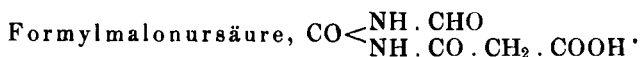


## 375. Th. v. Gorski: Ueber einige Formylharnstoffderivate.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Mit Formylharnstoff habe ich einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob der Formylrest desselben sich mit geeigneten Methylenresten z. B. der Malonsäure condensiren lässt. Dies ist nach meinen Versuchen nicht der Fall, indem das Formyl sich hier, wie auch gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin unwirksam erwies. Vielmehr verläuft mit Malonsäure und ebenso mit Bernsteinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Traubensäure eine Condensation ganz analog den bekannten des gewöhnlichen Harnstoffs, nur dass hier die entsprechenden formylirten Producte entstehen.

Formylharnstoff wurde nach der Methode von Scheitz, Marsh und Geuther dargestellt<sup>1)</sup>. Zur Reinigung muss er mehrmals aus heissem abs. Alkohol umkrystallisirt werden. Er schmilzt bei 168 bis 169°, nicht wie angegeben bei 159°. — Aus Eisessig und Alkohol lässt er sich umkrystallisiren; mit Wasser gekocht, oder selbst beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure zerfällt er dagegen in Ameisensäure und Harnstoff.



Molekulare Mengen von Formylharnstoff und Malonsäure wurden mit ihrem gleichem Gewicht Eisessig 9 Std. auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Einhaltung der richtigen Temperatur ist sowohl hier, wie bei den folgenden Condensationen sehr wichtig, da bei höherer Temperatur die Ausbeuten beträchtlich vermindert und dicke Oele erhalten werden, welche erst nach langem Stehen über Natronkalk zur Entfernung der letzten Spuren Eisessigs fest werden. Bei richtiger Darstellung muss die ganze Masse zum Krystallbrei erstarren. Diese Rohsäure wird auf Thon gestrichen, mit Aether ausgeschüttelt, um Spuren unveränderter Malonsäure zu entfernen, und dann aus heissem Wasser oder Eisessig umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt schön silberglänzend und weiss; sie schmilzt unter Aufschäumen bei 189—199°. Formylmalonursäure ist schwer löslich in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol. Die Ausbeute betrug 20 pCt. der theoretischen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ .

Procente: C 34.48, H 3.44, N 16.09.

Gef. » » 34.07, » 3.51, » 16.15.

Dass diese Säure noch die Formyl-Gruppe enthält, wurde dadurch bewiesen, dass sie nach einigem Kochen mit Kalilauge und Ansäuern

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868 (300).

mit verdünnter Schwefelsäure ein Destillat gab, in welchem Ameisensäure durch Silberlösung nachgewiesen werden konnte. Derselbe Nachweis konnte auch bei allen übrigen unten beschriebenen Ureidsäuren geführt werden.

Formylmalonsaures Baryum:  $(C_5H_5N_2O_5)_2Ba$ , wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Baryumchlorid als weisser Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_4O_{10}Ba$ .

Procente: Ba 28.36.

Gef. » » 28.50.

Formylmalonursaures Silber:  $C_5H_5N_2O_5Ag$  durch Fällung der concentrirten neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässriger Silbernitratlösung als weisser krystallinischer, wenig lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_2O_5Ag$ .

Procente: Ag 38.43.

Gef. » » 38.65.

Formylsuccinursäure,  $CO < \begin{matrix} NH \cdot CHO \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ ,

wie die vorige Verbindung unter Anwendung von Bernsteinsäure dargestellt. Hier kann die Temperatur bis zu der stark siedenden Wasserbades steigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser liegt der Schmelzpunkt zwischen  $136-138^\circ$ . Die Säure ist im Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2O_5$ .

Procente: C 38.29, H 4.25, N 14.89.

Gef. » » 38.01, » 4.59, » 14.44.

Formylsuccinursaures Silber,  $C_6H_7N_2O_5Ag$ , weisser, krystallinischer, in Wasser ziemlich stark löslicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_2O_5Ag$ .

Procente: Ag 36.61.

Gef. » » 36.87, 36.50.

Formylsuccinursäuremethylester,

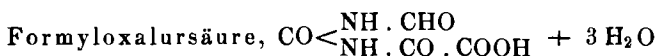
$CO < \begin{matrix} NH \cdot CHO \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3 \end{matrix}$

aus dem Silbersalz durch 6—8 stündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf  $100^\circ$  dargestellt. Krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln; Schmp.  $63-65^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_2O_5$ .

Procente: C 41.58, H 4.95.

Gef. » » 41.36, » 5.29.



in derselben Weise mit Oxalsäure erhalten. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen schwer löslich in siedendem Alkohol; aus diesen beiden Lösungsmitteln, besonders aber aus Wasser, krystallisirt sie in prachtvollen Nadeln. Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 175°.

Formyloxalursäure verliert das Krystallwasser bei 100° noch nicht, bei 120° dagegen unter eigener Zersetzung (s. u.). Daher wurde sie zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 22.43, H 4.67, N 13.08.

Gef. » » 22.74, 22.60, » 4.90, 4.83, » 13.06.



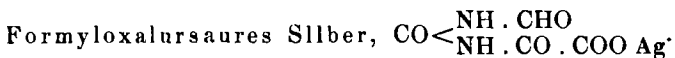
bildet einen weissen, in Wasser nicht sehr schwer löslichen Niederschlag, der bei 100° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Ba}$ .

Procente: Ba 46.44, C 16.27, H 0.67,

Gef. » » 46.80, 46.67, » 16.24, 16.26, » 0.68, 0.71.

Da die Carboxylgruppe nur ein Äquivalent Baryum beansprucht, muss man wohl annehmen, dass das zweite den Wasserstoff einer der Imidgruppen ersetzt.



Weisser krystallinischer Niederschlag; dieses Salz verpuffte bei andauerndem Trocknen schon bei 60–65°; es wurde daher zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht und als Silberchlorid bestimmt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{Ag}$ .

Procente: Ag 40.44.

Gef. » » 40.21, 40.25.

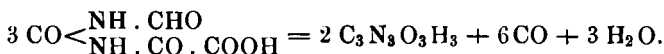
Wie oben erwähnt zersetzt sich Formyloxalursäure beim Trocknen bei 115–120°. Dabei spaltet sich Kohlenoxyd ab. Die rückständige Substanz war durch Kochen mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen. Sie krystallisirt in kleinen wasserhaltigen Säulchen, die an der Luft verwittern. Bei 100° getrocknet, verlieren sie 21.69 pCt. Wasser. Die Analyse der entwässerten Substanz entspricht der Formel der Cyanursäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_3\text{N}_3$ .

Procente: C 27.90, H 2.32, N 32.55.

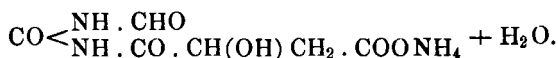
Gef. » » 27.77, » 2.75, » 32.72.

Der obige Wassergehalt ist der von Schabus<sup>1)</sup> für die krystallisirte Cyanursäure  $C_3H_3N_3O_3 + 2H_2O$  ermittelte. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Als Cyanursäure wurde diese Substanz noch durch die Reaction gegen Kupferlösung und das Verhalten ihres Natriumsalzes identificirt.

Formylmalursäures Ammonium,



Bei Anwendung von Aepfelsäure bei sonst gleichem Verfahren wurde diesmal eine Verbindung erhalten, welche als ein Ammoniumsalz betrachtet werden muss. Diesen merkwürdigen Bildungsvorgang kann man sich vielleicht dadurch erklären, dass ein Theil des Formylharnstoffs gespalten wird und Ammoniak abgibt. Das Salz krystallisirt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glänzenden, wasserklaren Tafeln, welche bei 128—130° schmelzen. Die Substanz wurde bei 95° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3O_6 + H_2O$ .

Procente: C 30.12, H 5.43,

Gef. » » 30.19, 30.12, 30.12, » 5.27, 5.23, 5.47,

Ber. Procente: N 17.56,

Gef. » » 16.8, 17.00, 17.38.

Zur besseren Charakterisirung dieses Ammoniumsalzes wurden folgende Derivate hergestellt.

Formylmalursäures Silber,  $CO < \begin{smallmatrix} NH \cdot CHO \\ NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOAg \end{smallmatrix}$ , durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässriger Silbernitratlösung erhalten; das Salz ist wenig lichtempfindlich.

Bei 65—70° getrocknet ergab es

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_2O_6Ag$ .

Procente: Ag 34.72.

Gef. » » 35.50, 35.08.

Procente: C 23.15, H 2.25, N 9.00.

Gef. » » 22.84, » 2.59, » 8.43.

Formylmalursäure,  $CO < \begin{smallmatrix} NH \cdot CHO \\ NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH \end{smallmatrix}$ .

Zur Darstellung der freien Formylmalursäure wurde das oben beschriebene Silbersalz unter Wasser oder Alkohol mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom  $Ag_2S$ , im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, ergab ein dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. In Wasser ist dasselbe schon

<sup>1)</sup> J. 1854, 375.

in der Kälte in allen Verhältnissen löslich. Im Vacuumexsiccator getrocknet, ergab es die Zahlen der Formylmalursäure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_3O_6$ .

Procente: C 35.29, H 3.92, N 13.72.

Gef. » » 34.91, » 4.34, » 14.05.

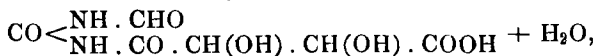
In wässriger Lösung mit einem Molekül Ammoniak zusammengebracht, ergab sie wieder das ursprüngliche Ammoniumsalz in schönen wasserklaren Tafeln, die bei  $95^{\circ}$  getrocknet, ergaben.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}N_3O_7$ .

Procente: C 30.12, H 5.43, N 17.56.

Gef. » » 29.77, » 5.66, » 17.80.

Formylracemursäure,



nach derselben Methode, wie die vorhergehenden Säuren mit Traubensäure dargestellt. Die nach dem Erkalten erstarrte Mischung wurde auf Porzellan abgesaugt und dann aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in glänzenden, lang ausgezogenen Tafeln und schmilzt bei  $256^{\circ}$  (u. Z.); sie ist in kaltem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Die Substanz ist schwer verbrennlich und wurde daher mit Bleichromat verbrannt.

Analyse: Ber. für  $C_6N_2H_{10}O_8$ .

Procente: C 30.25, H 4.20, N 11.76.

Gef. » » 29.85, » 4.50, » 11.49.

Das Krystallwasser liess sich nicht bestimmen, da es bei  $120^{\circ}$  noch nicht entweicht; bei höherer Temperatur bräunt sich die Substanz.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

### 378. C. Liebermann und G. Cybalski: Nachträgliches zum Cuskhygrin.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Es erschien uns schon früher sehr auffallend<sup>1)</sup>, dass das hochsiedende Cuskhygrin bei seiner ausgesprochenen Klassenähnlichkeit mit dem niedrig siedenden Hygrin (Hygrin I) im Gegensatz zu diesem bei der Oxydation mit Chromsäure keine oder nur zweifelhafte Spuren von Hygrinsäure geben wollte. Unsere frühere Angabe hat sich nun jetzt insofern als irrthümlich erwiesen, als auch Cuskhygrin bei der Oxydation beträchtliche Mengen Hygrinsäure liefert, wenn man nur die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 578.