wird, entstehen bei dazwischen liegenden Temperaturen Mischungen beider structurisomerer Salze, in denen natürlich das Stickstoffsalz mit zunehmender Temperatur auch zunimmt. So z. B. wurde ein (noch vor der Kenntniss des Temperatureinflusses auf die Constitution) bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes wasserhaltiges Salz von der empirischen Formel $(\text{CNOHg})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ durch Natron zwar sofort intensiv gelb, ergab aber doch auf die beim reinen Sauerstoffsalz beschriebene Weise nur 57.7 pCt. als Oxyd abscheidbares Quecksilber; der hinterbliebene Rückstand enthielt nach Lösen in Salzsäure 6.2 pCt. als Oxyd nicht abscheidbares Quecksilber; das Salz war also ein Gemisch von rund 90 pCt. Sauerstoffsalz und rund 10 pCt. Stickstoffsalz. Ganz ähnlich ergab ein bei 130° entwässertes Salz von der Formel $(\text{CNOHg})_3$ (Ber. 70.3. Gef. 70.3 Gesamtquecksilber) nur 64.6 pCt. als Oxyd abscheidbares und 4.4 pCt. nicht durch Natron zersetzliches Quecksilber; es bestand also aus rund 94 pCt. Sauerstoffsalz und rund 6 pCt. Stickstoffsalz. Ob diese wegen ihres Verhalten zu Natron als Mischungen der beiden structurisomeren Salze angesehenen Fällungen vielmehr analog den gemischten Cyanursäureestern aus gemischten Mercuricyanuraten bestehen, entsprechend den Formeln



muss dahin gestellt bleiben.

Die ersten Beobachtungen über die Isomerie von Mercuricyanuraten sind Hrn. W. Caldwell, die Ausführung der genauen Versuche Hrn. Hugo Bauer zu verdanken. Die Untersuchung über die Mercuricyanate und andere structurisomere Quecksilbersalze wird fortgesetzt.