

## Notiz über cyanursaures Biuret.

Von **Dr. J. Herzig.**

(Aus dem Universitätslaborium des Professors v. Barth.)

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

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge von Biuret habe ich beim Umkrystallisiren der Masse, wenn so viel Wasser zugegen war, dass das Biuret nicht auskrystallisiren konnte, wiederholt als erste Fraction eine wasserfrei, in Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die ich nach ihrem Verhalten für cyanursaurer Harnstoff ansehen musste. Zwar zeigte die Verbindung eine Reaction mit Kupferoxyd und Kalilauge, welche der des Biurets sehr ähnlich ist, allein diese will Finkh<sup>1</sup> auch beim cyanursaurer Harnstoff beobachtet haben. Zwei von verschiedenen Darstellungen herstammende Portionen der Verbindung wurden analysirt und gaben Zahlen, welche in der That der Formel des cyanursaurer Harnstoffs entsprechen.

- I. 0.4260 Grm. Substanz gaben 0.1335 Grm. Wasser und 0.4005 Grm. Kohlensäure,  
 II. 0.3578 Grm. Substanz gaben 0.1104 Grm. Wasser und 0.3400 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

Gefunden		$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
I	II	
C=	25.64      25.91	25.39
H=	3.49      3.39	3.70

Beim Zersetzen dieser Verbindung in ihre Componenten konnte ich aber beobachten, dass neben Cyanursäure gar kein

---

<sup>1</sup> Ann. Ch. Pharm. 124, S. 331.

Harnstoff, sondern ausschliesslich Biuret als Zersetzungsproduct entsteht. Ich habe diesen Versuch wiederholt, und zwar quantitativ. Die Lösung wurde in der Kälte mit Barytwasser versetzt, wobei sich unlösliches cyanursaures Baryum ausschied. Von diesem Niederschlag wurde abfiltrirt und in das Filtrat in der Kälte Kohlensäure bis zur schwach sauren Reaction eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde dann aufgeköcht, vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und dann auf ein sehr kleines Volum eingedampft. Es schied sich dabei ein Körper ab, der alle Eigenschaften des Biurets besass, dessen Schmelzpunkt anfänglich bei 185 bis 187° lag und sich beim einmaligen Umkrystallisiren auf 189° erhöhte. Eine Krystallwasserbestimmung ergab 14·78% Wasser, während für das Biuret theoretisch 14·87% verlangt wird. Die Menge des gesammten Biurets betrug 43%, während cyanursaures Biuret 44·4% an Biuret enthält. Aus dem Barytniederschlag konnte ich nahezu die theoretische Menge Cyanursäure erhalten.

In der That verlangt das cyanursäure Biuret fast dieselben Zahlen, was den Kohlenstoff und Wasserstoff betrifft.

	Cyanurs. [C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	Harnstoff	Cyanurs. (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	Biuret
C=		25·39		25·86
H=		3·70		3·44
N=		37·00		36·20

Eine erheblich grössere Differenz zeigt der Stickstoffgehalt und dieselbe wird noch beträchtlicher, wenn man nur den im Biuret, respective im Harnstoff enthaltenen Stickstoff ins Auge fasst. Ein Mittel nur, diesen Stickstoff allein zu bestimmen, besitzen wir in der Zersetzung durch Barythydrat. Unter der Voraussetzung, dass einerseits das Biuret wie der Harnstoff unter diesen Verhältnissen allen Stickstoff als Ammoniak entwickle, dass aber andererseits die Cyanursäure vollkommen intact bleibe, müsste das cyanursäure Biuret 18·10% Stickstoff liefern, während der cyanursäure Harnstoff nur 14·81% Stickstoff als Ammoniak abgeben würde.

Zu diesem Behufe habe ich durch Auflösen von Cyanursäure in Harnstofflösung cyanursauren Harnstoff dargestellt und dann

beide Präparate mit der 5—6fachen Menge Barythydrat in zugschmolzenen Röhren auf 150—160° während 5 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, das Ammoniak vollständig abdestillirt und dann mit HCl titirt.

I. 0·9966 Grm. meiner Verbindung (cyanursaures Biuret) gab eine Menge Ammoniak, welche 42·1 CC einer Salzsäure vom Gehalt von 0·00783 Grm. per CC entsprach. Es berechnet sich daraus der Stickstoff in 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>		<u>Cyanurs. Biuret</u> $C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$		
		Berechnet für	3 N.	6 N	
N=	17·79		18·10	36·20	

II. 0·4846 Grm. cyanursaurer Harnstoff gab Ammoniak, welches 15·7 CC einer Salzsäure vom Gehalte von 0·01169 Grm. pr. CC zu seiner Sättigung erforderte. Daraus berechnet sich der Stickstoff in 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>		<u>Cyanurs. Harnstoff.</u> $C_3H_3N_3O_3 \cdot CN_2H_4O$		
		Berechnet für	2 N.	5 N.	
	14·46		14·81	37·03	

### Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium.

Wenn auch die bereits angeführten Versuche zur Charakterisirung der Verbindung genügen dürften, so habe ich doch noch beide Substanzen auf ihr Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium untersucht, da mir dieser Versuch zugleich die Data über das Verhalten des Biurets einer- und der Cyanursäure andererseits liefern musste. In der That ergab diese Versuchsreihe, wie ich hier vorgreifend bemerken will, das nicht uninteressante Resultat, dass, während die Cyanursäure ganz unangegriffen bleibt, nur zwei Stickstoffe des Biurets ausgeschieden werden, während der dritte Stickstoff, wahrscheinlich der der Imidgruppe, unter diesen Umständen nicht frei auftritt. Ich gehe nun zur Darstellung

der Versuche selbst über, welche mit einem Hüfner'schen Apparat unternommen wurden, dessen unteres Gefäss 7·8 CC fasste, während die Menge der wirksamen Lauge gegen 100 CC betrug.

### Cyanursaurer Harnstoff.

I. 0·1234 Grm. Substanz entwickelte 15·7 CC Stickstoff bei 16° und 758·7 Mm.

II. 0·1234 Grm. Substanz gaben 15·2 CC Stickstoff bei 17·5° und 758·5 Mm.

In 100 Theilen:

Gefunden		Cyanurs. Harnstoff	$C_3H_3N_3O_3 \cdot CN_2H_4O$	
I	II	Berechnet für	2 N	5 N
N= 14·80	14·23		14·81	37·03

### Cyanursaures Biuret.

I. 0·1149 Grm. Substanz lieferten 11·2 Stickstoff bei 18° und 759·0 Mm.

II. 0·1149 Grm. Substanz lieferten 11·4 Stickstoff bei 16° und 758·5 Mm.

In 100 Theilen:

Gefunden		Cyanurs. Biuret	$C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$		
I	II	Berechnet für	2 N	3 N	6N
N= 11·41	11·54		12·07	18·10	36·20

Schon aus diesem Resultate ersieht man, dass sich die drei Stickstoffe des Biurets gegen dieses Reagens ungleich verhalten. Operirt man mit Biuret selbst, so ist die Differenz nur noch grösser und die Versuche liefern das gleiche Ergebniss. Ich habe auch die Bedingungen insofern variirt, als ich Laugen von verschiedener Concentration anwandte, ohne dass das Resultat ein wesentlich anderes geworden wäre. In der folgenden Versuchsreihe bedeutet Concentration 1 (Versuch VI) diejenige, welche gewöhnlich in den analytischen Lehrbüchern für das Hüfner'sche Reagens angegeben wird.

(100 Grm. Natriumhydroxyd auf 250 CC Wasser und 24 CC. Brom.)

- I. Versuch Concentration  $\frac{1}{4}$ . 0.1412 Grm. Substanz gaben 31.8 CC. Stickstoff bei  $17^\circ$  und 758.5 Mm.  
 II. „ Concentration  $\frac{1}{3}$ . 0.1412 Grm. Substanz gaben 31.4 CC. Stickstoff bei  $17^\circ$  und 758.5 Mm.  
 III. „ Concentration  $\frac{1}{2}$ . 0.1412 Grm. Substanz gaben 31.6 CC. Stickstoff bei  $17.5^\circ$  und 758.5 Mm.  
 IV. „ Concentration  $\frac{2}{3}$ . 0.1412 Grm. Substanz gaben 32.2 CC. Stickstoff bei  $18^\circ$  und 757.8 Mm.  
 V. „ Concentration  $\frac{4}{5}$ . 0.1412 Grm. Substanz gaben 31.9 CC. Stickstoff bei  $17^\circ$  und 759.2 Mm.  
 VI. „ Concentration 1. 0.1412 Grm. Substanz gaben 32.4 CC. Stickstoff bei  $16^\circ$  und 758 Mm.

Daraus berechnet sich in 100 Theilen:

Gefunden						$C_2H_5N_3O_2$			
I	II	III	IV	V	VI	Berechnet für			
						1N	2N	3N	
N=	26.07	25.74	25.85	26.25	26.14	26.67	13.59	27.18	40.77

Das hiezu verwandte Biuret war das beim quantitativen Versuch aus dem cyanursaurigen Biuret erhaltene, bereits oben beschriebene Präparat.

Ob und inwieweit das cyanursaurige Biuret schon früher als cyanursauriger Harnstoff in den Händen anderer Chemiker war, lässt sich schwer entscheiden. Thatsache ist, dass ich die von Finkh<sup>1</sup> für den cyanursaurigen Harnstoff angegebene Reaction mit Kupferoxyd und Kalilauge bei dem aus Cyanursäure und Harnstoff erhaltenen Präparat nicht habe nachweisen können.

Die Vermuthung, dass der cyanursaurige Harnstoff ein dem Biuret ähnlich constituirter Körper, ein Tetruret sei, scheint mir

<sup>1</sup> Ann. Ch. Pharm. 124, S. 331.

durch den Versuch mit Barythydrat widerlegt, da ein Körper von dieser Constitution jedenfalls seinen ganzen Stickstoff, wie das Biuret selbst, als Ammoniak abgeben müsste.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass beide Verbindungen sich nicht leicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Man erhält nämlich namentlich beim Kochen krystallwasserhaltige Producte, was von einer theilweisen Zersetzung in die einzelnen Componenten herrührt. In einem Falle, bei welchem eine grössere Menge cyanursauren Biurets aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt wurde, erhielt ich sogar als erste Krystallisation ganz reine Cyanursäure mit 2 Molekülen Krystallwasser.

---