

kuierten Rohr 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Gegen Ende der Einwirkung wurde die Temperatur noch 1/2 Stde. auf 130° gesteigert. Aus dem Jodmethyl hatten sich kompakte Krystalle abgeschieden, welche scharf bei 197° schmolzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit natürlichem Ricinin vom Schmp. 197° gab keine Änderung des Schmelzpunkts beider Verbindungen. Auch die sowohl aus natürlichem wie aus synthetischem Ricinin erhaltenen Quecksilber-Doppelsalze schmolzen bei 203—204° und gaben nach dem Vermischen keine Depression des Schmelzpunkts. Es lag also tatsächlich synthetisches Ricinin vor.

Als wir bei einem neuen Versuch 0.5 g 2,4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin 10 Stdn. im Einschlußrohr auf 120° erhitzten, erhielten wir 0.47 g Ricinin vom Schmp. 194—196°. Die Analysen stimmen auf die erwartete Verbindung.

0.0904 g Sbst.: 0.1946 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. — 0.0310 g Sbst.: 0.0449 g AgI (nach Zeisel).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.50, H 4.91, OCH<sub>3</sub> 18.90. Gef. C 58.62, H 4.86, OCH<sub>3</sub> 19.12.

#### **428. Karl Schaum: Über die Darstellung von Cyanursäure und Allophansäure-estern aus Formamid auf elektrochemischem Wege.**

**Nach Versuchen von H. Schneider.**

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Gießen.]  
(Eingegangen am 16. Oktober 1923.)

Die grundlegenden Untersuchungen von P. Walden<sup>1)</sup> über die Leitfähigkeit reiner organischer Stoffe ließen es als nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, daß man durch Elektrolyse solcher Stoffe Produkte abscheiden könne, die uns Aufschluß über die vorhandenen Ionen, vielleicht auch über etwaige Gleichgewichtsisomerie (Tautomerie) an der betreffenden Verbindung, zu geben vermöchten. Freilich war die Aussicht auf Erfolg angesichts des geringen Dissoziationsgrades und der Schwierigkeit, die Stoffe völlig rein, besonders wasserfrei herzustellen, keine große. (Von der Elektrolyse geschniolzener organischer Salze, wie sie besonders K. Schall<sup>2)</sup> durchführte, soll hier abgesehen werden.) Bis jetzt sind uns auch eindeutige derartige Elektrolysen noch nicht gelungen. Wegen der ungeheuren Schwierigkeit, die letzten Reste von Wasser zu entfernen, verfahren wir zur Feststellung der Wirkung des Wassers in der Weise, daß wir nach der Elektrolyse der möglichst wasserfreien Verbindung den Stoff mit wechselnden Mengen von Wasser versetzen und an diesen Gemischen die Ergebnisse der Elektrolyse untersuchten. Das Studium des Verhaltens der Stoffe in rein wäßrigen Mischungen bietet gegenüber der Elektrolyse in saurer oder alkalischer Lösung insofern noch ein gewisses Interesse, als die Eigendissoziation der Versuchssubstanz durch keine höhere Konzentration von H<sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Ionen beeinflußt wird. (Untersuchungen in anderen stark dissoziierenden Lösungsmitteln sind im Gange.)

Die in einem Stoff vorhandene Wassermenge kann durch Elektrolyse als O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> völlig beseitigt werden, wenn die Natur des Stoffes bzw. die Versuchsbedingungen Oxydation sowie Reduktion ausschließen; in diesem Falle — aber auch nur in diesem — erfolgt sog. »elektrische Reinigung«

<sup>1)</sup> s. bes. Ph. Ch. 75, 555 [1911].

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 21, 69 [1915].

der Substanz. Treten die O- bzw. H-Atome einfach in die Molekel des als Depolarisator wirkenden Stoffes ein, so verschwindet das Wasser ebenfalls, es tritt aber dann eine entsprechende Menge einer neuen Verbindung auf. Weiterhin kann durch Bildung von Wasser bei der Einwirkung der entladenen Ionen die Menge des anfänglich vorhandenen Wassers konstant erhalten, evtl. sogar vermehrt werden. Es ist ferner zu beachten, daß die Stoffe in reinem Zustand vielfach H-, öfter auch OH'-Ionen bilden werden, so daß damit ebenfalls die Entstehung und weitere Wirkung von Wasser gegeben ist; schließlich können die durch Oxydation bzw. Reduktion gebildeten Stoffe H- bzw. OH'-Ionen abspalten usw. Wie man sieht, können die Verhältnisse recht verwickelt liegen, worauf bei der Diskussion der Versuchsergebnisse zu achten ist.

Unsere Versuche erstreckten sich bisher auf die Elektrolyse wäßriger Gemische von Essigsäure (die unter diesen Bedingungen die gleichen Produkte liefert wie bei der Elektrolyse ihrer Salze), von Kettonen (es entstehen Aldehyde; beim Acetyl-aceton das Tetraacetyl-äthan), von Harnstoff (bildet Oxamid u. a.) und von Säure-amiden. Besonders interessant erscheinen die am Formamid erhaltenen Ergebnisse, die hier kurz geschildert werden sollen.

Sorgfältig gereinigtes Formamid wurde unter Verwendung einer Pt-Spirale von 1.4 ccm Oberfläche als Anode und einem Pt-Blech von 2.8 ccm Oberfläche als Kathode elektrolysiert; die Badspannung wurde zunächst auf 70 Volt, die Stromstärke auf 0.8 Amp. gehalten unter guter Kühlung des Elektrolysiergefäßes durch fließendes Wasser, die ein Steigen der Innen temperatur über 45° verhinderte; die Stromstärke sank nach 5 Std. auf 0.4 Amp.; nach etwa 24 Std. trat reichliche Abscheidung eines festen, kristallinischen Produktes ein; nach Abfiltrieren und Abpressen auf einer porösen Tonplatte wurde es aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, wodurch ein in geringer Menge entstandener gelber Stoff zurückgehalten wurde, so daß sich völlig farblose, durchsichtige Säulen abschieden. Die Verbindung krystallisiert mit Krystallwasser, das langsam an der Luft, schneller beim Erwärmen auf 80° und über konz.  $H_2SO_4$  abgegeben wird. Beim Erhitzen auf dem Pt-Blech tritt Geruch nach Cyansäure auf. Durch die Analyse wurde das vollständig entwässerte Produkt als Isocyanursäure erkannt. Zur weiteren Identifizierung wurden hergestellt: das Na-, das Mg-, das hellgrüne Ni-, das rote Co- und das grüne Cu-Salz; die amethystfarbene Verbindung mit  $NH_3 + CuSO_4$ ; von Komplex salzen wurden näher untersucht und analysiert:  $Ag_2(HC_3O_3N_3)$ ,  $NH_3$  und  $Ag_2(HC_3O_3N_3)_2$ . Die Stromausbeute belief sich unter günstigen Bedingungen auf etwa 20% bei einem Energieverbrauch von etwa 5.7 KW-Stdn. pro g-Mol. Isocyanursäure. Die schon erwähnte gelbe Substanz tritt umso reichlicher auf, je höher Stromdichte und Temperatur steigen. Elektrolysiert man unter einem Druck von 25 mm bei 120—125° siedendes Formamid unter starker Rückflußkühlung mit 2.5 Amp., so wird der Elektrolyt allmählich unter Braunfärbung dickflüssig; beim Abdestillieren des unveränderten Formamids im Vakuum setzen sich im Kühler Krystalle von acetamid-artigem Geruch an. Der Rückstand scheidet beim Umkristallisieren aus heißem Wasser den anscheinend amorphen, gelben Stoff ab; das Filtrat liefert Cyanursäure, die in der angegebenen Weise gereinigt werden kann. Elektrolysiert man unter Atmosphärendruck bei Siedetemperatur mit etwa 3 Amp.,

so wird außer dem schon erwähnten gelben Produkt noch ein dunkelbrauner, mit glänzenden Blättchen durchsetzter Stoff gewonnen, der in Wasser unlöslich, in NaOH löslich und mittels HCl wieder ausscheidbar ist. Die Natur der farbigen Produkte konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Die Leitfähigkeit des der Elektrolyse unterworfenen Formamids nimmt erst langsam, dann rasch, dann wieder langsamer ab; der Verlust an Wasser, die Zunahme der Viscosität durch die Cyanursäure-Bildung und teilweise Kompensation dieser Wirkungen durch Leitfähigkeitserhöhung infolge der Cyanursäure-Bildung dürften diesen Verlauf der Leitfähigkeit erklären. Unterwirft man ein Gemisch von Formamid mit einem Alkohol der Elektrolyse, so entsteht unter geeigneten Bedingungen der Allophan-säure-ester des betreffenden Alkohols. Es wurden immer 10 ccm Formamid mit etwas mehr als der nach Berechnung notwendigen Menge des Alkohols gemischt, das Gemisch unter kräftiger Außenkühlung bei einer allmählich von 20 auf 100 Volt gesteigerten Badspannung und bei Stromstärken von 0.10—0.15 Amp. eine Woche lang der Elektrolyse unterworfen. Der Ester scheidet sich zum größten Teil während der Elektrolyse aus und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Bisher wurden dargestellt und durch Analyse bzw. Reaktionen identifiziert: der Methyl-, der Äthyl-, der Isobutyl- und der Isopropylester in guter Ausbeute; der Benzylester wurde in nur geringer Menge neben Benzaldehyd u. a. erhalten; Versuche zur Darstellung der Ester mehrwertiger Alkohole (Glykol, Glycerin) schlugen fehl.

Die Entstehung der auf dem Wege zur Isocyanursäure sowie zu den Allophansäure-estern als Zwischenprodukt anzunehmenden Cyansäure kann auf Entladung eines Formamid-Ions ( $\text{CONH}_2^-$ ) oder auf anodische Oxydation des Formamids zurückgeführt werden. Quantitative Untersuchungen, die Hr. R. Boxler in unserem Institut durchführte, lassen vermuten, daß in Formamid mit geringem Wassergehalt der Entladungsvorgang, bei Anwesenheit größerer Wassermengen der Oxydationsvorgang das Maßgebende ist; z. B. zeigt die Kurve, welche die Stromausbeute in Abhängigkeit vom Wassergehalt darstellt, ein scharfes Minimum bei etwa 6.5 Gew.-Proz. Wasser, was den Gedanken nahe legt, daß die Kurve sich aus zwei, verschiedenen Vorgängen entsprechenden Stücken zusammensetzt; auch die Form der Stromstärke-Potential-Kurven, der Einfluß des Flüssigkeitsvolumens auf die Ausbeute u. a. scheinen für eine derartige Annahme zu sprechen. Näheres hierüber wird später mitgeteilt werden.

Es sei noch bemerkt, daß Versuche zur Elektrolyse von geschmolzenem Acetamid (das in wäßriger Lösung Essigsäure und Ammoniumnitrat liefert) zu keinen faßbaren Produkten führten.