

säure dargestellten Chlorpropionsäure. Eine Chlorbestimmung ergab 32.95 statt 32.72 pCt. Sie destillirte vollständig zwischen 185^o und 186^o. Der Siedepunkt der aus Milchsäure dargestellten Säure ist 186^o. Das specifische Gewicht wurde 1.27 statt 1.28 gefunden. Die zwei Säuren stimmen auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollständig mit einander überein.

Diese Versuche beweisen, dass die gechlorten Säuren aus den vermeintlich verschiedenen Oxysäuren identisch sind. Dass also die letzteren auch identisch sind, erscheint im höchsten Grade wahrscheinlich.

Ich habe gleiche Quantitäten gewöhnlicher und Thebomilchsäure mit Kupferoxyd neutralisirt und die Salze in möglichst ähnlichen Schalen krystallisiren lassen. Bei sorgfältiger Vergleichung konnte kein Unterschied in den Krystallformen zwischen den zwei Salzen beobachtet werden.

In neuester Zeit hat Wislicenus*) eine dritte Milchsäure entdeckt, welche sich von den andern wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie die Polarisationsebene dreht. Die Thebomilchsäure, in dieser Richtung untersucht, ergab sich als optisch inactiv.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche sind immer nebenbei mit gewöhnlicher Milchsäure wiederholt worden. Ich habe hierbei Gelegenheit gehabt, meine früheren Angaben über die freie Chlorpropionsäure zu bestätigen und die Bedingungen ihrer Reindarstellung genauer zu studiren. Ich hoffe meine Resultate nächstens der Gesellschaft mittheilen zu können.

55. H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate.

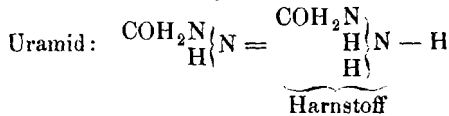
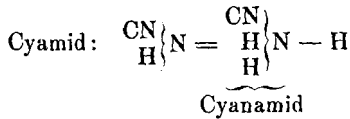
(Eingegangen am 23. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach vieljährigen, oft wiederholten, immer fruchtlosen Bemühungen, die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer zahlreichen Derivate zu ergründen, ist es mir endlich gelungen, dieses Problem zu lösen. Die Zusammensetzungsweise aller jener Verbindungen ist so überraschend einfach, dass ich selbst mich darüber wundere, das, was jetzt so klar vor mir liegt, nicht schon längst gesehen zu haben.

Unser Blick war bisher durch die wohl allgemein getheilt gewesene, vorgefasste Meinung getrübt, dass die Harnsäure zur Klasse der organischen Ammoniake zähle. In dem Augenblicke, wo ich mich von diesem Vorurtheil befreite, ist mir sofort der natürliche Zusammenhang der Harnsäurederivate mit der Harnsäure und unter sich klar geworden.

*) Diese Berichte 1869, 620.

Alle diese Verbindungen sind einfache Abkömmlinge weniger Säuren, nämlich der Malonsäure mit ihren Substitutionsproducten, der Oxymalonsäure (Tartronsäure) und Mesoxalsäure, ferner der Oxalsäure und der Essigsäure, zum Theil auch der Bernsteinsäure. Die Mehrzahl derselben steht zu den genannten Säuren in der Relation, dass sie die dem Amid entsprechenden Radicale, das Cyamid und Uramid:

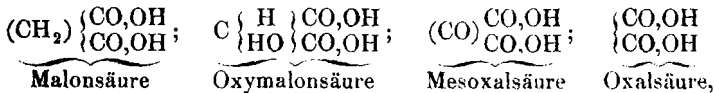


an Stelle von einem oder zwei Hydroxylatomen der Säuren enthalten.

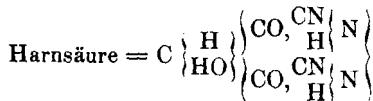
In diesem Sinne fasse ich die Harnsäure als Oxymalonsäure auf, welche zwei Atome Hydroxyl durch zwei Atome Cyamid ersetzt enthält. Die beiden Wasserstoffatome dieser Cyamide sind es, welche in den neutralen harnsauren Salzen durch einwerthige Metalle vertreten werden.

Baeyer, dessen umfassende Untersuchungen über die Harnsäure ihn selbst der Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise derselben so nahe geführt haben, dass es von seiner Seite bloß eines festen Griffs bedurfte hätte, um die durch seine glänzenden Entdeckungen in seinen Händen gereifte Frucht zu pflücken, hat einmal an einer Stelle ausgesprochen, die Harnsäure sei Tartronylcyanamid, jedoch ohne diese Idee festzuhalten und weiter zu verfolgen.

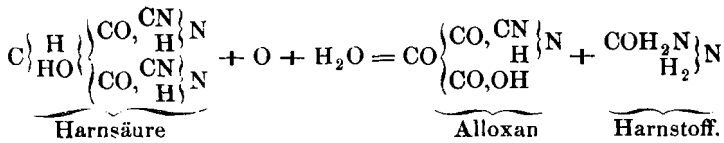
Indem ich die rationelle Zusammensetzung der Malonsäure, Oxymalonsäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure durch folgende Formeln ausdrücke:



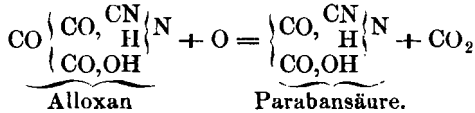
betrachte ich die Harnsäure als Oxymalonylamid



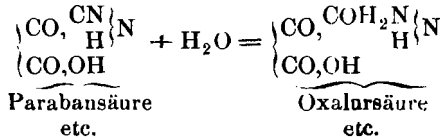
Wenn durch Oxydation mit Salpetersäure die Gruppe $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{HO} \end{array} \right\}$ der Harnsäure zu CO oxydirt, und wenn gleichzeitig ein Atom Cyamid unter Aufnahme der Elemente von Wasser sich als Harnstoff ausscheidet, worauf ein Atom Hydroxyl an seine Stelle tritt, so entsteht Mesoxal-Cyaminsäure, d. h. Alloxan:



Indem durch weitere Oxydation das Radical CO des Alloxans sich als Kohlensäure abspaltet, entsteht die Oxal-Cyaminsäure, d. i. Parabansäure



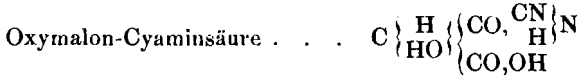
Dadurch, dass das Cyamid der Parabansäure unter Assimilation der Elemente von Wasser in Uramid übergeht, wird aus Parabansäure die Oxalursäure (Oxal-Uraminsäure):



Im obigen Sinne ist die Barbitursäure aufzufassen als



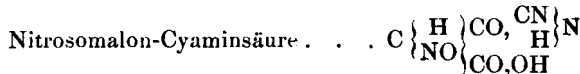
die Dialursäure als



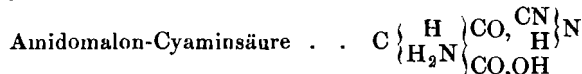
die Alloxansäure als



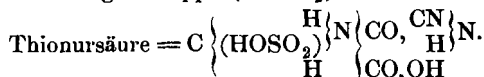
die Violursäure als



das Uramil als

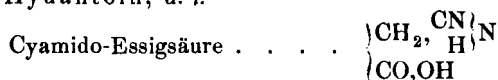


die Thionursäure als Uramil, in dessen Amid an Stelle von ein Atom H die einwerthige Gruppe (HOSO₂) sich befindet:

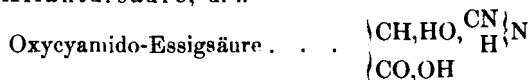


Zu den Derivaten der Essigsäure, oder wenn man will der Oxalsäure, gehören:

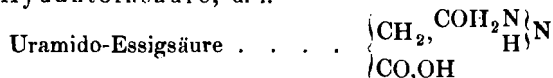
das Hydantoin, d. i.



die Allantursäure, d. i.

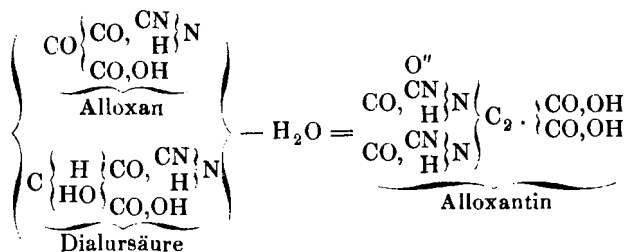


die Hydantoinensäure, d. i.



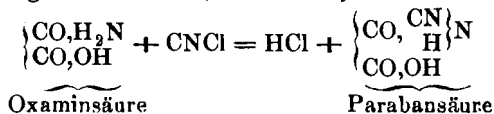
u. a. m.

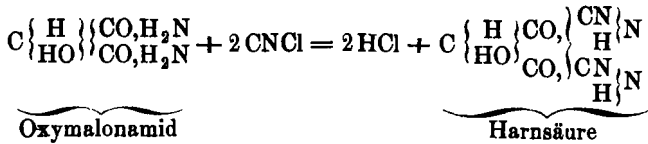
Einige Schwierigkeit hat mir kurze Zeit die Frage gemacht, wie man sich das aus Alloxan und Dialursäure unter Ausgabe von 1 Mol. Wasser entstehende Alloxantin, ferner die eben so aus Dialursäure und Barbitursäure resultirende Hydurilsäure u. a. m. constituirt zu denken habe. Aber auch diese Umwandlungen sind leicht zu interpretiren. Als Beispiel diene das Alloxantin. Dasselbe ist eine Dicarbonsäure, welche wie die Bernsteinssäure (substituirtes) Aethylen enthält, nämlich Aethylen, worin von den vier Wasserstoffatomen zwei durch O, und die beiden andern durch Carbonylamid: $(\text{CO} \left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N})'$ ersetzt sind. Diese Zusammensetzungsweise und die Entstehung des Alloxantins möge nachstehende Gleichung veranschaulichen:



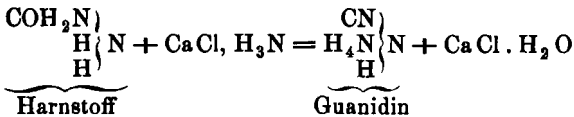
Ich beschränke mich hier auf diese kurzen Andeutungen, und werde mich demnächst an einer andern Stelle ausführlicher über jenen Gegenstand verbreiten.

Schliesslich bemerke ich, dass ich eben darüber aus bin, die Harnsäure, Parabansäure u. a. m. durch Synthese zu gewinnen. Ich habe die Hoffnung, dass Oxaminsäure und Chlorcyan, Parabansäure, und dass Oxymalonamid, welches ich aus Oxymalonsäureäther mit Ammoniak zu gewinnen denke, mit Chlorcyan, Harnsäure liefern.





Da ich hier von in Angriff genommenen Versuchen rede, so möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich eine neue Synthese des Guanidins zu effectuiren erwarte, nämlich aus Harnstoff durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak:



Ich betrachte nämlich das Guanidin als ein Monoamin, und zwar als Ammoniak, worin 1 Atom Wasserstoff durch Cyan und ein zweites durch Ammonium vertreten ist.

56. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene und Basicität der Säuren.

(Eingegangen am 21. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Auf den folgenden Seiten werde ich einige Hauptresultate einer durch mehrere Jahre hindurch fortgesetzten, sehr umfangreichen Arbeit zur Bestimmung der Wärme-Entwicklung bei der Neutralisation tabellarisch zusammenstellen. Die Untersuchung umfasst 30 Säuren von verschiedenen Gebieten der Chemie und hat gegen 1000 calorimetrische Versuche beansprucht.

Die Mehrzahl der älteren Untersuchungen sind theils zu ungenau, theils unvollständig; ferner sind sie nicht unter denselben physischen Umständen angestellt und lassen sich deshalb nicht ohne wesentliche Fehler combiniren. Bis auf einzelne Ausnahmen beschränken die älteren Untersuchungen sich auf die Bestimmung der Wärme-Entwicklung bei der Reaction von äquivalenten Mengen der Säure und Basis; aber eine solche Untersuchung giebt über die Natur der Säure keine Auskunft.

Die Versuche, deren Hauptresultate ich mittheilen werde, beziehen sich alle auf die Neutralisation der wässrigen Lösung der Säuren mittelst einer wässrigen Lösung von Natronhydrat, aber die Untersuchung ist nicht allein auf die Bestimmung der Neutralisationswärme beschränkt, sondern umfasst die Reactionen der Basis auf die Säuren in sehr verschiedenen quantitativen Verhältnissen; denn um den Charakter einer Säure festzustellen, sind wenigstens 3 Bestimmungen nothwendig, nämlich die Reaction bei äquivalenten Mengen und diejenigen bei Ueberschuss der Säuren und bei Ueberschuss von Basis.

Die Concentration der Natronlösung ist für die Mehrzahl der