

Das krystallisirte Salz besteht aus $C^{18}H^9CuO^6 + 2HO$. Denn ein Salz von dieser Zusammensetzung muß der Theorie nach 8,38 Proc. Wasser enthalten. Gefunden sind 8,52 Proc.

Hiernach ist nicht mehr zu bezweifeln, daß das leicht in Alkohol lösliche Natronsalz, aus welchem dieses Kupfersalz dargestellt worden war, kresoxacetsaures Natron war. Meine frühere Angabe, es müsse aus dem Kresylalkohol ebenfalls eine Oxacetsäure erzeugt werden können, deren Formel $C^{18}H^{10}O^6$ ist, hat daher der Versuch vollkommen bestätigt. Leider stand mir nur so viel Substanz zur Verfügung, um die vorstehend beschriebenen Versuche auszuführen. Ich überlasse es anderen, die im Besitz von reinem Kresylalkohol sind, diese Säure einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

VI. *Nachträgliche Bemerkungen zu dem Aufsatz „freiwillige Zersetzung des Alloxan“¹⁾; von W. Heintz.*

Leider ist mir erst etwa acht Tage nach Absendung des Correcturbogens der in der Ueberschrift genannten Arbeit vergönnt gewesen den Aufsatz von Dr. G. v. Rath²⁾, betitelt »krystallographische Beiträge« zu lesen, in welchem sich eine von Baumert ausgeführte Untersuchung von freiwillig zersetztem Alloxan beschrieben findet.

Nach dieser Untersuchung ist darin Alloxantin und Parabansäure enthalten. Ich zweifle keinen Augenblick, daß in der von Baumert untersuchten Substanz diese Körper wirklich vorhanden waren. Diesem lagen aber die Producte der beginnenden Zersetzung des Alloxans vor, während ich

1) Diese Ann. Bd. 111, S. 436.

2) Diese Ann. Bd. 110, S. 94*.

die eines weit spätern Stadiums derselben untersucht habe. Es ist daher nicht zu verwundern, daß ich Alloxan und Alloxantin nicht mehr zu finden im Stande war. Man könnte aber in Zweifel seyn, ob das von mir darin gefundene oxalursäure Ammoniak, ob der Harnstoff und die Oxalsäure darin präexistirt haben oder erst durch die Einwirkung der angewendeten Reagentien auf die nach Baumert's Versuchen in dem zersetzten Alloxan enthaltene Parabansäure gebildet worden seyen.

In der That ist die Möglichkeit hiervon nicht abzuleugnen. Denn ich hatte zur Abscheidung der Oxalsäure aus der Flüssigkeit Kalihydrat in geringem Ueberschuß angewendet. Freilich war hiebei, was in der oben citirten Arbeit zu erwähnen versäumt worden ist, sorgfältig jede Erwärmung vermieden und die Abscheidung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure so sehr als möglich beschleunigt worden, um eine Zersetzung durch den Einfluß des Kalks zu verhindern. Allein es war dabei Ammoniak frei geworden, welches nun beim Eindampfen etwa vorhandene Parabansäure in die nachher gefundene Oxalursäure umwandeln konnte. Ja selbst die bloße Sättigung mit Kalk konnte diese Umwandlung wirklich bedingen.

Hierdurch würde sich denn erklären lassen, weshalb ich bei meinen Versuchen keine Parabansäure und statt ihrer Oxalursäure gefunden habe. Die Bildung von Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak kann aber nicht auf ähnliche Weise erklärt werden, wie ich in dem Folgenden darzuthun suchen werde.

Wenn auch schon seit der Entdeckung der Parabansäure durch Liebig und Wöhler bekannt ist, daß diese Säure unter dem Einfluß von Basen in Oxalursäure übergeht, und man auch schon seit langer Zeit weiß, daß die freie Oxalursäure durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt, so habe ich doch nur bei Strecker¹⁾ die Angabe finden können, daß diese Säure auch nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak diese Zersetzung erleidet.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 52*.

Dies ist wirklich der Fall. Erwärmt man nämlich Parabansäure mit kohlen-saurem Kalk gelinde bis zur Sättigung, filtrirt, und fügt zu dem nur oxalursäuren Kalk enthaltenden Filtrat Ammoniak, so wird aus der klaren Flüssigkeit durch Kochen schnell eine reichliche Menge oxal-säuren Kalks gefällt. Dasselbe geschieht, freilich außerordentlich viel langsamer, wenn man die Flüssigkeit im neutralen Zustande kocht. Neben Oxalsäure bildet sich hierbei natürlich Harnstoff.

Dafs unter diesen Umständen die Oxalursäure die erwähnte Zersetzung erleidet, hat nichts Auffallendes, ja man konnte sie voraussehen, wenn man sie mit Laurent und Gerhardt der Oxaminsäure analog betrachtet, nach welcher Ansicht sie sich zum Harnstoff so verhält, wie die Oxaminsäure zum Ammoniak.

Hiernach könnte es nun scheinen, als wenn wirklich die von mir in der zersetzten Alloxanmasse gefundenen Körper, Oxalursäure, Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak, da sie so leicht und durch Operationsweisen, welche ich bei meiner Untersuchung angewendet habe, aus Parabansäure entstehen, erst durch die Arbeit selbst aus dieser Säure erzeugt worden wären. Dessenungeachtet läfst sich aus der frühern Untersuchung selbst mit Sicherheit ableiten, dafs Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak schon darin präexistirten.

Oxalsäure und Ammoniak hatte ich nämlich bei Probeversuchen in Lösungen der Substanz gefunden, die gar nicht erbitzt worden waren. Weder Parabansäure noch Alloxantin geben in kalter Lösung mit kalter Kalilösung versetzt Aulafs zur Bildung ammoniakalischer Dämpfe. Diese entstanden aber reichlich, als etwas der zersetzten Alloxanmasse damit übergossen wurde. Ferner: die kalte Lösung derselben gab mit Chlorecalciumlösung versetzt sofort einen starken, in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag, eine Reaction, die weder Alloxantin, noch Parabansäure zeigen, wenn sie von Oxalsäure frei sind.

Dafs in der That Oxalsäure und Ammoniak in der von mir untersuchten Alloxanmasse schon präexistirten, wird

auch dadurch bewiesen, daß sofort, als die verdünnte Lösung des zersetzten Alloxans in Wasser in der Kälte mit Kalihydrat versetzt wurde, eine sehr beträchtliche Menge oxalsäuren Kalks niederfiel. Wäre in derselben keine Oxalsäure, sondern nur Parabansäure vorhanden gewesen, so mußte diese Säure selbst in der heiß dargestellten Lösung, weil sie sauer war, noch unverändert vorhanden seyn. Als nach dem Erkalten die verdünnte Lösung mit Kalkhydrat gesättigt wurde, konnte sich nur in vielem Wasser löslicher neutraler oxalursaurer Kalk bilden, nicht aber oxalsaurer Kalk. Erst im Kochen hätte die Zersetzung jenes und die Abscheidung dieses Salzes eintreten können. Ebenso hätte hierbei nicht Ammoniak frei werden können, wenn diese Substanz nicht schon in der zersetzten Alloxanmasse vorhanden gewesen wäre. Denn die Parabansäure konnte unter dem Einfluß des Kalks zunächst nur in Oxalursäure übergehen und der oxalursaurer Kalk durch Erhitzen in Oxalsäure und Harnstoff. Ammoniak konnte sich nur durch langsame Zersetzung aus diesem bilden. Die Menge desselben in der mit Kalk gesättigten Flüssigkeit war aber so groß, daß nach Abscheidung des überschüssig zu der Lösung des zersetzten Alloxans hinzugesetzten Kalks durch Kohlensäure nicht nur die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ganz frei von Kalk war, sondern auch reichlich freies oder kohlen-saures Ammoniak enthielt.

Hieraus ergibt sich nun auch der Beweis, daß der gefundene Harnstoff in der zersetzten Alloxanmasse präexistirt haben muß. Beim Erhitzen der ammoniakalischen, von Kalk freien Flüssigkeit, die nun oxalursaures Ammoniak aber keine Oxalsäure mehr enthalten mußte, wenn Parabansäure vorhanden gewesen war, konnte nun freilich aus jener Säure Oxalsäure und Harnstoff entstehen, und daher könnte der Harnstoff stammen, welchen ich darin wirklich fand. Allein dann hätte in dieser Flüssigkeit eine der Menge des Harnstoffs entsprechende Menge Oxalsäure gewesen seyn müssen. Es wurde darin aber zwar eine sehr große Menge Harnstoff, aber kein oxalsaures Ammoniak oder oxalsaurer

Harnstoff, bemerkt. Wäre der gefundene Harnstoff erst in dieser Weise gebildet worden, so wäre es unmöglich gewesen, die gleichzeitig gebildete grofse Menge Oxalsäure zu übersehen.

Hiernach scheint es zweifelhaft, ob die Oxalursäure bei meinen Versuchen aus der untersuchten Substanz durch die Operationen erst gebildet worden ist, oder ob sie darin schon präexistirte. Ich glaube mich für Letzteres entscheiden zu dürfen.

Aus der Anwesenheit so grofser Mengen von Ammoniak und Harnstoff, wie ich gefunden habe, so wie aus der Abwesenheit von Alloxan und Alloxantin folgt, dafs die Zersetzung entschieden weiter vorgeschritten war, als in der von Baumert untersuchten Substanz. Denn ich glaube nicht, dafs man annehmen darf, die Zersetzung des Alloxan habe in Baumert's Falle einen ganz anderen Gang genommen, als in dem meinigen. Der einzige Umstand, der auf eine Verschiedenheit desselben hindeuten könnte, wäre, dafs in jenem Falle eine Explosion auf die Zersetzung aufmerksam machte, in diesem dagegen eine solche nicht stattfand. Jene Explosion war aber sicherlich nur durch den zufälligen Umstand veranlafst, dafs das Gefäfs, in welchem das sich unter Kohlensäureentwicklung zersetzende Alloxan aufbewahrt wurde, lange Zeit nicht geöffnet und vollkommen luftdicht verschlossen war.

Wenn nun nach Baumert's Untersuchung das Alloxan zunächst in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure zerfällt, schliefslich aber nach meinen Untersuchungen sehr viel Oxalsäure und Harnstoff in der zersetzten Alloxanmasse enthalten ist, so darf man wohl kaum zweifeln, dafs, ehe diese Körper entstehen, Oxalursäure gebildet wird, die so leicht durch blofse Wasseraufnahme aus der Parabansäure erzeugt wird, und die ebenso leicht in Oxalsäure und Harnstoff übergeht. Das Ammoniak wäre dann erst ein weiteres Zersetzungsproduct des Harnstoffs.

Demnach denke ich mir den Vorgang bei der freiwilligen Zersetzung des Alloxan wie folgt. Zuerst findet die

Umsetzung des krystallisirten Alloxan in Kohlensäure, Alloxantin und Parabansäure statt, wie sie Baumert angegeben hat. Diese Säure und ein Theil des Alloxantins sind in dem Krystallwasser des Alloxans aufgelöst. In dieser Lösung nimmt das Alloxantin wieder langsam Sauerstoff aus der Luft auf, wodurch wieder Alloxan gebildet wird, das von Neuem die erst erwähnte Zersetzung erleidet, welcher Proceß so lange sich fortsetzt, bis alles Alloxan und Alloxantin in Parabansäure und Kohlensäure umgewandelt ist. Die Parabansäure nimmt in der Kälte als freie Säure äußerst langsam Wasser auf und geht in Oxalursäure über, die in diesem Zustande eben so langsam in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt, welcher letztere seinerseits in kohlen-saures Ammoniak übergeht.

Um mich zu überzeugen, daß meine Angaben, aber eben so auch die von Baumert richtig sind, dazu schien mir eine Untersuchung des von mir selbst dargestellten zersetzten Alloxan dienen zu können, dessen ich in meiner früheren Abhandlung erwähnt und von dem ich angegeben habe, daß es noch unzersetztes Alloxan enthielt.

Diese Substanz war nicht feucht. Der Umstand, daß durch einen Zufall das Glas, in welchem ich es früher aufbewahrt hatte, ein Loch bekommen hatte, wodurch das bei der Zersetzung des Alloxan frei gewordene Krystallwasser Gelegenheit bekam, zu verdunsten, war Ursache davon. Weitere Folge dieser Entfernung des Wassers war auch wohl, daß die Masse in ihrer Zersetzung gehemmt worden war.

Eine Probe dieser Substanz entwickelte, als sie mit Wasser zerrieben und mit Kalihydrat versetzt worden war, sehr reichlich Ammoniak. Der Rest derselben wurde mit wenig Wasser fein gerieben und auf ein Filtrum gebracht. Der mit wenig Wasser gewaschene Rückstand auf dem Filtrum bestand im wesentlichen aus Alloxantin. Durch einmalige Umkrystallisation wurde es vollkommen rein erhalten. Die Krystalle zeigten alle charakteristischen Reactionen dieses Körpers.

Eine Probe der von diesen Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit gab mit Chlorcalciumlösung versetzt sofort einen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak sich vermehrte. Als die filtrirte Flüssigkeit gekocht wurde, schied sich noch eine weitere Quantität oxalsaurer Kalks aus, welche Reaction auf die Gegenwart der Oxalursäure in der Flüssigkeit hinweist. Es darf aber daraus nicht auf die Gegenwart der Oxalursäure in der zersetzten Alloxanmasse selbst geschlossen werden, da diese Säure bei dem Versuch erst aus Parabansäure gebildet worden seyn konnte.

Bei der Verdunstung des Filtrats unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure schieden sich deutliche, in kaltem Wasser lösliche Krystalle aus, die Parabansäure und Oxalsäure enthielten. Denn eine kalt bereitete wässrige Lösung einer Probe der von der Mutterlauge getrennten, mit wenig kaltem Wassers gewaschenen und zwischen Fließpapier gepressten Krystalle gab auf Zusatz von Chlorcalciumlösung zwar schon unmittelbar einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk; als aber auf Zusatz von etwas Ammoniak die Flüssigkeit filtrirt und dann gekocht ward, so wurde ein neuer Niederschlag dieses Salzes gebildet.

Diese Eigenschaft der Krystalle deutet auf die Gegenwart von Parabansäure oder von Oxalursäure hin. Da die untersuchten Krystalle aber leicht löslich waren, so konnte wenigstens freie Oxalursäure nicht vorhanden seyn, die bekanntlich äußerst schwer löslich ist. Auch aus oxalsaurem Ammoniak konnten sie nicht bestehen. Denn dieses Salz krystallisirt in wenig ausgebildeten Nadeln oder Blättchen.

Nachdem durch allmähliches Verdunsten unter der Luftpumpe möglichst viel dieser Krystalle gesammelt worden war, wurden sie noch einmal in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung nochmals unter der Luftpumpe der Verdunstung überlassen, um dadurch entweder die Parabansäure oder die oxalsäure Verbindung rein zu erhalten. Beim Verdunsten unter der Luftpumpe schieden sich nun flache nadelartige Krystalle aus, die ich anfänglich für oxalsaures Ammoniak hielt. Allein sie enthielten keine Spur Am-

moniak, besaßen aber die Reactionen der Parabansäure. Auch nahmen sie bei nochmaliger Umkrystallisation, wobei sich nun größere Krystalle bildeten, ganz die Form der Parabansäure an.

Die von der Parabansäure möglichst geschiedene Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten unter der Luftpumpe eine dicke extractartige Masse, in der sich einige Krystalle fanden. Um darin den Harnstoff nachzuweisen, sättigte ich sie nach Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Kalk, ohne die Flüssigkeit zu erwärmen. Der überschüssige kohlensaure Kalk enthielt nun oxalsaurer Kalk, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Verdunsten unter der Luftpumpe Krystalle von oxalursaurer Kalk ab, welche Verbindung wohl aus dem Rest der vorhandenen Parabansäure gebildet war. Die davon getrennte Flüssigkeit hinterließ eine geringe Menge von Krystallen, die sich in wenig Wasser nicht lösten. Sie wurden dadurch geschieden, und die Lösung nochmals unter der Luftpumpe auf ein geringes Volum gebracht. Diese Flüssigkeit versetzte ich dann mit Salpetersäure, worauf nach einiger Zeit Krystalle entstanden, die nicht sicher als salpetersaurer Harnstoff erkannt werden konnten. Ich löste sie nochmals in Wasser, nachdem sie von der Salpetersäure abgepresst waren, wobei eine geringe Menge eines pulverigen Körpers (wohl Oxalursäure) zurückblieb. Durch freiwillige Verdunstung dieser wässerigen Lösung entstanden aber auch nicht Krystalle, die man unmittelbar unter dem Mikroskop als salpetersaurer Harnstoff erkannt hätte. Der salpetersaure Harnstoff hat aber die charakteristische Eigenschaft, daß er durch Salpetersäure aus der wässerigen Lösung gefällt wird. Die concentrirte wässerige Lösung der erwähnten Krystalle gab in der That auf Zusatz dieser Säure sofort einen krystallinischen Niederschlag, und die nun gebildeten Krystalle besaßen vollkommen die Form des salpetersauren Harnstoffs.

Nach diesen Versuchen entstehen wirklich alle die Stoffe bei der freiwilligen Zersetzung des Alloxan, welche von

Baumert und von mir früher in den Producten derselben gefunden worden sind. Nur für das Vorhandenseyn der Oxalursäure fehlt noch der experimentelle Beweis. Indessen da diese Säure gewifs als Zwischenproduct bei dem Uebergang der Parabansäure in Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak gebildet wird, so darf man wohl kaum daran zweifeln, dafs auch sie unter günstigen Umständen in kleiner Menge in den Zersetzungsproducten des Alloxan wird gefunden werden können.

VII. *Darstellungsmethode des Glycolsäurehydrats; von W. Heintz.*

Von allen Bildungsweisen der Glycolsäure ist ohne Zweifel die aus der Monochloressigsäure diejenige, welche am Einfachsten grofse Mengen derselben zu erzeugen erlaubt. Bekanntlich wird diese Säure unter dem Einflufs der Alkalien in der Kochhitze in glycolsaures Alkali und in Chlormetall verwandelt. Hieraus kann man dann wohl mit Hülfe von Schwefelsäure und Alkohol das Alkali möglichst abscheiden, die Flüssigkeit aber nach Entfernung der etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure durch Barythydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd kochen und das gebildete glycolsaure Zinkoxyd durch Umkrystallisiren reinigen. Aus diesem kann dann durch Schwefelwasserstoffgas die Glycolsäure als Hydrat abgeschieden werden.

Diese Methode ist aber mit bedeutendem Verlust verbunden, weil das Chlorzink die Krystallisation des glycolsauren Zinkoxydes sehr beeinträchtigt. Man könnte diese Verbindung freilich zuvor durch Alkohol extrahiren. Allein dadurch würde der andere Fehler dieser Methode nur noch gröfser, nämlich der der Umständlichkeit und Kostspieligkeit.