Das Baryumsalz dieser Säure hat die Formel:

(*Annalen der Chemie und Pharmacie. Februarheft 1869.*)

Sch.

Versuche über Harnstoff und Oxamid

von A. Geuther, J. E. Marsh und E. Scheitz haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

1) Ameisenharnstoff (Formylharnstoff) = $\text{C}^4\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^4$ (metamer dem Oxamid) entsteht nach Scheitz bei Einwirkung von Ameisensäure auf Harnstoff. Es wurde 1 Mgt. bei 100^0 getrockneten Harnstoffs mit 1 Mgt. Ameisensäure (erhalten aus trockenem ameisens. Bleioxyd und trockenem HS) in einem Kochfläschchen zusammengebracht und dieses, da nach einiger Zeit bei gewöhnl. Temperatur keine Einwirkung zu bemerken war, mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung gebracht und allmählig im Wasserbade auf 100^0 erhitzt. Der Harnstoff ging hierbei in Lösung. Als die Einwirkung einige Zeit gedauert hatte, wurde der Inhalt durch freies Feuer bis zum Sieden erhitzt. Da eine Gasentwicklung begann, wurde nach kurzer Zeit das Feuer entfernt und erkalten gelassen. Die dabei immer dicker werdende Flüssigkeit erstarrte nun zu einem Brei kleiner weisser Krystalle, ihrem Aussehen nach wesentlich verschieden von denen des Harnstoffs und des ameisens. Ammoniaks. Sie waren in absol. Alkohol sehr schwer löslich und konnten damit von noch vorhandenem Harnstoff, von Ameisensäure und etwa gebildetem ameisens. Ammoniak befreit werden.

Sie entwickelten mit kalter Natronlauge übergossen kein Ammoniak. Um zu sehen, ob sie ameisens. Harnstoff seien, wurde der Versuch wiederholt, aber, nachdem der Harnstoff in Lösung gegangen war, sogleich verschlossen und erkalten gelassen. Nach Verlauf von etwa 12 Stunden erschienen aber grosse durchsichtige säulenförmige Krystalle von Harnstoff. Nach weiteren 24 Stunden ruhigen Stehens fingen die Harnstoffkrystalle an einzelne weisse Punkte zu zeigen, die sich nach und nach vermehrten und deren Ansehen ganz dem der zuerst erhaltenen glich; ihre Untersuchung zeigte, dass sie

dieselbe Verbindung waren, als die zuerst erhaltenen, nemlich Ameisenharnstoff = $C^4H^4N^2O^4$. Die Analyse desselben ergab:

berechnet	gefunden	
	I.	II.
$C^4 = 27,3$	27,9	27,9
$H^4 = 4,5$	4,7	4,9
$N^2 = 31,8$	—	31,4
$O^4 = 36,4$	—	—
100,0.		

Die Bildung desselben geschieht nach der Gleichung

Der Ameisenharnstoff löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem absol. Alkohol. Aus letzterer Lösung krystallisirt er nach dem Verdunsten des Alkohols unverändert, aber aus der wässrigen Lösung erhält man ihn nicht wieder, mag man in der Wärme, oder in der Kälte über Schwefelsäure das Wasser verdunsten lassen; er zerfällt dabei in Harnstoff und Ameisensäure. Natronlauge entbindet in der Kälte aus ihm kein Ammoniak, aber sogleich beim Kochen; in der Flüssigkeit ist dann Ameisensäure nachweisbar. Wird die wässrige Lösung des Ameisenharnstoffs mit fein geschlämmtem gefällten Quecksilberoxyd gekocht und heiss filtrirt, so erhält man nach dem Erkalten eine geringe Menge einer dichten weissen Verbindung, ganz vom Aussehen des Harnstoff-Quecksilbers; dabei findet keine Metallreduction statt. Eine solche findet erst nach längerem Erhitzen statt oder gegen Ende des Verdunstens über Schwefelsäure. Zu den charakteristischen Eigenschaften des Ameisenharnstoffs gehört noch die, bei 159^0 unverändert zu einer farblosen Flüssigkeit zu schmelzen, die beim Erkalten wieder weiss erstarrt.

Im Oelbade stärker erhitzt zersetzt er sich; zuerst entweicht reichlich Ammoniak, dann Cyanwasserstoff und als Rückstand bleiben Cyanursäure und poröse Kohle.

2) Acetylharnstoff = $C^6H^6N^2O^4$. Wird 1 Mgt. Harnstoff mit 2 Mgt. Essigsäureanhydrid einige Zeit bis zum Siedepunkte des Anhydrids erhitzt und dann erkalten gelassen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Acetylharnstoff aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden kann. Nur wenn die Erhitzung zu lange gedauert hat, enthalten die Krystalle etwas Cyanursäure beigemengt, die durch Kochen der wässrigen Lösung mit

kohlensaurem Silberoxyd leicht entfernt werden kann. Diese Analyse ergab:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C^6 =$	35,3	34,8	35,4
$H^6 =$	5,9	5,9	6,1
$N^2 =$	27,5	—	—
$O^4 =$	31,3	—	—
	100,0.		

Derselbe besass alle Eigenschaften, welche Zinin (Ann. Ch. u. Pharm. Bd. 92, p. 403) für denselben angegeben hat.

Er entsteht nach der Gleichung: $C^2H^4N^2O^2 + 2(C^4H^3O^3) = C^6H^6N^2O^4 + C^4H^4O^4$. Diese Bildung geht so leicht von Statten, dass solches die bequemste Methode seiner Darstellung ist.

3) Benzoylharnstoff. Erhitzt man Benzoësäureanhydrid mit Harnstoff zu gleichen M. G., so findet bei 120^0 die Schmelzung des Harnstoffs unter dem geschmolzenen Anhydrid statt, ohne dass ein gleichförmiges Gemisch entstände; auch durch Umschütteln kann ein solches nicht erhalten werden. Lässt man erkalten, so kryst. der Harnstoff wieder unter dem flüssigen Anhydrid. Hält man die Temp. aber einige Zeit bei 120^0 , so tritt vollständige Mischung der Flüssigkeiten ein und beim Erkalten entsteht eine terpenthin-artige Masse, die selbst nach tagelangem Stehen nur wenig Krystallbildung zeigt. Sie löst sich vollkommen und leicht in absol. Alkohol, enthält demnach keinen Benzoylharnstoff. Wird dieselbe nun einer Temp. von $140 - 150^0$ längere Zeit ausgesetzt, so beginnt die Abscheidung kleiner säulenförmiger Krystalle. Hat die Erhitzung lange genug gedauert, so kryst. beim Erkalten die ganze Masse wieder leicht. Wird dieselbe nun mit kaltem absol. Alkohol behandelt, so bleibt ein Rückstand von Cyanursäure und von Benzoylharnstoff, während neben überschüssigem Anhydrid auch Benzamid in Lösung geht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ammoniak. Wasser entfernt man die Cyanursäure, welche in Lösung bleibt, und erhält man den Benzoylharnstoff in farblosen nadelförmigen Krystallen, die im kalten Wasser sehr schwer löslich sind. Sie besitzen die von Zinin dafür angegebenen Eigenschaften, kryst. aus Alkohol in Blättchen, schmelzen bei 200^0 (208^0), geben auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt zuerst den Geruch von Benzonitril und hinterlassen einen Rückstand von Cyanursäure; im Röhrchen über ihren Schmelzpunkt erhitzt, beginnt

die Masse zu schäumen und erfüllt sich mit Nadeln von Cyansäure, indem Benzamid sublimirt. Die Ausbeute an Benzoylharnstoff ist immer nur gering.

4) Harnstoff und Metalloxyde. Liebig fand für die Verbindung des Harnstoffs mit Silberoxyd die Formel $3\text{AgO}, \text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2$ und für die 3 Quecksilberoxydverbindungen die Zusammensetzung $2\text{HgO}, \text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2$ — $3\text{HgO}, \text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2$ und $4\text{HgO}, \text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2$, also Verbindungen ohne Austritt von Wasser.

Die essigs. Salze des CuO und HgO werden durch eine Harnstofflösung nicht gefällt.

5) Harnstoff und nascirender Wasserstoff (durch Zn und Essigsäure entwickelt). Durch dieses Reductionsverfahren wird nach Versuchen von Marsh der Harnstoff nicht verändert; seine Beständigkeit reducirenden Einflüssen gegenüber ist viel grösser als die des Oxamids.

6) Oxamid und nascirender Wasserstoff. Nach Versuchen von Scheitz wird durch Einwirkung von Zink und Essigsäure das Oxamid in Glykolsäure und Ammoniak verwandelt; eine Bildung von Glykokoll konnte hierbei nicht wahrgenommen werden.

7) Oxamid und Ameisensäure. Reine Ameisensäure, selbst wenn dieselbe im Ueberschuss längere Zeit im verschlossenen Rohr mit Oxamid auf 100° erhitzt wird, ist nach Marsh ohne Wirkung auf dasselbe. Bei stärkerer Erhitzung (von 125° an bis auf 250°) zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser, welches letztere das Oxamid in oxalsaures Ammoniak verwandelt. Es entsteht also kein Ameisenoxamid (Formyloxamid).

8) Oxamid und Essigsäureanhydrid sind bei $140 - 160^\circ$ ohne Wirkung aufeinander.

9) Oxamid mit Benzoësäureanhydrid auf 170° erhitzt bleibt unverändert. Auf 200°C. erhitzt bildet sich etwas Benzamid.

10) Oxamid mit Kupferoxyd. Marsh hat die schon von Toussaint erhaltene Verbindung $5\text{CuO}, 2\text{C}^4\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^4$ aufs Neue untersucht, diese ungewöhnliche Zusammensetzung bestätigt, und dieselbe völlig wasserfrei gefunden. Durch die Fähigkeit des Oxamids, sich mit gewissen Metalloxyden direct zu vereinigen, unterscheidet es sich wesentlich von Glykokoll. Ausser der Verbindung des Oxamids mit CuO ist nur noch die von Dessaignes erhaltene Quecksilberoxydverbindung $\text{HgO}, \text{C}^4\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^4$ bekannt. Mit Bleioxyd und Silberoxyd konnte Pelouze das Oxamid nicht

vereinigen; auch Geuther und seinen Mitarbeitern gelang es nicht, eine Silberoxydverbindung desselben zu erhalten.

Eine heisse Oxamidlösung wirkt nicht ein auf die neutralen essigs. Salze des FeO , Fe^2O^3 , MnO , NiO , SnO und HgO . Die Lösung des essigs. Hg^2O wird durch dieselbe beim Kochen reducirt.

Geuther betrachtet die Oxaminsäure $\text{C}^4\text{H}^3\text{NO}^6$ als Azo-hydroxyessigsäure (Azoglykolsäure), das Oxamid $\text{C}^4\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^4$ als Azo-hydroxyacetamid (Azoglykoll oder Azoglykolamid), die Carbaminsäure $\text{C}^2\text{H}^3\text{NO}^4$ als Azo-hydroxymethylalkohol und den Harnstoff (Carbamid) $\text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2$ als Azo-hydroxymethylamin = $[\text{C}^2\text{H}(\text{HO}^2, \text{N})], \text{H}^2\text{N}$. (*Jena'sche Zeitschr. f. Med. u. Naturw. Bd. IV. H. 1. S. 1—15.*) H. L.

Ueber die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung.

Es ist bekannt, dass Wöhler vor längerer Zeit die merkwürdige Umwandlung, welche eine wässrige Lösung von cyansaurem Ammonium bei ihrem Eindampfen zur Trockne erleidet, entdeckt hat. Das cyansaure Ammonium geht dabei in den isomeren Harnstoff über

Cyansaures Ammonium und sulfocyansaures Ammonium sind Salze von sehr ähnlicher Constitution, und das letztere sollte also auch beim Erhitzen eine dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung geben

Sulfocyansaures Ammonium Sulfocarbamid.

Liebig, Völckel und Hofmann haben sich mit dieser Umwandlung des sulfocyansauren Ammoniums in Sulfocarbamid beschäftigt, ohne jedoch ein günstiges Resultat zu erzielen. Hofmann hat zwar eine Reihe von Substitutionsproducten des schwefelhaltigen Harnstoffs dargestellt, doch ist ihm die Isolirung des Sulfocarbamids nicht gelungen.