

Citronenöl krystallisirt es beim Erkalten derselben in großen schönen Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Es löst sich sehr leicht in warmer Schwefel- oder Salzsäure. Auch in kalt gehaltener Salpetersäure löst es sich, unter Bildung von β Nitranilin*); die Nitroverbindung wird auf Zusatz von Wasser ausgeschieden.

Zersetzt man das Acetanilid bei hoher Temperatur mittelst Natrium, so erhält man eine beträchtliche Menge Anilin und eine kleine Menge eines noch nicht näher untersuchten basischen Oeles von hohem Siedepunkt.

Da das Acetanilid nun leicht, in jeder Menge und mit geringen Kosten dargestellt werden kann, wird es wohl den Ausgangspunkt für zahlreiche Untersuchungen abgeben.

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe; von *Adolf Baeyer*.

Dritte Abhandlung.

Nachdem in den beiden ersten Mittheilungen **) über die Abkömmlinge der Harnsäure gezeigt worden ist, daß dieselben Verbindungen von Harnstoff mit Säuren von 2 oder 3 Atomen Kohlenstoff sind, so ist zur vollständigen Erledigung dieses Kapitels nur noch die Betrachtung der letzteren erforderlich. In der Parabangruppe begegnet man dabei keinen Schwierigkeiten, da die betreffenden Säuren, die Oxal-, Glyoxal-, Glycol- und Essigsäure, vollständig untersucht sind; in der Alloxangruppe dagegen hat man es mit lauter

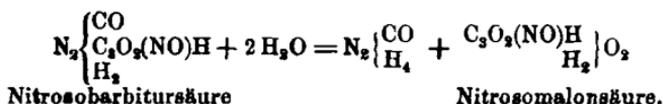
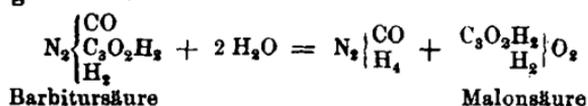
*) Diese Reaction hat bei Untersuchungen von Prof. Hofmann und Hrn. Mills Anwendung gefunden.

**) Diese Annalen CXXVII, 1 u. 199 und CXXX, 129.

wenig oder gar nicht bekannten zu thun. Die vorliegende Mittheilung hat den Zweck, diese Lücke auszufüllen und alle Zweifel, die wegen der eigenthümlichen Zusammensetzung noch über die Constitution dieser Substanzen gehegt werden konnten, zu heben. Zu gleicher Zeit wird man einige That- sachen kennen lernen, die für die Geschichte der Malonsäure nicht ohne Interesse sind.

Nitrosomalonsäure $C_3O_4(NO)H_3$.

Die Violursäure bildet sich bei der Einwirkung von sal- petriger Säure auf Barbitursäure durch Eintritt von NO an Stelle von H, sie ist also eine Nitrosobarbitursäure. Da nun die Barbitursäure Malonylharnstoff ist, so muß die Violur- säure Nitrosomalonylharnstoff sein. Diese Ansicht findet ihre Bestätigung durch die Zersetzung der Violursäure mittelst Kalilauge. Trägt man nämlich das violette violursäure Kali in diese ein, so löst es sich unverändert mit rother Farbe; erwärmt man aber einige Zeit, so verschwindet die rothe Färbung, und es findet sich dann neben Harnstoff eine neue Säure in Lösung, die ich (diese Annalen CXXVII, 211) vor- läufig Hydroviolursäure genannt habe, die aber nichts an- deres ist als Nitrosomalonsäure. Die Zersetzung entspricht durchaus dem Zerfallen der Barbitursäure beim Kochen mit Kalilauge in Harnstoff und Malonsäure :



Zur Darstellung der Säure kann man folgendermaßen verfahren :

Das aus 50 Grm. Hydurilsäure mittelst salpetrigsaurem Kali erhaltene violursäure Kali wird nach dem Auswaschen

mit etwa 200 CC. Kalilauge von ungefähr 1,2 spec. Gewicht drei bis vier Stunden im Wasserbade erwärmt. Die mehr oder weniger bräunliche Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert und zur Entfernung des Farbstoffes zuerst mit wenig Alkohol versetzt, nach einiger Zeit von den abgeschiedenen braunen Flocken abfiltrirt und endlich mit wenigstens dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Da nitrosomalonsaure Kali scheidet sich dann in Oeltropfen ab, die bald zu farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Blättchen erstarren. Die Ausbeute beträgt 25 Grm. Kalisalz. Zur Darstellung der Säure fällt man die kalte wässrige Lösung des letzteren mit salpetersaurem Silber und zersetzt das Silbersalz mit Salzsäure.

Die reine Säure krystallisirt beim Verdampfen der so erhaltenen Lösung im Vacuum in glänzenden prismatischen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässrige Lösung fängt schon bei schwachem Erwärmen an sich zu zersetzen, und zerfällt beim Kochen vollständig in Blausäure, Kohlensäure und Wasser :



Die trockene Säure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech zuerst und explodirt dann mit scharfem Knalle.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie schon nach kurzem Liegen im Exsiccator verlieren. Die verwiterten Krystalle gaben folgende Zahlen :

I. 0,3258 Grm. gaben 0,3158 CO_2 und 0,0743 H_2O .

II. 0,2885 Grm. gaben 0,2799 CO_2 und 0,0630 H_2O .

Die Formel $\text{C}_3\text{O}_4(\text{NO})\text{H}_3$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_3	27,07	26,44	26,46
H_3	2,25	2,5	2,4
N	—	—	—
O_6	—	—	—

Die Substanz hinterließ beim Verbrennen einen geringen Rückstand, woraus sich der zu niedrige Kohlenstoffgehalt erklärt.

Die Salze, welche die Nitrosomalonsäure mit den Alkalien bildet, sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol aus der Lösung gefällt; die Salze der Erden und schweren Metalle sind schwer- oder unlöslich und können durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Die Säure ist zweibasisch, es wurden aber nur neutrale Salze erhalten.

Nitrosomalonsaures Kali wird nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und ist in Wasser sehr leicht löslich. Alkohol fällt es daraus bei schnellem Zusetzen in Oeltropfen, welche bald erstarren, bei langsamem in großen Blättchen. Durch zweimaliges Fällen mit Alkohol gereinigtes Salz gab folgende Zahlen :

- I. 6,1868 Grm. gaben 0,1120 CO_2 und 0,0158 H_2O .
- II. 0,4401 Grm. gaben 0,3488 SO_4K_2 .
- III. 0,9260 Grm. gaben 0,7340 SO_4K_2 .

Die Formel $\text{C}_3\text{O}_4(\text{NO})\text{K}_2\text{H} + \text{aq.}$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.
C_3	16,46	16,24	—	—
H_2	0,9	0,94	—	—
K_2	85,9	—	35,5	35,5.

Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach unter Bildung von Cyankalium.

Nitrosomalonsaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigsäurem Blei als ein aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag. Das Salz ist in heißem Wasser wenig, in kaltem fast unlöslich und verliert beim Erhitzen auf 110° sein Krystallwasser nicht.

- I. 0,3362 Grm. gaben 0,1274 CO_2 und 0,0294 H_2O .
- II. 0,3511 Grm. gaben 0,3011 SO_4Pb_2 .

Die Formel $\text{C}_3\text{O}_4(\text{NO})\text{Pb}_2\text{H} + 2 \text{aq.}$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C ₃	10,1	10,3	—
H ₃	0,85	0,98	—
Pb ₂	58,15	—	58,3.

Nitrosomalonsaures Silber fällt beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als ein weißer amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Es schwärzt sich nicht am Lichte, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak und verliert sein Krystallwasser nicht bei 110°.

- I. 0,3323 Grm. gaben 0,1216 CO₂ und 0,0252 H₂O.
 II. 0,6080 Grm. gaben 21,5 CC. N bei 3° C. und 767,7 MM.,
 entsprechend 0,0268 N.
 III. 0,3352 Grm. gaben mit HCl behandelt 0,2661 AgCl.

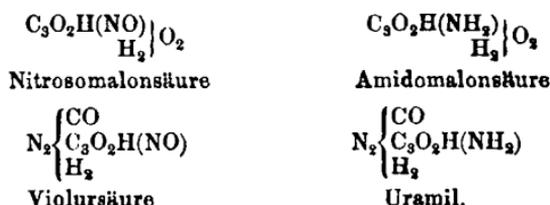
Die Formel C₃O₄(NO)Ag₂H + aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.
C ₃	10,1	10,0	—	—
H ₂	0,56	0,84	—	—
N	3,93	—	4,4	—
Ag ₂	60,67	—	—	59,76.

Die löslichen Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung und mit Kupfersalzen einen dunkelolivengrünen Niederschlag.

Amidomalonsäure C₃O₄(NH₂)H₃.

Natriumamalgam verwandelt die Nitroso- in die Amidomalonsäure, genau dieselbe Reaction, welche bei der Reduction der Violursäure zu Uramil stattfindet :



Zur Darstellung dieser Säure löst man nitrosomalonsaures Kali in dem zehnfachen Gewicht Wasser auf und setzt unter

guter Abkühlung allmählig kleine Stücken Natriumamalgam hinzu. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, kann man gröfsere Stücke Amalgam eintragen, und mufs endlich zur Vollendung der Reaction die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschufs an Amalgam zum Kochen erhitzen oder zwölf Stunden stehen lassen. Die Reaction ist beendet, wenn essigsaures Blei in der mit Essigsäure schwach angesäuerten und etwas verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken einen krystallinischen Niederschlag hervorbringt und wenn essigsaures Kupfer nicht mehr einen grünen Niederschlag giebt. Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, mit einem Ueberschufs von Bleizucker versetzt und der krystallinische Niederschlag von amidomalonsaurem Blei mit Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Lösung von Amidomalonsäure darf nicht erwärmt werden und liefert beim Verdunsten im Vacuum ziemlich grofse, undeutlich ausgebildete, glänzende Prismen, beim Versetzen mit einem Ueberschufs von Alkohol glänzende feine Nadeln der reinen Säure. Die Substanz enthält Krystallwasser, welches sie im Exsiccator allmählig vollständig verliert. Zur Analyse diente eine Probe, die mit Alkohol gefällt war und acht Tage unter dem Exsiccator gelegen hatte.

I. 0,2722 Grm. gaben 0,3010 CO_2 und 0,1122 H_2O .

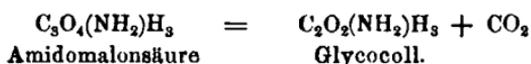
II. 0,2955 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,5430 Platinsalmiak.

Die Formel $\text{C}_3\text{O}_4(\text{NH}_2)\text{H}_3$ verlangt :

	herechnet	I.	II.
C_3	30,25	30,16	—
H_5	4,2	4,58	—
N	11,76	—	11,51.

Die Amidomalonsäure schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure und hinterlässt einen festen farblosen Rückstand, der aus Glycocoll besteht. Sie schmeckt

angenehm sauer wie Citronensäure und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure, indem die Amidomalonsäure glatt in dieselbe und in Glycocoll zerfällt :



So erhaltenes Glycocoll gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,3026 Grm. gaben 0,3578 CO_2 und 0,1879 H_2O .

Die Formel $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)\text{H}_3$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C_2	32	32,2
H_3	6,6	6,9.

Diese Reaction bietet ein doppeltes Interesse dar, indem man einerseits aus Harnsäure Glycocoll, andererseits aus einem Derivat der Malonsäure einen Abkömmling der Essigsäure, die Amidoessigsäure, darstellen kann.

Die Alkalisalze der Amidomalonsäure sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol daraus in Krystallen gefällt. Das Ammoniaksalz bildet glänzende prismatische Krystalle. Die anderen Metallsalze sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge. Das Kalk- und Barytsalz ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und kann daraus krystallisirt werden, das Kupfersalz ist ein weifsgrüner Niederschlag. Versetzt man eine Lösung von amidomalonsaurem Kali mit essigsauerm Kupfer, so erhält man ein blaues Krystallpulver, welches ein Doppelsalz zu sein scheint. In alkalischer Lösung reducirt die Säure das Kupferoxyd beim Erwärmen zu Kupferoxydul. Das Silber- und das Bleisalz sind farblose krystallinische Niederschläge. Die Säure scheint einbasisch zu sein, wenigstens giebt Bleizucker nur ein Salz mit 1 At. Metall, das

I. 0,5060 Grm. gaben 0,2377 CO₂ und 0,0558 H₂O.

II. 0,3574 Grm. gaben 0,2950 SO₄Ba₂.

Die Formel C₃O₅Ba₂ + 3 aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
C ₃	12,8	12,8	—
H ₃	1,1	1,2	—
Ba ₂	48,9	—	48,6.

Bei 150 bis 160° verliert das Salz alles Krystallwasser und gab folgende Zahlen :

I. 0,6113 Grm. gaben 0,3121 CO₂ und 0,0162 H₂O.

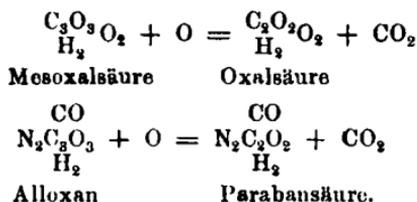
II. 0,3644 Grm. gaben 0,3411 SO₄Ba₂.

Die erhaltenen 0,0162 Grm. Wasser entsprechen 0,29 pC. Wasserstoff, das Salz ist also wasserfrei. Die Formel C₃O₅Ba₂ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C ₃	14,2	13,9	—
Ba ₂	54,2	—	55,1.

Bei der hohen Temperatur, die zur Verjagung des Krystallwassers nöthig war, schien sich die Substanz etwas zersetzt zu haben, wodurch sich auch der zu hohe Barytgehalt erklärt.

Es gelang übrigens nicht, aus diesem Barytsalze die Säure rein zu erhalten, da beim Zersetzen desselben mit Schwefelsäure viel Oxalsäure gebildet wurde. Oxydirende Mittel verwandeln sie ebenfalls in CO₂ und Oxalsäure, gerade so wie der Mesoxalharnstoff (Alloxan) durch dieselben in Kohlensäure und Oxalharnstoff (Parabansäure) zerlegt wird.



Das Kalksalz der Säure ist leichter löslich wie das Barytsalz und krystallisirt in Warzen; das Silbersalz ist ein weißer

Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen sehr leicht reducirt wird

Die Bildung der Mesoxalsäure auf diesem Wege ist besonders deshalb interessant, weil Wöhler und Liebig diese Säure direct aus dem Alloxan durch Zersetzen mit Baryt oder Bleioxyd erhalten hatten und weil Gerhardt aus dieser Reaction die richtige Formel des Alloxans hergeleitet hat. Dafs man trotzdem über die Natur der Alloxangruppe im Unklaren war, lag einerseits an der mangelhaften Kenntnifs der Mesoxalsäure und ihrer Derivate, andererseits an der unvollständigen Untersuchung der Fundamentalreaction. Wöhler und Liebig hatten nämlich bei der Zersetzung des Alloxans mit Bleizucker ein noch stickstoffhaltiges, und bei Anwendung von Barytwasser ein Product erhalten, von dem nur eine Barytbestimmung gemacht wurde. Sie wurden daher bei der Aufstellung der Formel wohl mehr durch die Natur der Reaction als die Resultate der Analyse geleitet, um so mehr, als es nach Versuchen, die ich selber angestellt, sehr schwer ist, das nach ihrer Methode erhaltene Barytsalz in reinem Zustande darzustellen. In den vorliegenden Untersuchungen ist nun diese Schwierigkeit so vermieden, dafs man die Mesoxalgruppe in der Harnstoffverbindung bis zur Malongruppe reducirt, dann vom Harnstoff abgespalten und endlich die erhaltene Malon- oder vielmehr Nitrosomalonsäure zu Mesoxalsäure oxydirt hat. Dabei zeigt sich aber der eigenthümliche Umstand, dafs die so gewonnene Mesoxalsäure mit der nach Liebig und Wöhler's Methode dargestellten nicht identisch ist. Während nämlich das aus Amidomalonsäure dargestellte Barytsalz in schweren, zu Warzen vereinigten Krystallen erhalten wird, bildet das aus Alloxan gewonnene Salz Blättchen; ersteres hält viel stärkeres Erhitzen aus wie dieses giebt aber beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine viel unbeständigere Säure. Ferner verliert

jenes sein Krystallwasser erst ziemlich hoch über 110° , während dieses nach Svanberg und Kolmodin (Berzelius' Jahresbericht XXVII, 165) schon bei 100° wasserfrei wird. Ob dieses verschiedene Verhalten auf einer Verunreinigung des aus Alloxan bereiteten Salzes beruht, oder ob die beiden Säuren nur isomer sind, will ich noch nicht entscheiden, da hierzu ein genaueres vergleichendes Studium derselben erforderlich ist.

Die directe Spaltung in Harnstoff und eine Säure, welche man beim Alloxan, der Barbitur- und Violursäure ausführen kann, ist übrigens nicht bei allen Körpern dieser Gruppe möglich. Dialursäure und Uramil geben z. B. mit Kali gekocht nicht Oxy- oder Amidomalonsäure, indem die Zersetzung in anderer Richtung vor sich geht. Wie in diesem Falle wahrscheinlich die geringe Beständigkeit der Malonsäurederivate, so verhindert in anderen Fällen die große Beständigkeit der Harnstoffverbindungen das glatte Zerfallen derselben. So wird die Hydurilsäure durch kochende Kalilauge nicht verändert und erst durch schmelzendes Kalihydrat, dann aber unter völliger Zerstörung, zersetzt. Für die Frage nach der Natur der Alloxangruppe ist dieser Umstand ohne Bedeutung, da man einerseits aus jedem Gliede derselben ein anderes darstellen kann, welches sich leicht spalten läßt, z. B. aus Dialursäure entweder Alloxan oder Barbitursäure, und andererseits die vom Harnstoffe abgespaltenen Säuren in derselben Weise verändern kann, wie die ursprünglichen Harnstoffverbindungen.

Es wird hierdurch also mit völliger Strenge bewiesen, daß die Alloxangruppe aus substituirten Harnstoffen besteht, und daß der Reihe derselben eine Reihe von Säuren entspricht, welche zwischen der Malon- und der Mesoxalsäure liegen. Da dasselbe schon früher von der Parabangruppe nachgewiesen ist, so kann man das Ergebniss meiner Unter-

suchungen über die Harnsäuregruppe folgendermassen zusammenfassen : Die Abkömmlinge der Harnsäure bestehen zum Theil aus substituirten Harnstoffen, welche die Stammreihe bilden (Alloxanreihe : Alloxan, Dialursäure, Barbitursäure; Parabanreihe : Parabansäure, Allantursäure, Hydantoin, Acetylharnstoff), zum Theil aus mehr oder weniger complicirten Derivaten derselben.

Endlich möge hier noch eine Uebersicht derjenigen Substanzen Platz finden, deren Zusammenhang mit der entsprechenden Säure experimentell nachgewiesen ist :

$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{O}_2 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}_2$
Alloxan	Mesoxalsäure.
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}_2$
Barbitursäure	Malonsäure.
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2(\text{NO})\text{H} \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{O}_2(\text{NO})\text{H} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2(\text{NO})\text{H} \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}_2$
Violursäure	Nitrosomalonsäure.
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)\text{H} \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)\text{H} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)\text{H} \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}_2$
Uramil	Amidomalonsäure.
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{O}_2 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}_2$
Parabansäure	Oxalsäure.
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{OH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{OH}_2 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{OH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}_2$
Hydantoin	Glycolsäure.
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{OH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{C}_2\text{OH}_2 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{OH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{O}$
Acetylharnstoff	Essigsäure.