

165° anfangen zu schmelzen und bei 170° vollends geschmolzen sind dabei tritt Gelbfärbung ein.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.5, H 4.3.
Gef. » 61.3, » 4.5.

Löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol. Die verdünnten Lösungen, auch in concentrirter Schwefelsäure, fluoresciren intensiv blau. Die alkalischen Lösungen sind citronengelb und fluoresciren ebenfalls blau. Bemerkenswerth ist, dass die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in alkoholischer Lösung, stark cumarinartig riecht, was bei anderen Oxycumarinen in der Regel erst beim Erhitzen der Fall ist. Der β -Carbonsäureester ist dagegen geruchlos.

Umbelliferon- α -carbonsäure.

Durch kurzes Erwärmen des Esters mit der zwei Molekulargewichten Alkali entsprechenden Menge Natronlauge. Säuren fallen aus der Lösung ein farbloses Pulver, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Farbloses Krystallpulver, welches bei 105° Wasser verliert und bei 262° unter Gasentwicklung schmilzt.

$C_{10}H_6O_3$. Ber. C 58.2, H 2.9.
Gef. » 58.0, » 3.2.

Die verdünnten Lösungen der Säure in Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure, Alkalien fluoresciren mit blauer Farbe.

Umbelliferon. Während die β -Carbonsäure beim Erhitzen beständig ist, zerfällt die α -Carbonsäure oberhalb ihres Schmelzpunktes glatt in Kohlendioxyd und Umbelliferon. Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 228°. Besitzen alle Eigenschaften des Umbelliferons.

Bei den Versuchen über Umbelliferon- α -carbonsäure hatten wir uns der prompten Mithilfe des Hrn. E. v. Krafft zu erfreuen.

53. Adolf Jolles: Zur Kenntniss des Asparagins und der Asparaginsäure.

[Aus dem chem.-mikroskop. Laborat. von Dr. M. u. Dr. Ad. Jolles in Wien.]
(Eingegangen am 30. Januar.)

Bei der Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff¹⁾ war, abgesehen von der physiologischen Seite dieser Thatsache, besonders der Umstand zu weiteren Versuchen einladend, dass Harnstoff aus einem Körper gebildet werden kann, der den Stickstoff nicht in der dem Harnstoff eigenthümlichen Configuration an den Kohlenstoff gebunden

¹⁾ Diese Berichte 33, 2884 [1900].

Zunächst habe ich im Anschlusse an Glykocoll und Hippursäure das Kreatin, Kreatinin, eine Reihe von Säureamiden und Amidosäuren der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung unter den bereits an anderer Stelle ausführlich beschriebenen Bedingungen unterzogen. Hierbei ergab sich bei Säureamiden, wie Formamid, Acetamid, Benzamid, der wenig überraschende glatte Zerfall in Säure und Ammoniak. Von Amidosäuren wurde im Anschlusse an das Glykocoll die Asparaginsäure in der angegebenen Richtung behandelt. Hierbei konnte nach erfolgter Oxydation in einem aliquoten Theile der Probe der gesammte Stickstoff durch Bromlauge im Azotometer frei gemacht werden. Nachdem aber die Fällung mit ätherischer Oxalsäurelösung ein absolut negatives Resultat ergab, so ist hierdurch eine quantitative Abspaltung von Ammoniak erwiesen, und es erscheint somit höchst unwahrscheinlich, dass die Gruppe CH.NH_2 in vorliegendem Complexe durch die Oxydation in Harnstoff übergeführt werden kann. Um so überraschender war der Verlauf des Oxydationsprocesses beim Asparagin, bei welchem, wie nachstehende analytische Befunde zeigen, die Hälfte seines Stickstoffes in Harnstoff umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Ammoniak auftritt. Nachdem nach der Oxydation der Asparaginsäure es sehr unwahrscheinlich ist, dass der Harnstoff der CH.NH_2 -Gruppe entstammt, wird man zur Annahme gezwungen, dass die Bildung des Harnstoffes aus der CO.NH_2 -Gruppe erfolgt.

$$\begin{array}{c} \text{R.CO.NH}_2 \\ \text{R.CO.NH}_2 \end{array} = \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{R.C.NH}_2 \\ \text{R.CO.N} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H OH} \\ \text{R C.NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{RCO H} \\ \text{OH N} \\ \text{H} \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} > \text{C} + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} < \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

d. h. dass der Wasserstoff einer Amidogruppe mit dem Sauerstoff einer CO-Gruppe unter Wasseraustritt reagirt, und dass dadurch eine Bindung zwischen einem Stickstoff- und einem Kohlenstoff-Atom eintritt. Wenn mit diesem Kohlenstoff-Atom schon ein Stickstoff-Atom verbunden war, so entsteht die Gruppierung $\text{N}(\text{CN})$., aus der durch Aboxydation oder hydrolytischer Abspaltung der daran hängenden Reste die Entstehung von Harnstoff möglich erscheint.

Die Oxydation des Asparagins lässt sich auch in Parallele mit jener des Oxamids stellen, indem hier wie dort aus CO.NH_2 -Gruppen Harnstoff gebildet wird. Mit Hinblick darauf, dass bei den untersuchten Säureamiden, welche ja diese Gruppe ebenfalls enthalten, kein Harnstoff bei der Oxydation entsteht, lässt sich derzeit nur das Eine bestimmt aussagen, dass die Möglichkeit der Bildung von Harnstoff von dem Complexe des Moleküls abhängig ist, innerhalb dessen die CO.NH_2 -Gruppe steht. Welcher Art diese Abhängigkeit ist, lässt sich vor der Hand nur vermuthungsweise behaupten. Es scheint unter Anderem dadurch beeinflusst zu sein, ob der mit der CO.NH_2 -Gruppe verbundene Rest oxydabel ist oder nicht. Dieses Kriterium ist an und für sich jedenfalls noch nicht entscheidend. Hoffentlich werden sich durch weitere Versuche die Bedingungen der Harnstoffbildung noch besser präcisiren lassen.

Experimenteller Theil.

Beschreibung des Verfahrens.

Abgewogene Mengen (ca. 0.5 g) von Asparagin resp. Asparaginsäure wurden in etwa 400 ccm destillirtem Wasser in einem Becherglase gelöst, 10 ccm concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.84 hinzugesetzt, auf dem Drahtnetze erwärmt und Permanganatlösung (circa 8 g pro Liter) allmählich hinzugesetzt. Zu Beginn des Erwärmens kann der Zusatz der Permanganatlösung cubikcentimeterweise erfolgen; sobald sich die Lösung langsam zu entfärben beginnt, setzt man das Permanganat nur tropfenweise so lange hinzu, bis der letzte Permanganatzusatz nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ -ständigem Kochen nicht verschwunden ist. Es ist darauf zu achten, dass während der Oxydation die Concentration der Lösung durch zeitweiliges Nachfüllen mit destillirtem Wasser annähernd gleich erhalten bleibe; es empfiehlt sich, während der Oxydation das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt zu halten. Sobald nach dem $\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen die Färbung der Permanganatlösung nicht verschwunden ist, entfärbt man den Ueberschuss mit einigen Tropfen sehr verdünnter Oxalsäure. Hierauf füllt man den Inhalt des Becherglases in einen $\frac{1}{2}$ -Literkolben, spült nochmals mit destillirtem Wasser nach und kühlt den Inhalt des Kolbens ab.

Nunmehr setzt man allmählich Lauge hinzu, wobei nach jedesmaligem Zusatze der Lauge umgeschüttelt und gekühlt wird. Sobald das Mangan auszufallen beginnt, unterbricht man den Zusatz der Lauge und füllt den Inhalt des Kolbens mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf.

Analytischer Theil.

A. Asparaginsäure.

Zur Oxydation verwendete Menge 0.5756 g.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

a) 100 ccm der Lösung = 0.11512 g Sbst.: 10.42 ccm N (24°, 748 mm):
= 11.472 mg N = 9.96 pCt. N.

b) 100 ccm der Lösung = 0.11512 g Sbst.: 10.28 ccm N (24°, 748 mm):
= 11.32 mg N = 9.83 pCt. N.

2. Stickstoff-Bestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl¹⁾.

0.23024 g Sbst.: 0.000106 g N = 0.04 pCt. N.

B. Asparagin.

Zur Oxydation verwendete Menge 0.5785 g.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

a) 100 ccm der Lösung = 0.1157 g Sbst.: 19.8 ccm N (24.5°, 747 mm):
= 21.265 mg N = 18.3 pCt. N.

b) 100 ccm der Lösung = 0.1157 g Sbst.: 19.9 ccm N (24.5°, 747 mm):
= 21.372 mg N = 18.4 pCt. N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl²⁾.

200 ccm der Lösung = 0.2314 g Sbst.: 0.02155 g N = 9.31 pCt. N.

3. Zur genauen Identificirung des Harnstoffes wurden wiederholt geringe Mengen von chemisch reinem Asparagin nach obigem Verfahren oxydirt, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werthe:

a) 0.2086 g Sbst.: 0.1738 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

(CON₂H₄)₂C₂O₄H₂. Ber. C 22.86, H 4.76.

Gef. » 23.18, » 5.06.

b) Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

0.2163 g Sbst.: 0.0583 g N.

Ber. N 26.66. Gef. N 26.95.

^{1) 2)} In 200 ccm der Lösung wurde der Harnstoff als oxalsaurer Harnstoff nach dem von mir bereits genau beschriebenen Verfahren (diese Berichte 33, 2834 [1900]) abgeschieden und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

c) Volumetrische Stickstoffbestimmung.

0.0842 g Sbst.: 20.1 ccm N (24°, 756 mm) = 22.29 mg N.

Ber. N 26.66. Gef. N 26.47.

d) In 0.1183 g Sbst. wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert.

(1 ccm $\text{KMnO}_4 = 0.002257 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.)

Verbraucht wurden 22.64 ccm KMnO_4 -Lösung = 0.0511 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. 42.86. Gef. 43.29.

54. W. Eidmann und L. Moeser: Ueber die Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

Die Bildung von Magnesiumnitrid bei der unvollständigen Verbrennung des Magnesiums an der Luft wurde zuerst beobachtet und untersucht von Mallet¹⁾. Derselbe verbrannte zum Zwecke eines Vorlesungsversuches Magnesiumband an der Luft, wobei geschmolzenes Metall brennend in einen untergestellten Tiegel tropfte. Beim Auspülen des Letzteren mit Wasser bemerkte er einen deutlichen Ammoniakgeruch, der auf die Bildung von Stickstoffmagnesium schliessen liess. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung erkannte er bald, dass der ungenügende Luftzutritt die Ursache dieser Nitridbildung war. Um möglichst viel Magnesium in Nitrid überzuführen, erhitze er das pulverförmige Metall im offenen Tiegel bis zur Entzündung und bewirkte durch zeitweiliges Umrühren, dass auch die unteren Theile der Masse in Reaction traten. Auf diese Weise gelang es ihm, bis zu 27.5 pCt. des angewandten Magnesiums in die Stickstoffverbindung überzuführen. Merz²⁾ bestätigte die Richtigkeit der Mallet'schen Ergebnisse und empfiehlt als Vorlesungsversuch, um die Ueberführung des Luftstickstoffs in Ammoniak durch Magnesiummetall zu zeigen, dieses in einem mit durchlochem Deckel versehenen Tiegel zu erhitzen. Cl. Winkler³⁾ zeigte, dass beim Verbrennen von Magnesiumband an der Luft sowohl das abfallende Oxyd als auch der Oxydrauch frei von Magnesiumnitrid ist. Dagegen beobachtete er beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium und Magnesiumoxyd im einseitig geschlossenen Rohr — also bei ungenügendem Luftzutritt — eine wenn auch nur geringe Nitridbildung.

Bei allen diesen Versuchen, das Magnesiumnitrid durch Erhitzen des Magnesiums an der Luft zu erhalten, wurden jedoch nur

¹⁾ Chem. News, 38, 39 [1878]. ²⁾ Diese Berichte 24, 3942 [1891].

³⁾ Diese Berichte 23, 121 und 122 [1890].