

Ueber den Hydroxylharnstoff; von Dr. *W. F. C. Dresler* und Dr. *R. Stein* *).

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyansäure entsteht ein Körper $N_2CH_4O_2$, der seiner Bildung und Zusammensetzung nach als Hydroxylharnstoff zu betrachten ist. Die Darstellung desselben ist im Princip nicht verschieden von derjenigen anderer substituierter Harnstoffe, bei der Ausführung sind indessen einige Schwierigkeiten durch besondere Vorsichtsmafsregeln zu überwinden.

Mischt man concentrirte Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Kaliumcyanat (nach der bekannten Methode von Wurtz dargestellt), so tritt sofort starke Erwärmung und damit verbundene Ammoniakbildung und Gasentwicklung ein. Bei den ersten Versuchen wurde das gebildete Kaliumsulfat durch absoluten Alkohol ausgefällt und die alkoholische Lösung vorsichtig verdunstet. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der meist vorzugsweise aus gewöhnlichem Harnstoff bestand, neben welchem wechselnde Quantitäten verschiedener anderer Körper zu erkennen waren; nur einmal gelang es, einen dieser letzteren, der unten beschrieben werden soll, rein darzustellen; Hydroxylharnstoff konnte nicht isolirt werden.

Es wurden darauf wieder äquivalente Mengen von Hydroxylaminsulfat und Kaliumcyanat getrennt von einander in möglichst wenig Wasser gelöst, die Erwärmung beim Mischen durch Abkühlen mit Schneewasser und sehr allmähiges Zu-

*) Herr Dr. Dresler und Herr Dr. Stein haben getrennt von einander gearbeitet; die gegenseitige Ergänzung der erhaltenen Resultate liefs eine gemeinsame Mittheilung geeigneter erscheinen.

sammengiefsen möglichst vermieden, dann sofort absoluter Alkohol zugesetzt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt, und die Lösung mit absolutem Aether versetzt. Dadurch schied sich zunächst eine syrupartige Schichte ab, welche von der ätherischen Lösung getrennt, dann wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und wieder mit Aether gefällt wurde; als ein erneuerter Zusatz von Aether keine Flüssigkeit mehr abschied, sondern nur noch eine Trübung bewirkte, die sich allmähig zu Krystallen vereinigte, wurden alle ätherischen Lösungen zusammengegossen, mit noch etwas Aether versetzt, nach dem Klarwerden der Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Krystallpulver (a) getrennt, und im Wasserbad bei möglichst niedriger Temperatur auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Erkalten schied sich ein grau gefärbtes Krystallpulver ab, welches mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, dann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schieden sich kleine Rosettchen ab (b); die Mutterlauge lieferte eine zweite, etwas weniger reine Krystallisation. Sowohl das Krystallpulver a, als die Krystalle b erwiesen sich bei der Analyse als ziemlich reiner Hydroxylharnstoff :

Krystallpulver a :

- 1) 0,2692 Grm. gaben 0,1650 Kohlensäure und 0,1438 Wasser.
- 2) 0,2858 Grm. gaben 94 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 22° und 756^{mm} Druck.
- 3) Das Krystallpulver wurde nochmals in absolutem Alkohol gelöst, aus dieser Lösung durch Aether gefällt : 0,1885 Grm. gaben 0,1159 Kohlensäure und 0,0972 Wasser.

Krystalle b :

- 4) 0,1966 Grm. gaben 0,1182 Kohlensäure und 0,0945 Wasser.
- 5) 0,2292 Grm. (zweite Krystallisation) gaben 0,1397 Kohlensäure und 0,1198 Wasser.
- 6) 0,2741 Grm. (zweite Krystallisation) gaben 89 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 19°,5 und 749,5^{mm} Druck.

	Berechnet für		Dresler			
	$N_2CH_4O_2$		1 u. 2)	3)	4)	5 u. 6)
N ₂	28	36,84	37,0	—	—	36,82
C	12	15,79	16,72	16,77	16,39	16,62
H ₄	4	5,26	5,94	5,73	5,34	5,81
O ₂	32	42,11	—	—	—	—
	76	100,00.				

Der bei sämtlichen Analysen etwas zu hoch gefundene Kohlenstoff beweist, daß der Hydroxylharnstoff nicht ganz rein war.

Die im Vorgehenden beschriebene Methode lieferte eine im Verhältniß zum angewandten Hydroxylaminsalz sehr geringe Ausbeute an Hydroxylharnstoff. Außerdem erwies dieselbe sich als wenig zuverlässig, indem bei einer möglichst genauen Wiederholung der Darstellung die Isolirung des etwa gebildeten Hydroxylharnstoffs von den reichlich vorhandenen Nebenproducten (meistentheils Harnstoff) nicht einmal gelang.

Es wurde daher anstatt des schwefelsauren das salpetersaure Hydroxylamin angewandt, welches in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Es ist nicht nothwendig, dieses äußerst zerfließliche und sehr schwer krystallisirende Salz krystallisirt darzustellen, sondern man zersetzt die dem anzuwendenden Kaliumcyanat äquivalente Menge Hydroxylaminsulfat mit Baryumnitrat, dampft die Lösung des Hydroxylaminnitrats Anfangs auf dem Wasserbad, schließlicb bei sehr gelinder Temperatur bis zum Syrup ein, indem man darauf achtet, daß keine, Zersetzung des Salzes anzeigende Gasentwicklung eintritt, löst den Syrup in der zwei bis dreifachen Menge völlig absoluten Alkohols, kühlt diese Lösung auf -10 bis -15° ab und setzt dann die Lösung des Kaliumcyanats in möglichst wenig kaltem Wasser portionenweise zu. Sobald durch diesen Zusatz die Temperatur des Gemisches

auf $+ 5$ bis $+ 10^{\circ}$ steigt, hält man mit dem Zusetzen der Kaliumcyanatlösung inne und setzt dasselbe erst fort, nachdem das Gemisch wieder auf etwa $- 10^{\circ}$ abgekühlt ist. So gelingt es, die Lösungen des Hydroxylaminsalzes und Kaliumcyanats zu mischen, ohne dafs eine erhebliche Gas- oder Ammoniakentwicklung eintritt. Eine Probe der vom ausgeschiedenen Salpeter möglichst schnell abfiltrirten Lösung wird mit absolutem Aether vermischt; scheidet sich dadurch eine wässerige Schicht ab, so ist vor dem Zusetzen von Aether zu der Hauptmenge der alkoholischen Lösung zu letzterer noch mehr absoluter Alkohol zuzusetzen, und zwar soviel, dafs durch Aether nur mehr ein krystallinischer Niederschlag (wesentlich Salpeter) entsteht. Dann erst wird die Hauptmenge des Aethers, etwa das $1\frac{1}{2}$ -fache Volum der alkoholischen Lösung, zugesetzt, die nochmals filtrirte Lösung auf dem Wasserbad bei gelinder Temperatur auf ein kleines Volum gebracht, und der beim Erkalten sich ausscheidende Hydroxylharnstoff aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Abfiltriren der alkoholischen Lösung vom Salpeter und das Zusetzen von Aether mufs so rasch als möglich geschehen; in einem Fall, in welchem das letztere versäumt wurde, zeigte die anscheinend unzersetzt aus der Kältemischung herausgenommene alkoholische Lösung, nachdem sie eine Sommernacht hindurch gestanden hatte, einen sehr starken Ammoniakgeruch, und der beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure erhaltene Rückstand bestand fast nur aus gewöhnlichem Harnstoff, vermischt mit kleinen Mengen eines weiter unten zu beschreibenden Kaliumsalzes.

Bei der Analyse des aus salpetersaurem Hydroxylamin erhaltenen Hydroxylharnstoffs wurden folgende Resultate erhalten :

0,4995 Grm. gaben 0,2960 Kohlensäure und 0,2485 Wasser.

0,4835 Grm. gaben 160 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 24° und 757,5^{mm} Druck.

Berechnet für $N_2CH_4O_2$		Stein
N ₂	28	36,84
C	12	15,79
H ₄	4	5,26
O ₂	32	42,11
	76	100,00.

Der Hydroxylharnstoff ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Alkohol. Beim Erkalten heiss gesättigter alkoholischer Lösungen wurde er in kleinen Nadeln oder in Rosettchen erhalten, durch hinreichenden Zusatz von Aether zu der kalten concentrirten alkoholischen Lösung in mikroskopischen rhombischen Blättchen mit abgestumpften spitzen Winkeln. Die Lösungen sind indifferent gegen Lackmuspapier. Er schmilzt bei 128° (Stein), bei 130° (Dresler); wird er im Schmelzen erhalten, so zersetzt er sich unter Gasentwicklung, welche allmähig sehr stürmisch wird; unter den entweichenden Gasen ist Kohlensäure und Ammoniak. Der nach Beendigung der Gasentwicklung bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch; er besteht wesentlich aus gewöhnlichem Harnstoff, vermischt mit anderen Substanzen, deren Menge zur Untersuchung zu gering war. Wird weiter erhitzt, so bilden sich natürlich die Zersetzungsproducte des gewöhnlichen Harnstoffs, wesentlich Cyansäure und Ammoniak. — Die Entstehung des gewöhnlichen Harnstoffs aus dem Hydroxylharnstoff ist wohl in der Weise zu erklären, dass der Hydroxylharnstoff bei circa 130° zerfällt in Cyansäure und Hydroxylamin; letzteres zersetzt sich gleichzeitig wesentlich in Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Mit dem Ammoniak vereinigt sich Cyansäure zu Harnstoff, und zwar theils mit dem aus

dem Hydroxylamin entstehenden Ammoniak, theils mit weiteren Mengen, die durch Einwirkung des Wassers auf einen anderen Theil der Cyansäure entstehen.

Durch kochende Kalilauge wird der Hydroxylharnstoff unter Ammoniakentwicklung, durch rothe rauchende Salpetersäure unter starker Gasentwicklung zersetzt. — Seine Lösungen zeigen ähnliche reducirende Wirkungen wie die Lösungen des Hydroxylamins. Eine mit Silbernitrat versetzte Lösung wird direct nicht gefällt, trübt sich jedoch nach kurzer Zeit durch ausgeschiedenes Silber; durch Erwärmen entsteht ein Silberspiegel, Ammoniakzusatz bewirkt ebenfalls sofort Reduction. — Quecksilberoxyd wird beim Kochen mit der Lösung des Hydroxylharnstoffs zu metallischem Quecksilber reducirt unter Gasentwicklung; die abfiltrirte Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten keinen Rückstand. — Kaliumbichromat wird ebenfalls reducirt, besonders leicht, wenn etwas Schwefelsäure zugesetzt wird. — Eine mit Kupfersalz und etwas Kalilauge versetzte Lösung scheidet Kupferoxydul ab. Kocht man überschüssiges Kupferoxyd mit Hydroxylaminlösung, so scheidet die heifs filtrirte hellgrüne Lösung beim Erkalten einen hellgrünen flockigen Niederschlag ab. — Die Lösung des Hydroxylharnstoffs wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt; in wässriger Lösung verschwindet die Färbung bald beim Stehen, rascher noch durch Kochen; in alkoholischer Lösung ist sie bleibend und bei Ueberschufs von Eisenchlorid fast schwarz oder in sehr verdünnten Lösungen dunkelgrün. Zusatz von Salz- oder Salpetersäure zerstört sofort alle Färbungen.

Salze des Hydroxylharnstoffs zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen. Als eine Auflösung desselben in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet wurde, entwickelte die concentrirte Flüssigkeit Gas, und es blieb ein krystallinischer Rückstand, der wesentlich

aus salpetersaurem Ammoniak bestand. Eine ebenso verdunstete Lösung in Salzsäure hinterliefs ebenfalls einen krystallinischen Rückstand, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein völlig salzsäurefreies Product erhalten wurde, welches nicht mehr die für den Hydroxylharnstoff charakteristische Färbung mit Eisenchlorid zeigte, einstweilen aber noch nicht näher untersucht wurde.

Es wurde bereits oben erwähnt, dafs neben dem Hydroxylharnstoff und anstatt desselben andere Körper aus der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyansäure hervorgehen. Häufig tritt gewöhnlicher Harnstoff auf; von den noch nicht bekannten oder nicht hinreichend erkannten Producten konnte wesentlich nur eines etwas näher untersucht werden. Dasselbe hatte sich gebildet, als nicht sehr concentrirte Lösungen von Kaliumcyanat und Hydroxylaminsulfat mit einander vermischt, das gebildete Kaliumsulfat durch Alkohol ausgefällt, die abfiltrirte alkoholische Lösung auf dem Wasserbad vorsichtig verdunstet und dann erst mit absolutem Aether versetzt worden war. Durch den Aetherzusatz schied sich eine wässerige, Harnstoff und nicht näher bestimmbare Producte enthaltende Schicht ab. Die ätherische Lösung wurde theilweise abdestillirt, dann über Schwefelsäure verdunstet; die concentrirte Lösung entwickelte etwas Gas und Ammoniak, scheint demnach eine Zersetzung erlitten zu haben, die möglicherweise erst Veranlassung gab zur Bildung des schliesslich in Form von grünlich gefärbten Krystallen hinterbleibenden Productes.

Die Krystalle wurden zwei Mal aus einem Gemisch von 4 Volumen absolutem Alkohol und 1 Volum Wasser umkrystallisirt und dadurch farblos erhalten.

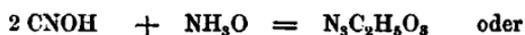
Die Analyse führte zur Formel $N_3C_2H_5O_3$.

0,2723 Grm. gaben 0,204 Kohlensäure und 0,11 Wasser.

0,3163 Grm. gaben 99 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 20° und 755^{mm} Druck.

Berechnet für $N_3C_2H_5O_3$		Dresler
N ₃	42	35,29
C ₂	24	20,17
H ₅	5	4,20
O ₃	48	40,34
	119	100,00.

Die Entstehung dieses Körpers ist leicht verständlich; er setzt sich zusammen aus 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Hydroxylamin, sei es nun, dafs diese sich direct mit einander vereinigen, oder dafs 2 Mol. Hydroxylharnstoff unter Ausscheidung von 1 Mol. Hydroxylamin zusammentreten :



Hydroxyl-
harnstoff.

Bei der letzteren Annahme wird die Bildung der des Biuret's analog; ihrer empirischen Formel nach kann die Substanz $N_3C_2H_5O_3$ als Hydroxylbiuret angesehen werden. Ihre Reactionen stellen sie ebenfalls neben andere Hydroxylaminderivate.

Der neue Körper ist löslich in Wasser, besonders leicht in heifsem; er löst sich in wasserhaltigem Alkohol, in absolutem Alkohol dagegen selbst beim Kochen nur wenig. Aus alkoholischer Lösung wird er durch Zusatz von etwas Aether in mikroskopischen, vierseitigen, anscheinend schiefrhombischen Prismen erhalten. Gegen Lackmuspapier sind seine Lösungen indifferent. Er schmilzt bei 134°, zersetzt sich dann plötzlich unter ähnlichen Erscheinungen wie der Hydroxylharnstoff. Beim Erhitzen im Röhrchen bleibt schliesslich ein weifser, schwer sublimirbarer Körper.

Kaliumhydrat und rothe rauchende Salpetersäure wirken ähnlich wie auf Hydroxylharnstoff. — Zusatz von Silbernitrat verändert die kalte Lösung Anfangs nicht; bei längerem Stehen aber oder beim Erwärmen scheidet sich ein weißer flockiger Niederschlag ab, der sich im Licht bald dunkel färbt. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich; die ammoniakalische Lösung wird in der Kälte allmähig, beim Erhitzen sofort reducirt, unter Bildung eines Metallspiegels. — Quecksilberoxyd und kalische Kupferlösung werden beim Erwärmen reducirt. Wird eine wässrige Lösung längere Zeit mit überschüssigem Kupferoxyd gekocht, dann filtrirt, so scheiden sich aus der Lösung kleine undeutliche Kryställchen ab. Trägt man dagegen nicht überschüssiges Kupferoxyd in die Lösung ein und erhitzt nur kurze Zeit zum Sieden, so verbindet sich das Kupferoxyd mit dem Körper $N_3C_2H_5O_3$ zu hellgrünen mikroskopischen haarförmigen Nadeln. Eine Lösung von Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor.

Bei dem Versuche, ein salzsaures Salz des neuen Körpers darzustellen, wurde derselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und Kaliumhydrat verdunstet. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in rosetteartigen Krystallen erhalten wurde, die chlorfrei waren und sich durch die Analyse als Hydroxylharnstoff erwiesen :

0,2035 Grm. gaben 0,1218 Kohlensäure und 0,0987 Wasser.

0,2504 Grm. gaben 81 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 19° und 758,5^{mm} Druck.

Dies entspricht 16,32 pC. Kohlenstoff, 5,39 pC. Wasserstoff und 37,1 pC. Stickstoff, während die Formel des Hydroxylharnstoffs 15,79 pC. Kohlenstoff, 5,26 pC. Wasserstoff und 36,84 pC. Stickstoff verlangt.

Der erhaltene Hydroxylharnstoff zeigte die charakteristische blauviolette Färbung mit Eisenchlorid.

Es hatte demnach durch die Einwirkung von Salzsäure eine Zersetzung in der Art stattgefunden, dafs aus einem Mol. des Körpers $N_3C_2H_5O_3$ ein Mol. Cyansäure abgespalten wurde :



Ammoniak, welches bei Gegenwart von Wasser aus der austretenden Cyansäure entstehen mußte, war im Filtrat vom Hydroxylharnstoff in Form von Chlorammonium leicht nachzuweisen.

Die erwähnte Bildung von Hydroxylharnstoff aus dem Körper $N_3C_2H_5O_3$ steht in einem scheinbaren Widerspruch mit der Zersetzbarkeit des Hydroxylharnstoffs durch Salzsäure. Allein es ist begreiflich, dafs die Reaction nur bis zur Abspaltung von ein Mol. Cyansäure fortgeschritten sein konnte, ohne dafs deshalb schon aller Hydroxylharnstoff zersetzt sein mußte.

Zum Schlufs sei noch ein Kaliumsalz erwähnt, welches, wie bereits oben gesagt wurde, bei einem Versuch zur Darstellung des Hydroxylharnstoffs aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten wurde. Dasselbe fand sich theils dem gewöhnlichen Harnstoff, der die Hauptmenge des anstatt des erwarteten Hydroxylharnstoffs erhaltenen Productes ausmachte, beigemischt, theils dem Salpeter, der durch Umsetzung des Hydroxylaminnitrats mit dem Kaliumcyanat entstand. Der Harnstoff wurde entfernt durch Auskochen mit möglichst wenig 90grädigem Alkohol, in welchem das Kaliumsalz sehr wenig löslich ist. Aus dem Salpeter wurde das Salz durch Auskochen desselben mit viel Weingeist ausgezogen, dann durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und durch Auflösen in Wasser und Fällen der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gereinigt, bis es keine Reaction auf Sal-

petersäure mehr zeigte. Die Analyse stimmt hinreichend mit der Formel $N_6C_4H_9O_6K$.

- 1) 0,2565 Grm. (mit chromsaurem Blei verbrannt) gaben 0,1675 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.
- 2) 0,2845 Grm. gaben 77,5 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 23° und 757^{mm} Druck.
- 3) 0,162 Grm. gaben 0,049 Kaliumsulfat.
- 4) 0,1185 Grm. gaben 0,037 Kaliumsulfat.

Berechnet für $N_6C_4H_9O_6K$	Stein		
	1, 2 u. 3)	4)	
N ₆ 84	30,44	30,58	—
C ₄ 48	17,39	17,81	—
H ₉ 9	3,26	3,71	—
O ₆ 96	34,78	—	—
K 39,2	14,13	13,56	13,99
276,2	100,00.		

Das Salz bildet mikroskopische farblose Nadeln. Seine Lösungen färben Eisenchlorid intensiv kirschroth; die Färbung erhält sich auch in wässriger Lösung, verschwindet aber durch einen Tropfen Mineralsäure.

Nach seiner Formel, die indess einer weiteren Bestätigung noch bedarf, scheint dieses Salz in einer einfachen Beziehung zu dem Körper $N_3C_2H_5O_3$ zu stehen. Es leitet sich ab von 2 Mol. dieses Körpers, indem darin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Kalium vertreten ist. Andere Beobachtungen zeigen, dafs in den amidartigen Derivaten des Hydroxylamins Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist; da nun die aus Cyansäure und Hydroxylamin entstehenden Körper Amide sind, die das Radical CO enthalten, so erscheint auch in ihnen die Vertretbarkeit von Wasserstoff durch Metall möglich.

W. Lossen's Laboratorium in Heidelberg, 31. März 1869.