

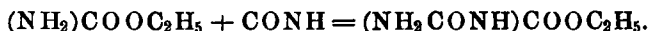
306. Wilhelm Traube: Ueber einige Derivate der Allophansäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXXIV.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Lässt man dampfförmige Cyansäure auf absoluten Aethylalkohol einwirken, so entstehen, wie Liebig und Wöhler zeigten ¹⁾, zwei Verbindungen, Carbaminsäure- und Allophansäureäthyläther, indem sich zu einem Moleküle des Alkohols ein oder zwei Cyansäuremoleküle hinzu addiren.

Der Allophansäureäther entsteht auch direct durch Aufnahme eines Cyansäuremoleküles aus dem Carbaminsäureäther, indem, wie man aus dem Verhalten anderer Amidokörper schliessen kann, dessen Amidogruppe durch die sich anlagernde Cyansäure in die Harnstoffgruppe übergeführt wird.



Hiernach war die Allophansäure als Harnstoffkohlenensäure, Carburaminsäure anzusehen, eine Auffassung, deren Richtigkeit durch die später aufgefundene Synthese des Allophansäureäthers aus Chlorkohlensäureäther und Harnstoff ²⁾, sowie durch seine Ueberführung beim Erhitzen mit Ammoniak in Biuret ³⁾ bestätigt wurde.

Liebig und Wöhler stellten ausser dem Aethylallophanat auf analoge Weise, durch Einwirkung von Cyansäure auf Amylalkohol, noch das Amylallophanat dar. Durch Verseifung dieser Aether mit Alkalien oder Barytwasser erhielten sie Salze der Allophansäure.

Der Methyl- ⁴⁾, Propyl- ⁵⁾, Phenyl- ⁶⁾, Eugenol-, Glycol- und Glycerinäther ⁷⁾ der Allophansäure wurden später in gleicher Weise aus Cyansäure und den entsprechenden Alkoholen oder Phenolen gewonnen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. v. Hofmann habe ich versucht, einige weitere Derivate der Allophansäure darzustellen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **20**, 396 und **59**, 291.

²⁾ Wilm und Wischin, Ann. Chem. Pharm. **147**, 150.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte **IV**, 246.

⁴⁾ Richardson, Ann. Chem. Pharm. **24**, 138.

⁵⁾ Cahours, Jahresberichte 1878, 334.

⁶⁾ Tuttle, Jahresberichte 1857, 45.

⁷⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **114**, 159.

Benzylallophanat.

Benzylalkohol absorbirt ebenso wie die Alkohole der aliphatischen Reihe Cyansäuredampf und bildet unter Aufnahme eines oder zweier Cyansäuremoleküle Benzylurethan oder Benzylallophanat, die sich in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages ausscheiden. Getrennt können beide Verbindungen durch Behandeln mit kaltem Alkohol werden, welcher nur das Urethan auflöst.

Der Rückstand besteht dann aus fast reinem Allophanat, welches am besten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig gereinigt wird. Es stellt weisse glänzende Nadeln dar, welche bei 183° unzersetzt schmelzen, höher erhitzt jedoch in Cyansäure und Benzylalkohol zerfallen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_{10}O_3N_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	55.67	55.31	— pCt.
H	5.15	5.44	— „
N	15.21	—	15.38 „
O	24.74	—	— „

Das Benzylallophanat ist schwer löslich in Aether, Benzol, sowie kaltem Wasser und Alkohol. In der Siedhitze wird es von Alkohol und Wasser in grösserer Menge aufgenommen. Mit wässrigem Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, geht es in Biuret über. Mit Alkalien gekocht zerfällt es in Kohlensäure, Ammoniak und Benzylalkohol.

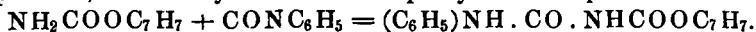
Digerirt man gleiche Moleküle Benzylallophanat und Benzylalkohol bei ungefähr 110° , so giebt ersteres an diesen ein Molekül Cyansäure ab und es entstehen zwei Moleküle Benzylurethan. Dasselbe, welches von Cannizzaro ¹⁾ bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Benzylalkohol erhalten wurde, und welches, wie oben erwähnt, gleichfalls bei der Einwirkung von Cyansäure auf diesen Alkohol entsteht, stellt aus heissem Wasser umkrystallisirt glänzende Blättchen dar, welche bei 86° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen.

Das Benzylurethan in ätherischer Lösung nimmt leicht ein Molekül Cyansäure auf um in Allophanat überzugehen. Mit Isocyan säureäthern vereinigt es sich zu substituirten Allophanaten, von denen das durch Einwirkung von Phenylisocyanat gebildete näher untersucht wurde.

Phenylcyanat verbindet sich schon beim Erhitzen im Reagenzrohre theilweise mit dem Urethan, jedoch geht die Reaction vollständiger unter Druck von Statten. Man erhitzt zu diesem Zweck gleiche

¹⁾ Diese Berichte III, 517; IV, 412.

Moleküle beider Verbindungen im Einschlussrohr fünf bis sechs Stunden auf 150°. Der Inhalt des Rohres ist dann nach dem Erkalten vollständig erstarrt und besteht aus dem erwarteten Additionsproducte, dem Benzyläther der monophenylirten Allophansäure:



Die Elementaranalyse der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_{14}$	Gefunden	
		I.	II.
C	66.66	66.04	66.61 pCt.
H	5.18	5.50	5.54 >
N	10.37	—	— >
O	17.77	—	— >

Der Monophenylallophansäurebenzyläther schmilzt unzersetzt bei 158°; bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Entwicklung von Dämpfen, welche stark nach Phenylcyanat riechen. In kaltem Wasser ist er sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem. Von Alkohol und Aether wird er in grösserer Menge aufgenommen.

Allophanylmilchsäureäthyläther.

Um zu untersuchen, ob die Hydroxylgruppe der Oxy Säuren in gleicher Weise auf Cyansäure reagiren werde, wie diejenige der Alkohole, brachte ich Cyansäure mit Milchsäure zusammen, jedoch ohne dass dabei zwischen beiden Verbindungen eine Reaction eintrat. Wendete man aber statt der freien Milchsäure deren Aethyläther an, so ging die Vereinigung mit Cyansäure leicht von Statten. Man verfuhr dabei folgendermaassen:

Etwa 15 g Milchsäureäthyläther wurden mit dem zwei- bis dreifachen Volumen absoluten Aethers verdünnt in eine Weber'sche Kugelhöhre gebracht und in diese Flüssigkeit Cyansäuredampf in langsamem Strome eingeleitet. Dieses Einleiten wurde so lange fortgesetzt, als noch Cyansäure von der Flüssigkeit absorhirt wurde. Dann wurde letztere, welche sich von etwas ausgeschiedenem Cyamelid getrübt hatte, in eine fest zu verschliessende Flasche gebracht und sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden fingen an sich feine, weisse Krystalle auszuscheiden, deren Menge allmählich zunahm und die, wenn genügend Cyansäure aufgenommen worden war, schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Der Inhalt der Flasche wurde dann auf ein Saugfilter gebracht, um die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Substanz zu trennen. Erstere enthielt gewöhnlich noch Cyansäure und liess bei längerem Stehen weitere Mengen des Niederschlages fallen; wenn nicht konnte sie zu einem neuen Versuche benutzt und abermals mit Cyansäure gesättigt werden.

Die auf dem Filter befindlichen Krystalle wurden mit Aether gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und

sodann der Analyse unterworfen, wobei sich folgende Zahlen ergaben, welche sie als ein Additionsproduct von zwei Cyansäuremolekülen mit einem Moleküle des Milchsäureäthers erkennen liessen:



Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 41.17	40.27	40.96	—	»
H 5.87	6.32	6.14	—	»
N 13.72	—	—	13.31	»
O 39.21	—	—	—	»

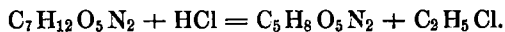
Die neue Verbindung schmilzt unzersetzt bei 170° , darüber hinaus erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwicklung von Cyansäuredämpfen, während Milchsäureäther zurückbleibt. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösungsmittel in feinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen wieder aus. In Aether und Benzol ist sie fast unlöslich. Mit wässrigem Alkali gekocht zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Milchsäureäther, der sich seinerseits weiter in Alkohol und Milchsäure zersetzt. Mit Ammoniak behandelt liefert die Verbindung Biuret.

Aus dieser Ueberführung in Biuret geht hervor, dass sich die beiden Cyansäuremoleküle in der für die Allophansäureäther bewiesenen eigenthümlichen Verkettung an die Hydroxylgruppe des Milchsäureäthers angelagert haben, dass also die Constitution der neuen Verbindung derjenigen der Allophansäureäther analog ist, nämlich folgende:



Allophanylmilchsäure.

Um die Aethylgruppe abzuspalten und zu einer freien Säure zu gelangen, wurde die Verbindung mit Salzsäure behandelt. Es genügt dazu Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, und man erhält nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorwasserstoffs die erwartete Verbindung fast rein und in nahezu quantitativer Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung wurde sie nochmals aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen, die folgende, auf die zum obigen Aether zugehörige Säure stimmende Zahlen lieferte:

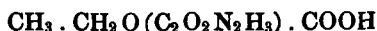


Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 34.09	34.50	—	»
H 4.54	4.76	—	»
N 15.73	—	16.04	»
O 45.64	—	—	»

Infolge ihrer Entstehung aus $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)\text{HCOO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ durch Abspaltung der Aethylgruppe und Ersetzung derselben durch ein Wasserstoffatom ist die Constitution der analysirten Verbindung:



Man kann dieselbe in zweierlei Weise auffassen, nämlich einerseits als Milchsäure, in der das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch den Allophansäurerest vertreten ist:



oder als Allophansäure, deren Carboxylwasserstoffatom durch Propionsäure substituirt ist:



Im ersten Falle müsste man sie Allophanylmilchsäure, im anderen Falle, gemäss der Bezeichnung der Allophansäure als Carburaminsäure, Carburamidopropionsäure nennen.

Die Allophanylmilchsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, jedoch bedeutend leichter als ihr vorhin beschriebener Aethyläther. In der Siedhitze wird sie von Wasser und Alkohol in sehr grosser Menge aufgenommen. In Aether und Benzol ist sie nahezu unlöslich. Krystallisirt stellt sie mikroskopisch feine, farblose Nadelchen dar, welche sauren Geschmack besitzen. Sie schmilzt bei 190° zu einer klaren Flüssigkeit; sobald sie jedoch durch die ganze Masse geschmolzen ist, beginnt eine stürmische Gasentwicklung. Das entwickelte Gas ist Cyansäure, und es bleibt schliesslich reine Milchsäure als unkrystallisirbarer Syrup zurück.

Die Alkalisalze der Allophanylmilchsäure werden durch Neutralisation der freien Säure mit kohlen sauren Alkalien gewonnen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und bleiben nach dem Verdunsten des Wassers als harte, glasige Krusten zurück.

Silbersalz.

Das Silbersalz entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniaksalzes als weisser pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$	Gefunden
Ag 38.16	37.89 pCt.

Bleisalz.

Das Bleisalz fällt als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Bleinitratlösung zu einer Lösung eines Salzes der Carburamidopropionsäure nieder. Die Analyse des Salzes ergab einen Bleigehalt von 37.09 pCt., während die Theorie 37.16 pCt. verlangt.

Amyläther.

Die Aether der Allophanymilchsäure entstehen durch directe Vereinigung von Milchsäureäthern mit Cyansäure, man kann sie aber auch aus der freien Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung derselben gewinnen.

Der auf letzterem Wege dargestellte Amyläther (schmilzt bei 131°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich. Von Alkohol und Aether wird er leicht gelöst, von Wasser selbst in der Siedehitze nur wenig.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_5$	Gefunden
N 11.47	11.52 pCt.

Allophanylglykolsäureäther, Allophanylglykolsäure.

Auf analoge Weise, wie den Allophanymilchsäureäther, erhält man durch Einleiten von Cyansäuredampf in Glykolsäureäther den Allophanylglykolsäureäther:



Derselbe schmilzt unzersetzt bei 144°, bei höherem Erhitzen zersetzt er sich in seine Componenten. In Aether und Benzol ist er nur wenig löslich, ebenso in kaltem Wasser und Alkohol. In der Siedehitze wird er von den beiden letztgenannten Lösungsmitteln in grösserer Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten wieder aus, und zwar entweder in der Form glänzender Blättchen oder langer, nadelförmiger Krystalle. Mit Alkalien gekocht zerfällt er in Ammoniak, Kohlensäure, Alkohol und Glykolsäure¹⁾.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_7H_{10}O_5N_2$	I.	II.	
C	37.89	38.36	—	pCt.
H	5.26	5.91	—	›
N	14.73	—	14.90	›
O	42.10	—	—	›

Durch Salzsäure wird der Allophanylglykolsäureäther leicht verseift, und man erhält die freie Allophanylglykolsäure als eine farblose, krystallinische, in Aether und Benzol wenig, in Wasser und Alkohol leichter lösliche Substanz:



Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 192°; sie entwickelt dabei stürmisch Cyansäure, während Glykolsäure zurückbleibt.

¹⁾ Der Allophanylglykolsäureäther ist isomer mit der von Saytzeff aus wässerigem Alkohol, Kaliumcyanat und Chloressigsäureäther dargestellten Oxäthylglykolyallophansäure. Ann. Chem. Pharm 135, 229.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_4H_6O_5N_2$	I.	II.
C	29.62	30.02	— pCt.
H	3.70	3.93	— »
N	17.28	—	17.74 »
O	49.44	—	— »

Die Alkalisalze der Allophanylglykolsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten.

Silbersalz.

Das Silbersalz fällt als krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat aus.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_5O_5N_2Ag$	Gefunden
Ag	40.15	40.09 pCt.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz ist ein hellgrünes Pulver, welches in kaltem wie heissem Wasser sehr wenig löslich ist. Der Kupfergehalt berechnet sich zu 16.38 pCt., die Analyse ergab 15.90 pCt.

Allophanylweinsäurediäthyläther.

Weiterhin habe ich Cyansäure auf Oxyisobuttersäureäther und den Triäthyläther der Citronensäure einwirken lassen, ohne jedoch ein Cyansäureadditionsproduct erhalten zu können. Es liegt dies vielleicht daran, dass die Oxygruppe, die in den genannten beiden Säuren an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet, in dieser Stellung nicht im Stande ist, Cyansäuremoleküle zu binden. Ebenso wenig gelang es, aromatische Oxysäuren wie Salicylsäure mit Cyansäure in Reaction zu bringen.

Dagegen liefert Weinsäurediäthyläther, der Einwirkung dampfförmiger Cyansäure ausgesetzt, leicht ein Additionsproduct, indem sich zu einem Moleküle des Aethers zwei Cyansäuremoleküle hinzuaddiren:



Hierbei werden die beiden Cyansäuremoleküle von einer Hydroxylgruppe gebunden, wie aus der Ueberführung der neuen Verbindung durch Ammoniak in Biuret hervorgeht; dieselbe ist also als Allophanylweinsäurediäthyläther anzusehen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_8N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	41.09	41.57	— pCt.
H	5.47	5.77	— »
N	9.58	—	10.09 »
O	43.83	—	— »

Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 188°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In heissem Wasser und Alkohol löst sie sich auf, fällt aber beim Erkalten krystallinisch wieder aus. In Aether und Benzol ist sie nur wenig löslich.

Der Allophanylweinsäureäther wird von Salzsäure leicht verseift. Die freie Säure hinterbleibt jedoch als ein im Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher, in Aether unlöslicher Syrup, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Neutralisirt man diesen Syrup mit Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz der Allophanylweinsäure als schwerer weisser Niederschlag aus, der bei der Analyse einen Procentgehalt von 45.83 pCt. Silber ergab, während die Theorie einen solchen von 45.56 pCt. verlangt.

Resorcinallophanat.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass durch Einwirkung von Cyansäure auf eine ätherische Resorcinalösung ein Resorcinallophanat erhalten wurde:



Dasselbe ist wie alle Allophanate schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol und Wasser, leichter in heissem Wasser oder Alkohol. In der Hitze ist es nicht beständig; es zerfällt unter theilweisem Schmelzen bei 120°. Mit Alkalien gekocht liefert es Resorcin, Ammoniak und Kohlensäure.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	48.97	49.06	—	>
H	4.08	4.54	—	>
N	14.28	—	14.52	>
O	32.77	—	—	>