

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
13 C	49.05 pCt.	48.89
10 H	3.15 -	3.59
4 N	17.61 -	17.39
S	10.07 -	10.26
4 O	20.12 -	—
	<u>100.00</u>	

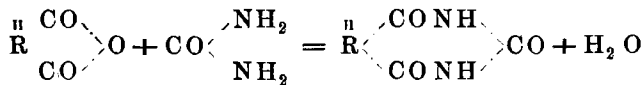
Indem ich mir die weitere Untersuchung dieses Körpers und seiner Derivate vorbehalte, bemerke ich noch, dass ich das entsprechende Mononitroprodukt $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2 \end{matrix}$ bei der Einwirkung von Phenylsenföf auf Nitranilin erhalten zu haben glaube, dasselbe aber noch nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand habe bringen können.

303. W. H. Pike: Ueber einige Homologe der Oxalursäure.

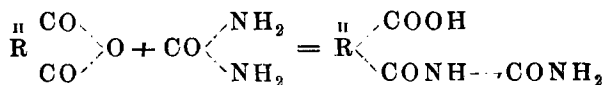
(Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CLXXIX.)

(Eingegangen am 7. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher die Anhydride der zweibasischen Säuren auf Ammoniak und die substituirtten Ammoniakte einwirken, liess erwarten, dass sie dem Harnstoff gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Hier könnte die Reaction in zweierlei Weise verlaufen. Entweder nämlich könnte unter Abspaltung von Wasser ein Homologes der Parabansäure oder Barbitursäure nach folgender Gleichung gebildet werden:



oder es würde durch einfache Addition der Reagentien ein Homologes der Oxalursäure entstehen:

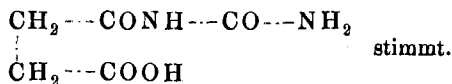


Soweit nun meine Beobachtungen bis jetzt reichen, findet bei der Einwirkung von Anhydriden auf Harnstoff stets eine Neubildung im Sinne der letztern Gleichung statt. Es ist auf diesem Wege gelungen, folgende Körper zu gewinnen:

Succincarbaminsäure.

Werden äquivalente Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff auf 120—130° erhitzt, so schmelzen beide zu einer öligen

Flüssigkeit, welche nach wenigen Minuten plötzlich erstarrt. Nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung unverbrauchten Anhydrides und dem einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser erhält man eine vollkommen reine Säure, deren Analyse gut mit der Formel



	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₅	60	37.50	37.65	—
H ₈	8	5.00	5.38	—
N ₂	28	17.50	—	17.72
O ₄	64	70.00	—	—
	160	100.00		

Die Succincarbaminsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Eisessig und heissem Wasser ziemlich löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in jedem Verhältniss, fällt aber auf Zusatz von Wasser sofort unverändert wieder aus. Sie bildet mit Leichtigkeit mit fixen Alkalien und Ammoniak lösliche Salze, welche noch näherer Untersuchung harren. Die Salze der schweren Metalle, z. B. von Quecksilber und Silber, sind unlöslich. Die Krystalle der Säure schmelzen, auf 195° längere Zeit erhitzt, unter vollständiger Zersetzung. Schnell erhitzt dagegen zeigen sie den Schmelzpunkt 203—205°.

Succinsulfocarbaminsäure.

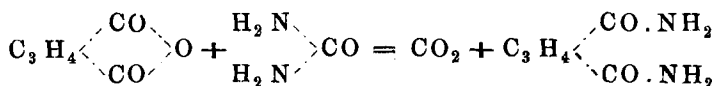
Dieser Körper wird mit derselben Leichtigkeit wie der vorhergehende durch Zusammenschmelzen von Sulfoharnstoff mit Bernstein-säureanhydrid bei 140°, Waschen des Productes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig oder Wasser rein erhalten. Er bildet ein gelbliches aus Krystallschüppchen bestehendes Pulver von der Succincarbaminsäure ähnlichen Eigenschaften. Er ist nur etwas schwerer löslich in Wasser, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Die Succinsulfocarbaminsäure schmilzt bei 210.5—211°, bildet mit den Alkalien lösliche, mit den meisten andern Metallen unlösliche Salze. In alkalischer Lösung gekocht spaltet sie sich in Bernsteinsäure und Sulfoharnstoff, welcher sofort weiter zerfällt. Entschweflungsprodukte zu isoliren ist mir bisher nicht gelungen. Wie es scheint, wird durch Bleioxyd und Quecksilberoxyd Bernsteinsäure regenerirt. Die Analyse gab die für



	Theorie.		Versuch.
C ₅	60	34.09	34.24
H ₈	8	4.54	4.52
N ₂	28	15.91	—
O ₃	48	27.27	—
S	32	18.18	—
		99.99	

Wirkung des Citraconsäureanhydrids auf Harnstoff.

Es ist mir bisher nicht gelungen, Addition zwischen Citraconsäureanhydrid und Harnstoff zu veranlassen. Erhitzt man beide Substanzen mit einander, so spaltet sich schon bei 115° Kohlensäure ab, und es entsteht Citraconamid, wahrscheinlich nach dem Schema:



Dagegen liefert Citraconsäureanhydrid mit Sulfoharnstoff auf 130° erhitzt die

Citraconsulfocarbaminsäure.

Nach dem Waschen des Rohprodukts mit Wasser und Umkrystallisiren aus letzterem bildet jene Säure ein weisses krystallinisches Pulver, welches in seinen Eigenschaften der Succincarbaminsäure nahe steht. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°. Die Ana-

lyse bestätigt die Formel $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{NH} \dots \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$.

	Theorie.		Versuch.
C ₆	72	38.29	38.10
H ₈	8	4.25	4.65
N ₂	28	14.89	—
O ₃	48	25.54	—
S	32	17.02	—
	188	99.99.	

Wirkung von Lactid auf Harnstoff und Sulfoharnstoff.

In der Hoffnung, einen mit Urech's Lacturaminsäure (Annalen Bd. CLXV, S. 100) isomeren Körper zu bekommen, habe ich Lactid mit Harnstoff behandelt, wiewohl vergeblich. Ebenso wenig wirkte Lactid in erwünschter Weise auf Sulfoharnstoff. In beiden Fällen entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure, respective Kohlenoxysulfid, Lactamid.

Endlich habe ich auch Bernsteinsäureanhydrid auf Sulfocarbamilid einwirken lassen. Statt einer Addition trat in diesem Falle eine

Spaltung des Sulfo-carbanilids in Phenylsenföl und Anilin ein, auf welches das Anhydrid dann in bekannter Weise wirkte.

Die Untersuchung über Einwirkung der Anhydride und Chloride zweibasischer Säuren auf Harnstoffe setze ich fort und hoffe binnen Kurzem weitere Mittheilungen machen zu können.

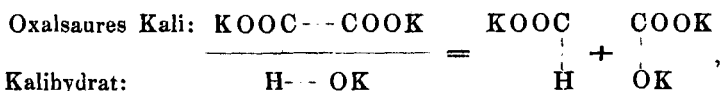
Schliesslich nehme ich Gelegenheit bezüglich meiner Notiz „Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs“ (Diese Ber. VI, S. 755) berichtigend zu erwähnen, dass es mir nicht gelungen ist, durch Entschweflung mittelst Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin oder Ammoniak aus dem Benzoylsulfoharnstoff diesem Körper nahe stehende Produkte zu erhalten. Die früher erwähnte Base erwies sich als Guanidin, welche sich gleichzeitig mit Benzoëssäure gebildet hatte.

304. J. H. van t Hoff: Ueber eine neue Synthese der Propionsäure.

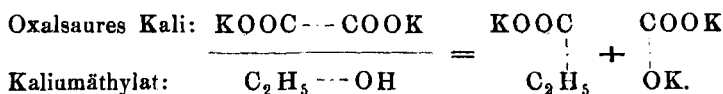
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. August.)

Die einbasischen Säuren aus der Reihe der Essigsäure können bekanntlich in mehrfacher Weise synthetisch dargestellt werden: zunächst aus den Cyaniden der Alkoholradikale, dann durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Verbindungen dieser Radikale mit Alkalimetallen und endlich durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalihydrat, resp. auf Aethylate. Da die Oxalsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalihydrat leicht Ameisensäure erzeugt:



so lag der Gedanke nahe, dass beim Ersetzen des Kalihydrats durch Aethylat Propionsäure müsse gebildet werden:



Dieser Gedanke hat mich veranlasst oxalsaures Kali mit trockenem Natriumäthylat der Einwirkung der Hitze auszusetzen. Es destilliren ölförmige Produkte über, die bis jetzt nicht näher untersucht worden sind, die aber acetonartige Körper zu enthalten scheinen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das stark saure Destillat, in welchem leicht Ameisensäure nachgewiesen werden konnte, zeigte ausserdem den Geruch der Propionsäure. Es wurde neutralisirt, zur Trockne gebracht und dann durch Doppelersetzung ein Silbersalz dargestellt.