

in symmetrischen Cyanacetylmethylharnstoff übergeht. In welcher Weise hierbei zuerst die Hydratisierung und zum Schluß die Wasserentziehung erfolgt, bleibt noch aufzuklären. Die Annahme ist gestattet, daß eine intermediäre Bildung des noch hypothetischen Cyanessigsäureanhydrids stattfindet. Das Verhalten der Chloressigsäure könnte in dieser Beziehung vielleicht Aufschluß bringen.

Sowohl die Umsetzung von Cyanamiden mit Cyanessigsäure<sup>1)</sup> als auch die Kondensation von Harnstoffen und Cyanessigsäure mittels Säureanhydriden zu Cyanacetylharnstoffen<sup>2)</sup> ist bereits vor einiger Zeit in zwei Patentschriften der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, beschrieben worden.

Die in der ersten Patentschrift gegebene Interpretation der Reaktion zwischen Cyanamiden und Harnstoffen ist nach den oben gemachten Mitteilungen richtig zu stellen, insbesondere die Angabe, daß der bei Einwirkung von Cyanamid und Cyanessigsäure auf einander entstehende Körper Cyanacetyl-cyanamid sei. Vielmehr ist es cyanessigsaurer Harnstoff.

In der zweiten Patentschrift mußte es als überraschend bezeichnet werden, daß bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf ein Gemenge von Harnstoff und Cyanessigsäure nicht Acetylharnstoffe entstehen, sondern Cyanacetylharnstoffe. Dies hat durch die Beobachtung, daß in dieser Mischung nicht ein Gemenge, sondern ein Salz vorliegt, seine einfache Erklärung gefunden.

### 95. Fritz Baum:

#### Zur Kenntnis der Traubeschen Pyrimidin-synthese.

[Mitteil. aus dem Wissenschaftl. Privatinstitut von Dr. Paul Hoering Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1908.)

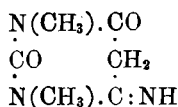
Bekanntlich ist es W. Traube geglückt, durch Verwendung von Cyanessigsäure eine Reihe von 4-Aminopyrimidinen leicht zugänglich zu machen, die sich sehr glatt weiter in verschiedene Purinderivate überführen lassen<sup>3)</sup>. Bei der Kondensation von Guanidin, von Amidinen und von Thioharnstoffen mit Cyanessigsäureester unter Einwirkung von Natriumäthylat bilden sich diese Pyrimidinderivate unmittelbar. Den durch Kondensation von Cyanessigsäure und Harnstoff

<sup>1)</sup> D. R. P. 167 138; vergl. Chem. Zentralblatt 1906, I, 797.

<sup>2)</sup> D. R. P. 175 415; vergl. Chem. Zentralblatt 1906, II, 1590.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 331, 64 [1904].

bezw. Methylharnstoff mittels Phosphoroxychlorids gewonnenen Cyanacetyl-harnstoff und Cyanacetyl-methylharnstoff hat Traube durch konzentriertes, wäßriges Alkalihydroxyd in das Ringisomere verwandelt, während er bei der gleichartigen Kondensation von Cyanessigsäure und Dimethylharnstoff ebenfalls unmittelbar das Pyrimidinderivat,



isolierte<sup>1)</sup>.

Inzwischen hat vor einiger Zeit M. Conrad<sup>2)</sup> gezeigt, daß auch Harnstoff und seine Alkylderivate sich mit Cyanessigsäureester und Natriumäthylat zu den entsprechenden Pyrimidinen kondensieren lassen.

Bei diesem Reaktionsmechanismus, bei dem die Ringschließung durch die unmittelbare Aneinanderlagerung der die Enden einer sechsgliedrigen Kette bildenden Gruppen NH<sub>2</sub> und CN zu Stande kommt,

bei der z. B. der Cyanacetylharnstoff  $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \text{NH}_2 \quad \text{CN} \end{array}$  übergeht in das

$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CN} \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH} \end{array}$ , ist gerade die Ringschließung

mittels konzentrierten, wäßrigen Alkalis auffallend.

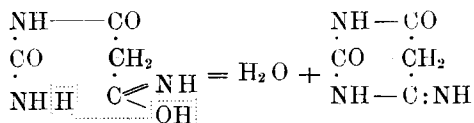
Ohne auf einen Erklärungsversuch einzugehen, verweist Traube nur auf die Ähnlichkeit der von ihm aufgefundenen Reaktion mit einer kurz vorher von R. Pschorr entdeckten neuen Synthese von  $\alpha$ -Aminochinolin aus *o*-Amidozimtsäurenitrilen durch Einwirkung von Alkalien<sup>3)</sup>. Nach seinen Angaben entsteht beim Eintragen des Cyanacetylharnstoffs, bezw. dessen Methylderivats in die konzentrierte Lauge zuerst das Natriumsalz des offenen Harnstoffs, das unter spontaner Erwärmung wieder in Lösung geht, worauf sich aus dieser nach kurzer Zeit das Natriumsalz der cyclischen Verbindung abscheidet. Nach diesem Verhalten könnte man annehmen, daß die Salzbildung aus dem offenen Harnstoff für die Ringschließung wesentlich ist, indem erst dieses Salz die Umlagerung in das Salz der ringförmigen Verbindung erleidet. Da ferner die Annahme berechtigt ist, daß bei Verbindungen von der Natur des Cyanacetylharnstoffs die Salzbildung nur durch freies Alkalihydroxyd bewirkt werden könne<sup>4)</sup>, so kommt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 3043 [1900].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **340**, 310 [1905].

<sup>3)</sup> R. Pschorr, diese Berichte **31**, 1289 [1898].

<sup>4)</sup> Dies haben die nachfolgenden Versuche bestätigt.

man gerade bei eingehender Beschäftigung mit dieser Reaktion<sup>1)</sup> leicht zu der Anschauung, daß für die Ringschließung bei diesen Harnstoffderivaten, wie es dem Vorgang Traubes entspricht, die Anwendung von konzentriertem, freiem Alkalihydroxyd unumgänglich ist. Dafür bietet die Annahme, daß die Nitrilgruppe hierbei zuerst zur Säureamidgruppe verseift wird und letztere in tautomerer Form reagierend durch einfache Wasserabspaltung den Ringschluß bewirke, entsprechend der Gleichung



eine plausible Erklärung. Diese Auffassung ist durch neuere Beobachtungen über die Ringschließung der Cyanacetylharnstoffe wieder fraglich geworden. Nachdem beim offenen Cyanacetyldimethylharnstoff, über dessen Gewinnung in der vorhergehenden Mitteilung berichtet ist, seine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Soda und Bicarbonat, die ihn in das Ringisomere verwandeln, festgestellt worden war, wurden auch andere Alkalisalze schwacher Säuren in dieser Richtung untersucht. Es zeigte sich, daß beim Hinzufügen von Dinatriumphosphat, Borax, Natriumsulfit oder Kaliumacetat zu einer heißen Lösung des Dimethylcyanacetylharnstoffs rasch Ringschluß erfolgt und die freie, viel schwerer lösliche cyclische Verbindung abgeschieden wird. Ebenso wird auch aus einer kochenden, konzentrierten Lösung des Methylcyanacetylharnstoffs durch Hinzufügen der Alkalisalze schwacher, nicht flüchtiger Säuren nach kurzer Zeit die freie cyclische Verbindung abgeschieden; Sulfit, Bicarbonat, Soda oder verdünntes Alkali, z. B. in Form der isolierten Natriumverbindung des offenen Harnstoffs wirkten nicht günstig, da sich bald Ammoniakentwicklung bemerkbar macht und das erhaltene Reaktionsprodukt die charakteristische Nitrosoverbindung nur in sehr unreiner Form und unbefriedigender Ausbeute liefert. Cyanacetylharnstofflösungen scheiden beim Kochen mit diesen Reagenzien die schwer lösliche cyclische Verbindung nicht ab.

Wenn es nun bei den eben geschilderten Ringschließungen scheinen wollte, daß die Bildung der freien cyclischen Isomeren auf einer vorhergehenden Salzbildung durch intermediäre Zersetzung der zugefügten Alkalisalze beruhe, so widersprach dem das Verhalten der offenen und cyclischen Harnstoffe gegen Alkalien.

<sup>1)</sup> Verfasser war durch die technische Ausarbeitung des Traubeschen Verfahrens seinerzeit in diese Lage versetzt.

Der offene und cyclische Harnstoff und der offene Methylcyanacetylharnstoff sind in verdünnten Alkalihydroxyden in der Kälte löslich, dagegen wird die in konzentrierter Alkalilauge abgeschiedene Natriumverbindung des cyclischen Cyanacetylmethylharnstoffs durch Wasser sofort hydrolysiert. Der Dimethylcyanacetylharnstoff verbindet sich auch mit starker Natronlauge nicht. Durch Ammoniak, Soda oder durch Schütteln mit einer Suspension von Magnesiumoxyd wird keiner der Cyanacetylharnstoffe bei Zimmertemperatur deutlich gelöst. Fügt man aber zu einer erhitzten Lösung der offenen Harnstoffe Ammoniak oder Magnesiumoxyd hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit beim Methyl- und Dimethylderivat die freie cyclische Verbindung ab, dagegen nicht beim Harnstoffderivat, das jedoch in gewissem Umfang auch die Bildung des cyclischen Derivats mit Hilfe der Nitrosoreaktion erkennen läßt.

Es zeigt sich hier eine gradweis abgestufte Übereinstimmung mit der vorher beschriebenen Wirkung der Alkalisalze schwacher Säuren. Während Ammoniak und Magnesiumoxyd auch das Harnstoffderivat in geringem Maße umlagern, wirken, wie schon angeführt, nur die Alkalisalze der nicht flüchtigen, schwachen Säuren in befriedigender Weise auf das Methylharnstoffderivat ein. Der offene Cyanacetyldimethylharnstoff aber wird durch alle genannten alkalischen Agenzien mit großer Leichtigkeit umgelagert, unter den gleichen Bedingungen wie der Cyanacetylmethylharnstoff selbst durch ein ganz neutrales Salz, durch Natriumnitrit<sup>1)</sup>. In allen Fällen kann das benutzte Umlagerungsreagens — ohne Zweifel wird sich noch eine Reihe von anderen Alkalisalzen zu dieser Umlagerung geeignet erweisen — in geringerer, bei Ammoniak und Magnesiumoxyd sogar in weit geringerer als äquivalenter Menge angewendet werden.

Dieses Verhalten und der Umstand, daß zur Erzielung dieser nicht vorhergesehenen Umlagerungen höhere Temperatur erforderlich ist, zeigen, daß eine intermediäre Salzbildung, wie sie bei der Einwirkung von konzentriertem Alkalihydroxyd erfolgt, dabei ausgeschlossen

---

<sup>1)</sup> Natriumnitrit reagiert entgegen den Angaben der Handbücher (vergl. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Abt. 2, 167 [1894]) neutral. Das Handelspräparat reagiert zwar in der Regel gegen Lackmus alkalisch, jedoch nach dem Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol neutral. Vergl. auch Edmond Bauer, »Über die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren« (Chem. Zentralbl. 1906, II, 674). Nach dieser Arbeit ist die salpetrige Säure keine sehr schwache Säure, und die Lösung des reinen Kaliumnitrits erfährt keine merkliche Hydrolyse, wie durch Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigt wird. Ohne solche Hydrolyse muß aber das Salz neutral reagieren.

ist und demnach auch bei der ursprünglichen Traubeschen Methode nicht die angenommene Rolle spielen kann.

Durch quantitative Versuche wurde des weiteren noch Folgendes festgestellt:

Der Cyanacetylharnstoff wird durch molekulare Mengen freien Alkalihydroxyds auch in sehr verdünnter Lösung ( $1/10$ -n.) schon bei Zimmertemperatur mit großer Leichtigkeit vollständig verseift, ebenso bei kurzem Erhitzen. Ammoniak, das bei längerer Einwirkungsdauer auch bei Zimmertemperatur etwas verseifend wirkt, sowie Magnesiumoxyd bewirken beim Erhitzen größtenteils Verseifung; in geringem Maß tritt aber auch Umlagerung ein.

Der Cyanacetylmethylharnstoff wird durch molekulare Mengen Alkalihydroxyd bei Zimmertemperatur gleichfalls, wenn auch weniger rasch, vollständig gespalten, dagegen tritt beim Erhitzen auch hier neben 80% Verseifung teilweise Umlagerung ein. Ammoniak, das bei Zimmertemperatur nicht verseifend wirkt, sowie Magnesiumoxyd bewirken in der Hitze Umlagerung in sehr bedeutendem Umfang, während Verseifung nur in untergeordnetem Maß auftritt. Wie weit letztere auch bei der Umlagerung durch die angeführten Alkalisalze erfolgt, wurde nicht näher geprüft, ebenso nicht das diesbezügliche Verhalten des Dimethylcyanacetylharnstoffs, der offensichtlich durch alle angeführten Reagenzien nahezu quantitativ umgelagert wird.

Diese Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung alkalischer Agenzien auf den Cyanacetylharnstoff und seine Alkylderivate zwei von einander vollständig unabhängige Reaktionen eintreten:

1. Verseifung zu cyanessigsäurem Salz und Harnstoff,
2. Ringschließung.

Von diesen beiden, an ganz verschiedenen Stellen des Moleküls sich abspielenden Reaktionen tritt die erste beim Cyanacetylharnstoff leichter als bei seinen Alkylderivaten, die zweite umgekehrt leichter bei den Alkylderivaten ein. Führt man diese nicht nach dem Vorgang Traubes durch konzentriertes, überschüssiges Alkalihydroxyd aus, so ist beim Harnstoff- und Methylharnstoffderivat auf jeden Fall Erhitzen notwendig. Dadurch wird aber die Geschwindigkeit der durch das verdünnte, in äquivalenter Menge vorhandene Alkalihydroxyd bewirkten Verseifung so gesteigert, daß daneben eine Umlagerung überhaupt nicht mehr (Harnstoff) oder nur in untergeordnetem Maß (Methylharnstoff) eintreten kann. Je mehr aber bei Temperatursteigerung die Umlagerungsgeschwindigkeit gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit anwächst, desto leichter gelingt es, auch mit ganz schwachen alkalischen Agenzien, ja selbst durch ein Neutralsalz (Natriumnitrit) diese Reaktion zu bewirken.

Der Reaktionsmechanismus der Umlagerung selbst ist damit noch nicht aufgeklärt, jedoch eine weitere Grundlage für die Lösung dieser gewiß interessanten Frage geschaffen. Sollte, wie ja anzunehmen wäre, sowohl die Reaktion bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyanessigsäureester bzw. Cyanessigsäurenitril und die verschiedenen Harnstoffderivate, sowie bei der Einwirkung der ganz verschieden starken alkalischen Agenzien in wäßriger Lösung auf die Cyanacetylharnstoffe im Grunde dieselbe sein, so wird man in erster Linie an die Additionsfähigkeit der Nitrilgruppe denken müssen, die in diesem Fall nicht nur Natriumäthylat, sondern auch in wäßriger Lösung die verschiedenen alkalischen Agenzien zu addieren imstande sein müßte — eine Auffassung, die noch der experimentellen Begründung bedarf, aber nach den interessanten Arbeiten von J. U. Nef über die Chemie des Cyans und Isocyans<sup>1)</sup> nichts Überraschendes mehr bietet.

#### Ringschließung des Cyanacetyl-methyl-harnstoffs und -dimethyl-harnstoffs durch Alkalisalze, Ammoniak und Magnesiumoxyd.

In eine nahe zum Kochen erhitzte Lösung von 10 Teilen Cyanacetyl-methylharnstoff in 200 Teilen Wasser werden 12.5 Teile krystallisiertes Dinatriumphosphat eingetragen. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des cyclischen Isomeren, zu deren Vervollständigung noch etwa 10 Minuten weiter erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird der reine cyclische Harnstoff abgesaugt. Ausbeute ca. 70—80%.

Verwendet man an Stelle des Phosphats 10 Teile Borax, so beginnt bereits nach 1—2 Minuten die Abscheidung des cyclischen Isomeren.

Zu 2.5 g Cyanacetyldimethylharnstoff in 20 ccm Wasser wurden 0.6 g Kaliumacetat hinzugefügt und die Lösung erhitzt. Nach etwa  $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen beginnt die Abscheidung der cyclischen Verbindung. Durch Hinzufügen von 1.1 g Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure wurden 1.9 g Nitrosoverbindung gewonnen.

Zu einer heißen Lösung von 3.9 g Dimethylcyanacetylharnstoff in 18 ccm Wasser wurden 1.8 g Natriumnitrit hinzugefügt. Aus der Lösung, die sich zuerst etwas gelblich, dann rötlich färbt, scheidet sich bei weiterem Erhitzen bald die cyclische Verbindung in reichlicher Menge ab; dessen ungeachtet wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und sogleich die bekannte, prächtig rote, schwer lösliche Nitrosoverbindung des cyclischen Cyanacetyldimethylharnstoffs<sup>2)</sup> gewonnen. Ausbeute 4.5 g.

Erhitzt man eine wäßrige Lösung des reinen, offenen Dimethylharnstoffderivats längere Zeit, so zeigt sie trotzdem keine Spur von Rotfärbung bei der Reaktion mit salpetriger Säure. Fügt man zu dieser gegen Lackmus-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **287**, 265 [1895].

<sup>2)</sup> Vergl. W. Traube, diese Berichte **33**, 3052 [1900].

papier neutral reagierenden Lösung eine gegen Lackmus gleichfalls neutrale Lösung von Natriumnitrit, so beobachtet man nach kurzer Zeit bei der Prüfung mit Lackmuspapier eine immer stärker werdende Bläuung, während sich die cyclische Verbindung abzuschneiden beginnt.

Zu einer kochenden Lösung von 10 Teilen Cyanacetylmethylharnstoff in der 15-fachen Menge Wasser wurden 24 Teile 5-prozentigen Ammoniaks zugefügt und 5 Minuten im Kochen erhalten. Binnen kurzem scheidet sich die cyclische Verbindung ab, deren Menge rasch zunimmt. Ebenso verlief die Reaktion, als an Stelle des Ammoniaks 0.4 Teile Magnesiumoxyd zur kochenden Lösung hinzugefügt wurden.

Das gleiche Verhalten gegen Ammoniak und Magnesiumoxyd zeigte auch der Dimethylcyanacetylharnstoff.

### Quantitative Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf den offenen Cyanacetyl-harnstoff und -methyl-harnstoff.

Zunächst wurde noch das Verhalten des cyclischen Cyanacetylharnstoffs geprüft. Derselbe löste sich in der berechneten Menge  $\frac{1}{2}$ -n. Alkalilauge glatt auf, und beim Zurücktitrieren mit Salzsäure und Phenolphthalein wurde sowohl nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wie nach 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade genau die der angewandten Alkalimenge äquivalente Säuremenge bis zum Verschwinden der Rotfärbung verbraucht. Solche erhitzte alkalische Lösungen wurden mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Essigsäure nitrosiert, die entstandene Nitrosoverbindung nach 5-stündigem Stehen abgesaugt und bei  $105^{\circ}$  getrocknet. Es wurden so erhalten

aus 0.5924 g cyclischem Harnstoff . . . . .	0.7839 g Nitrosoverbindung,
» 0.6276 » » » . . . . .	0.8890 » » »

Fügt man nun zu einer mit Phenolphthalein versetzten wäßrigen Suspension des offenen Cyanacetylharnstoffs einige Tropfen verdünnte Natronlauge, so wird dadurch zunächst eine sofortige Rotfärbung hervorgerufen. Verschwindet dieselbe, so muß der so angezeigte Verbrauch an Alkali durch Verseifung des Cyanacetylharnstoffs zu Harnstoff und cyanessigsäurem Natrium bedingt sein, da bei eintretendem Ringschluß nach obigem kein Alkali verbraucht werden kann.

#### I. Offener Cyanacetyl-harnstoff.

1. 0.6189 g (4.87 Millimol) wurden mit 6 ccm Wasser und 4.95 ccm *n*-Lauge 11 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Zum Zurücktitrieren mit Phenolphthalein wurden verbraucht 0.1 ccm *n*-Säure. Auf Zusatz von Methylorange rufen die nächsten Tropfen Säure eine orangerote Färbung hervor.

2. 0.7099 g (5.59 Millimol) in 7 ccm Wasser und 5.7 ccm *n*-Lauge gelöst, verbrauchten nach 25 Minuten Stehen bei Zimmertemperatur zum Zurücktitrieren 0.35 ccm *n*-Salzsäure.

3. 0.2000 g (1.57 Millimol) in 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst, verbrauchten nach 25 Minuten Stehen bei Zimmertemperatur 3.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

4. 1.270 g (1 Millimol) wurden mit 5 ccm Ammoniak (1.92-*n*.) übergossen: sie bleiben ungelöst, gehen aber allmählich zum Teil in Lösung. Nach drei Stunden wurden noch 5 ccm 20-prozentiges Ammoniak hinzugefügt. Nach 30-stündigem Stehen ist alles gelöst. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Magnesiumoxyd destilliert. Von vorgelegter  $\frac{1}{n}$ -Säure wurden 2.56 ccm verbraucht. Danach sind 25.6 % Cyanacetylharnstoff verseift worden. In ähnlicher Weise wurden von 0.6834 g Sbst. bei 5 $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen mit 14 ccm Ammoniak (0.93-*n*.) und 7 ccm Wasser gleichfalls 26 % Ammoniak durch Verseifung gebunden.

5. 1.1836 g (1.32 Millimol) wurden mit 11 ccm Ammoniak (0.93-*n*.) 10 Minuten erhitzt, der Rückstand auf dem Wasserbade eingedampft und mit Magnesiumoxyd destilliert. Verbraucht 4.71 ccm  $\frac{1}{n}$ -Säure.

6. 0.9160 g (7.21 Millimol) wurden mit 20 ccm Wasser und 7.2 ccm Ammoniak (0.98-*n*.) 10 Minuten lang erhitzt und während der zweiten Hälfte des Erhitzens noch 15–20 ccm Wasser zutropfen gelassen.

Dabei wurden in vorgelegter Säure 3.04  $\frac{1}{n}$ -Ammoniak aufgefangen, durch Verseifung 4.31 ccm verbraucht, entsprechend 58.9 % Sbst.

7. 1.4719 g wurden durch Erhitzen mit 15 ccm Wasser klar gelöst, dann 10 ccm Ammoniak (1.92-*n*.) zulaufen gelassen und 10 Minuten weiter erhitzt. Die Lösung bleibt vollständig klar. Durch Nitrosierung wurden erhalten 0.1328 g.

8. 1.2697 g Sbst. wurden mit 0.4186 g Magnesiumoxyd 10 Minuten in lebhaftem Sieden erhalten. Vorgelegte Salzsäure änderte hierbei ihren Titer nicht. Von dem angewandten Magnesiumoxyd erforderte 1 g 44.14 ccm  $\frac{1}{n}$ -Salzsäure zur Neutralisierung, so daß die angewandte Menge 18.48 ccm Säure entsprach. Nach dem Erhitzen wurden beim Zurücktitrieren mit Methylorange nur 11.10 ccm Säure gebraucht, die Differenz von 7.38 ccm ist durch Verseifung des Harnstoffes verschwunden. Die neutralisierte Reaktionslösung lieferte 0.0678 g Nitroverbindung.

## II. Offener Cyanacetyl-methyl-harnstoff.

1. 1.1589 g wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Ammoniak (1.92-*n*.) 10 Minuten erhitzt. In vorgelegter Säure wurden 17.7 ccm  $\frac{1}{n}$ -Ammoniak aufgefangen. Bei der Nitrosierung wurden 0.9006 g Nitroverbindung gewonnen. Es war eine nicht hinreichende Menge Natriumnitrit zur Verwendung gelangt.

2. 0.6768 g wurden mit 12 ccm Wasser und 4 ccm Ammoniak (0.98-*n*.) 5 Minuten erhitzt. Nach 2 Minuten beginnt in bekannter Weise die Abscheidung des cyclischen Harnstoffes; nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt und das Filtrat unmittelbar mit Magnesiumoxyd destilliert. Nach dieser Methode wurden verbraucht 0.88  $\frac{1}{n}$ -Säure.

3. 0.6268 g (4.46 Millimol) mit 9 ccm Ammoniak (0.98-*n*.) in offenem Gefäß 2 $\frac{1}{2}$  Stunden stehen gelassen. Zum Neutralisieren wurden dann 2.4 ccm Salzsäure verbraucht. Die Lösung wurde eingedampft und mit Magnesiumoxyd destilliert. Es wurden verbraucht 1.80 ccm Salzsäure, nahezu entsprechend



der oben zum Neutralisieren verwendeten Menge Säure. Es war demnach bei Zimmertemperatur kein Ammoniak gebunden worden.

4. 0.5829 g mit 4.1 ccm  $\frac{1}{n}$ -Lauge in Lösung gebracht, 10 ccm Wasser hinzugefügt und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Zum Zurücktitrieren wurde 1.0 ccm  $\frac{1}{n}$ -Säure verbraucht.

5. 0.7753 g (5.50 Millimol) mit 8 ccm Wasser und 5.59 ccm  $\frac{1}{n}$ -Lauge 10 Minuten im Wasserbade erhitzt; zurücktitriert mit 1.19 ccm  $\frac{1}{n}$ -Säure. Verbraucht 4.40 Säure: 80 % Verseifung.

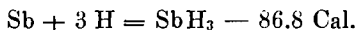
6. 0.7731 g mit 8 ccm Wasser und 5.5 ccm Lauge 4 Stunden 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen; zum Zurücktitrieren 0.2 ccm  $\frac{1}{n}$ -Säure verbraucht.

### 96. Alfred Stock und Franz Wrede: Die Bildungswärme des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1908.)

Berthelot und Petit haben früher<sup>1)</sup> die Bildungswärme des Antimonwasserstoffes direkt bestimmt, indem sie das Gas durch eine saure bromhaltige Kaliumbromidlösung zersetzten und die bei der Reaktion  $\text{SbH}_3 + 8 \text{Br} = \text{SbBr}_3 + 3 \text{HBr}$  frei werdende Wärmemenge maßen. Sie benutzten für ihre Versuche das aus Antimonzink und Salzsäure entstehende Gemenge von Antimonwasserstoff und Wasserstoff und kamen zu dem Resultate:



Experimentelle Ausführung und Berechnung waren dabei gleich umständlich, da verschiedene Korrekturen anzubringen waren. So ging z. B. ein großer Teil des Antimons nur in das Tribromid über. Zudem enthielt das aus Chlorwasserstoff und Antimonzink entwickelte Gas bloß wenig  $\text{SbH}_3$ , so daß auch aus diesem Grunde die von den französischen Forschern gefundenen Zahlen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen konnten.

Eine Neubestimmung des Wertes empfahl sich um so mehr, weil die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes heute keine Schwierigkeiten mehr bietet. Außerdem ist die Ermittlung der Bildungswärme hier so einfach wie bei wenigen Stoffen. Das reine Gas zerfällt nämlich unter der Einwirkung eines elektrischen Funkens mit schwacher Explosion quantitativ in seine Elemente. Wir brauchten also nur die

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 18, 77 [1889] und Berthelot, Thermochemie 1897, II, 75.