

105. F. Salomon: Zur Kenntniss des Oxalursäureäthers.

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Der Aether der Oxalursäure ist zuerst künstlich von Henry¹⁾ durch Einwirkung von Aethyloxalchlorid auf Harnstoff dargestellt und später auch von Grimaux²⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf oxalursaures Silber erhalten worden.

Die Angaben beider Forscher sind aber nicht völlig übereinstimmend und da es für die Theorie von äusserster Wichtigkeit ist, die Ausläufer der Harnsäuregruppe genau kennen zu lernen, so habe ich geglaubt diese Körper einer näheren Untersuchung unterwerfen zu sollen und will die bis jetzt erhaltenen Resultate im Nachfolgenden mittheilen, ohne die Versuche als völlig abgeschlossen zu erachten.

I. Oxaluräther aus oxalursaurem Silber.

Nach den Angaben von Grimaux erhält man die Verbindung durch Einwirkung von Jodäthyl auf oxalursaures Silber bei 100° in zugeschmolzenen Röhren; ich habe es für zweckmässig gefunden, das oxalsäure Silber mit einem kleinen Ueberschuss von Jod oder Bromäthyl in absolutem Alkohol, $\frac{1}{2}$ — 1 Stunde lang am aufrechten Kühler zu kochen, die Lösung möglichst heiss zu filtriren und den Rückstand wiederholt mit kochendem Alkohol auszuziehen.

Der grösste Theil des Oxaluräthers fällt beim Erkalten als weisses Pulver aus, die Mutterlauge giebt bei vorsichtigem Verdunsten schöne Nadeln desselben Körpers.

Durch Umkristallisiren aus kochendem Aether erhält man die Verbindung völlig rein in sehr feinen, weissen, seidenglänzenden Nadelchen von Schmelzp. 177 — 178° (es tritt hierbei eine Zersetzung ein, da die Masse stark aufschäumt.) Krystallisiert man die Verbindung aus Alkohol um, so sinkt der Schmelzpunkt zuweilen; eine Erscheinung, welche ich dem Wassergehalt des Alkohols zuschreibe, da, wie später näher erklärt wird, Wasser eine Zersetzung bewirken kann.

1. Verhalten des Aethers gegen Silberlösung.

Grimaux führt an (a. a. O.), dass der Oxaluräther bei Zusatz von salpetersaurem Silber und etwas Ammoniak einen dicken, gallertartigen Niederschlag giebt, jedoch hat er sich über die Natur desselben weiter nicht ausgesprochen. Da man erwarten musste, hier oxalursaures Silber zu bekommen und dieses krystallisiert ist, so habe ich den Versuch wiederholt und das Silbersalz genau untersucht.

Versetzt man die Lösung des Aethers in heissem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und fügt dann salpetersaures Silber hinzu,

¹⁾ Diese Berichte IV, 644.

²⁾ Diese Berichte VII, 191; auch Journ. f. p. Chem. Bd. 10. Neue Folge.

so entsteht sofort eine dicke Gallerte. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und ausgesüsst, gab nach dem Trocknen bei 80° C. und Bestimmung des Silbers als Chlorsilber folgende Zahlen:

Gef. Ag 62.7 pCt. 62.5 pCt.

Hiernach lag das von Menschutkin Ann. 172, S. 83 beschriebene Bisilbersalz der Parabansäure vor, eine Thatsache, die es nur räthlich machte, zur Sicherheit die Stickstoffbestimmung vorzunehmen.

Dieselbe ergab 8.3 und 8.5 pCt. N. Das Bisilbersalz der Parabansäure $C_3N_2Ag_2O_3 \cdot H_2O$ verlangt 62.42 pCt. Ag u. 8.38 pCt. N.

Es kann demnach über die Identität der beiden Verbindungen kein Zweifel sein.

Diese Thatsache ist sehr auffällig, da sie den Uebergang eines Oxalursäureabkömlings in Parabansäure in wässriger Lösung zeigt, ein Factum, für welches ich eine Analogie nur in dem Verhalten des Harnstoffs gegen Silberlösung finde, da beim Eindampfen einer solchen Lösung, wie Liebig und Wöhler gezeigt haben, cyanssaures Silber gebildet wird.

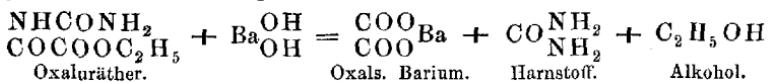
2. Verhalten des Oxaluräthers gegen Barytlösung.

Versetzt man eine heiße Auflösung des Oxalursäureäthers in Wasser mit Barytlösung, so entsteht nach einigen Augenblicken ein grosskristallinischer Niederschlag, welcher sich von der klaren Flüssigkeit leicht trennen lässt.

Lässt man die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Bariumhydrats erkalten, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und wird hierdurch die unrichtige Angabe von Grimaux, welcher keinen Niederschlag erhalten haben will, erklärt. Die Analyse, des bei etwa 100° getrockneten Niederschlages ergab 60.5 und 60.6 pCt. Ba. Oxalsaurer Barium verlangt = 60.9 pCt. Ba.

Das klare Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und eingedampft. Der Rückstand bestand aus Nadeln, welche von denen des Harnstoffs nicht zu unterscheiden waren, mit Salpetersäure gaben dieselben die charakteristischen Blättchen.

Der Oxaluräther zerfällt demnach bei Einwirkung von Bariumhydroxyd in seine Componenten:



3. Verhalten gegen Ammoniak.

Oxaluräther wurde mit überschüssigem, alkoholischen Ammoniak längere Zeit auf etwa 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in der Röhre derbe Nadeln neben einem krystallinischen Pulver, die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten eine geringe

Menge eines in langen Nadeln krystallisirten, leicht löslichen Körpers (Harnstoff?), der nicht weiter untersucht wurde. Die feste Masse löste sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, aus der Lösung fiel auf Zusatz von Wasser ein feines, krystallinisches Pulver, dessen Analyse die Identität mit Oxalan feststellte.

Gefunden.		Verlangt.	
C 27.2	H 4.5	C 27.46	H 3.8

Das so erhaltene Oxalan ist sehr rein und zeigt unter dem Mikroskop deutlich ausgebildete Nadelchen.

4. Einwirkung von Wasser und verdünnten Säuren.

Versucht man den Oxaluräther aus heissem Wasser umzukrystallisiren, (in kaltem Wasser ist er fast unlöslich) so nimmt die Flüssigkeit sofort saure Reaction an und wenn die angewandte Quantität nicht sehr gross ist, so fällt nicht die Spur des Körpers aus und man bekommt beim Eindampfen eine weisse, krystallinische Masse, welche sehr stark sauer reagirt und etwa bei 155° unter Aufschäumen schmilzt. Dasselbe Resultat erhält man auch bei Anwendung relativ grosser Mengen, wenn man den Aether mit verdünnter Salzsäure einfach abdampft, es hinterbleibt eine Krystallmasse welche genau die oben beschriebenen Eigenschaften zeigt.

In der Hoffnung es möge hier Oxalursäure entstanden sein, habe ich die Substanz analysirt. Die schwankenden Zahlen welche ich erhielt, so wie die Thatsache, dass das mit Silberlösung entstehende Salz keinen Stickstoff enthält, haben mich zu der Ueberzeugung gebracht, dass hier dieselbe Zersetzung vor sich gegangen ist, welche B. Peitsch¹⁾ bei dem Oxaluräther Henry's beobachtet hat, und dass hier ein Gemisch von Oxalsäure und oxalsaurem Harnstoff vorliegt, wodurch die saure Reaction und die übrigen Eigenschaften ihre Erklärung finden.

II. Oxaluräther aus Harnstoff und Aethyloxalsäurechlorid.

1. Darstellung und Eigenschaften.

Ich erhielt den Körper in genan gleicher Weise, wie es von Henry beschrieben ist, die Reaction verläuft vollkommen glatt, nur muss man Sorge tragen, die Erhitzung zu mässigen, da sonst secundäre Produkte als Blausäure u. s. w. auftreten und die Ausbeute ver ringert wird.

Leider habe ich versäumt, den Aether aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren und dann den Schmelzpunkt zu bestimmen. Der

¹⁾ Inauguraldissertation, Leipzig 1875.

Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) des aus Wasser umkristallisierten, daher stets sauer reagirenden Produktes lag bei 166° , Henry giebt $160-170^{\circ}$ an, und bin ich der Ueberzeugung, dass diese Differenz von dem wahren Oxaluräther (Schmelzp. 177°) nur durch den Gehalt an freier Säure hervorgerufen ist.

Ich hatte mein gesammtes Material schon zu den folgenden Versuchen verbraucht und werde die Bestimmung sobald als möglich mit aus Alkohol kristallisiertem Produkt wiederholen.

2. Verhalten des Henry'schen Aethers gegen Silberlösung.

Versetzt man die wässrige Lösung des Henry'schen Oxaluräthers mit Silberlösung, so entsteht zunächst kein Niederschlag, fügt man hierauf Ammoniak hinzu, so muss man mehrere Tropfen davon verbrauchen, ehe eine Ausscheidung erfolgt, während bei dem aus oxalsaurem Silber dargestellten Aether der Niederschlag schon nach Zusatz eines einzigen Tröpfchens entsteht. Dieser Unterschied beruht, wie ich mich überzeugt habe, lediglich in dem durch das Umkristallisiren aus Wasser entstandenen grösseren Säuregehalt, im Uebrigen ist das entstehende Silbersalz parabanssaures Silber.

Die Silberbestimmungen fielen wahrscheinlich in Folge eines geringen Gehaltes von oxalsaurem Silber etwas zu hoch aus.

Gef. 63.0 und 62.8 pCt. Ag.

Ber. 62.42 pCt. Ag.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben 8.4 und 8.6 pCt. N,
verlangt 8.38 pCt. N.

Auch die physikalischen Eigenschaften der aus beiden Aethern erhaltenen Silberniederschläge waren analog, so dass über die Identität derselben kein Zweifel herrschen kann.

3. Verhalten des Henry'schen Aethers gegen Barytlösung.

Diese Reaction ist schon von Peitzsch untersucht, der Aether zerfällt dabei, es entstehen oxalsaures Barium, Alkohol und Harnstoff, genau wie ich es bei dem wahren Oxaluräther gefunden habe.

4. Verhalten gegen Ammoniak.

Wie Henry nachgewiesen hat, giebt der synthetisch aufgebauten Oxaluräther beim Einschliessen mit Ammoniak einen Körper, der in seinen Haupteigenschaften nicht vom Oxalan zu unterscheiden ist. Ob das von Peitzsch aufgefundene Verhalten dieses Oxalans gegen Anilin (Zerfall in Oxanilid und Carbanilid) sich auch für die aus wahren Oxaluräther dargestellte Verbindung bestätigt, müssen weitere Versuche entscheiden.

5. Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren.

Sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Eindampfen mit Salzsäure zerfällt der Henry'sche Aether; das Zersetzungprodukt besteht aus einer weissen, bei etwa 153° schmelzenden Krysfallmasse und ist, wie aus den Versuchen von Peitsch erheilt, ein Gemenge von Oxalsäure und oxalsaurem Harnstoff.

Das Silbersalz, welches ich aus dieser Masse erhielt, war stickstofffrei, die Silberbestimmung ergab dem oxalsauren Silber sehr nahe kommende Zahlen.

Schlussbemerkungen.

Nach dem Vorhergehenden scheint mir über die Identität des synthetisch aufgebauten mit dem aus oxalsaurem Silber entstandenen Oxaluräther kein Zweifel zu sein. Zu revidiren wäre noch der Schmelzpunkt des durch Krystallisation aus Alkohol gewonnenen Henry'schen Aethers; auch scheint es wünschenswerth, das Verhalten der verschiedenen Oxalane gegen Anilin einmal einer genauen Prüfung zu unterziehen.

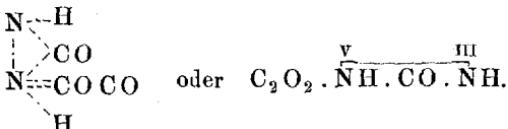
Von grösster Wichtigkeit aber ist das Verhalten des Oxaluräthers gegen Silberlösung, die Entstehung des parabanssäuren Silbers.

Diese Reaction bringt einen neuen Beweis dafür, dass die Oxalsäure in ähnlichem Verhältniss zur Parabansäure steht, wie der Harnstoff zur Cyansäure, und sie giebt der in neuester Zeit von Menschutkin¹⁾ aufgestellten Ansicht, die Parabansäure sei eine Oximid-cyansäure eine neue Stütze.

Nur will ich gleich hier darauf hinweisen, dass nach meiner Ansicht die Formel, welche Menschutkin der Parabansäure erheilt²⁾, $C_2O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH$ nicht genügt, denn entweder muss man bei dieser Schreibweise annehmen, es seien hier noch zwei ungesättigte Bindungen vorhanden, eine Annahme, die sich mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Parabansäure wenig verträgt, oder man kehrt zu der früheren Schreibweise $C_2O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH$ zurück,

wo allerdings die letztgenannte Schwierigkeit gehoben, dagegen das Vorhandensein der Cyansäuregruppe in der Verbindung zu wenig hervortritt.

Nach meiner Ansicht ist die folgende Formel für die Parabansäure die geeignetste, um alle bekannten Reactionen zu erklären:



¹⁾ Diese Ber. VII, S. 25 u. 128.

²⁾ Ann. 178, S. 201.

Die Cyansäuregruppe bleibt so in ihrem Zusammenhang und das verschiedene Verhalten der beiden Wasserstoffatome¹⁾ wird durch die verschiedene Sättigung der zugehörigen Stickstoffatome genügend erklärt.

Basel, den 3. März 1876.

106. E. Schunk und H. Roemer: Ueber Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure.

(Eingegangen am 6. März; vorgetragen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung auf Seite 1628 des vorigen Jahrgangs dieser Berichte beschrieben wir kurz eine neue, mit Anthraflavinsäure isomere Säure. Wir theilen heut Näheres über Gewinnung, Eigenschaften und Derivate mit. Wir wollen ihr den Namen Isoanthraflavinsäure geben²⁾.

Ferner fügen wir die Resultate einer erneuten Untersuchung der Anthraflavinsäure bei.

Darstellung.

Das zu unserer Untersuchung dienende Material war von Herrn Perkin durch Behandlung eines Rohalizarins (man wendete damals zu dessen Darstellung hauptsächlich Dianthrachinonsulfosäure an) mit Kalkwasser und Fällen des gewonnenen roth gefärbten Auszuges mit Salzsäure dargestellt worden.

Durch Lösen in verdünnter Natronlauge schieden wir etwas Anthrachinon ab. Das Filtrat gab mit Salzsäure versetzt einen gelben, gallertartigen Niederschlag, der sich zum Theil, wie schon erwähnt, in kaltem Barytwasser löste. Die Lösung ist von blutrother Farbe, Säuren lassen aus derselben zunächst eine grüne, dann gelbe Gallerte ausfallen. Dieselbe liefert durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol eine in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz.

Zuweilen erhielten wir goldgelbe, glänzende Blättchen, besonders aus den ersten Auszügen mit Barytwasser. Bei nochmaligem Umkristallisiren liefern diese jedoch die vorher erwähnten Nadeln. Es gelang uns nicht ein so krystallisiertes Produkt wieder in Blättchen krystallisiren zu lassen.

Die bei 150° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

¹⁾ s. Menschutkin, Ann. 172, S. 75.

²⁾ Wir glauben die Herren E. Ullrich und H. v. Perger fast misszuverstehen, wenn sie sich die Entdeckung eines Körpers zu wahren beanspruchen, welchen wir im December vorigen Jahres in diesen Berichten beschrieben, und über den sie vorher Nichts veröffentlicht haben. Erst jetzt, in dem vorigen Heft 1876, p. 131, dieser Berichte, lassen sie uns nur den Namen wissen, den sie diesem Körper gegeben haben.