

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 Carbamid 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.

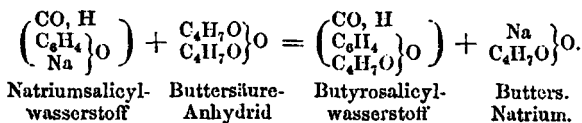
**) Diese Annalen CXLVIII, 203.

Anhydrids erhalten hatte, erschien es wünschenswerth, die Veränderungen zu verfolgen, welche bei der Bildung eines dieser neuen Producte statthaben, und zugleich, die Beziehungen desselben zu dem gewöhnlichen Cumarin durch die Hervorbringung einer neuen Cumarsäure noch weiter festzustellen. Ich habe deshalb die Veränderungen untersucht, welche bei der Bildung des Buttersäure-Cumarins und der ihm entsprechenden Säure statt haben.

Butyrosalicylwasserstoff. — Eine Lösung von Buttersäure-Anhydrid in wasserfreiem Aether wird mit Natriumsalicylwasserstoff (von beiden Körpern werden äquivalente Mengen angewendet) 2 bis 3 Tage lang in Berührung gelassen. Die ätherische Lösung wird dann von dem entstandenen buttersauren Natrium abfiltrirt und mit einer kleinen Menge einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt. Sie wird dann über wasserfreiem kohlensaurem Natrium entwässert und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen ist, steigt die Temperatur allmählig, aber kein recht constanter Siedepunkt ist zu beobachten; das Hauptproduct geht indessen bei etwa 260 bis 270° C. über und wird für sich aufgesammelt. Die Analysen desselben ergaben Zahlen, welche zu der Formel $C_{11}H_{12}O_3 = HC_7H_4(C_4H_7O)O_2$ stimmen:

	berechnet		gefunden		
C ₁₁	132	68,75	68,50	68,46	68,38
H ₁₂	12	6,25	6,32	6,19	6,16
O ₃	48	25,00	—	—	—
	192	100,00.			

Das Product repräsentirt also Salicylwasserstoff, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Butyryl ersetzt ist, und seine Bildung ist der des Acetosalicylwasserstoffs analog:



Der Butyrosalicylwasserstoff ist ein, bei etwa 260 bis 270° C. siedendes Oel. Er hat einen schwachen Geruch nach Buttersäure, welcher mit dem nach Salicylwasserstoff gemischt ist. Er ist nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether.

Bei der Behandlung mit zweifach-schwefligsaurem Alkali scheint er sich zu Buttersäure und Salicylwasserstoff zu zersetzen, welcher letztere sich mit dem zweifach-schwefligsauren Salze vereinigt.

Durch eine starke Lösung von Kaliumhydrat wird er sofort zersetzt, unter Bildung einer festen Masse von Kaliumsalicylwasserstoff und buttersaurem Kali; diese Zersetzung findet unter beträchtlicher Temperaturerhöhung statt.

Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Butyrosalicylwasserstoff. — Ein Gemische von Butyrosalicylwasserstoff und Essigsäure-Anhydrid färbt sich schwach braun, wenn sie in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 140 bis 150° C. erhitzt wird. Läßt man nach dem Oeffnen der Röhre das Product 1 bis 2 Tage lang mit Wasser in Berührung, so scheiden sich Krystalle ab; diese ergaben, zwischen Fliesspapier gepreßt und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, eine der Formel $C_{13}H_{14}O_6$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{13}	156	58,64	58,92
H_{14}	14	5,26	5,60
O_6	96	36,10	—
	266	100,00.	

Diese Formel ist die der Verbindung von Acetosalicylwasserstoff mit Essigsäure-Anhydrid. Die Identität des jetzt erhaltenen Productes mit dieser Verbindung wurde durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes bestätigt. Bei der Bildung dieses Productes wurde das Radical Butyryl durch

Dieses geschmolzene Product ist vollkommen löslich in Wasser, und auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung wird es zu einer rein weissen Masse kleiner Krystalle. Um etwa vorhandenes noch unverändertes Buttersäure-Cumarin von diesem Producte abzuscheiden, wurde letzteres in einer kleinen Menge Ammoniakflüssigkeit gelöst, mit Säure gefällt, gut ausgewaschen und getrocknet. So behandelt enthält es noch eine kleine Menge Buttersäure-Cumarin. Diese wird leicht durch Digeriren mit Chloroform entfernt, in welchem der neue Körper sehr schwer löslich ist. Letzterer wird dann noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Bei 100° getrocknet ergab er Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ entsprechen :

	gefunden		gefunden
C_{11}	132	68,75	68,30
H_{12}	12	6,25	6,46
O_3	48	25,00	—
	192	100,00.	

Dieses Product ist offenbar Buttersäure-Cumarsäure, das dritte Glied der Reihe.

$C_9H_8O_3$ gewöhnliche Cumarsäure.

$C_{10}H_{10}O_3$ Propionsäure-Cumarsäure (noch unbekannt).

$C_{11}H_{12}O_3$ Buttersäure-Cumarsäure.

Es ist auch isomer mit Butyrosalicylwasserstoff.

Die *Buttersäure-Cumarsäure* krystallisirt in glänzenden flachen Prismen. Sie schmilzt bei ungefähr 174° C., wird aber bei dieser Temperatur etwas zersetzt. Sie ist äusserst löslich in Alkohol und in Aether, aber schwerlöslich in Wasser und in Chloroform. Sie färbt nicht die Lösungen von Eisenoxydsalzen. Sie hat nur den Character einer schwachen Säure, aber sie zersetzt doch eine siedende Lösung von kohlen-saurem Natrium unter Aufbrausen. Wie die gewöhnliche Cumarsäure bildet auch sie nur solche Salze, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt ist.

Natriumsalz. — Es wird dargestellt durch Kochen eines Ueberschusses der Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium; nachdem die Lösung einen Tag lang gestanden hat, wird sie filtrirt und eingedampft. Es ist ein krystallinisches und sehr leicht lösliches Salz.

Silbersalz. — Eine Lösung des Natriumsalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen blafsgelben Niederschlag; dieser verändert sich indessen plötzlich und wird fast weifs und krystallinisch. Er ist etwas löslich in Wasser und auch in der Lösung des Natriumsalzes. Behufs der Analyse mufs man ihn sehr sorgfältig trocknen, denn er ist geneigt, sich bei 100° zu schwärzen, während eine niedrigere Temperatur für ein vollständiges Trocknen nicht ausreichend zu sein scheint. Er ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $C_{11}H_{11}AgO_3$ stimmen :

	berechnet		gefunden	
C ₁₁	132	44,14	43,85	
H ₁₁	11	3,68	3,89	
Ag	108	36,12	36,43	35,87
O ₃	48	16,06	—	
	299	100,00.		

Ammoniumsalz. — Buttersäure-Cumarinsäure löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, aber die resultirende Lösung zersetzt sich beim Eindampfen und als Rückstand bleibt nur die Säure.

Nach diesen Resultaten kann, wie ich glaube, darüber kein Zweifel bleiben, dafs die neuen Cumarine wahre Homologe des natürlich vorkommenden Cumarins sind.