

Salz besass die bekannten Eigenschaften. Die Analyse bestätigte die Reinheit meines Körpers.

0.5268 g lufttrocknes Salz verloren bei 115° 0.1468 g Wasser  
entspr. 27.85 pCt. Wasser.

0.1542 g entwässertes Salz lieferten 0.1108 g  $\text{CaSO}_4$   
entspr. 0.03259 g Calcium = 21.12 pCt. Calcium.

Die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$  verlangt 27.48 pCt. Wasser.

Die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca}$  verlangt 21.05 pCt. Calcium.

Die in der Wärme bereitete, wässrige Lösung dieses Salzes wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Die Lösung blieb während des Eindampfens vollkommen klar. Die warme, concentrirte Lösung erstarrte nach dem Entfernen aus dem Wasserbade zu einem filzigen Krystallbrei. Das lufttrockene Salz gleicht durchaus dem entwässerten Calciumglycolat. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Werthe:

0.2785 g lufttrockenes Salz verloren bei 115° 0.0622 g Wasser =  
22.33 pCt. Wasser.

0.2074 g entwässertes Salz lieferten 0.1482 g  $\text{CaSO}_4$   
entspr. 0.04359 g Ca = 21.03 pCt. Calcium.

Das entwässerte Salz besitzt demnach den richtigen Kalkgehalt, entsprechend der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca}$  (Ber. 21.05 pCt. Calcium), während der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes scharf übereinstimmt mit dem Werthe, welchen die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  verlangt. (Ber. 21.12 pCt. Wasser.)

Diese Resultate berechtigen meines Erachtens zu dem Schlusse, das glycolsaure Calcium besitze die Fähigkeit, je nach der Temperatur und Sättigung seiner Lösung, mit einer wechselnden Zahl von Wassermolekülen zu krystallisiren. Eine ebensolche Erfahrung hat bei anorganischen Salzen, man denke z. B. nur an die Sulfate des Natriums, des Magnesiums, schon lange nichts Auffallendes mehr.

Braunschweig, 9. März 1879.

## 125. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss der Ureide; Synthese von Dimethylbarbitursäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Das Nachstehende schliesst sich der Mittheilung über  $\beta$ -Guanidopropionsäure (diese Berichte IX, 1902) an und enthält nähere Untersuchungen, welche zu dem Zweck unternommen wurden, geschlossene Ketten von Harnstoffderivaten mit drei der Reihe nach miteinander verbundenen Atomen Kohlenstoff darzustellen. Es wurde zuerst die Darstellung von Malonsäureanhydrid durch Acetylchlorid versucht, welche jedoch nicht gelang, ebensowenig mit  $\text{AgO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OAg}$ , während  $\text{AgO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  mit  $\text{NaO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$

und Silbernitrat nicht erhalten werden konnte. Eigenthümlich ist das Verhalten von  $\text{NaO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$  (durch Neutralisation des sauren Salzes mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaH}$  und nachherigem Hinzufügen von Alkohol dargestellt, es krystallisirt mit  $1 \text{ H}_2\text{O}$ , welches sich bei  $130^\circ$  austreiben lässt) gegen Acetylchlorid; es bildet damit bei gewöhnlicher Temperatur eine roth gefärbte Masse.

Versuche zur Darstellung von  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  misslingen. Malonsaures Aethyl in Alkohol giebt mit alkoholischem Natron eine gallertartige Masse, welche zu einer augenscheinlich amorphen Verbindung eintrocknet und zum genannten Zweck weniger geeignet ist, während das krystallinische  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Phosphoroxchlorid, sogar beim Destilliren „in vacuo“ nur gefärbte Zersetzungsprodukte bildet.

Das Anhydrid der Cyanessigsäure kann ebensowenig wie das der Malonsäure mittels Acetylchlorid dargestellt werden. Dagegen giebt das Reactionsprodukt von Cyanessigsäure und Phosphorpentachlorid mit Schwefelkohlenstoff eine flüssige Verbindung, augenscheinlich:  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ .

Nach längerem Stehen geht letztere in eine gefärbte, feste Masse über, die nach Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Aether einen orangeroth gefärbten Körper zurücklässt. Das frische, rohe Cyanacetylchlorid reagirt auf Harnstoff. Das Produkt, mit Alkohol gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, giebt eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet für $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
Kohlenstoff	37.9	37.8	37.5	37.8
Wasserstoff	4.1	4.3	4.2	3.9
Stickstoff	—	33.5	33.2	33.0

Cyanacetylharnstoff ist in Wasser und Alkohol wenig löslich; bei ungefähr  $200 - 210^\circ$  schmilzt er unter Zersetzung. Diese Kette ist das erste synthetisch dargestellte Harnstoffderivat mit drei der Reihe nach mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen, wie dies bei der Barbitursäure, in die es jedoch nicht verwandelt werden konnte, der Fall ist.

Cyanacetylchlorid bildet mit Dimethylharnstoff einen krystallinischen Körper, der erhalten wird, indem man das rohe Produkt mit Alkohol behandelt und das Zurückbleibende aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	I.	II.	Berechnet für $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$
Kohlenstoff	46.1	46.2	46.4
Wasserstoff	6.1	6.2	5.8
Stickstoff	—	27.5	27.0

Dieser Körper kann bis zu  $260^{\circ}$  erhitzt werden, ohne zu schmelzen, sich zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden. Cyanacetyldimethylharnstoff giebt in wässriger Lösung mit Bromwasser eine krystallinische Verbindung (II). Die Mutterlauge, welche von der Bereitung des Cyanacetylharnstoffs herrührt, giebt einen in plattenförmigen Nadeln krystallisirenden, in Wasser löslichen Körper (A), dessen wässrige Lösung mit Bromwasser eine Verbindung (I) bildet, welche dieselbe Eigenschaften wie die vorige, so z. B. einen Schmelzpunkt von  $175^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$ , besitzt.

Malonsäure giebt mit Phosphorpentachlorid unter Freiwerden von Chlorwasserstoff ein flüssiges Produkt, woraus Schwefelkohlenstoff kein Malonsäurechlorid,  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ , auscheidet, und woraus durch Destillation, sogar in vacuo, dieses Chlorid nicht erhalten werden kann, weil es sich zersetzt, während gefärbte Produkte gebildet werden. Dimethylharnstoff giebt jedoch mit der Mischung von Malonsäurechlorid und Phosphoroxychlorid eine Verbindung, welche in Eigenschaften mit A übereinstimmt (mit Schwefelkohlenstoff und darnach mit etwas Wasser zu waschen und aus Wasser umzukrystallisiren), und dieses mit Bromwasser (III) den oben erwähnten Körper.

Die Analysen der Bromverbindung führten zu den folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.		Berechnet für
			a	b	$\text{CO} \begin{array}{c} \text{NCH}_3 \text{---CO} \\ \text{NCH}_3 \text{---CO} \end{array} \text{CBr}_2$
Kohlenstoff	22.7	—	23.1	—	22.9
Wasserstoff	2.1	—	2.2	—	1.9
Brom	50.6	50.9	—	50.8	50.9
Stickstoff	9.3	—	—	—	8.9.

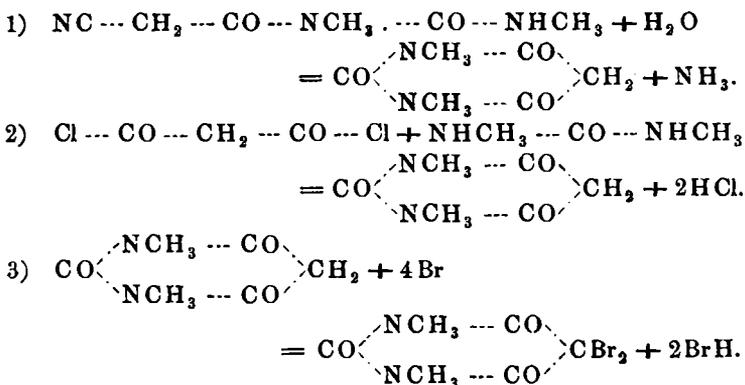
Verbindung A gab bei Analyse:

	I.	II.	Berechnet für
			$\text{CO} \begin{array}{c} \text{NCH}_3 \text{---CO} \\ \text{NCH}_3 \text{---CO} \end{array} \text{CH}_2$
Kohlenstoff	45.9	—	46.1
Wasserstoff	5.4	—	5.1
Stickstoff	—	18.3	17.9.

Dimethylbarbitursäure ist in Wasser und Alkohol sehr löslich; sie schmilzt bei ungefähr  $123^{\circ}$  und kann sublimirt werden. Wird sie auf dem Wasserbade mit starker Salpetersäure eingedampft und darauf in eine ammoniakhaltige Atmosphäre gebracht, so entsteht eine purpurrothe Färbung.

Dimethyldibrombarbitursäure wurde zwischen Papier einige Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sie sich so wie auch das Papier purpurroth färbte.

Die Bildung der Dimethylbarbitursäure aus Cyanacetyldimethylharnstoff und aus Malonsäurechlorid und Dimethylharnstoff und das Entstehen der Dimethyltribrombarbitursäure lassen sich in folgender Weise erklären:



Cyanacetyldimethylharnstoff löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die allmählich eine schön purpurrothe Farbe annimmt (auf gleiche Weise verhält sich die alkoholische Mutterlauge von der Bereitung von Cyanacetyldimethylharnstoff). Nachdem die Lösung Wochen lang im Exsiccator über Kalk gestanden, hinterliess sie eine purpurroth gefärbte Masse, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether und Trocknen des Salzes im Exsiccator blieb ein purpurrothes Pulver zurück. Letzteres wurde schon bei 100° zersetzt, und in eine gelb gefärbte Substanz umgesetzt; stärker erhitzt, wurde es wieder purpurroth und gab purpurrothe Dämpfe (Murexoin lässt sich sublimiren).

0.1 g Cyanacetyldimethylharnstoff und 2 g starke Salpetersäure gaben beim Erhitzen im Wasserbade eine purpurrothe Lösung, die, nachdem das Erhitzen eine Stunde fortgesetzt worden, noch nicht ganz verschwunden war. Diese purpurrothe Verbindung ist dagegen in Gegenwart von Wasser wenig beständig (und wird durch Ammoniak zersetzt). Eine concentrirte Lösung dieser Verbindung in Wasser gab im Exsiccator einen in hellgelbgefärbten Nadeln krystallisirten Körper, sehr löslich in Wasser (also keine Amalinsäure), der sich mit Ammoniak zuerst purpurroth, darauf braunroth färbt (wie Amalinsäure), welche gefärbte Verbindung durch Salpetersäure gleich zersetzt wird, nicht mit Ammoniak (Eigenschaften von Murexoin).

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass wenigstens zwei purpurrothe Verbindungen unterschieden werden müssen.

Zuweilen verursacht Cyanacetyldimethylharnstoff mit Salpetersäure im Exsiccator über Kalk unter Gasentwicklung die Bildung eines in

farblosen Prismen krystallisirenden Körpers, der sogar in kochendem Wasser unlöslich, und also keine Amalinsäure ist, wie auch aus seinem Verhalten gegen Ammoniak hervorgeht.

126. C. Fahlberg und Ira Remsen: Ueber die Oxydation des Orthotoluolsulfamids.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]  
(Eingegangen am 14. März.)

Vor einigen Jahren <sup>1)</sup> hat der Eine von uns (R.) Versuche an- gestellt, um aus der Orthotoluolsulfosäure die Orthosulfobenzoësäure darzustellen. Mittelst Chromsäure gelang es nicht die Umwandlung zu bewirken; es wurde aber versprochen, auf die Reaction wieder zurückzukommen. In der citirten Abhandlung heisst es: „Es ist möglich, dass andere Oxydationsmittel, wie z. B. übermangansaures Kalium, bessere Resultate liefern mögen. Ein vorläufiger Versuch mit diesem Salze in alkalischer Lösung zeigte, dass Oxydation leicht stattfindet, und ich hoffe, bald diese Reaction näher studiren zu können.“ Wir haben nun das Studium dieses Gegenstandes aufgenommen und theilen hier in Kurzem die gewonnenen Resultate mit. Die Details werden in einer ausführlichen Abhandlung später veröffentlicht.

Orthotoluolsulfochlorid wurde zuerst dargestellt und so vollständig wie möglich durch Abkühlung und Filtration von dem festen Parachlorid getrennt. Auf diese Weise haben wir eine ziemlich grosse Menge des Orthotoluolsulfamids im Zustande vollkommener Reinheit erhalten. Es schmolz bei 153—154° und lieferte durch Schmelzung mit Kalihydrat nur Salicylsäure.

Von dem reinen Amid wurden 10 g mit 40 g übermangansaurem Kalium, in einem Liter Wasser gelöst, 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde das noch im Ueberschuss vorhandene übermangansaure Kalium durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, und das Manganoxydhydrat abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf circa 200 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Dadurch entstand ein Niederschlag. Dieser wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann analysirt. Drei Schwefelbestimmungen gaben 17.61, 17.40 und 17.67 pCt. Schwefel.

Eine Stickstoffbestimmung gab 7.94 pCt. Stickstoff. Eine Substanz von der Formel  $C_7H_5O_2NS$  verlangt 7.65 pCt. Stickstoff und 17.48 pCt. Schwefel.

Es ist also klar, dass das ursprünglich Amid nicht wie erwartet in die entsprechende Orthosulfaminbenzoësäure umgewandelt worden,

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 178, 298.