

thyläther übergeführt. Der Isophtalsäure-Methyläther ist von Hrn. Baeyer kürzlich mit Hülfe der aus Mellithsäure gewonnenen Isophtalsäure dargestellt und wurde uns freundlichst zum Vergleiche zur Disposition gestellt.

Der Methyläther, den wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz gewonnen, erwies sich, nachdem er durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war, mit dem des Hrn. Baeyer absolut identisch; er bildete weisse feine, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 64–65° C. lag; der uns von Hrn. Baeyer übergebene Aether zeigte, an demselben Thermometer, den Schmelzpunkt 63–65° C., und war, abgesehen von einer geringen gelblichen Färbung, welche dem letzteren anhaftete, von dem unsrigen in keiner Hinsicht zu unterscheiden. — Auch die aus Brombenzoesäure gewonnene Isophtalsäure wurde in den Methyläther übergeführt, welcher sich mit den genannten im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlig identisch erwies.

85. A. W. Hofmann: Ueber Biuret und verwandte Verbindungen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Darstellung der substituirtcn Biurete, über welche ich in einem vorhergehenden Aufsätze*) berichtet habe, ist Veranlassung gewesen, auch mit dem normalen Biuret einige Versuche auszuführen. Diese Versuche sind allerdings zunächst nur zu meiner eigenen Belehrung unternommen worden; einige der beobachteten Thatsachen scheinen gleichwohl der Mittheilung nicht unwerth.

Das Biuret ist 1847 in dem Magnus'schen Laboratorium von Hrn. Wiedemann**) entdeckt worden. Es ist bisher nur selten Gegenstand der Bearbeitung gewesen; unter denen, die sich mit demselben beschäftigt haben, sind Hr. Finckh und später Hr. Baeyer zu nennen.

Die Darstellung des Biurets wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches Hr. Wiedemann angegeben hat, nämlich durch Schmelzen des Harnstoffs bei einer Temperatur von 150–160°. Ich war erstaunt über die Leichtigkeit, mit welcher sich der Körper aus dem Harnstoff bildet und über die reiche Ausbeute an demselben. Für einen Versuch im Kleinen ist es in der That nur nöthig den Harnstoff einige Augenblicke auf die Temperatur zu bringen, bei welcher er sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt, das Schmelzproduct in

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. IV, S. 246.

**) Wiedemann, Pogg. Ann. LXXIV, 1867.

Wasser aufzulösen, einige Tropfen Kupfervitriollösung hinzuzufügen und mit einem Ueberschusse von Natriumhydrat zu vermischen, um alsbald die schöne Biuretreaction zu erhalten. Bei Anwendung einer geringen Menge von Kupfersalz nimmt die Lösung eine zwiebelrothe Färbung an, mit einem Stich in's Carmoisinrothe; bei einem Ueberschusse von Kupfersalz erscheint die Flüssigkeit tief violett. Der Versuch lässt sich mit einem halben Gramm, und selbst weniger Harnstoff anstellen, und wird oft mit Vortheil ausgeführt werden, um die Gegenwart von Harnstoff in kleiner Quantität zu constatiren; jedenfalls eignet sich die Reaction zu einem schönen Collegienversuch. Hr. Wiedemann empfiehlt die Schmelze mit Bleiacetat zu fällen; aus der durch Schwefelwasserstoff entbleiten Flüssigkeit schießt das Biuret beim Abdampfen an. Bei meinen Versuchen wurde diese ganze Behandlung unterlassen. Der Harnstoff wurde im Oelbad einige Zeit auf 150—160° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Folge von Cyanursäurebildung nicht mehr vollständig löste, und die Masse alsdann mit Wasser ausgekocht. Das beim Erkalten anschliessende Biuret ist noch cyanursäurehaltig: durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, wird es vollkommen rein erhalten. Der unlösliche Rückstand wird auf Cyanursäure verarbeitet; die Mutterlauge des Biurets enthält stets noch erhebliche Mengen von Harnstoff der für eine neue Darstellung zur Verwerthung kommt.

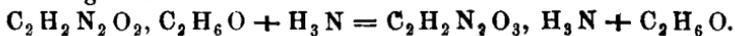
Was die Eigenschaften des Biurets anlangt, so bezeichnet Hr. Wiedemann dasselbe als einen leicht in kaltem Wasser, noch leichter in siedendem Wasser löslichen Körper. Dieser Angabe kann ich nicht ganz beipflichten: 100 Th. Biuret brauchen bei 0°, 8025 Th., bei 15°, 6493 Th. Wasser zur Lösung; bei 106°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, erfordern 100 Th. Biuret, 222 Th. Wasser zur Lösung. Wenn also auch gegen die Leichtlöslichkeit in siedendem Wasser nichts eingewendet werden kann, so muss das Biuret doch entschieden als ein in kaltem Wasser schwerlöslicher Körper gelten. Hrn. Wiedemann's fernere Angabe, dass das Biuret sich in körnigen Krystallen absetze, kann ich nur für die noch unreine Substanz bestätigen; in dem Maasse als sie reiner wird, krystallisirt sie in langen, wohl ausgebildeten Nadeln. Ich erwähne dies besonders deshalb, weil das Auftreten in zwei so verschiedenen Formen Veranlassung zur Annahme einer isomeren Modification des Biurets, eines Isobiurets gegeben hat. Bei seiner grossen Untersuchung über die Abkömmlinge der Harnsäure ist Hr. Baeyer*) dem Biuret in einer neuen und sehr interessanten Reaction begegnet, nämlich in der Umbildung des Tribromacetylharnstoffs durch das Ammoniak, welches neben Bromofrom eine Substanz von der Zusammensetzung und den

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CXXX, 154.

Eigenschaften des Biurets erzeugt. Allein diese Substanz krystallisirt stets in Nadeln von vollendeter Schönheit, ganz verschieden von den Krystallen des Biurets, wie man sie direct aus dem Harnstoff erhält. Hr. Baeyer hat deshalb geglaubt, das aus dem Tribromacetylharnstoff gewonnene Biuret als ein Isomeres des von Hrn. Wiedemann entdeckten Körpers ansprechen zu müssen, und er wurde in dieser Auffassung durch kleine Abweichungen in den Schmelzpunkten der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen bestärkt. Nach Baeyer schmilzt das Biuret bei 177°, das Isobiuret bei 185°.

Einwirkung des Ammoniaks auf den Allophansäure-Aethyläther. Als ich mich zuerst mit dem Biuret beschäftigte, war ich ganz geneigt Hrn. Baeyer beizupflichten, denn eine neue und sehr einfache Reaction hatte mir diesen Körper mit genau den Eigenschaften geliefert, wie sie Hr. Baeyer dem Isobiuret zuschreibt. In dem Aufsätze, den ich soeben der Gesellschaft mitgetheilt habe, ist bereits auf die nahe Beziehung aufmerksam gemacht worden, welche zwischen den Allophanaten und Biureten obwaltet; nachdem man festgestellt hatte, dass sich das diphenylirte Dicyanat unter dem Einflusse der Alkohole in phenylirte Allophanate, unter dem der Ammoniak in phenylirte Biurete verwandelt, lag der Gedanke sehr nahe, die Ueberführung des normalen Allophansäure-Aethyläthers in normales Biuret durch die Einwirkung von Ammoniak zu versuchen.

Der Erfolg hat denn auch dieser Erwartung entsprochen. Allophansäure-Aethyläther, in geschlossener Röhre mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 100° digerirt, verwandelt sich leicht und vollständig in Biuret.



Beim Erkalten der Röhre krystallisirt alsbald das Biuret in zolllangen, schneeweissen prächtigen Nadeln aus; die abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei der Destillation erhebliche Mengen von Alkohol. Das aus dem Allophansäure-Aether entstehende Biuret schmilzt bei 190°.

Bei eingehender Untersuchung der in diesen verschiedenen Reactionen gebildeten Substanzen erkennt man bald, dass hier in der That nur ein Körper vorliegt. Die Zersetzung des Harnstoffs durch die Wärme, die Einwirkung des Ammoniaks auf den Tribromacetylharnstoff und die Umwandlung des Allophansäure-Aethers durch Ammoniak liefern dasselbe Biuret. Wenn sich das aus dem Harnstoff erhaltene Biuret zunächst so ganz anders darstellt, als die auf den beiden anderen Wegen gewonnene Substanz, so rührt dies einzig und allein von der beigemengten Cyanursäure her; sobald dieselbe durch Umkrystallisation und zumal durch schliessliche Behandlung mit Ammoniak weggenommen ist, hat jeder Unterschied aufgehört. Auf die Abweichungen in den Schmelzpunktsbestimmungen darf man nicht zu viel Gewicht legen, da sich der Schmelzpunkt des Biurets nur sehr

schwer bestimmen lässt; der Schmelzpunkt fällt nämlich mit der Zersetzungstemperatur fast zusammen, die geschmolzene Substanz entwickelt stets Ammoniak und enthält dann Cyanursäure, der scheinbare Schmelzpunkt wird daher auch zumal von der Menge der angewendeten Substanz abhängig sein.

Noch mag hier bemerkt werden, dass ich den aus dem Allophan-säure-Aether entstandenen Körper nicht nur durch die Vergleichung der Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse und die Bestimmung des Wassergehaltes mit dem Biuret identificirt habe. Derselbe enthält, wie das Biuret aus Harnstoff, 1 Mol. Wasser, welches bei 110° vollständig entweicht.

Einwirkung des Anilins auf den Allophansäure-Aethyläther. Die leichte Biuretbildung aus dem Allophanat hat Veranlassung gegeben auch das Anilin auf den Allophansäureäther einwirken zu lassen. Wird eine Mischung beider Substanzen längere Zeit zum Sieden erhitzt, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer Masse verfilzter Nadeln, welche man durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwerlöslich sind, rein erhält. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 210° . Ich glaubte zunächst das monophenylirte Biuret vor mir zu haben,

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O},$$

allein die Analyse zeigte, dass die Reaction weiter gegangen war, und dass sich dieses unter Alkoholabspaltung in erster Instanz gebildete monophenylirte Biuret durch Eintausch von Anilin gegen Ammoniak in diphenylirtes Biuret verwandelt hatte.

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N} + \text{H}_2\text{N}$$

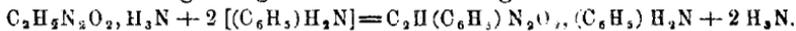
In der That wurde bei der Wiederholung des Versuchs neben Alkoholausscheidung die Entwicklung sehr erheblicher Mengen von Ammoniak beobachtet.

Einwirkung des Aethylamins auf den Allophansäure-Aethyläther. Mit einer starken wässrigen Lösung von Aethylamin auf 100° erhitzt, blieb der Allophansäure-Aethyläther unverändert; bei 160° aber fand Einwirkung statt. Der Process verlief aber nicht in ähnlichem Sinne wie beim Anilin. Die Umbildungsproducte waren Urethan, Kohlensäure und Ammoniak, offenbar entstanden durch die Einwirkung, nicht des Aethylamins, sondern des Wassers, welches 1 Mol. Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt hatte. Mit Wasser auf 160° erhitzt, erleidet der Allophansäure-Aether in der That genau dieselbe Metamorphose.

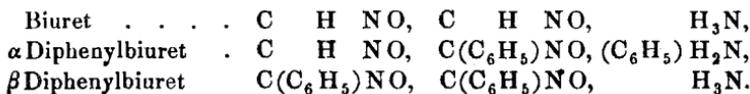
Einwirkung des Anilins auf das Biuret. Die durch die Einwirkung des Anilins auf das Aethylallophanat gebildete Verbindung entsteht mit der allergrössten Leichtigkeit direct aus dem Biuret durch Behandlung mit Anilin. Erhält man eine Auflösung von Biuret in Anilin

einige Zeit lang bei der Siedetemperatur der letztgenannten Verbindung, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak, und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer gefärbten Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol alsbald rein erhalten wird. Die so gewonnenen Krystalle wurden mit den aus dem Aethylallophanat erhaltenen durch die Analyse und die Schmelzpunktsbestimmung identificirt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung



Die aus dem Aethylallophanat oder dem Biuret erzeugte diphenylierte Verbindung ist mit dem aus dem Phenyldicyanat (vergl. S. 246) entstehenden Diphenylbiuret isomer, nicht identisch. Schon die verschiedenen Schmelzpunkte, 210 und 165, lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Aber auch im übrigen Verhalten zeigen sich sehr wesentliche Abweichungen. Das aus dem Biuret direct entstehende Product, welches zur Unterscheidung von dem schon früher beschriebenen, aus dem Phenyldicyanat gebildeten Körper als α Diphenylbiuret bezeichnet werden mag, ist, wie bereits bemerkt, sehr schwer löslich in Alkohol, während das β Diphenylbiuret sich mit Leichtigkeit in dem genannten Lösungsmittel auflöst. Es war von einigem Interesse Aufschluss über die Atomlagerung in diesen beiden isomeren Moleculen anzustreben. Wenn man erwägt, dass die Componenten des Biurets zunächst 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Ammoniak sind, so sind zwei Isomere denkbar, je nachdem wir entweder die beiden Phenylgruppen an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyansäure, oder aber eine Phenylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyansäure und die zweite an die des Wasserstoffs im Ammoniak einschieben.



Es war einige Aussicht vorhanden, diese verschiedene Structur der beiden Isomeren durch die Einwirkung des Ammoniaks feststellen zu können. Ich dachte die α Varietät würde normalen Harnstoff, Monophenylharnstoff und Anilin liefern, während die β Varietät in Monophenylharnstoff und Ammoniak zerfallen würde. Leider gehen aber beide Molecule erst bei so hoher Temperatur auseinander, dass sich unter Mitwirkung der Elemente des Wassers alsbald nur die letzten Zersetzungsproducte, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin in den Digestionsröhren vorfinden. Ebenso wenig konnte durch die Behandlung mit Anilin die verschiedene Constitution beider Körper enthüllt werden. Längere Zeit mit einem Ueberschusse von Anilin erhitzt, verwandelten sich beide unter Ammoniakentwicklung in Diphenylharnstoff. Zu glücklicheren Ergebnissen führte die Behandlung beider Substanzen mit Säuren. Als ein Strom trockner Salzsäure über dieselben geleitet wurde,

entstand bei dem α Diphenylbiuret in der That Phenylcyanat und Anilin in reichlicher Menge. Die Cyansäure hatte ich in der Form von Cyanursäure aufzufinden gehofft; diese liess sich indessen nicht nachweisen, und ich vermuthete jetzt, dass sie mit Salzsäure vereinigt in Gestalt der merkwürdigen von Wöhler entdeckten Verbindung von Cyansäure und Salzsäure entwichen war. Als Zersetzungsproducte des β Diphenylbiurets wurden in der That nur Phenylcyanat und Ammoniak aufgefunden, ganz wie es mit der oben entwickelten Auffassung übereinstimmt.

Für die beschriebenen Versuche wurde das Biuret in etwas grösserer Menge bereitet. Eine Hauptschwierigkeit, auf welche man bei dieser Darstellung stösst, ist die, dass es niemals gelingt, die ganze Masse des Harnstoffs in Biuret überzuführen. Eine grössere Menge Harnstoff bleibt unzersetzt, ein anderer Antheil geht in Cyanursäure über.

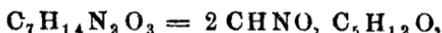
Um diesem Uebelstande zu begegnen hat Hr. Baeyer*) vorge schlagen, den Harnstoff in Gegenwart von Phenol zu erhitzen, wodurch jedenfalls eine gleichmässige Verbreitung der Wärme gesichert und ein Ueberhitzen vermieden ist. Allein es bilden sich auch in diesem Falle erhebliche Mengen von Cyanursäure. Es schien daher wünschenswerth, die Zersetzungstemperatur des Harnstoffs durch Zusatz einer niedriger als Phenol siedenden Flüssigkeit noch weiter herabzudrücken.

Einwirkung der Wärme auf den Harnstoff in Gegenwart von Amylalkohol. Erhitzt man eine Mischung von etwa 1 Th. Harnstoff und 2 Th. Amylalkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler, so entwickeln sich alsbald Ströme von Ammoniak. Beim Erkalten, nach Verlauf einiger Stunden, erstarrt die Flüssigkeit zu einer prachtvollen Krystallmasse. Diese Krystalle sind kein Harnstoff mehr, sie sind aber auch kein Biuret. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, löslich gleichfalls in Alkohol, lässt sich der krystallinische Körper schnell und leicht im Zustande der Reinheit erhalten. Bei der Krystallisation aus heissem Wasser setzt er sich in weissen Schuppen ab, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer schillernden Haut vereinigen. Mit den Wasserdämpfen geht er reichlich über. Er schmilzt bei 162° und zerlegt sich beim stärkeren Erhitzen in Cyansäure und Amylalkohol. Eigenschaften sowohl, als die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung charakterisiren diese durch die Einwirkung des Amylalkohols auf den Harnstoff gebildete Substanz als den schon vor vielen Jahren von Schlieper*) bei der Behandlung des

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 252.

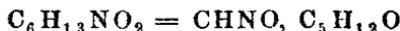
*) Schlieper, Ann. Chem. Pharm. LIX. 23.

Amylalkohols mit Cyansäure erhaltenen Allophansäure-Amyläther:



dessen Bildung unter diesen Umständen keiner besonderen Erläuterung bedarf.

Die Mutterlauge des Allophansäure-Amyläthers enthält ausser Harnstoff noch eine in fettglänzenden Krystallen anschliessende Substanz, welche weit schmelzbarer ist. Diese Krystalle schmelzen bei 60° und lassen sich unschwer als das von Medlock*) durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Amylchlorocarbonat dargestellte Amylurethan



erkennen, dessen Bildung ebenso verständlich ist. Man kann annehmen, dass es das erste Product der Einwirkung des Amylalkohols auf den Harnstoff ist, und dass sich das Allophanat erst in zweiter Instanz bildet, indem ein zweites Harnstoffmolecul zersetzt wird in Ammoniak, welches entweicht, und in Cyansäure, welche sich dem Urethan hinzuaddirt. Es kann sich aber auch zuerst Allophanat bilden, welches ein additionelles Alkoholmolecul fixirend in Urethan übergeht.

Erhitzt man in der That eine Mischung von 1 Mol. Amylallophanat und 1 Mol. Amylalkohol einige Stunden lang in geschlossener Röhre auf 160—180°, so zeigt sich beim Oeffnen der Röhre der Inhalt derselben in Amylurethan verwandelt.

In der Aethylreihe vollendet sich die Reaction, offenbar der niedrigen Temperatur halber, bei welcher man arbeiten muss, viel weniger leicht. Als eine Mischung von Harnstoff und Aethylalkohol 36 Stunden lang im Ballon mit Rückflusskühler erhitzt worden war, hatte sich kein Allophansäureäther gebildet, wohl aber eine nicht unerhebliche Menge Urethan, welches durch seine Löslichkeit in Aether, durch seine Krystallisation und durch seinen Schmelzpunkt (52°) identificirt wurde.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen erhellt die Beziehung zwischen den Urethanen und Allophanaten, welche indessen auch schon durch die Versuche von Liebig und Wöhler unzweifelhaft geworden war, von Neuem in so unzweideutiger Weise, dass es weiterer Versuche wohl nicht mehr bedarf.

Wo immer Cyansäure oder ein Cyanat mit einem Alkohol in Berührung kommt, sind die Bedingungen für Urethan- und Allophanatbildung gegeben. Ist der Alkohol in Ueberschuss, so entsteht Urethan, ist die Cyansäureverbindung vorwaltend, so wird Allophanat erzeugt. Der Versuch zeigt, dass die Mutterlauge des Allophansäure-Aethyläthers stets in reichlicher Menge Urethan enthält, offenbar das erste Product

*) Medlock, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 104.

der Einwirkung der Cyansäure auf den Alkohol, aus welchem erst durch weitere Cyansäureaufnahme der Allophanäureäther entsteht. Ich habe mich in der That durch besondere Versuche überzeugt, dass das reine aus Chlorkohlensäureäther bereitete Urethan begierig Cyansäure absorhirt und Allophanat liefert. Umgekehrt wird fertig gebildetes Allophanat, längere Zeit mit Aethylalkohol bei 160° digerirt, wieder vollständig in Urethan zurückgeführt. Ist der Digestionsprocess unterbrochen worden, ehe sich alles Allophanat umgesetzt hat, so lassen sich beide Substanzen mit Leichtigkeit durch Aether von einander trennen, in welchem das Urethan leicht löslich, das Allophanat unlöslich ist.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht der eifrigen Unterstützung zu gedenken, deren ich mich von Seiten Hrn. Georg Krell's bei Anstellung der beschriebenen Versuche zu erfreuen gehabt habe.

86. R. Clausius: Bemerkungen zu einem Aufsätze des Hrn. Mohr über die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme.

(Eingegangen am 20. März.)

Im zweiten diesjährigen Hefte dieser Berichte (S. 35) befindet sich ein Aufsatz des Hrn. Mohr, in welchem er den Umstand, dass specifisch leichtere Gase die Wärme besser leiten als schwerere, daraus erklärt, dass die leichteren Molecüle bei gleicher Temperatur eine grössere Geschwindigkeit haben, als die schwereren. Er betrachtet diese Erklärung als neu, und kündigt im Eingange des Aufsatzes den zu behandelnden Fall als einen solchen an, „wodurch eine bisher vollkommen unerklärte Thatsache, nämlich die von Magnus entdeckte ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme eine sehr schöne Deutung findet.“

Nun habe ich aber schon im Jahre 1862 eine ziemlich ausgedehnte Abhandlung über die Wärmeleitung der Gase publicirt,* in welcher ich die Wärmeleitung aus der Molecularbewegung erklärt und ihren Zusammenhang mit dem specifischen Gewichte bestimmt nachgewiesen habe. Am Schlusse der Abhandlung sind die darin gewonnenen Resultate übersichtlich in vier kurze Sätze zusammengefasst, deren letzter lautet: „Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein, als bei allen anderen Gasen.“

Ich muss vermuthen, dass Hr. Mohr diese Abhandlung nicht gekannt hat, was mich aber insofern befremdet, als er selbst meine

*) Pogg. Ann. Bd. 115 S. 1 und Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie Bd. II. S. 277.