

neben der Sulfanilsäure noch ein nicht näher untersuchtes basisches Oel gebildet, welches sich aus der Mutterlauge von den Sulfanilsäurekrystallen auf Zusatz von Natronlauge ausschied.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf 150°, letzteres im geschlossenen Rohr, entwickelt der Aether viel Kohlensäure und es resultirt Sulfanilsäure; das durch Schwefelsäure gewonnene Produkt habe ich durch eine Schwefelbestimmung identificirt: 0.4704g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.6088 g BaSO₄ entsprechend 0.08365g oder 17.8pCt. Schwefel; für Sulfanilsäure berechnen sich 18.4 pCt. Schwefel.

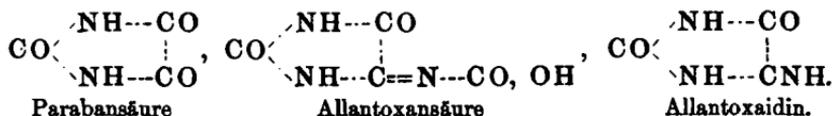
Auf Grund der vorstehend mitgetheilten Untersuchung ist der Lehrsatz, dass Anilide mit Schwefelsäure Sulfanilsäure geben, dahin zu beschränken, dass die Anilide der Kohlensäure unter bestimmten Bedingungen substituirte Amidobenzoëssäuren liefern.

Jena, den 15. März 1885.

192. J. Ponomarew: Ueber die synthetische Bildung von Allantoxansäure aus Parabansäure.

(Eingegangen am 19. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung »zur Geschichte der Harnsäure-Derivate«¹⁾ habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die Allantoxansäure und Allantoxaidine in nahem Zusammenhange mit Parabansäure stehen. Ich habe diese Meinung gestützt auf die Bildung der Allantoxansäure beim Oxydiren des Allantoins in alkalischer Lösung, sowie auf das chemische Verhalten der Allantoxansäure und seines nächsten Derivates, des Allantoxaidins. Ich betrachtete nämlich Allantoxansäure und Allantoxaidin als Parabansäure, worin ein Atom Sauerstoff durch Carbaminsäurerest (in Allantoxansäure) und durch Imidrest (in Allantoxaidin) vertreten sind.



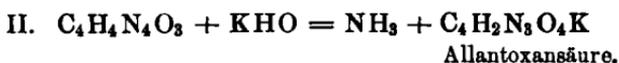
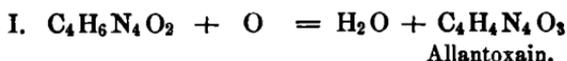
¹⁾ Journal der russisch-chemischen Gesellschaft XI und diese Berichte XI, 2156.

Diese Vermuthung suchte ich durch Ueberführung des Allantoxaidins in Parabansäure zu bestätigen. Das gelang mir aber nicht.

Gegenwärtig ist es mir gelungen den Zusammenhang zwischen Allantoxansäure und Parabansäure durch Ueberführung der ersteren in die letzteren zu bestätigen. Obgleich diese Ueberführung einer Säure in die andere nicht direct geschieht, so spricht doch die Reaktion jedenfalls für die von mir ausgesprochene Meinung.

E. Grimaux¹⁾ fand dass beim Erwärmen des Harnstoffes mit Parabansäure bis auf 130° sie sich direct zu einem Körper verbinden, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_4H_6N_4O_3$ ausgedrückt ist. Der Zusammensetzung nach ist diese Verbindung identisch mit dem Ammoniumsalze der Allantoxansäure, unterscheidet sich aber davon in ihren Eigenschaften: sie ist nicht in Wasser löslich und zersetzt sich beim Erwärmen mit demselben. Grimaux zeigte weiter, dass beim Lösen in Alkalien diese Verbindung sich wie ein Ammoniumsalz verhält, indem dabei Ammoniak frei wird. Die alkalische Lösung färbt die Kupfersalzlösungen intensiv roth, was auf die Gegenwart von Biuret hinweist.

Da ich die Bildung des Biurets beim Kochen von wässerigen Lösungen der Allantoxansäurekaliumsalze und beim Verdampfen einer alkalischen Lösung des Allantoxaidins gezeigt habe und da ich vermuthete, dass die Grimaux'sche Verbindung nichts anderes als Allantoxansäure-Amidhydrat ist, analog der Allantoinsäure, so unternahm ich die Reaktion der Grimaux'sche Verbindung mit Alkalien näher zu erforschen, wobei ich die Allantoxansäure zu bekommen hoffte. Das war für mich um so mehr wahrscheinlich, als ich noch früher die Bildung der Allantoxansäure aus Allantoin so erklärte, dass sich zuerst Allantoin zum Allantoxain (Allantoxansäure-Amid) oxydire und dann dieses sich beim Einwirken von Kalihydrat in Ammoniak und allantoxansaures Kali spalten liesse.



Die folgende Beobachtung bestätigte meine Vermuthungen vollständig.

Die Verbindung von Grimaux stellte ich nach Angaben des Autors dar, wusch gut aus, um Harnstoff und Parabansäure ganz zu entfernen, und liess auf die reine Verbindung Kalilauge von 1.3 specifischem Gewicht einwirken. Sogleich löst sich die Verbindung und entwickelt Ammoniak. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim

¹⁾ Bull. soc. chim. XXXII, 120.

Ansäuern mit Essigsäure ein krystallinischer in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet dieser Niederschlag kleine seidenglänzende Nadelchen, die für das saure Kalisalz der Allantoxansäure so charakteristisch sind. Die Kalibestimmung gab Resultate, die mit den für die Formel $C_4H_2N_2O_4K$ berechneten stimmen.

0.4662 g Salz ergaben 0.2066 K_2SO_4 , was dem Procentgehalt von 19.8 g K entspricht, berechnet 20 pCt.

Um mich weiter zu überzeugen, dass ich das Salz der Allantoxansäure in Händen hatte, stellte ich daraus noch andere Salze derselben Säure dar (Baryum- und Bleisalze sind krystallinische nadelförmige in Wasser schwer lösliche Niederschläge) und erforschte das Verhalten des sauren Kalisalzes beim Kochen mit Wasser, wobei sich Kohlensäure, Biuret und Ameisensäure bildeten. Folglich lässt sich die Reaction der Grimaux'schen Verbindung (die man Allantoxainsäure nennen kann) mit Alkalien durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Der Zusammenhang der Allantoxansäure mit Parabansäure resp. mit Oxalsäure wird noch durch die Umwandlung der Allantoxansäure in die Oxalsäure bestätigt. Früher habe ich gezeigt, dass allantoxansaures Kali beim Kochen mit Wasser sich in Biuret, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Wenn aber Allantoxansäure mit einem Ueberschuss von Kalihydratlösung gekocht wird, so entwickelt sich Ammoniak und aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung gelang es mir durch Chlorcalcium oxalsaures Calcium zu fällen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	31.3	31.2 pCt.

Odessa, März 1885. Universitätslaboratorium.

193. Gerhard Krüss: Zur quantitativen Spectralanalyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die quantitative Spectralanalyse beruht bekanntlich darauf, dass in bestimmten Bezirken des Spectrums von Lösungen, deren Lichtabsorptionsverhältnisse bekannt sind, die Extinctionscoefficienten bestimmt und hieraus die entsprechenden Concentrationen der Lösungen