

471. C. Böttinger: Ueber Acetylenharnstoff.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. October; verl. in d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im vergangenen Jahre habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ über einige Körper referirt, welche bei der Einwirkung von Harnstoff auf Glyoxal in Gegenwart von Blausäure entstehen, und welche ich dem Vorgange von H. Schiff²⁾ gemäss mit dem Namen Acetylenharnstoff (a und b) bezeichnete. Die beiden Verbindungen besitzen dieselbe empirische Zusammensetzung, während aber die eine derselben beim Erwärmen des Gemisches aus der Lösung ausfällt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in langen, weissen, jedoch nicht messbaren Nadeln erhalten wird, kann die zweite Verbindung nur aus der Mutterlauge der ersteren, aber immer im gelben Zustande erhalten werden. Sie scheidet sich ab, wenn man die Mutterlauge auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mit Wasser versetzt.

Da in neuerer Zeit unsere Kenntnisse über Isomerieverhältnisse eine bedeutende Ausdehnung erfahren haben, hielt ich es für wichtig, die genannten Verbindungen in eingehender Weise zu studiren, um aus den Versuchsergebnissen einen Schluss auf ihre Natur ziehen zu können, resp. zu ergründen, ob für dieselben eine verfeinerte Isomerie angenommen werden könne.

Ich erlaube mir, die Resultate meiner Arbeit in nachfolgenden Zeilen niederzulegen.

Zunächst richtete sich mein Augenmerk auf das verwendete Glyoxal. Dasselbe hatte ich nach der Vorschrift von Lubavin aus Aldehyd bereitet und als hellgelben Syrup gewonnen. Von seiner Brauchbarkeit für meine Zwecke glaubte ich mich nach Bereitung von Glycosin und Glyoxalin³⁾, welch' ersteres ich sofort in rein weissem Zustande gewonnen habe, überzeugt halten zu dürfen.

Ich habe gefunden, dass die Bildung des Glyoxals an eigenthümliche Verhältnisse geknüpft zu sein scheint. Wenn auch unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen gearbeitet wird, verläuft dennoch die Oxydation nicht immer in derselben Weise. Während sie in manchen Cylindern einen normalen Verlauf nimmt, tritt sie in andern Cylindern sichtlich in geringerem Grade ein, da trotz der stattfindenden Mischung nur kleine Mengen Gase entweichen. Wird dessenungeachtet der Inhalt der letzterwähnten Cylinder in der vorgeschriebenen Weise weiter verarbeitet, so vollzieht sich während des Eindampfens mo-

¹⁾ Diese Berichte X, 1923.

²⁾ Ann. Chem. u. Phys. 188 Bd., 157.

³⁾ W y s s, Diese Berichte X, 1865.

mentan eine stürmische Nachoxydation, welche zu Oxalsäure und Glyoxylsäure führt.

Die Glyoxylsäure wurde in folgender Weise erkannt. Die von Oxalsäurekrystallen durchsetzte, teigige Masse wurde auf ein Filter gebracht, die Flüssigkeit abgesaugt, die letztere mit etwas concentrirter Salzsäure und mit Harnstoff versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb eine weisse Masse zurück, welche zweimal aus heissem Wasser fractionirt umkrystallisirt wurde. So gelang es, Allantoïn in den bekannten glänzenden Krystallen zu gewinnen. Dasselbe wurde an seiner Silberverbindung erkannt, seine Zusammensetzung ausserdem durch eine Analyse festgestellt.

0.2383 g Substanz lieferten 0.2665 g CO_2 = 30.50 pCt. C.

- - - 0.0857 - H_2O = 4.00 - H.

Für Allantoïn berechnen sich die Werthe C = 30.38 pCt., H = 3.80 pCt.

Ob es möglich ist, Aldehyd als Ausgangspunkt zur Darstellung von Glyoxylsäure zu verwenden, muss ich einstweilen dahingestellt sein lassen. Jedenfalls scheint es wahrscheinlich zu sein, dass dem aus Aldehyd bereiteten Glyoxal stets Glyoxylsäure beigemengt ist; thatsächlich konnte ich in den Mutterlaugen des gelben Acetylenharnstoffs immer Allantoïn nachweisen, wenn auch daraus in reinem Zustande nicht darstellen. Dass der gelbe Acetylenharnstoff nicht als eine Verunreinigung des weissen Körpers mit Allantoïn zu betrachten ist, dürfte daraus hervorgehen, dass wenn letzteres in kleiner Menge in die siedende Lösung des weissen Acetylenharnstoffs eingetragen wird, sich dieser beim Erkalten der Flüssigkeit ganz unverändert abscheidet. Das Allantoïn bleibt in Lösung. Der gelbe Körper ist aber in kaltem Wasser fast ebenso schwer löslich als der weisse, es ist also auch für diesen Fall an eine Verunreinigung mit Allantoïn nicht zu denken.

Ich habe bereits in meinem früheren Aufsätze mitgetheilt, dass sich beide Modificationen des Acetylenharnstoffs in heissen, verdünnten Säuren lösen und dass diese Lösungen beim Erkalten Krystallisation ausscheiden. Als Lösungsmittel eignen sich am besten Salzsäure und Schwefelsäure mittlerer Concentration. Während aber der weisse Acetylenharnstoff eine farblose Lösung liefert, ist die des gelben Körpers gelblichbraun. Aus beiden Arten von Lösungen scheiden sich compacte Krystalle ab, welche durchaus dasselbe Ansehen besitzen. Diese Krystalle liefern nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den reinen, weissen Acetylenharnstoff in seiner charakteristischen Form. Die Säure entzieht also dem gelben Acetylenharnstoff den färbenden Bestandtheil, denn sie ist gefärbt.

2 g gelber Acetylenharnstoff wurden mit Wasser, in welchem Bleisuperoxyd suspendirt war, drei Stunden lang auf 125° erhitzt. In den erkalteten Röhren zeigten sich farblose Krystalle. Der Röhren-

inhalt reagirte alkalisch und roch nach Ammoniak. Er wurde in eine Kochflasche übergeführt und mit viel Wasser ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schied sich farbloser Acetylenharnstoff ab.

2 g gelber Acetylenharnstoff wurden mit Wasser, dem drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure beigemischt waren, drei Stunden auf 125° erhitzt. Die erkalteten Röhren enthielten ein Haufwerk gelber Nadeln und öffneten sich mit geringem Druck, welcher von Kohlensäure herrührte. Der Röhreninhalt wurde in eine Kochflasche gespült, mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die Lösung zeigte gelbe Färbung. Beim Erkalten derselben fielen die charakteristischen, langen Nadeln des weissen Acetylenharnstoffs aus, aber mit gelber Farbe. Es wollte fast scheinen, als seien die Nadeln im Kerne farblos, und sie nur an der Oberfläche gelb angehaucht, was deutlich beobachtet werden konnte, wenn die Nadeln in Wasser suspendirt und die Flüssigkeit umgeschüttelt wurde. Doch gelingt die Entfärbung der gelben Nadeln durch einfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht. Dieses ist leicht zu bewerkstelligen, wenn man ihre Lösung mit einer kleinen Menge Thierkohle erhitzt. Einmaliges Aufkochen der Flüssigkeit genügt zur Entfärbung der Nadeln und zur Gewinnung von weissem, reinen Acetylenharnstoff.

In derselben Weise gelingt aber auch die Entfärbung des gelben Acetylenharnstoffs und dessen Ueberführung in die weisse Substanz, was durch blosses Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht zu erreichen ist.

Die beschriebenen Versuche sind oft und mit demselben Erfolge wiederholt worden; ich glaube aus denselben den Schluss ziehen zu dürfen, dass der weisse und der gelbe Acetylenharnstoff nicht mit einander isomer sind. Die Annahme will mir einleuchtender scheinen, dass der gelbe Acetylenharnstoff seine Eigenschaft einer noch unbekanntes Substanz, die ihm in kleiner Menge anhaftet, verdankt. Als Stütze dieser Ansicht kann die Beobachtung geltend gemacht werden, dass wenn man Wasser, in welchem der Körper suspendirt ist, allmählig erwärmt, das erstere erst in der Nähe des Kochpunktes und wenn die meiste Substanz gelöst ist, eine ausgesprochen gelbe Färbung annimmt. Doch ist zu beachten, dass der Farbenton der Lösung beim Erkalten abgeschwächt wird und dass es nicht gelingt, aus der letzteren farblosen Acetylenharnstoff zu erhalten.

Erhitzt man den Acetylenharnstoff mit gewöhnlicher, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in Röhren auf 125°, so wird er vollkommen zerstört. Als Zersetzungsprodukte konnte ich beobachten Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff. Ich will indessen nicht unerwähnt lassen, dass dem Harnstoff noch eine andere stickstoffhaltige

Substanz beigemischt ist, welche ich aber ihrer geringen Menge und Leichtlöslichkeit wegen von ersterem nicht habe trennen können. Den Harnstoff führte ich in das oxalsaure Salz über, dessen Eigenschaften charakteristisch sind.

Heisse Lösungen des Acetylenharnstoffs erweisen sich gegen verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kali sehr beständig. Haucht man aber nur etwas Ammoniak in die Lösung, so beginnt die Oxydation sofort und lässt sich zu Ende führen. Es entstehen Kohlensäure und Ammoniak.

Schiff hat bereits das Verhalten des Acetylenharnstoffs gegen Baryhydratlösung beschrieben. Ich habe dazu nur zu bemerken, dass die Menge der erzeugten Oxalsäure äusserst gering ist. Hauptsächlich werden Kohlensäure und Ammoniak erzeugt.

Der Acetylenharnstoff, welcher bei den beschriebenen Versuchen verwendet wurde, ist zum Theil nach der Methode von Schiff dargestellt worden. Auch nach dessen Verfahren scheidet sich zunächst der weisse Körper ab, aus den Mutterlaugen desselben wird der gelb gefärbte gewonnen. Doch bemerke ich, dass die gelbe Farbe des letzteren nicht so stark ausgeprägt ist, wie die des Körpers, welcher mit Blausäure erhalten wurde. Dieses hat seinen Grund wohl in der Verwendung der starken Salzsäure bei der Darstellung des Körpers, zumal ich ja gezeigt habe, dass man farblosen Acetylenharnstoff erhält, wenn man die gelb gefärbte Substanz aus siedenden Säurelösungen umkrystallisirt.

Braunschweig, 11. October 1878.

472. Richard Meyer: Ueber Hydroxylierung durch directe Oxydation.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem zeigte ich ¹⁾, dass die Cuminsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung eine Oxypropylbenzoësäure liefert, indem ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette durch Hydroxyl ersetzt wird. Bei der relativen Seltenheit der bisher bekannten Fälle einer solchen directen Hydroxylierung schien es mir von Interesse, die Frage näher zu studiren, welche Verbindungen dieser Reaction unterliegen können. Die bisher vorhandenen Analogien scheinen darauf hinzudeuten, dass gerade solche Wasserstoffatome durch Oxydation direct in Hydroxyl überführbar sind, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, mit anderen Worten: durch deren Hydroxylierung eine tertiäre Ver-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.