408 Grimaux: Synthese des Oxalylharnstoffs

von „Lichtstrahlern“ durch die geringere Dichtigkeit ihrer Lichtwellen. Deshalb können sie auch, wie ich es bei einer anderen Gelegenheit ausdrückte, unter gewöhnlichen Umständen keine „optische Moleküle“ bilden. Wie mächtig aber die Verdichtung der Lichtwellen auf das Auge wirkt, das zeigt deutlich die Wirkung der Sammellinsen.

Das Minimum der Dichtigkeit, welche ein Körper besitzen muss, damit er noch fähig ist, lichtstrahlend zu werden, d. h. dem Auge selbstleuchtend oder als Lichtquelle zu erscheinen, ist zur Zeit nicht bekannt, doch sieht man, wenn die hier entwickelte Ansicht richtig ist, die Möglichkeit ein, dass auch Dämpfe und verdichtete Gase diesen Zustand annehmen können, wie es von Frankland zu beweisen versucht worden ist. Die Resultate von seinen Versuchen würden selbst zur Erkenntniss jener untersten Dichtheitsgrenze die Unterlage abgeben können, wenn es nicht mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, ja zur Zeit noch unmöglich wäre, derartige Versuche so anzustellen, dass jeder Zweifel über die Mitwirkung fester Stoffe ausgeschlossen wäre.

Synthese des Oxalylharnstoffs (Parabansäure);

von

E. Grimaux¹⁾.

Die Abkömmlinge der Harnsäure können als zusammengesetzte Harnstoffe aufgefasst werden, welche die Radicale zweibasischer Säuren enthalten. Einige stellen saure Salze des Harnstoffs dar, denen die Elemente eines Moleküls Wasser entzogen sind, so die Uraminsäuren:

Die anderen entstehen aus denselben sauren Salzen

¹⁾ Aus Compt. rend. 77, 1548.

durch Ausscheidung von zwei Molekülen Wasser; es sind die Ureide:

Ich habe eine Reihe von Untersuchungen angefangen, um die Synthesen solcher Verbindungen auszuführen, und zwar habe ich mit der einfachsten, dem Oxalylharnstoff oder der Parabansäure begonnen.

Nachdem Henry den oxalursauren Aethyläther durch Einwirkung des Aethyloxyoxalylechlorids auf Harnstoff erhalten, und Pike die der Oxalursäure homologe Succinursäure $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ durch Schmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Harnstoff dargestellt hatte, schien es mir, dass die ersten Versuche zur Synthese der Ureide darauf hinausgehen müssten, den Uraminsäuren die Elemente des Wassers zu entziehen.

Betrachtet man die Formel der Oxalursäure

log der Oxaminsäure $\begin{Bmatrix} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$ halb Säure, halb Amid ist¹⁾.

Als Säure musste derselbe mit den Chloriden des Phosphors ein Chlorür $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHCO} \end{Bmatrix} \text{COCl}$ liefern, und, da die Säurechloride beim Erhitzen mit Amiden Salzsäure abscheiden, lag die Vermuthung nahe, dass dies Chlorid sehr unbeständig sein und sich unter Verlust von Salzsäure in Oxalylharnstoff umwandeln würde:

Von diesen theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, liess ich auf Oxalursäure Phosphoroxychlorid einwirken.

Die gut getrocknete Oxalursäure wird, mit dem drei-

¹⁾ Balard (Ann. Chim. Phys. [3] 4, 100) hat in seiner Abhandlung über die Oxaminsäure auf die zwischen dieser und der Oxalursäure bestehenden Analogien hingewiesen.

fachen Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen, im Oelbade auf 200° erhitzt. Nachdem alles Oxychlorid verjagt ist, wird diese Temperatur so lange beibehalten, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Der Kolbeninhalt ist eine weisse, zusammengebackene Masse, welche nur an den Stellen, die mit der Wandung in Berührung sind, gefärbt ist. Der Körper löst sich leicht in kaltem Wasser, in welchem Oxalursäure fast ganz unlöslich ist. Um die Lösung von der geringen Menge einer von der partiellen Zersetzung der Parabansäure durch die Wärme herrührenden braunen Substanz zu befreien, wird filtrirt, dann die Lösung im Wasserbade eingedampft. Die mit Filtrirpapier abgepressten Krystalle werden in kochendem Alkohol gelöst, welcher einen unbedeutenden, rothen amorphen Rückstand hinterlässt. Nach Abdampfen der alkoholischen Lösung bis zur Trockne werden die Krystalle durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Der so gewonnene Körper besitzt alle Eigenschaften des Oxalylharnstoffs. In Wasser und Alkohol leicht löslich, scheidet er sich aus diesen Lösungen in glänzenden länglichen Blättern von saurem Geschmack ab. Er kann ohne merklich zersetzt zu werden, auf 200° erhitzt werden; bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt unter Bildung eines weissen Sublimats und Entwicklung stechender Dämpfe von Cyansäure, während Kohle als Rückstand bleibt. Die Lösung des Körpers gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen pulverigen Niederschlag; essigsaurer Kalk wird nicht gefällt; durch Kochen mit Kalilauge wird Ammoniak entwickelt und dann entsteht nach Uebersättigen mit Essigsäure eine reichliche Fällung von oxalsaurem Kalk. Aus kohlensaurem Kalk wird durch Kochen mit der Lösung die Kohlensäure ausgetrieben; die abfiltrirte Flüssigkeit setzt Krystalle ab, welche ganz das Aussehen von oxalursaurem Kalk haben.

Diese Eigenschaften und die im Folgenden mitgetheilten analytischen Resultate beweisen mit Sicherheit die Identität dieses Körpers mit dem Oxalylharnstoff.

Analyse der Säure:

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,57	31,15
H	1,75	1,83
N	24,56	24,48

Silberbestimmung von $2(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}_2)\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	64,1	63,5

Die Bezeichnung „Parabansäure“, welche dem Oxalylharnstoff gegeben wurde, ehe seine Constitution aufgeklärt war, muss meines Erachtens aus der heutigen Wissenschaft verbannt werden. In Wirklichkeit bedeutet dieselbe „ich gehe über“ und sollte daran erinnern, dass der Körper keine wirkliche Säure ist und durch Behandeln mit Alkalien oder alkalischen kohlensauren Salzen, oxalursaure Salze liefert.

Der Name „Oxalylharnstoff“, welcher zugleich auf die Constitution und die Entstehung hinweist, scheint mir rationeller.

Ich versuche jetzt die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Succinursäure, um den Succinylharnstoff synthetisch darzustellen.

Ueber den Tschermakit, eine neue Mineral-species aus der Gruppe der Feldspäthe;

von

Fr. von Kobell ¹⁾.

Mit dem Kjerulfin von Bamle in Norwegen kommt ein spaltbares Mineral vor, welches durch starken, dem Diamantglanz sich nähernden, Glasglanz auf der vollkomm-

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der Königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften, vom Verfasser mitgetheilt.