Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

37) Ueber eine neue Bildungsweise des Glycocol- amids und über die Constitution des Harnstoffs; von *W. Heintz*.

Die Methode, nach welcher es mir *) gelungen ist, das Glycocolamid darzustellen, liefert stets neben viel Diglycolamidsäurediamid nur eine kleine Menge dieses Körpers und außerdem ist sie ziemlich umständlich. Dieß war ein Grund, welcher mich veranlafte, eine andere Darstellungsmethode desselben zu suchen. Außerdem aber wünschte ich, die Natur jenes Körpers dadurch vollkommen darzulegen, daß er sich als ein directes Derivat des Glycocols darstellte.

Daß es nicht gelingt, das Glycocolsilber durch Einwirkung von Jodäthyl in den Glycocoläther umzuwandeln, aus dem dann durch alkoholisches Ammoniak das Glycocolamid leicht müßte dargestellt werden können, habe ich **) bei einer früheren Gelegenheit bewiesen. Ich mußte also einen anderen Weg einschlagen.

Der Gedanke, das Glycocol möchte durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks bei hohen Temperaturen unter Bildung von Wasser, dessen Entstehung durch die Gegenwart des leicht Wasser aufnehmenden absoluten Alkohols noch befördert werden konnte, in Glycocolamid übergehen, veranlafte mich, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Zu dem Ende wurde vollkommen trockenes Glycocolpulver mit vollkommen absolutem, mit Ammoniakgas gesät-

) Diese Annalen CXLVIII, 177.

**) Diese Annalen CXLV, 214*.

tigtem Alkohol in starke Glasröhren eingeschmolzen und die so vorgerichteten Röhren erhitzt. Es wäre rationell gewesen, dabei die Temperatur nicht über den Zersetzungspunkt des Glycocolls zu steigern; indessen war durch einen Zufall die erste Röhre längere Zeit auf 180°, ja selbst auf 190° C. erhitzt worden. Bei analoger Behandlung der übrigen war aber die Temperatur zwischen 155 und 165° C. inne gehalten worden. Die Untersuchung des Inhalts dieser Röhren geschah in folgender Weise.

Der Röhreninhalt wurde filtrirt und das rückständige, zumeist aus unverändertem Glycocoll bestehende, fast weisse Pulver mit vollkommen absolutem Alkohol heiss ausgezogen. Das klare Filtrat blieb so lange unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen, bis alles freie Ammoniak verdunstet war, und wurde dann im Vacuum zur Trockne gebracht. Es blieb dabei in allen Fällen etwas einer festen, fast weissen Substanz und an den Rändern der Schale eine kleine Menge einer gelben syrupartigen Flüssigkeit zurück. Dieser Rückstand reagirte, wie das Glycocollamid, stark alkalisch und löste sich, wie dieser Körper, sehr leicht in kaltem Wasser. Diese Lösung wurde mit absolutem Alkohol versetzt, dem etwas rauchende Salzsäure zugefügt war, und die von einem kleinen Quantum eines weissen Pulvers abfiltrirte Flüssigkeit mit Platinchlorid und Aether vermischt. In den nicht zu stark erhitzten Proben entstand ein rein gelber pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen, endlich durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin er sich leicht löslich erwies, leicht zu reinigen war.

Die bis 190° C. erhitzte Probe unterschied sich schon durch die dunklere Farbe der Alkohollösung. Der Platin-niederschlag war in diesem Falle nicht pulverig, sondern extractartig und braunschwarz gefärbt. Bei nochmaliger Lösung des Niederschlags in Wasser und Fällung durch Al-

kohol und Aether bildete er sich von Neuem in derselben Gestalt, an den Wänden aber des Glases setzten sich nach und nach kleine, im reflectirten Licht schön cantharidengrün, im durchfallenden orangeroth erscheinende Krystalle ab, offenbar das schon früher *) bemerkte, aber noch nicht näher untersuchte Zersetzungsproduct des salzsauren Glycocollamidplatinchlorids, dessen Krystallgestalt es auch vollkommen besaß. Hieraus dürfte schon der Schluß gezogen werden, daß bei nicht zu hoher Temperatur unter denselben Umständen Glycocollamid entstehen möchte.

Bei Untersuchung des Platinsalzes, welches aus den nicht zu stark erhitzten Mischungen erhalten worden war, ergab sich in der That die Identität desselben mit dem salzsauren Glycocollamidplatinchlorid. Alle seine Eigenschaften stimmten mit denen überein, welche ich an dem entsprechenden, aus den Zersetzungsproducten des Monochloressigsäureäthers durch alkoholisches Ammoniak erhaltenen Platinsalz beobachtet habe. Eine Platin- und Wasserbestimmung liefern den Beweis, daß sie auch in der Zusammensetzung davon nicht abweichen.

0,3407 Grm. verloren bei 105° C. 0,0208 Grm. an Gewicht und hinterließen geglüht 0,1118 Grm. Platin. Die Krystalle enthalten also 6,10 pC. Wasser und 32,81 pC. Platin. Die Rechnung verlangt 6,04 pC. Wasser und 33,10 pC. Platin.

Obwohl sich hieraus ergibt, daß durch Einwirkung von absolutem, mit Ammoniak gesättigtem Alkohol auf Glycocoll wirklich Glycocollamid entsteht, so findet doch stets nur die Umwandlung einer sehr kleinen Menge desselben statt. Indessen kann man die Ausbeute ohne Mehranwendung von Glycocoll wesentlich erhöhen, wenn man die Menge des Ammoniakalkohols vergrößert. Allein um eine namhafte

) Diese Annalen CXLVIII, 199.

Ausbeute zu erhalten, müßte man eine außerordentlich große Menge ammoniakalischen Alkohols anwenden. Mit Hülfe von etwa 150 Cubikcentimeter desselben erhielt ich nicht ganz 1 Grm. der Platinverbindung, worin noch nicht 0,165 Grm. der Basis enthalten sind.

Durch die vorstehenden Versuche ist eine zweite Bildungsweise des Oxäthylenharnstoffs, des Glycocollamids, nachgewiesen, welche, wie die erst publicirte, einer der Synthesen des Harnstoffs durchaus analog ist. Dieser entspricht vollständig die Entstehung des Harnstoffs aus dem Chlorkohlensäureäther, jener die aus dem carbaminsaurem Ammoniak. Sie liefern von Neuem einen Beleg für die Ansicht, das Glycocolamid sei der Oxäthylenharnstoff, d. h. Harnstoff, dessen Carbonyl durch Oxäthylen ersetzt ist.

Die genauere Betrachtung der Constitution und der Eigenschaften gerade dieses Körpers aber, so wie des Diglycolamidsäuredi- und des Triglycolamidsäuretriamids hat mich neuerdings genöthigt, meine bisherige Ansicht über die Constitution des Harnstoffs aufzugeben, und ihr eine andere zu substituiren.

Ueber die Constitution des Harnstoffs ist schon so viel gestritten, dafs es vielleicht überflüssig erscheint, diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen. Dafs ich es doch thue, mag mir verziehen werden, weil ich *) der erste gewesen bin, welcher denselben auf Grund einer ausführlichen Betrachtung seiner Verbindungen trotz seiner zwei Atome Stickstoff auf den einfachen Ammoniaktypus bezogen hat.

In dem citirten Aufsatz nahm ich an, der Harnstoff sei der typischen Formel $N \begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{NH}^4 \end{Bmatrix}$ gemäß zusammengesetzt, zog jedoch nur der größeren Einfachheit willen diese Formel

) Zeitschr. f. d. gesammten Naturw. 1857, X, 1.

der anderen damals eben so möglichen $N \begin{Bmatrix} N(G\Theta, III) \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ vor.

Später habe ich *) und etwas nach mir auch Kolbe**) bestimmt erklärt, der Harnstoff sei das Amid der Carbaminsäure und letztere Formel drücke seine Constitution aus. Dieselbe Vorstellung war es, welche mich ***) ganz neuerdings veranlaßt hat, die, wie ich jetzt glaube, irrthümliche Idee auszusprechen, die Harnstoffe enthielten ein Stickstoffatom in Form eines Ammoniums.

Der Zweck der folgenden Zeilen ist, die Gründe kurz zusammenzustellen, welche mich bestimmt haben, diese Ansicht aufzugeben und zu der zurückzukehren, wonach der Harnstoff nichts anderes ist, als das Amid der Kohlensäure, welches identisch ist mit dem Amid der Carbaminsäure.

Die Structurformel für das Carbamid ist klarerweise NH^3
 $G\Theta$. Die des Amids der Carbaminsäure kann entweder die-
 NH^2

selbe sein, oder NH^3
 $G\Theta$. In diesem Falle ist das eine Atom

Stickstoff mit drei, das andere mit fünf Affinitäten thätig angenommen. Die Bildung des Harnstoffs aus carbaminsaurem Ammoniak, welche von Basarow †) nachgewiesen worden ist, scheint für letztere Formel zu sprechen, weil man sich gewöhnt hat, die Constitution der Carbaminsäure durch die typische Formel $N(G\Theta, H^2) \begin{Bmatrix} \\ H \end{Bmatrix} \Theta$, welche in eine Structurformel

übersetzt zu $G\Theta$
 NH^2
 ΘH wird, auszudrücken. Wird das carbamin-

) Diese Annalen CXL, 276.

**) Zeitschr. f. Chemie 1867, III, 50*.

***) Diese Annalen CXLVIII, 200*.

†) Zeitschr. f. Chemie 1868, IV, 204* [diese Annalen CXLVI, 142].

saure Ammoniak durch Hitze in Wasser und Harnstoff zerlegt, so muß bei Annahme dieser letzteren Formel für die Carbaminsäure die Zersetzung nach folgender Structurformelgleichung verlaufen :

Gegen diese Structurformel des Harnstoffs sprechen aber alle Synthesen desselben, mit einziger Ausnahme derjenigen, bei welcher eine Umlagerung der Atome unbedingt angenommen werden muß, welche also kein Licht auf die Structur des gebildeten Productes werfen kann, ich meine seine Entstehung aus dem cyansauren Ammoniak.

Die Ueberführung des Kohlenoxychlorids durch Ammoniak in Harnstoff ist sofort einleuchtend, wenn man die Structur des Harnstoffs durch die Formel $\begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{GO} \\ \text{NH}^2 \end{array}$ ausdrückt. Denn

Wäre der Harnstoff $\begin{array}{c} \text{GO} \\ \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{array}$, so müßte nothwendig eine Um-

lagerung stattfinden. Es ist aber nicht einzusehen, weshalb sie vor sich gehen sollte, da der Stickstoff viel schwerer Verbindungen bildet, worin seine sämtlichen fünf Affinitäten gesättigt sind, als worin er dreierwerthig auftritt.

Dasselbe gilt von seiner Bildung aus dem Chlorkohlensäureäther, dem Kohlensäureäther und den Urethanen.

Auch seine Entstehung aus Cyanamid, dessen Structurformel ist $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{NH}^2 \end{array}$, erklärt sich bei der Annahme, die des Harn-

stoffs sei $\begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{GO} \\ \text{NH}^2 \end{array}$ sehr einfach. Sie ist dann durchaus analog

den Umsetzungen, welche ziemlich allgemein die Cyanverbindungen durch Wasser erleiden.

Wenn man nun die Formel der Carbaminsäure $\begin{smallmatrix} \Theta\Theta \\ \text{NH}^2 \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$, die im Grunde wenig wahrscheinlich ist, weil das Stickstoffatom darin mit seinen fünf Affinitätseinheiten thätig sein müßte, in $\begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \Theta\Theta \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$ umwandelt, so ist die Bildung des Körpers $\begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \Theta\Theta \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$ durch Erhitzen des carbaminsauren Ammoniaks leicht verständlich. Denn :

Dafs aber die Constitution der Carbaminsäure $\begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \Theta\Theta \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$ und der Aminsäuren überhaupt $\begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{R} \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$ oder allgemein $\begin{smallmatrix} (\text{NH}^2)^{n-1} \\ \text{R} \\ (\Theta\text{H})^n \end{smallmatrix}$ ist,

dafür spricht der Umstand, dafs einatomige Säuren keine Aminsäuren bilden können. Der durch dieselbe dargestellten Constitution der Aminsäuren gemäfs können sie nur aus mehratomigen Säuren erzeugt werden. Anders verhält es sich, wenn in den Aminsäuren nicht das Säureradical, sondern der Stickstoff den Zusammenhalt derselben vermittelte. So gut Verbindungen von der Formel $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{NH}^2 \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$ existiren, müßten sich

auch Körper darstellen lassen, wie $\begin{smallmatrix} \text{RH} \\ \text{NH}^2 \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix} \text{RR} \\ \text{NH}^2 \\ \Theta\text{H} \end{smallmatrix}$. Dafs diefs nicht der Fall ist, spricht entschieden gegen letztere Ansicht.

In meinem ersten Aufsatz*) über die Constitution des Harnstoffs habe ich großes Gewicht auf den Umstand gelegt,

) Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. 1857, X, 1.

dafs dieser Körper eine einsäurige Basis ist, ungeachtet er zwei Atome Stickstoff enthält. Ich bin jetzt der Ueberzeugung, dafs dieser Umstand den Schlufs nicht erlaubt, dafs das eine Stickstoffatom im Harnstoff eine andere Stellung einnehmen, eine andere Bedeutung haben müsse, als das andere.

Diefs ergibt sich besonders aus der Bildungsweise einer anderen, zwei Atome Stickstoff enthaltenden und doch nur einsäurigen Basis, des Glycocollamids. Wird Monochlor-essigsäureäther mit alkoholischem Ammoniak gemischt einige Zeit sich selbst überlassen, so entsteht Monochloracetamid. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang :

Wird Monochloracetamid mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so bilden sich die drei Amide der Aminosäuren. Folgende drei Structurformelgleichungen geben ein Bild von der Umsetzung :

Sollte festgehalten werden, dafs, wenn mehrere Atome Stickstoff enthaltende amidartige Körper einsäurig sind, diefs

darauf beruhe, dafs nur eins derselben dreiwertig, die übrigen fünfwerthig auftreten, dafs überhaupt die Säurigkeit eines Amids abhängig sei von der Anzahl der darin enthaltenen, nur mit drei Affinitäten thätigen Stickstoffatome, so müfste

die Structurformel des Glycocol'amids $\begin{array}{c} \text{N} = \text{H}^2 \\ | \\ \text{N} = \text{H}^2 \\ | \\ \text{GO} \cdot \text{GH}^2 \end{array}$, die des Digly-

col'amidsäurediamids $\begin{array}{c} \text{GH}^2 \cdot \text{GO} \\ | \\ \text{NH}^2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{NH}^2 \\ | \\ \text{GH}^2 \cdot \text{GO} \end{array}$ und die des Triglycolamid-

säuretriamids $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{NH}^2 \\ | \\ \text{N} \cdot \text{NH}^2 \\ | \quad | \\ \text{NH}^2 \quad \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \end{array}$ sein. Es müfste also bei der Bil-

dung dieser Körper eine Umlagerung der Atome eintreten, die hier noch weniger wahrscheinlich ist, als bei der Bildung des Harnstoffs aus Kohlenoxychlorid, Kohlensäureäther und den Urethanen. Denn beim Harnstoff kann man nur diese seine Bildungsweise als positiv dafür sprechenden Grund anführen, dafs er das Diamid der Kohlensäure sei. Obige drei Körper zeugen nicht nur dadurch, sondern ausserdem durch ihre Zersetzungsweisen dafür, dafs sie als Amide der Amid-säuren des Oxäthylens anzusprechen sind. Während nämlich der Harnstoff durch Basen sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, weil die Carbaminsäure, die zunächst entstehen sollte, durch die Basen unmittelbar weiter zersetzt wird, so geben die Amide der Glycolamidsäuren nur resp. die Hälfte, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$ ihres Stickstoffs als Ammoniak aus. Es entstehen Glycocol, Diglycolamidsäure und Triglycolamid-

säure. Sobald dieß eintritt, müßte, wenn die zuletzt angeführten Formeln die Structur derselben ausdrückten, von Neuem Umlagerung eintreten, d. h. das eintretende ΘH müßte eine andere Stelle einnehmen als NH^2 , welches ausscheidet. Denn die Structurformeln der drei Glycolamidsäuren sind unzweifelhaft :

Hieraus schon dürfte klar hervorgehen, daß durch die Anzahl der in einer Stickstoffbase dreiwertig auftretenden Stickstoffatome nicht bestimmt wird, wie vielsäurig die Basis ist, daß dieß vielmehr von anderen Umständen abhängig sein muß.

Dafür spricht ferner das Verhalten des Glycolamids und des Glycocolls zu Säuren. Letzteres tritt vollkommen wie eine, wenn auch nur schwache Basis auf; von ersterem haben Verbindungen mit Säuren nicht dargestellt werden können. Allerdings habe ich *) nachgewiesen, daß es trockenes salzsaures Gas absorbiert, allein die entstandene Verbindung wird schon durch Wasser sofort zersetzt. Das Glycocoll müßte also den Stickstoff dreiwertig, das Glycolamid fünfwertig enthalten. Dann müßte die Structurformel

Glycolsäureäther müßte es eine durchgreifende Umlagerung der Atome erleiden, welche bei der Entstehung der Glycolsäure aus demselben einer Rückwandlung unterliegen müßte.

) Diese Annalen CXXIII, 315.

Viel einfacher ist es, die Structur des Glycocolls durch die

Formel $\begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{CH}^2 \\ \text{CO} \\ \text{OH} \end{array}$, die des Glycolamids durch $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CH}^2 \\ \text{CO} \\ \text{NH}^2 \end{array}$ auszudrücken.

Diese beiden so ähnlichen Formeln, von denen die eine einem basischen, die andere einem nicht basischen Körper angehört, führen aber auf einfache Weise zu dem Grunde, worauf es beruht, daß in einem Falle je ein Atom Stickstoff in einem Körper je eine Säurigkeit desselben bedingt, in einem anderen Falle nicht. Im Glycocoll ist NH^2 unmittelbar an CH^2 gebunden, es ist eine Basis; im Glycolamid dagegen ist es mit CO verbunden, es ist keine Basis.

Folgendes dürfte als ein allgemeiner Satz aufgestellt werden dürfen :

So viel Stickstoffatome in einem Körper vorkommen, deren drei Affinitätseinheiten durch Wasserstoff-, oder durch mit Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatome gesättigt sind, so viel Molecule einbasischer Säuren kann derselbe binden. Derjenige Stickstoff dagegen, welcher unmittelbar mit CO verbunden ist, macht die Verbindung nicht nothwendig zu einer salzfähigen Basis.

Ganz ähnlich also, wie die Anzahl Wasserstoffatome, welche durch je ein Sauerstoffatom an CO gebunden sind, die Basicität einer Säure bestimmt, ist die Säurigkeit einer Base von der Anzahl der Stickstoffatome abhängig, welche direct theils an Wasserstoff, theils an nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoff gebunden sind.

Dieser Satz wird durch die Amide der Glycolamidsäuren bestätigt, welche 2, 3, 4 Atome Stickstoff enthalten und doch einsäurige Basen sind. Resp. 1, 2, 3 Atome Stickstoff in denselben sind in Form von NH^2 direct an CO gebunden; dieser Stickstoff erhöht daher die Säurigkeit nicht.

Der obige Satz darf aber nicht so gefasst werden, daß diejenigen stickstoffhaltigen Körper, in denen NH^2 unmittelbar an EO gebunden ist, sich mit Säuren gar nicht verbinden könnten. Daß dies nicht so ist, beweist einmal das Benzamid, das sich mit Salzsäure verbinden läßt, welche Verbindung aber äußerst unbeständig ist, ferner das Acetamid, welches nach Strecker *) mit Salzsäure und Salpetersäure vereinigt werden kann. Aber auch die Verbindungen sind äußerst unbeständig.

Der Harnstoff verhält sich ganz ähnlich. Nur der Umstand, daß die Verbindungen des Harnstoffs mit Salpetersäure und Oxalsäure sehr schwer löslich sind, ein Umstand, der ja oft der chemischen Verwandtschaft zu Hülfe kommt, macht dieselben relativ beständiger. Salzsäure dagegen bindet den Harnstoff nur im wasserfreien Zustande. Wasser zersetzt die entstandene Verbindung sofort. Die übrigen Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren, deren Existenz behauptet wird, sind entweder zweifelhaft oder ebenfalls sehr unbeständig.

Daß die Harnstoffe, obgleich sie nach meiner Ansicht zwei ganz symmetrisch verbundene Stickstoffatome enthalten, doch in ihren Verbindungen einsäurig auftreten, scheint mir durch den Umstand erklärlich, daß überhaupt die Neigung derselben, solche Verbindungen zu bilden, sehr schwach ist. Ist schon die Verbindung mit einem Molecul des Säurehydrats verhältnißmäßig leicht hinfällig, so kann die mit zweien sich überhaupt gar nicht bilden.

Die Carbaminsäure $\begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{EO} \\ \text{OH} \end{array}$ ist mit Säuren nicht verbindbar.

Das darin enthaltene Stickstoffatom, obgleich nur mit drei Affinitätseinheiten thätig, vermag nicht die Bindung weiterer

) Diese Annalen CIII, 321.

Atome zu vermitteln. Tritt aber an Stelle des Hydroxyls dieser Säure NH^2 ein, so ist die Verbindung keine Säure mehr, sie kann sich nun mit Säuren verbinden. Aber sobald dieß durch das erste Säuremolecul geschieht, entsteht auf der einen Seite des zweiwerthigen Säureradicals CO eine electronegativere Combination, welche die basischen Eigenschaften der Verbindung herabdrückt, so daß dieselbe eben so wenig, wie die Carbaminsäure selbst, mit Säuren weiterhin Verbindungen eingehen kann.

Daß wirklich die Combinationen, welche in eine Verbindung eintreten, auf den basischen oder sauren Character derselben einen Einfluß ausüben, je nachdem sie electropositiv oder electronegativ sind, bedürfte wohl kaum des Beweises.

Das Acetamid kann, wie erwähnt, mit einigen Säuren Verbindungen eingehen, das Diacetamid aber nicht. Tritt also an Stelle eines Atoms Wasserstoff des Ammoniaks die Combination $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ ein, so vermindert sich die basische Natur des Ammoniaks. Der Eintritt von noch einem $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ an Stelle eines zweiten Wasserstoffatoms reducirt die basischen Eigenschaften der Verbindung auf Null.

Gerade so ist es mit dem Harnstoff und Biuret. Jener Körper ist eine einsäurige schwache Basis. Wird ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$ ersetzt, so mindert sich die Fähigkeit des Ammoniaks, sich mit Säuren zu verbinden, ohne ganz zu verschwinden. Das Biuret, welches sich so zu dem Harnstoff verhält, wie das Diacetamid zum Acetamid, verbindet sich wie jenes nicht mehr mit Säuren.

Tritt in den Harnstoff die Combination CO noch einmal ein, so entsteht das Oxamid $\begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$, welches mit Säuren sich

nicht mehr verbinden kann, weil es bei gleichbleibender NH^2 -menge noch ein zweites Carbonyl enthält. Ist die sich einschiebende Combination GH^2 , so entsteht Glycocollamid

NH^2

CO

GH^2 , welches eine verhältnißmäfsig starke Basis ist, wie es

NH^2

nach den aufgestellten Principien eine solche sein mufs.

Aehnlich verhalten sich auch die drei Glycolamidsäuren. Das Glycocoll liefert mit den meisten Säuren leicht Verbindungen, die Diglycolamidsäure verbindet sich auch noch mit einigen Säuren, die Triglycolamidsäure besitzt gar keine Verbindungsfähigkeit mit dieser Körperklasse mehr. Bekanntlich sind die Glycolamidsäuren zugleich Säuren und die sauren Eigenschaften derselben nehmen in der Richtung bedeutend zu, in der ihre Verbindungsfähigkeit mit Säuren sich mindert.

Wie aber in die Verbindung eintretende Säureradicalc die basischen Eigenschaften der Körper vermindern, so mufs umgekehrt der Eintritt von NH^2 an Stelle electronegativerer Combinationen, also z. B. an Stelle von ΘH , die basische Beschaffenheit der Verbindung erhöhen. In der That ist die Triglycolamidsäure nicht mit Säuren verbindbar, das Triglycolamidsäuretriamid dagegen ist eine Basis. Aber die Säurigkeit derselben ist, wie es der oben aufgestellte Satz fordert, nicht abhängig von den 3 NH^2 , welche, an Stelle von 3 ΘH in die Triglycolamidsäure eintretend, die Verbindung erst zu einer Basis machen. Sie ist eine nur einsäurige Basis, weil nur ein Atom Stickstoff von den vier vorhandenen unmittelbar mit nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen combinirt ist. Ferner ist ganz folgerichtig das Diglycolamidsäurediamid eine stärkere Basis als die Diglycolamidsäure, das Glycocollamid eine stärkere als das Glycocoll und trotz ihrer mehreren Atome Stickstoff nur einsäurig.

Ganz ebenso verhält sich der Harnstoff zu der Carbaminsäure. Durch Austausch des Hydroxyls in letzterer nicht basischen Substanz durch Amid entsteht ein basischer Körper, aber eine nur einsäurige und eine nur schwache Basis, etwa wie das Acetamid, weil keines der beiden Stickstoffatome an ein nicht mit Sauerstoff verbundenes Kohlenstoffatom gebunden ist. Der Harnstoff ist aber doch immerhin eine etwas stärkere Basis als das Acetamid, das sich von ihm nur dadurch unterscheidet, daß es an Stelle des einen NH^2 das Radical CH^3 enthält. Die Combination NH^2 ist eben etwas electropositiver als die Combination CH^3 .

Vorstehende Betrachtungen begründen die Ansicht vollkommen, daß der Harnstoff das wahre Carbid und identisch ist mit dem Amid der Carbaminsäure.

Halle, den 18. December 1868.

Ueber Butyrosalicylwasserstoff und Buttersäure-Cumarsäure; von *W. H. Perkin* *).

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt, daß bei der Bildung von Cumarin mittelst Essigsäure-Anhydrid und Natriumsalicylwasserstoff das erste Product der Einwirkung Acetosalicylwasserstoff ist, und daß dieser Körper nachher durch die Abscheidung von 1 Mol. Wasser zu Cumarin umgewandelt wird. Da ich Homologe des Cumarins durch Anwendung anderer Anhydride an der Stelle des Essigsäure-

*) Journal of the Chemical Society, VI, 472.

**) Diese Annalen CXLVIII, 203.