

610. M. Scholtz: Ueber ein neues Oxydationsproduct der Harnsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. December 1901.)

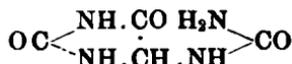
Bei der Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf Harnsäure verläuft die Reaction nach den zahlreichen, hierüber vorliegenden Untersuchungen entweder derart, dass ein Kohlenstoffatom der Harnsäure als Kohlensäure aus der Verbindung austritt, während Allantoïn entsteht, oder es ist Abspaltung von Harnstoff und Bildung von Alloxan zu beobachten.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf neutrales harnsaurer Natrium erhielt ich eine Verbindung, für welche die Analyse die Zusammensetzung $C_n H_n N_n O_n$ ergab. Die Verbindung besitzt den Charakter einer Säure. Dass derselben kein kleineres Molekulargewicht zukommt, als der Formel $C_4 H_4 N_4 O_4$ entspricht, geht aus der Existenz des Natriumsalzes, $C_4 H_3 Na N_4 O_4$ hervor, während das Baryumsalze, $C_4 Ba_2 N_4 O_4$ beweist, dass sämtliche Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind. Zieht man zudem die Abstammung der Verbindung von der Harnsäure in Betracht, so wird man ihr kaum eine andere Constitution zuertheilen können, als die des Tetracarbonimids.

Die Entstehung desselben aus Harnsäure ist leicht erklärlich:



Das Kohlenstoffatom, welches aus der Harnsäure austritt, ist dasselbe, welches bei der Oxydation derselben zu Allantoïn:



eliminiert wird. Vielleicht ist das Allantoïn als Zwischenproduct bei der Entstehung des Tetracarbonimids zu betrachten, doch ist es mir nicht gelungen, dieses durch directe Oxydation des Allantoïns durch Wasserstoffsperoxyd zu erhalten.

Experimentelles.

10 g Natronhydrat (2 Mol.) und 20 g Harnsäure (1 Mol.) werden in ca. 1200 g Wasser gelöst und zu der filtrirten Lösung 500 g 3-proc. Wasserstoffsperoxydlösung gegeben. Ueberlässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst, so findet die Einwirkung nur langsam statt, erst nach 24 Stdn. gelingt es nicht mehr, durch Ansäuern der Flüssigkeit Harnsäure auszufällen. Bedeutend beschleunigt wird

die Oxydation durch mässiges Erwärmen. Man überzeugt sich hierbei von Zeit zu Zeit durch Ansäuern einer kleinen Probe, ob noch unveränderte Harnsäure vorhanden ist. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. ist dies nicht mehr der Fall. Die Flüssigkeit wird dann mit Chlorbaryum versetzt, das einen dicken Niederschlag hervorruft, welcher aus Baryumcarbonat und dem Baryumsalz der neuen Verbindung besteht. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in einem Liter Wasser suspendirt und durch Schwefelsäure zersetzt, das Gemisch erwärmt und filtrirt und das Filtrat eingedampft. Das Tetracarbonimid hinterbleibt hierbei als Krystallpulver, das aus Wasser umkrystallisirt werden kann und dann in farblosen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten wird. Die Ausbeute ist nur gering, bei wiederholten Darstellungen gelang es mir nicht, aus 20 g Harnsäure mehr als 2 g Tetracarbonimid zu gewinnen.

0.1965 g Sbst.: 0.1995 g CO_2 , 0.0466 g H_2O . — 0.1941 g Sbst.: 0.2001 g CO_2 , 0.0435 g H_2O . — 0.2475 g Sbst.: 69.0 ccm N (15°, 753 mm). — 0.1744 g Sbst.: 47.4 ccm N (16°, 769 mm).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 27.9, H 2.3, N 32.6.

Gef. » 27.7, 28.0, » 2.6, 2.4, » 32.5, 32.4.

Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern liefert beim Erhitzen unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe, welche befeuchtetes Lakmuspapier röthen, ein weisses Sublimat. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in heissem etwas leichter löslich, unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löst sie sich in Natronlauge und wird aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure krystallinisch gefällt.

Löst man das Tetracarbonimid in einem Ueberschuss von Natronlauge, so gewinnt man ein Natriumsalz, dessen Natriumgehalt schwankend ist, aber stets höher liegt als der Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{NaN}_4\text{O}_4$ entspricht. Giebt man aber zur heissen wässrigen Lösung des Tetracarbonimids die berechnete Menge carbonatfreies Natronhydrat und lässt die Lösung, vor Kohlensäure geschützt, verdunsten, so erhält man das dieser Formel entsprechende Salz in Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Zur Analyse wurde das Salz durch Glühen in Natriumcarbonat und dieses in schwefelsaures Natrium übergeführt.

0.3406 g Sbst.: 0.1262 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{NaN}_4\text{O}_4$. Ber. Na 11.8. Gef. Na 12.0.

Lässt man zu einer Lösung von Baryhydrat die heisse wässrige Lösung des Tetracarbonimids zufliessen, so fällt das Baryumsalz als unlöslicher, aber deutlich krystallinischer Niederschlag aus.

0.2361 g Sbst.: 0.2479 g BaSO_4 .

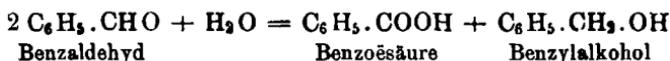
$\text{C}_4\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. Ba 62.0. Gef. Ba 61.7.

Ausser den Salzen der Alkalien sind sämmtliche Metallsalze des Tetracarbonimids in Wasser unlöslich. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Silbernitrat einer weissen, voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen zusammenballt, ohne reducirt zu werden, und in Ammoniak unlöslich ist. Das Bleisalz fällt in mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Das Kupfersalz scheidet sich in grünen Flocken ab, welche ebenfalls mikrokristallinisch sind. Das Calciumsalz ist weiss, voluminös und anscheinend amorph.

611. Joh. Maier. Ueber eine neue Bildungsweise der Azobenzoëssäuren.

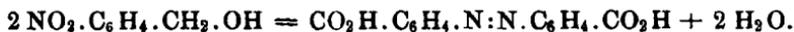
(Eingegangen am 9. December 1901.)

Bekanntlich reagiren Aldehyde unter dem Einfluss von alkoholischen (Cannizzaro) oder wässrigen Alkalien (R. Meyer) derart, dass ein Mol. Aldehyd zu der entsprechenden Säure oxydirt wird, während ein zweites Mol. gleichzeitig Reduction zu dem entsprechenden Alkohol erleidet, z. B.



Ebenso giebt *o*-Nitrobenzaldehyd in gleicher Reaction Nitrobenzoëssäure und Nitrobenzylalkohol¹⁾. Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung sehr starker Natronlauge (40° B.) die Reaction nicht in dieser Phase stehen bleibt, sondern dass Nitrobenzoëssäure und Nitrobenzylalkohol auf einander einwirken unter Bildung von Azobenzoëssäure.

Diese Reaction, die äusserst heftig verläuft, ist nun bei allen drei Nitrobenzaldehyden dieselbe, in jedem Falle wurde ausser der Nitrobenzoëssäure die Azobenzoëssäure erhalten. Die nächst liegende Annahme wäre nun wohl, dass die Bildung der Azobenzoëssäure bedingt sei durch eine Selbstoxydation des zuerst gebildeten Nitrobenzylalkohols im Sinne der Gleichung



Diese Annahme trifft aber nicht zu, wie ein Versuch mit *p*-Nitrobenzoëssäure ergab, welche, mit Benzylalkohol gemischt, mit concentrirter Natronlauge Azobenzoëssäure neben Benzoëssäure liefert. Hier hat unzweifelhaft die Nitrogruppe der Nitrobenzoëssäure den Benzyl-

¹⁾ Friedländer und Henriques, Diese Berichte 14, 2801 [1881].