

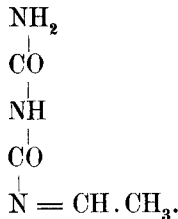
Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure.

Von **Dr. J. Herzig.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Seitdem Liebig und Wöhler¹ in ihrer Arbeit über die Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd die Trigensäure beschrieben haben, war dieselbe noch nie Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Zwar wurden im Laufe der Zeit Homologe derselben von Baeyer² aus Valeraldehyd, von Melms³ aus Acrolein dargestellt, allein auch diese homologen Trigensäuren sind nicht genauer studirt worden. Aus rein speculativen Gründen, wahrscheinlich mit Rücksicht auf die Analogie mit den Allophansäure-Verbindungen, deren Constitution jetzt ziemlich aufgeklärt ist, legte man indessen der Trigensäure in der Regel folgende Constitutionsformel bei:



An experimentellem Material liegt ausser der Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes nur noch die Angabe über die trockene Destillation vor, bei welcher Liebig und Wöhler die Bildung eines Sublimats und einer öligen Base beobachteten, welche sie für Chinolin ansahen. Was die Ausbeute an Chinolin

¹ Ann. Ch. Pharm. 59. S. 296.

² Ann. Ch. Pharm. 114, S. 156.

³ Dtsch. chem. Ges. 1870, S. 759.

betrifft, so muss man beim Lesen der Arbeit den Eindruck bekommen, dass dieselbe eine keineswegs schlechte genannt zu werden verdient. Die Bildung einer grösseren Menge von Chinolin aus einem Körper von der vermeintlichen Constitution der Trigensäure wäre äusserst merkwürdig. Andererseits lag es nahe, hier eine bei der damaligen mangelhaften Kenntniss der Chinolin- und Pyridinreihe nicht ganz unwahrscheinliche Verwechslung des Chinolins mit Pyridinbasen zu vermuthen, eine Vermuthung, die durch die Synthese des Collidins und Picolins von Baeyer resp. Baeyer und Ador¹ nur um so begründeter erschien. Von diesem Gesichtspunkte aus unternahm ich es, die Trigensäure einerseits in dieser Richtung hin zu untersuchen, andererseits aber durch Anwendung einiger anderer für die Körper der Harnstoffgruppe charakteristischer Reactionen einiges Licht über ihre Constitution zu verbreiten.

Bei der Darstellung der Trigensäure verfuhr ich genau nach den Angaben von Liebig und Wöhler, denen ich begreiflicher Weise nichts hinzuzufügen habe. Ich will nur, weil es in ihrer Arbeit nicht ausdrücklich bemerkt ist, erwähnen, dass die Trigensäure ohne Krystallwasser krystallisirt.

Die von mir zu den Reactionen benützte Substanz war ganz weiss und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.2388 gr. Substanz gaben 0.3245 gr. Kohlensäure und 0.1168 gr. Wasser.
 II. 0.3714 gr. Substanz gaben 0.5012 gr. Kohlensäure und 0.1769 gr. Wasser.

In 100 Theilen :

Gefunden		$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$
I	II	
C =	37.04 36.88	37.20
H =	5.43 5.55	5.42

Eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Körper, welche eine dem Harnstoff ähnliche Structur besitzen, ist die Zersetzbarkeit durch Barythydrat, sowie durch die Alkalien überhaupt. Wäre demnach die Trigensäure, wie die bereits citirte Formel besagt, wirklich ein Aethylidenbiuret, so müsste auch sie

¹ Ann. Ch. Pharm. 155, S. 283 und 294.

bei der Einwirkung von Barythydrat allen Stickstoff als Ammoniak abgeben. Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, lassen es auch ausser allen Zweifel, dass dies in der That der Fall ist.

Einwirkung von Barythydrat.

Die Substanz wurde mit der 7—8fachen Menge Barythydrat und Wasser 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Pyridinbasen und ausserdem hatte sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryum gebildet. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, die Basis abdestillirt und im Destillat mit einer Salzsäure von bestimmtem Gehalt titirt.

I. 0·4583 gr. Substanz lieferte eine Menge Base, welche 9·4 Cl. einer Salzsäure vom Gehalt von 0·0407 gr. pr. Cl. zur Sättigung erforderte

II. 0·4585 gr. Substanz verlangte zur Sättigung der gebildeten Basis 9·2 von derselben Salzsäure.

Unabhängig von der Natur der Base lässt sich nun aus diesen Daten die Menge des bei dieser Reaction entwickelten Stickstoffs berechnen, u. z.

in 100 Theilen:

Gefunden		$C_4H_7N_3O_2$			
I	II	Berechnet für	1 N	2 N	3 N
N = 31·74	31·32		10·85	21·70	32·55

Die erhebliche Differenz scheint von einer secundären Reaction herzuführen, da ich bei Versuch II die 9fache Menge Barythydrat anwandte, die Temperatur höher hielt und ausserdem das Erhitzen längere Zeit fortsetzte, ohne dass sich das Resultat gebessert hätte.

Obwohl nun, wie bereits erwähnt, beim Oeffnen des Rohrs nur der Pyridingeruch wahrnehmbar war, erhielt ich doch beim Umwandeln der Base in das Platindoppelsalz wesentlich Platinsalmiak. Das Chlorhydrat wurde zu diesem Behufe mit Platinchlorid versetzt und auf ein sehr geringes Volum eingedampft.

Das ausgeschiedene Platindoppelsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·5210 gr. Substanz gaben 0·2265 gr. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4$
Pt=	43·55	44·28

Beim Umkrystallisiren dieses Doppelsalzes aus verdünnter Salzsäure wurden ganz deutlich ausgebildete Octaëder von Platinsalmiak erhalten, so dass zweifellos die entwickelte Base im Wesentlichen Ammoniak war. Methylamin mit Hilfe der Carbylaminreaction nachzuweisen, gelang mir nicht.

Aus der Menge des so erhaltenen Platindoppelsalzes berechnet sich der als Base entwickelte Stickstoff zu 30·50%.

Andere Producte konnte ich bei dieser Reaction mit Ausnahme der Kohlensäure nicht constatiren. Der Barytniederschlag, der wohl wesentlich das kohlen saure Salz darstellt, zeigt eine ganz entschiedene gelbe Färbung und löst sich beim Ansäuern auch nicht ganz auf, hinterlässt vielmehr eine scheinbar amorphe gelbe Masse, welche wegen der geringen Quantität nicht weiter untersucht wurde. Auch das Filtrat vom Niederschlag zeigt nach dem Entfernen des Barythydrats Spuren organischer Substanz.

Trockene Destillation.

Schon im Kleinen kann man sich überzeugen, dass die dabei nach Liebig und Wöhler auftretende ölige Basis einen entschieden an Pyridin erinnernden Geruch besitzt. Die Reindarstellung und genaue Charakterisirung derselben macht aber grosse Schwierigkeiten, weil sich auch hier sehr viel Ammoniak, resp. carbaminsaures Ammon entwickelt und die Quantität des Oels dem Ammoniak gegenüber nur eine sehr geringe ist. Am Ende der Reaction erscheint ausser dem carbaminsauren Ammon noch ein anderes Sublimat, welches sich weder im Wasser, noch in Säuren, noch in Alkalien auflöst und wegen der geringen Quantität nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man anfangs sehr langsam und sorgt dafür, dass der Hals der Retorte sich nicht zu sehr erwärmt, so bekommt man ein Sublimat, welches alle Eigen-

schaften des carbaminsauren Ammons zeigt. Diese Procedur scheint aber für die Ausbeute an öliger Base nicht besonders angezeigt zu sein, ja ich habe sogar in einem Falle, bei welchem ich die Substanz successive im Sandbade erhitzt habe, fast gar nichts davon erhalten. Dagegen blieb in der Retorte eine braungelbe nicht schmelzbare, auch bei starkem Erhitzen scheinbar sich nicht verändernde Masse, die ich aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht habe.

Das Destillat wurde angesäuert, filtrirt, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging mit den ersten Tropfen ein deutlich wahrnehmbares Oel über, welches entschieden den Geruch der Pyridinbasen besass. Nachdem das übergehende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte, wurde das Destilliren sistirt und die übergegangenen Basen in die Chlorhydrate umgewandelt.

Beim Versetzen dieser Chlorhydrate mit Platinechlorid erhält man sofort einen Niederschlag, der sich als Platinsalmiak erwies. Die Menge des Ammoniak ist eine verhältnissmässig bedeutende und ohne die wiederholt ausgeführten Analysen des Platinsalmiak anzuführen, will ich nur bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, durch die Carbylaminreaction die Anwesenheit des Methylamins nachzuweisen.

Ebenso wenig glückte es mir, durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelsalze ein schön krystallisirendes reines Doppelsalz der öligen Basis zu erhalten. Ich verliess daher diesen Weg und habe, nachdem fast alles Ammoniak als Platinsalmiak abgeschieden war, aus dem Rückstande die Base wieder frei gemacht. Dieselbe wurde wieder ins Chlorhydrat umgewandelt und dann mit Goldchlorid in concentrirter Lösung fractionirt gefällt. Das Doppelsalz fällt in concentrirter Lösung als Oel aus, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhielt ich sehr schöne Krystalle, welche mir den Habitus des von Baeyer und Ador¹ beschriebenen Golddoppelsalzes dessynthetischen Collidins zu besitzen schienen. Die dritte und vierte Fraction fielen übrigens direct krystal-

¹ Ann. Ch. Pharm. 155, S. 294.

lisirt in Form schöner langer Nadeln. Die Analysen der so erhaltenen 4 Fractionen lieferten folgendes Resultat:

Fraction	I.	0.2400 gr. Substanz gaben	0.1023 gr. Gold.
„	II.	0.3440 „ „ „	0.1470 „ „
„	III.	0.3560 „ „ „	0.1585 „ „
„	IV.	0.1434 „ „ „	0.0634 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	$C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$
Au=	42.72	42.62	44.52	44.21	42.7

Die für die erste und zweite Fraction übereinstimmend gefundenen Zahlen nähern sich den theoretisch für das Collidin-doppelsalz geforderten, während die Zahlen der dritten und vierten Fraction auf eine Beimengung von anderen Homologen des Pyridins hindeuten.

Was nun die Anwesenheit von Collidin betrifft, so habe ich es versucht, so weit es mit der geringen Menge eben möglich war, noch weitere Beweise dafür aufzubringen. So konnte ich mich überzeugen, dass die erste und zweite Fraction fast bei derselben Temperatur schmelzen, während dies bei der dritten und vierten nicht der Fall ist. Leider besitzt aber der Schmelzpunkt nicht die wünschenswerthe Schärfe, da das Doppelsalz etwas früher weich wird und das Schmelzen überhaupt nicht momentan vor sich geht. Das Golddoppelsalz der ersten und zweiten Fraction wurde gegen 65° weich, schmolz aber erst bei $70-73$, während die dritte und vierte Fraction um 110° vollkommen geschmolzen waren, obwohl auch hier ein grosser Theil schon bei 70° zu schmelzen begann.

Vom Golddoppelsalz des synthetischen Collidins geben Baeyer und Ador¹ nur an, dass sein Schmelzpunkt unter 100 liege, ohne genaueres mitzutheilen. Aus der Arbeit ist ferner nicht ersichtlich, ob die Verbindung anfangs auch ölig erhalten werden kann. Eine Identificirung ohne specielle Versuche war daher nicht gut möglich. Diese habe ich nun mit einem mir vom Herrn Professor Baeyer, dem ich hiemit meinen verbindlichsten

¹ l. c.

Dank abstatte, gütigst zur Verfügung gestellten Aldehydcollidin angestellt und dabei hat sich gezeigt, dass unter den oben angeführten Umständen auch hier das Golddoppelsalz ölig ausfällt und erst später erstarrt, während sich im Vacuum Krystalle von der Beschaffenheit, wie sie seinerzeit Baeyer und Ador beschrieben haben, ausscheiden. Das erhaltene Doppelsalz wurde ebenfalls schon bei 65° weich und schmolz bei $69\text{--}71^{\circ}$.

Hiemit glaube ich die Entstehung des Collidins bei der trockenen Destillation der Trigensäure, sowie dessen Identität mit dem aus Aldehydammoniak erhaltenen Collidin sehr wahrscheinlich gemacht zu haben. Ich sage nur sehr wahrscheinlich weil einerseits der Schmelzpunkt nicht scharf ist und andererseits die Golddoppelsalze der isomeren Collidine möglicherweise sehr ähnliche Eigenschaften zeigen könnten.

Was nun die Deutung dieser Reaction betrifft, so ist die Bildung von Collidin so secundärer Natur, dass sie für die Constitution der Trigensäure durchaus nicht massgebend sein kann. Vielmehr scheint mir dieselbe durch die Bildung von Ammoniak resp. von carbaminsaurem Ammon in bedeutenden Mengen als ein Körper charakterisirt, der jedenfalls eine dem Harnstoff und Biuret sehr ähnliche Structur besitzt. Bei einer so tief eingreifenden Reaction, wie es die trockene Destillation in der That ist, ist selbst die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich intermediär Aldehydammoniak bildet, das dann weiterhin Collidin liefert.

Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol.

Erhitzt man Trigensäure mit Jodmethyl und Methylalkohol einige Zeit (4 Stunden) auf $120\text{--}130^{\circ}$ im zugeschmolzenen Rohr, so tritt eine sehr eigenthümliche Reaction ein, welche ich noch nicht vollkommen aufzuklären vermochte. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein Gas, welches als Kohlensäure erkannt wurde, während im Röhreninhalt ausser einer amorphen harzartigen braunen Masse die Jodide des Ammoniaks und Methylamins nachgewiesen werden konnten. Letzteres entsteht in sehr geringer Menge und wurde fürs Erste durch die Carbylaminreaction der Masse erkannt. Durch Kochen mit frisch gefälltem

Chlorsilber wurden aus den Jodiden die Chloride dargestellt und dann durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelsalze die Trennung des Ammoniaks vom Methylamin versucht. Ich erhielt so ganz deutliche Octoëder, welche auch die theoretischen Zahlen des Platinsalmiaks lieferten, während das Doppelsalz des Methylamins immer mit Platinsalmiak verunreinigt war.

Da ich keine Angaben über das Verhalten des Harnstoffs oder des Biurets gegen diese Agentien gefunden habe, habe ich den Versuch unter den gleichen Umständen bei den genannten Substanzen angestellt. In beiden Fällen konnte ich dieselben Zersetzungsproducte constatiren, und zwar mit dem Unterschiede, dass ich beim Harnstoff und Biuret nicht nur den Platinsalmiak, sondern auch das Doppelsalz des Methylamins ganz rein und in seiner charakteristischen Form erhielt. Die Analysen derselben will ich hier beifügen:

I. Platindoppelsalz des Methylamins aus Harnstoff:

0·1577 Grm. Substanz gaben 0·0663 Grm. Platin.

II. Platindoppelsalz des Methylamins aus Biuret:

0·2347 Grm. Substanz gaben 0·0981 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	$2\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{PtCl}_4$				
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">I</td> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">II</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Pt = 42·04</td> <td style="text-align: center;">41·79</td> </tr> </table>	I	II	Pt = 42·04	41·79	41·75
I	II				
Pt = 42·04	41·79				

Es ist selbstverständlich, dass auch bei den letztangeführten Versuchen, die ursprüngliche Reactionsmasse ganz deutlich die Carbylaminreaction zeigte, doch war auch hier Ammoniak gegenüber der Aminbase in überwiegender Menge gebildet worden.

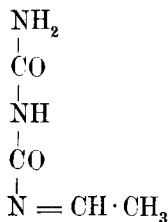
Die theoretische Deutung dieser Reaction bietet einige Schwierigkeiten. Jedenfalls ist die Bildung von Ammoniak und Methylamin das Resultat zweier neben einander herlaufender Reactionen, allein es lassen sich auch dann keine Gleichungen finden, welche die Verhältnisse klar und einfach darstellen. Sei dem nun wie immer, so ist doch jedenfalls erwiesen, dass sich auch hier die Trigensäure dem Harnstoff und dem Biuret sehr ähnlich, ja nahezu gleich verhält und so ist damit nur ein Wahrscheinlichkeitsgrund mehr für die bereits wiederholt citirte Formel gewonnen.

Verhalten gegen Salzsäure.

Mit einer zur Hälfte verdünnten gewöhnlichen Salzsäure 6 Stunden auf 150° erhitzt, bräunt sich die Trigensäure sehr stark, die Flüssigkeit fluorescirt grün und liefert beim Eindampfen ausser unzersetzter Substanz eine nicht unerhebliche Menge Salmiak. Bei einem quantitativen Versuche konnte ich constatiren, dass mehr als zwei Drittel des gesammten Stickstoffs als Ammoniak ausgeschieden war.

Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium.

Hat sich bisher die Trigensäure in ihren Reactionen so verhalten, wie man es von einem dem Biuret sehr nahe verwandten Körper erwarten durfte, so ist dies in Bezug auf das Verhalten gegen das Hüfner'sche Reagens nicht der Fall, da sie davon fast gar nicht angegriffen wird. Selbst nach mehrstündigem Stehen erhielt ich nur eine geringe Menge Stickstoff, die sich auch innerhalb zweier Tage nur um ein Geringes vermehrte. Allerdings zeigt schon das Biuret, wie ich mich durch Versuche¹ überzeugt habe, die bemerkenswerthe Eigenschaft nur den Stickstoff der beiden Amidgruppen zu entwickeln, allein selbst dann, wenn man dieses Verhalten des Biurets als allgemeine Regel gelten lassen wollte, müsste man noch immer bei der Trigensäure erwarten, dass sie gemäss der Formel

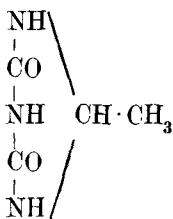


mindestens ein Drittel ihres Stickstoffs als solchen entwickeln werde.

Durch eine kleine Transformation der Formel kann man aber, ohne gegen die bereits angeführten Ergebnisse zu verstossen, auch dieser letzten Thatsache Rechnung tragen. Die Allgemein-

² Siehe folgende Abhandlung.

giltigkeit der beim Biuret beobachteten Thatsache vorausgesetzt, wird ein Körper von der Constitution



mit unterbromigsaurem Natrium gar keinen Stickstoff entwickeln dürfen, während er sich sonst genau so wird verhalten müssen, wie es bereits von der Trigensäure oben geschildert wurde.

Diese Formel hat nun aber auch den Vortheil, dass sie sehr klar und einfach eine Reaction erklärt, die ich wiederholt beobachten konnte, nämlich den glatten Uebergang der Trigensäure in Cyanursäure bei der Oxydation.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Mit Salpetersäure übergossen reagirt die Trigensäure sehr heftig unter lebhafter Erwärmung und Ausstossen rother Dämpfe. Dabei konnte auch die Entwicklung von Kohlensäure constatirt werden, welch' letztere nicht allein von der Oxydation herrührt, da ja sowohl die Trigensäure als auch das entstehende Oxydationsproduct, die Cyanursäure, durch concentrirte Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden. In der That konnte ich in den Mutterlaugen von der Cyanursäure Ammoniak nachweisen. Die beim Abdampfen der früher verdünnten Salpetersäure auskrystallisirende Substanz zeigt alle Eigenschaften der Cyanursäure. Sie gibt im Röhrechen erhitzt den Cyansäuregeruch, liefert die Hofmann'sche Reaction und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser.

0.2278 Grm. Substanz verloren bei 110° 0.0490 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

$$\text{H}_2\text{O} = \underbrace{\text{Gefunden}}_{21.51} \quad \underbrace{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O}}_{21.84}$$

Zur weiteren Charakterisirung wurde das schöne Kupferammonsalz dargestellt, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

0.3511 Grm. Substanz gaben 0.0786 Grm. Knperoxyd.

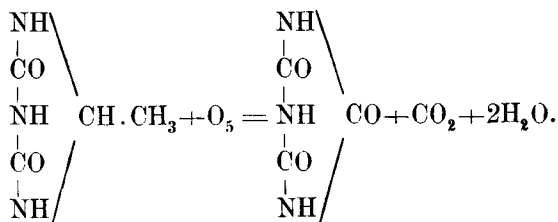
In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_3Cu(NH_4)HN_3O_3$
C=	17.87	17.94

Trotz der bekannten weiteren Zersetzbarkeit der Cyanursäure durch concentrirte Säuren erhielt ich davon selbst ohne besondere Vorsichtsmassregeln gegen 53⁰/₀.

Denselben Uebergang, und zwar mit noch besserem quantitativen Resultat konnte ich bei der Einwirkung von Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 160° beobachten.

Die Oxydation geht im Sinne folgender Gleichung vor sich :



Will man die andere für die Cyanursäure ebenfalls gebräuchliche Constitutionsformel berücksichtigen, so muss man ausserdem den Uebergang der CO.NH Gruppen in CN.OH annehmen, was aber jedenfalls bei der bekannten Umwandelbarkeit dieser Gruppen in einander keine Schwierigkeiten verursachen kann.

Sonstige Producte konnte ich, mit Ausnahme von Ammoniak, bei der Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd nicht nachweisen. Es hinterbleibt nach dem Auskrystallisiren der Trigensäure eine braune, stark grün fluorescirende Masse, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht vollkommen krystallisirte, aber eine bedeutende Quantität Salmiak enthält. Der Umstand, dass die reine weisse Trigensäure, wie bereits erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Salzsäure sich bräunt, der Röhreninhalt eine grüne Fluorescenz zeigt und ausserdem als Reactionsproduct Ammoniak nachgewiesen werden kann, lässt mich vermuthen, dass sich bei der Darstellungsweise von Liebig und Wöhler die braune Masse und ein Theil des Salmiaks auf Kosten der

Trigensäure bilden. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich die Ausbeute an Trigensäure bessern wird, wenn man in den Besitz einer Methode gelangt sein wird, nach der sich dieselbe ohne Anwendung von kochender Salzsäure aus der ursprünglichen Reactionsmasse abscheiden lässt. Auf diesen Umstand komme ich möglicherweise im Verlauf meiner weiteren Untersuchungen noch zurück. Ich beabsichtige ausserdem die schon von Liebig und Wöhler angedeutete Reaction der Cyansäure auf Aceton wieder aufzunehmen. Auch einige homologe Trigensäuren sollen in den Kreis meiner Untersuchung gezogen werden.
