Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol und auf Aldehyd;

von J. Liebig und F. Wöhler.

1) *Allophansäure*. — Unter dem Namen Cyanäther haben wir vor bereits fünfzehn Jahren einen Körper beschrieben, der sich augenblicklich bildet, wenn man den Dampf von Cyansäure in Alkohol leitet *). Er krystallisirt in farblosen Prismen und zerfällt in höherer Temperatur in Alkohol und in Cyanursäure. Die Analysen ergaben für seine Zusammensetzung die empirische Formel :

Hiernach konnte er betrachtet werden als eine Verbindung von :

1 Aeq. Aether	C^4	$\text{H}^5 \text{O}$
2 „ Cyansäure	$\text{C}^4 \text{N}^2$	O^2
3 „ Wasser		$\text{H}^3 \text{O}^3$
<hr/>		
	$\text{C}^8 \text{N}^2$	$\text{H}^8 \text{O}^6,$

oder die Formel verdreifacht als eine Verbindung von :

3 Aeq. Aether	C^{12}	$\text{H}^{15} \text{O}^3$
2 „ Cyanursäure	$\text{C}^{12} \text{N}^6$	$\text{H}^6 \text{O}^{12}$
3 „ Wasser		$\text{H}^3 \text{O}^3$
<hr/>		
	$\text{C}^{24} \text{N}^6$	$\text{H}^{24} \text{O}^{18},$

was auch als eine Verbindung von 3 Aeq. Alkohol mit 2 Aeq. Cyanursäure repräsentirt werden konnte, in Uebereinstimmung mit seiner Zerlegungsweise in der Wärme. Was man auch in diesem Körper annehmen mochte, Cyansäure oder Cyanursäure,

*) Poggendorff's Annal. Bd. XX S. 396

so hatte er, verglichen mit den übrigen Aetherverbindungen, eine anomale Zusammensetzung. Schon damals machten wir die Beobachtung, daß dieser Cyanäther, mit Barytwasser zersetzt, ein Barytsalz bildete, das sich weder wie cyansaurer, noch wie cyanursaurer Baryt verhielt. Wir haben dieses Verhalten jetzt genauer studirt und sind dadurch zu dem unerwarteten Resultat gelangt, daß dieser Cyanäther weder Cyansäure, noch Cyanursäure, sondern eine neue Säure enthält, für die wir den Namen *Allophansäure* vorschlagen *).

Diese Säure enthält die Elemente von 2 Aeq. Cyansäure und 3 Aeq. Wasser. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel : $C^4 N^2 H^3 O^5$ ausgedrückt. Der krystallisirte Cyanäther ist die ganz normale, wasserfreie Aetherverbindung derselben und besteht aus :

Sie entsteht dadurch, daß sich 2 Aeq. wasserhaltige Cyansäure das Wasseratom assimiliren, welches sich vom Alkohol trennt, indem er in Aether übergeht.

Zu den Beweisen für diese Ansicht gehört zunächst die Thatsache, daß diese Säure auf andere Basen übertragen werden kann. Als Typus ihrer Salze wollen wir das Barytsalz beschreiben, das einzige, mit dem wir uns näher beschäftigt haben. Es ist :

Es könnte, ganz entsprechend der zuerst angeführten Betrachtungsweise der Aetherverbindung als zweifach-cyansaurer Baryt mit 3 Aeq. Wasser betrachtet werden ==

*) Weil sie etwas Anderes ist, als sie ihrer Zusammensetzung and Entstehung nach scheint.

Allein es hat nicht die Eigenschaften eines cyansauren Salzes, so wenig wie die eines cyanursauen.

Der allophansaure Baryt entsteht, wenn man die Aether- oder Holzgeistverbindung in Barytwasser auflöst. Er setzt sich allmählig in harten, warzenförmigen Krystallaggregaten ab und in der Flüssigkeit bleibt Alkohol, den wir durch Destillation mit allen seinen Eigenschaften abscheiden konnten. Am besten verfährt man auf die Weise, daß man den Aether mit Barytwasser und mit krystallisirtem Barythydrat zusammenreibt, wobei sich ersterer allmählig vollständig auflöst und das im Ueberschuß angewandte Barythydrat ungelöst bleibt. Wärme darf man hierbei nicht anwenden. Die Flüssigkeit wird dann in ein verschließbares Gefäß filtrirt und wohl verschlossen mehrere Tage lang hingestellt. Allmählig setzt sich das Barytsalz meist in einzelnen, durchscheinenden, runden Aggregaten von kleinen Krystallen, bisweilen auch in zusammenhängenden Krystallrinden ab. Noch unter der Flüssigkeit stößt man die Krystalle los, gießt erstere rasch ab, indem man eine kleine Menge kohlensauren Baryt, der sich zufällig mit abgesetzt haben kann, abschlämmt, wäscht die Krystalle einige Mal mit wenigem kaltem Wasser ab und läßt sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf Papier trocknen.

Dieses Salz reagirt alkalisch und ist in Wasser wieder vollständig, jedoch nur schwer löslich. Wird seine Lösung erhitzt, so trübt sie sich noch unter 100° und läßt den ganzen Barytgehalt als kohlensauren Baryt fallen. Zugleich entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure, und in der Flüssigkeit findet man dann nichts Anderes als reinen Harnstoff.

Wird das Salz in einer Retorte für sich erhitzt, so entwickelt es, ohne die geringste Spur von Wasser, eine große Menge von kohlensaurem Ammoniak ($\text{NH}^3 \text{ } \ddot{\text{C}}$) und verwandelt sich in neutralen cyansauren Baryt, der klar geschmolzen zurückbleibt.

Uebergießt man das Salz mit einer Säure, so entwickelt es unter starkem Brausen Kohlensäure, und zwar ohne den geringsten Geruch nach Cyansäure. Die entstandene Lösung enthält keine Spur Ammoniak, wie es bei einem cyansauren Salz der Fall seyn muß, sondern statt dessen Harnstoff. Auf dieselbe Weise, nur langsamer, wird es selbst durch Kohlensäuregas zersetzt.

Macerirt man es kalt mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man nichts als kohlensaurer Baryt und Harnstoff.

Die Lösung dieses Barytsalzes wird nicht durch neutrales salpetersaures Silberoxyd oder essigsaures Bleioxyd gefällt. Indessen nach etwa einer halben Stunde fängt die mit letzterem vermischte Auflösung an einen schweren, weissen Niederschlag abzusetzen, der aber reines kohlensaures Bleioxyd ist.

Reibt man das Barytsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron, in unzureichender Menge angewandt, zusammen, so entsteht das entsprechende Natronsalz. Man erhält es in kleinen Prismen krystallisirt, wenn man die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Alkohol übergießt. Seine Lösung reagirt alkalisch und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Erhitzt man sie aber, so fällt letzteres sogleich kohlensaurer Baryt. Läßt man sie im leeren Raume verdunsten, so bleibt das Salz amorph, gelatinös und blauschillernd zurück. Bei nur 40 — 50° verdunstet, hinterläßt sie ein Gemenge von unverändertem Salz, kohlensaurem Natron und Harnstoff, letzterer ausziehbar durch Alkohol. Mischt man zu der Lösung des Natronsalzes Salpetersäure, so entwickelt es Kohlensäure und bald nachher scheiden sich glänzende Schuppen von salpetersaurem Harnstoff ab.

Das Natron- und das Kalisalz können übrigens auch krystallisirt erhalten werden, wenn man den Cyanäther in einer Alkohollösung von Natron- oder Kalihydrat auflöst. Das Kali-

salz setzt sich sehr bald daraus in Blättchen ab, welche die größte Aehnlichkeit mit chlorsaurem Kali haben. Auch das Kalksalz krystallisirt, ist schwerlöslich und wird erhalten, wenn man den Cyanäther in Kalkwasser auflöst und die Lösung verschlossen stehen läßt.

Alle diese Erscheinungen, welche die Salze zeigen, stehen mit der obigen Annahme, daß sie eine eigenthümliche Säure $\equiv \text{C}^4 \text{N}^2 \text{H}^3 \text{O}^5$, enthalten, in vollkommenem Einklang und sind mit Wahrscheinlichkeit auf keine andere Weise erklärbar. Diese Säure, sobald sie bei Gegenwart von Wasser von der Base getrennt, oder sobald die Lösung ihrer Salze erhitzt wird, nimmt die Elemente von 1 At. Wasser auf und zerfällt damit in Kohlensäure und in Harnstoff.

Diese Zersetzungserscheinungen, im Einklang mit der bekannten empirischen Formel für den sogenannten Cyanäther, waren für sich hinreichend, die Zusammensetzung für die Allophansäure festzustellen. • Indessen, uns hiermit nicht begnügend, haben wir ihre Zusammensetzung auch durch directe Analysen des Barytsalzes controlirt.

I. Das Barytsalz, von verschiedener Bereitung und über Schwefelsäure getrocknet, gab in fünf Versuchen Quantitäten von schwefelsaurem Baryt, welche im Mittel 45,31 pC. Baryterde entsprechen. Das Maximum war 45,56, das Minimum 45,0. Die theoretische Zahl ist 44,57. Der gefundene kleine Ueberschuß hat unzweifelhaft in dem Umstand seinen Grund, daß bei der Bereitung des Barytssalzes stets etwas kohlensaurer Baryt entsteht, dessen vollständige Entfernung sich nicht verbürgen läßt. Dieser aber enthält über 77 pC. Baryt.

II. 2,291 Grm. Barytsalz, mit Wasser gekocht, gaben 0,7345 Harnstoff $\equiv$ 15,01 Stickstoff und 1,2988 kohlensaurer Baryt $\equiv$ 44,0 Baryt. Diese Methode der Analyse gestattete keine absolute Genauigkeit, indessen nähern sich die Zahlen so sehr den theoretischen, daß sie als Bestätigung dienen können.

III. 0,797 Grm. Barytsalz, mit Natronkalk geglüht, gaben 1,993 Platinsalmiak = 15,875 Stickstoff.

IV. 0,559 Grm. Barytsalz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,338 $\ddot{\text{C}}$.

V. 0,6297 Grm. Salz gaben 0,3054 $\ddot{\text{C}}$ und 0,1076 H .

Die Analyse IV hat 13,8 pC. Kohlenstoff und V 13,3 gegeben, statt der theoretischen Menge 14,01. Dieses Minus hat ohne Zweifel darin seinen Grund, daß die Baryterde etwas Kohlensäure zurückgehalten hat.

Zusammengestellt, geben diese Analysen folgende Resultate :

Berechnet nach			
$\text{Ba} + \text{C}^4 \text{N}^2 \text{H}^3 \text{O}^5$			
Baryt	45,31	44,0	44,57
Kohlenstoff	13,80	13,3	14,01
Stickstoff	15,01	15,87	16,33
Wasserstoff	18,9	„	1,74
Sauerstoff	23,99	„	23,35.

Das Aequivalentgewicht der Allophansäure ist 1188,04. Sie ist so zusammengesetzt, als wäre sie eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniak. Mit 1 Aeq. Wasser, das hinzukommt, bilden die beiden letzteren Harnstoff und die Kohlensäure tritt aus. Wir sind aber weit entfernt uns vorzustellen, daß sie die Elemente wirklich so zusammengepaart enthalte.

Es versteht sich von selbst, daß der krystallisirte Körper, der sich durch Einwirkung von Cyansäure auf Holzalkohol bildet, die Methylverbindung der Allophansäure ist.

2) *Trigensäure*. — Die Entstehungsweise der Allophansäure führte auf die Idee, die Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd zu untersuchen. Das Verhalten ist ganz merkwürdig, beide Körper bilden mit einander eine neue Säure, die wir *Trigensäure* nennen wollen. Ihre Zusammensetzung im krystallisirten Zustand wird durch die Formel : $\text{H} + \text{C}^3 \text{N}^3 \text{H}^6 \text{O}^8$

ausgedrückt. Sie kann betrachtet werden als eine Verbindung von :

Das basische Wasseratom mitgerechnet, enthält sie die Elemente von 1 At. Harnstoff und 1 At. cyansaurem Aldehyd (Acetyloxyd?).

Sie entsteht aus 1 Aeq. Aldehyd ($C^4 H^3 O + H$) und 3 Aeq. wasserhaltiger Cyansäure, indem sich die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure mit dem basischen Wasser aller 3 Cyansäureäquivalente in Kohlensäure und Ammoniak verwandeln. Das Ammoniak geht in die Verbindung ein, die Kohlensäure tritt gasförmig aus. Das Wasseratom des Aldehyds wird das basische Wasser der Säure.

Die Trigensäure wird auf die Weise dargestellt, dafs man den Dampf von Cyansäure in wasserfreien Aldehyd leitet. Das Gefäfs, worin er enthalten ist, legt man in kaltes Wasser. Man darf nur wenige Grammen auf einmal anwenden, weil sonst leicht explosionartige Aufkochungen entstehen, wodurch die Masse herausgeschleudert wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und nach einiger Zeit tritt plötzlich ein Moment ein, wo sie durch Entwicklung von Kohlensäure in lebhaftes Sieden geräth und sich in einen, das ganze Gefäfs ausfüllenden Schaum verwandelt. Dieser erstarrt zuletzt zu einer zähen, blasigen Masse, ganz wie calcinirter Borax. Hat man den Aldehyd durch Eis abgekühlt, was wohl das beste ist, so mischt er sich mit der Säure, ohne darauf zu wirken, und erst wenn das Gemisch die Lufttemperatur annimmt, beginnt darin die Kohlensäureentwicklung, die dann wie in einer gährenden Flüssigkeit Stunden und Tage lang anhalten kann. Das Product bildet entweder eine

zähe, halberstarre Masse, oder eine syrupdicke, gelbliche Flüssigkeit, in der sich allmählig Krystallrinden bilden. Ausser der Trigensäure enthält sie Cyamelid, Aldehydammoniak und vielleicht noch andere Nebenproducte.

Man löst sie in mäßig starker Salzsäure auf, hält sie so lange im Sieden, als noch Aldehyddampf weggeht und filtrirt sie heiß. Beim Erkalten krystallisirt die meiste Trigensäure in kleinen Prismen heraus; jedoch dauert es stets Tage lang, bis die Abscheidung vollendet ist. Durch Concentriren der Mutterlauge erhält man noch mehr. Gewöhnlich ist sie etwas gelblich; durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandeln mit wenig Thierkohle, ist sie leicht vollkommen farblos zu erhalten.

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Sie reagirt und schmeckt schwach sauer und ist in Wasser schwerlöslich, in Alkohol kaum löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt und verkohlt sich aber dabei, indem sie einen Dampf entwickelt, der stark nach *Chinolin* riecht und alkalisch reagirt. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch und als neue Bildungsweise des Chinolins von besonderer Merkwürdigkeit. Wir haben uns überzeugt, daß es wirklich Chinolin (Leukol) ist, was hier gebildet wird, so sehr klein auch die Menge von Säure war, die wir zu dem Versuche anwenden konnten. Sie wurde aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei anfangs ein zu einer weichen, gelblichen Masse erstarrendes Destillat erhalten wurde, welches in hohem Grade nach Chinolin roch, scharf schmeckte und alkalisch reagirte. Zuletzt kam Dampf von Cyansäure. Das erste Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge umdestillirt, wobei sogleich mit dem Wasser Chinolin in farblosen, ölähnlichen Tropfen überzugehen anfang. Bei Zusatz von einem Tropfen Salzsäure lösten sie sich sogleich auf und der starke Geruch verschwand gänzlich. Mit Platinchlorid gab diese Lösung ein krystallinisches Doppelsalz, welches mit kaustischem Kali sogleich wieder den Geruch des Chinolins ent-

wickelte. — Die Kalilösung, von der das Chinolin abdestillirt war, setzte nach dem Sättigen mit Salzsäure eine Menge kleiner Krystalle ab, die Cyanursäure waren. Wahrscheinlich entsteht diese in einer gewissen Periode der Zersetzung aus Cyansäure und Ammoniak, d. h. aus Harnstoff, der möglicherweise ebenfalls in den Destillationsproducten enthalten seyn könnte, gleich wie er unter denen der Harnsäure entsteht.

Von den Salzen der Trigensäure haben wir bis jetzt nur das Silbersalz untersucht. Eine Lösung der Säure wird nicht durch neutrales, salpetersaures Silberoxyd gefällt. Mischt man aber dann allmählig verdünntes Ammoniak hinzu, so scheidet sich trigensäures Silber als ein weißer, pulveriger Niederschlag ab. Es enthält kein Ammoniak; am Lichte wird es violett. Unter dem Mikroscope erkennt man, daß es aus durchsichtigen, kugelförmigen Krystallaggregaten besteht. In heißem Wasser ist es löslich und setzt sich beim Erkalten wieder eben so pulverförmig ab. Zwischen 120 und 130° verliert es Wasser und wird rein hellbraun. Etwas über 160° schmilzt es, indem es augenblicklich schwarz wird und einen dicken Dampf ausstößt, der stark nach Chinolin riecht.

0,717 Grm. Silbersalz, bei 160° getrocknet, gaben 0,327 Silber = 48,984 Silberoxyd.

0,1085 Grm. gaben 0,049 Silber = 48,47 Oxyd.

0,306 Grm. Trigensäure gaben 1,576 Platinsalmiak = 32,24 pC. Stickstoff.

Bei zwei qualitativen Stickstoffbestimmungen wurden Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnifs von 8 : 3 gefunden.

I. 0,2826 Grm. Säure gaben 0,3911 C und 0,148 H.

II. 0,2612 „ „ „ 0,3664 „ „ 0,1398 „

III. 0,3072 „ „ „ 0,4327 „ „ 0,168 „

Diese Data geben für die krystallisirte Säure folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
C	37,78	38,26	38,42
N	32,24	"	"
H	5,81	5,94	6,07
O	24,17	"	"

Berechnet nach $H + C^s N^s H^s O^s$:

8 Aeq. Kohlenstoff	37,24
3 " Stickstoff	32,54
6 " Wasserstoff	5,41
4 " Sauerstoff	24,81.

Das im Silbersalz durch 1 Aeq. Silberoxyd vertretene Wasseratom abgezogen, giebt 1501,02 Atomgewicht und setzt im Silbersalz 49,12 pC. Silberoxyd voraus.

Eine ganz ähnliche Wirkung, wie auf Alkohol und Aldehyd, scheint die Cyansäure auf Aceton auszuüben. Den Vorgang hierbei werden wir noch näher studiren.

Untersuchung der Kaffeebohnen; von Dr. F. Rochleder.

In dem ersten Theil dieser Untersuchung *) wurde angegeben, daß in den rohen Kaffeebohnen eine Substanz enthalten sey, die durch Wasser aus derselben ausgezogen werden kann, und durch Bleizucker mit gelber, durch Bleiessig mit grauer, bald grün werdender Farbe gefällt wird.

Die Kaffeebohnen enthalten eine bedeutende Menge Fett, welches die übrigen Stoffe der Art vor dem Angriffe des Wassers schützt, daß diese erst nach Entfernung des Fettes durch irgend ein Lösungsmittel vollständig ausgezogen werden können.

*) Diese Annal. Bd. I. S. 224.