

Der leichte Übergang von P_4S_8 und P_4S_{10} in P_4S_7 wird bei der Aufklärung der Konstitution der drei Phosphorschwefel-Verbindungen berücksichtigt werden müssen. Es bedarf für die Aufstellung begründeter Konstitutionsformeln zunächst noch weiteren experimentellen Materials. Die von J. Mai¹⁾ vorgeschlagenen Formeln erklären zwar die Umwandlung der drei Sulfide in einander, sind aber mit einigen anderen Tatsachen schwerer in Einklang zu bringen, z. B. damit, daß P_4S_7 bei der Zersetzung mit Lauge Phosphin und Wasserstoff gibt. Dies ist nicht zu erwarten, wenn alle Phosphoratome im P_4S_7 fünfwertig sind.

**166. Heinrich Biltz und Ernst Topp:
Synthese der Parabansäure und substituierter Parabansäuren.**

(Eingegangen am 25. März 1913.)

Der Abbau der Harnsäure-glykole führte in vielen Fällen zu Parabansäuren, was verständlich ist, da die Parabansäure zuerst als Endprodukt einer energischen Oxydation von Harnsäure selbst, Methyl-parabansäure in gleicher Weise aus Theobromin, und Dimethyl-parabansäure aus Kaffein erhalten worden sind. Zu einem näheren Studium der Parabansäuren veranlaßten uns Erfahrungen, die wir beim Abbau des Äthyl-harnsäureglykols²⁾ machten; hierbei wurde ein Stoff erhalten, der nach Analyse und Eigenschaften zweifellos Äthyl-parabansäure war, der aber sicher verschieden war von einer Äthyl-parabansäure, die Andreasch³⁾ beschreibt. Zur Aufklärung, ob wir oder Andreasch die wahre Äthyl-parabansäure in Händen hatten, suchten wir nach einer einwandfreien Synthese und fanden eine solche in der Einwirkung von Oxalylchlorid, das nach Staudingers⁴⁾ Vorschrift jetzt leicht zugänglich ist, auf Äthyl-harnstoff. Diese Synthese war von allgemeiner Bedeutung. Wir stellten mit ihr zahlreiche der bis jetzt bekannten und einige unbekannte Parabansäuren her und verglichen die Eigenschaften der so gewonnenen Präparate mit denen von auf anderem Wege gewonnenen Präparaten. Dabei wurde zumeist Übereinstimmung mit den älteren Angaben ge-

¹⁾ B. 44, 1233 [1911].

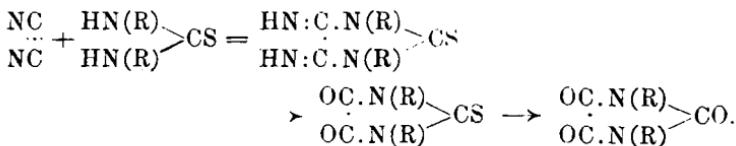
²⁾ H. Biltz, B. 48, 1518 [1910].

³⁾ R. Andreasch, B. 31, 138 [1898]. Jahresbericht der Kaiserl. Königl. Staats-Oberrealschule im 18. Bezirke, Wien 1898, I—28; C. 1899, II, 805.

⁴⁾ H. Staudinger, B. 41, 3563 [1908].

funden. Nur die oben erwähnte Äthyl-parabansäure von Andreasch muß gestrichen werden; und ferner ein als Thio-parabansäure von Michael¹⁾ beschriebener Stoff, der sich als etwas ganz anderes erwies, während die wahre Thioparabansäure auf dem neuen Wege zu erhalten war.

Ein neuer Weg zur Synthese von Parabansäuren wahr recht erwünscht, weil die bisherigen Wege teils unständlich, teils nicht ganz zuverlässig waren. Der wichtigste, bisher zumeist benutzte Weg wurde — im Anschluß an Beobachtungen A. W. v. Hofmanns über die Einwirkung von Cyan auf Amine — von R. Maly gefunden. Thioharnstoff oder seine aus Senfölen und Aminen zu erhaltenden *N*-Substitutionsderivate geben bei der Kondensation mit Cyan 4,5-Diimino-thioparabansäuren; beim Ersatze der Imino-Gruppen durch Sauerstoff entstehen Thioparabansäuren, die durch Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung zu Parabansäuren entschwefelt werden²⁾.



Wir stellten so Diäthyl-parabansäure her, fanden aber, daß die Entschwefelung Schwierigkeiten bereitet; wir konnten sie nicht völlig durchführen und waren genötigt, die erhaltene Diäthyl-parabansäure von beigemengter Diäthyl-thioparabansäure durch mehrfache Krystallisation zu befreien. Die gleiche Erfahrung machten wir bei der Entschwefelung von Monoäthyl-thioparabansäure.

Weitere Versuche, bei denen man Parabansäuren herstellen wollte, gingen von Oxalsäure und ihren Derivaten aus. Die Vermutung Ponomarews³⁾, daß Oxalsäure und Harnstoff in Gegenwart von Phosphortrichlorid Parabansäure gäben, ist, wie schon E. Fischer⁴⁾ hervorhob, irrtümlich. Ebenfalls auf einem Irrtume beruht, wie in dieser

¹⁾ A. Michael, J. pr. [2] **49**, 35 [1894].

²⁾ Dies Verfahren wurde angewandt von R. Maly, J. pr. **104**, 413 [1868] und in seinem Laboratorium von R. Andreasch, M. **2**, 276 [1881]; ferner von R. Andreasch, B. **31**, 138 [1898]; Jahresbericht der Kaiserl. Königl. Staats-Oberrealschule im 18. Bezirk, Wien 1898: C. **1899**, II, 805. Weiterhin von O. Landgrebe, B. **10**, 1587 [1877] und von F. Berger, B. **12**, 1856 [1879].

³⁾ J. Ponomarew, Bl. [2] **18**, 97 [1872]. J. **1872**, 706, Anm. 3.

⁴⁾ E. Fischer, B. **32**, 439, Anm. 6 [1899].

Arbeit gezeigt ist, die Angabe von Michael¹⁾), daß Oxalsäure-ester mit Thioharnstoff sich zu Thioparabansäure umsetzen. Nicht zum Ziele scheint auch ein Versuch, Parabansäure aus Oxamid und Phosgen zu erhalten, geführt zu haben; wenigstens blieb die Bestätigung der vorläufigen Mitteilung²⁾ aus. Dagegen bat Cazeneuve³⁾ Parabansäure aus Oxamid und Diphenylcarbonat hergestellt, allerdings nur mit 5% Ausbeute. Und E. Fischer⁴⁾ erhielt Methyl-parabansäure beim Erhitzen von Äthyloxalat und 2 Mol. Methylharnstoff auf 100° und Spalten des zunächst in 15—20% Ausbeute entstehenden methyl-parabansäuren Harnstoffs.

Bessere Resultate als Oxalsäure und die genannten Oxalsäure-derivate gaben Abkömmlinge des Oxalsäure-halbchlorids. Grimaux⁵⁾ fand, daß Oxalursäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200° Parabansäure gibt; M. v. Stojentin⁶⁾ erhielt aus Äthoxalylchlorid und Diphenylharnstoff die Diphenyl-parabansäure und, wenn auch in geringer Ausbeute, mit Monophenylharnstoff die Phenyl-parabansäure. Leicht gelingt ferner die Umsetzung von Äthoxalylchlorid mit Dimethyl-harnstoff, die Hr. K. Strufe auf unsere Veranlassung studierte: in guter Ausbeute wurde Dimethyl-parabansäure erhalten.

Unser neuer Weg, Parabansäuren aus Oxalylchlorid und Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen zu bereiten, benutzt ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial, verläuft meist glatt und führt in einer Operation zum Ziele. Als Nebenprodukt entsteht nur Chlorwasserstoff. Zur Durchführung der Synthese genügt es, den sorgfältig getrockneten, fein gepulverten Harnstoff mit 30—40 Tln. wasserfreiem Äther und etwas mehr als der berechneten Menge Oxalylchlorid zu versetzen. Löst sich der Harnstoff leichter in Äther, so setzt bald eine lebhafte Umsetzung ein, bei der Ströme von Chlorwasserstoff entweichen; oder die Reaktion geht langsamer vor sich, oder bedarf der Erwärmung, oder schließlich vielstündigen Kochens. Gelegentlich ballt sich die gebildete Parabansäure mit unverändertem Harnstoff zu einer festen Masse zusammen, wodurch die völlige Umsetzung des Harnstoffs verhindert wird; in solchen Fällen erschien es zweckmäßig, das feste Gemisch fein zu verreiben und noch einmal mit oxalylchlorid-haltigem Äther zu erwärmen. Nach vollendeter Umsetzung wird der Äther und Oxalylchlorid-Überschuß abdestilliert, der Rückstand zur völligen Ent-

¹⁾ A. Michael, J. pr. [2] **49**, 35 [1894]. ²⁾ Basarow, B. **5**, 477 [1872].

³⁾ P. Cazeneuve, C. r. **129**, 834 [1899].

⁴⁾ E. Fischer, B. **30**, 2610 [1897].

⁵⁾ E. Grimaux, A. ch. [5] **11**, 367 [1877].

⁶⁾ M. v. Stojentin, J. pr. [2] **32**, 21, 18 [1885].

fernung von Oxalylchloridresten einige Stunden ins Vakuum neben angefeuchtetes Kaliumhydroxyd gestellt und dann aus geeigneten Lösungsmitteln krystallisiert. Gelegentlich wurde auch Essigsäure-anhydrid¹⁾ als Lösungsmittel verwandt.

Dieses Verfahren erwies sich nach unseren Erfahrungen zur Darstellung von Parabansäuren den bisher üblichen Wegen in fast allen Fällen überlegen. Nur zur Gewinnung von Parabansäure selbst und vielleicht auch ihres Dimethyl-Derivates erscheint der alte Weg der Oxydation von Harnsäure und Kaffein billiger und einfacher. Methyl-parabansäure wird zweckmäßig aus dem leicht zugänglichen Methyl-acetylharnstoff und Oxalylchlorid dargestellt.

Die Ausbeute war häufig vortrefflich, namentlich bei Verwendung zweifach substituierter Harnstoffe; sie ließ bei den niedriger substituierten Parabansäuren etwas zu wünschen übrig und war bei Parabansäure und Thioparabansäure mäßig.

Zur Prüfung der erhaltenen Parabansäuren auf Freisein von Oxalsäure und Oxalursäuren erwies sich die von Andreasch²⁾ empfohlene Probe allgemein verwendbar. Die wäßrige Lösung des Präparates wurde bei Zimmertemperatur mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Calciumchloridlösung versetzt. Dabei blieben die Lösungen reiner Parabansäuren klar und trübten sich erst beim Erhitzen unter Calciumoxalat-Abscheidung.

Die methylierten und äthylierten Parabansäuren und Thioparabansäuren ließen sich bei geringem Drucke unzersetzt destillieren. Die Siedepunkte der Äthylderivate lagen niedriger als die der Methyl-derivate; ebenso die der Dialkylderivate niedriger als die der Monoalkylderivate. Die Dialkyl-parabansäuren siedeten niedriger als die Dialkyl-thioparabansäuren.

Neben den entsprechenden Parabansäuren entsteht bei Verwendung von Harnstoff, Monomethyl- und Monoäthyl-harnstoff je ein Nebenprodukt. Diese Nebenprodukte lösen sich kaum in Wasser und können dadurch leicht von den Parabansäuren getrennt werden; ihre Menge ist gering. Der aus Harnstoff und Oxalylchlorid entstandene Stoff erwies sich im wesentlichen als identisch mit dem sogenannten³⁾ »Oxalyl-diureid«, das Grimaux⁴⁾ beim Zusammenschmelzen von Parabansäure mit Harnstoff erhalten hat. Die Homologen ließen sich, wie wir feststellten, aus Methyl-parabansäure und Methylharnstoff, bzw. aus

¹⁾ A. Einhorn, D. R. P. 227321; vergl. C. 1910, II, 1422.

²⁾ R. Andreasch, M. 2, 285 [1881].

³⁾ F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage, I, 1369.

⁴⁾ E. Grimaux, Bl. [2] 32, 120 [1879].

Äthyl-parabansäure und Äthylharnstoff in entsprechender Weise nicht gewinnen.

Über die Oxalydiureide ist in der folgenden Arbeit Näheres berichtet.

Thio-parabansäure hatte sich weder nach der Cyanmethode¹⁾ noch aus Äthoxalsäurechlorid²⁾, noch aus Thioharnstoff und Oxalsäure-ester³⁾ gewinnen lassen. Dagegen gab Michael⁴⁾ an, sie aus den zuletzt genannten Ausgangsmaterialien in Gegenwart von Natrium-äthylat erhalten zu haben; sein Präparat war farblos, während wir aus Oxalylchlorid und Thioharnstoff eine gelbe Thioparabansäure erhielten. Unser Stoff war zweifellos die wahre Thioparabansäure (I), da er sich zur bekannten Dimethyl-thioparabansäure methylieren und diese zur charakteristischen Dimethyl-parabansäure (Cholesterophan) entschwefeln ließ. Michaels Stoff ist aber auch nicht das isomere Thiazol (II).



Beim Nacharbeiten der Michaelschen Vorschrift ergab sich vielmehr, daß Michaels Stoff garnicht die Zusammensetzung einer Thioparabansäure besitzt; die einzig ausgeführte N-Bestimmung ist irrtümlich. Vielmehr lag das von Nencki⁵⁾ schon gewonnene Additionsprodukt zweier Mol. Thioharnstoff an ein Mol. Oxalester vor, wie eine N-Bestimmung unseres Vergleichspräparates und die sehr charakteristischen Erscheinungen bei der Schmelzpunktbestimmung bewiesen.

Trübsbach⁶⁾ hat mit Michaels sogenannter Thioparabansäure Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, die nunmehr nicht mehr auf Thioparabansäure zu beziehen sind. Frische Lösungen leiteten zunächst sehr wenig; doch stieg die Leitfähigkeit bei tagelangem Erhitzen der Lösung stark und erreichte schließlich den Wert für Oxalsäure. Ersichtlich fand Verseifung zu Oxalsäure statt.

Die im Vorstehenden beschriebene Synthese von Parabansäuren wurde von uns im Jahre 1910 gefunden und zunächst zur Darstellung von Äthyl- und Dimethyl-parabansäure⁷⁾ benutzt. In der Folgezeit

¹⁾ R. Maly, Wiener Akadem. Ber., 2. Abt. **67**, 247; J. **1873**, 751.
Auch Parabansäure kann nicht nach der Cyanmethode erhalten werden.
B. Tollens, Z. N. F. **7**, 533 [1871]; R. Maly, J. **1873**, 751.

²⁾ B. Peitzsch, B. **7**, 896 [1874]. ³⁾ M. Nencki, B. **7**, 779 [1874].

⁴⁾ A. Michael, J. pr. [2] **49**, 35 [1894].

⁵⁾ M. Nencki, B. **7**, 780 [1874].

⁶⁾ P. A. Trübsbach, Ph. Ch. **16**, 715 [1895].

⁷⁾ E. Topp, Dissertation Kiel, Druckgenehmigung vom 8. März 1911.
Seite 56—58.

wurden die weiteren Beispiele durchgearbeitet. Auch nach Abschluß und Niederschrift blieb die Arbeit liegen, da sie gleichzeitig mit der Untersuchung der als Nebenprodukte auftretenden Oxalyldiureide veröffentlicht werden sollte, und hier besondere Schwierigkeiten zu überwinden waren. Inzwischen ist die Synthese von Parabansäuren aus Oxalylchlorid und Harnstoffen unabhängig von uns, auch von J. Th. Bornwater¹⁾ gefunden und zur Gewinnung von Parabansäure und Dimethyl-parabansäure verwandt worden.

Parabansäure.

Beim Übergießen von 1 g gepulvertem Harnstoff mit einer Lösung von 2.5 g Oxalylchlorid²⁾ (ber. 2.1 g) in 30 ccm Äther setzte sofort Reaktion ein. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluß wurde zur Trockne gedampft, und der Rückstand nach kurzem Stehen im Vakuumexsiccator neben Kaliumhydroxyd mit 25 ccm heißem Wasser aufgenommen. Dabei blieben 0.2—0.3 g Oxalyldiureid ungelöst. Aus dem auf 3 ccm eingedampften Filtrate krystallisierte ein Gemenge kleiner, meist gelblicher Blättchen, die zu Drusen zusammengewachsen waren, mit wenigen derben, flachen Prismen. Ausbeute 1.0 g. Die derben Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure und konnten größtenteils mechanisch entfernt werden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Benutzung von Tierkohle oder aus Alkohol konnte die Parabansäure gereinigt werden; sie schmolz dann bei 190—200° (Zers.). Erst durch häufig wiederholtes Umkrystallisieren — abwechselnd aus Wasser und Alkohol — gelang es, den Stoff auf den von Siemonsen³⁾ angegebenen Zersetzungspunkt 242—244° zu bringen; dabei sank die Ausbeute auf 0.2 g. Etwa ebenso gering waren die Ausbeuteverhältnisse, als die Versuche in größerem Maßstabe angesetzt wurden, oder als statt Äther andere Lösungsmittel wie Essigsäureanhydrid verwandt wurden. Diese synthetische Parabansäure war in jeder Beziehung identisch mit einem Vergleichspräparat, das nach Menschutkins⁴⁾ Vorschrift aus Harnsäure hergestellt wurde.

¹⁾ J. Th. Bornwater, R. 31, 105 [1912]: Doktordissertation vom 7. Juli 1911.

²⁾ Das Oxalylchlorid stellten wir nach Staudingers Vorschrift (B. 41, 3563 [1908]) her. Die angegebene Ausbeute von 40—50% — auf die angewandte Oxalsäure berechnet — wurde leicht erreicht. Bei häufiger Wiederholung unter Verwendung sorgfältig getrockneten Materials und guter Kühlung gelang es oft, die Ausbeute auf annähernd 70% zu steigern, ohne daß von der Staudingerschen Vorschrift wesentlich abgewichen worden wäre.

³⁾ L. Siemonsen, A. 383, 115 [1904].

⁴⁾ N. Menschutkin, A. 172, 74 [1874].

Auch hier war vielfältiges, verlustreiches Umkristallisieren notig bis der richtige Zersetzungspunkt erreicht wurde. Zu bemerken ist, daß der Zersetzungspunkt schon durch geringe Verunreinigungen stark herabgedrückt wird, und daß deshalb Präparate, die sich gegen 200° zersetzen, schon recht rein sind. Reine Parabansäure löst sich in siedendem Äther mit der Löslichkeit 0.72.

Parabansäure-1.3-disilbersalz. Zur Charakterisierung der Parabansäure wurde das von Menschutkin¹⁾ beschriebene Disilbersalz hergestellt; es fiel beim Versetzen einer wäßrigen Parabansäurelösung mit Silbernitratlösung bei Zimmertemperatur als kristallinischer Niederschlag aus.

0.3735 g Sbst.: 0.2346 g Ag.

$C_8O_3N_2Ag_2$, H_2O . Ber. Ag 62.4. Gef. Ag 62.8.

Aus dem Filtrate fiel auf Zusatz von Ammoniak ein gelatinöser Niederschlag, der 56.4% Ag enthielt. Alles in Übereinstimmung mit Menschutkin's Angaben.

Oxalyl-diureid. Das oben erwähnte schwer lösliche Nebenprodukt wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt. Es löste sich in den meisten Lösungsmitteln überhaupt nicht. Siedender Eisessig nahm es mit der Löslichkeit 0.05 auf; aus der eingegangten Eisessiglösung kam es nur zum Teil und zwar amorph heraus und schmolz dann unter Zersetzung bei 270—275° (k. Th.). Von der etwa fünf- fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure wurde es leicht aufgenommen und konnte aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden; die letzten Anteile Schwefelsäure ließen sich nur durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernen. Das Präparat besaß dann den oben angegebenen Zersetzungspunkt. Mit Natronlauge und Kupfersulfat zeigte es kein der Biuretreaktion ähnliches Verhalten.

0.1574 g Sbst.: 0.1599 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.0807 g Sbst.: 21.9 ccm N (17°, 756 mm).

$C_4H_6O_4N_4$. Ber. C 27.6, H 3.5, N 32.2.

Gef. » 27.7, » 3.7, » 31.3.

Bornwater hat denselben Stoff beobachtet und gefunden, daß die Ausbeute gesteigert wird, wenn Oxalylchlorid auf Harnstoff ohne Lösungsmittel zur Einwirkung kommt; wir konnten diese Beobachtung bestätigen. Dagegen ließ sich die Ausbeute des gleich zu besprechenden Methyl- und Äthylderivates durch Ausschluß von Lösungsmitteln nicht steigern.

Methyl-parabansäure.

Methyl-parabansäure entstand bei einstündigem Kochen einer Mischung von 4.45 g Methyl-harnstoff, 7.5 g Oxalylchlorid und 100 g

¹⁾ N. Menschutkin, A. 172, 82 [1874].

wasserfreiem Äther. Ausbeute 5.3 g, d. h. 70%. Sie krystallisierte aus Wasser und schmolz ohne Zersetzung bei 153—154° (k. Th.). Über die krystallographisch-optischen Verhältnisse stellte Hr. Prof. A. Johnsen (Kiel) fest:

Methyl-parabansäure, aus Wasser krystallisiert.

Rhombsisch. Flächen (110) (010) (h k 0) (011).

Gemessene Winkel: (110):(1 $\bar{1}$ 0) 52° 25' (011):(011) 67° 23',
(h k 0):(010) 45° 27 $\frac{1}{2}$ ', (h k 0):(110) 18° 22 $\frac{1}{2}$ '.

Habitus gestreckt parallel c. Farblos. Spaltbar parallel (010). Optisch zweiachsig, negativ. Achsenebene parallel (100). Spitze Bisectrix parallel b. Achsenwinkel mäßig groß.

Methyl-parabansäure löst sich sehr leicht in Äthyl- und Methylalkohol; leicht in Essigester und Wasser; wenig in Benzol; sehr wenig in Äther, Chloroform; und nicht in Petroleumäther. Sie siedet unter 13 mm Druck bei 201—202°, verflüchtigt sich aber auch schon im Trockenschrank bei 105° allmählich.

Oxallyl-di-methylureid. Beim Aufnehmen des Rohproduktes mit Wasser blieb ebenso wie bei der Parabansäure-Darstellung auch hier in geringer Menge — etwa 7—9% vom angewandten Methylharnstoff — ein Nebenprodukt ungelöst. Es löste sich in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig, wenn auch etwas mehr als der methylfreie Stoff. In siedendem Eisessig betrug die Löslichkeit etwa 0.13. Aus der Eisessiglösung krystallisierten etwa 40% der gelösten Menge in Gestalt feiner Nadelchen vom Schmp. 230—232° (k. Th., Zers.); die übrigen 60% waren in Methylharnstoff und Methyl-parabansäure gespalten, welch letztere durch Eindampfen der Mutterlauge und Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Alkohol gewonnen wurde.

0.1295 g Sbst.: 0.1701 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₆H₁₀O₄N₄. Ber. C 35.6, H 5.0.

Gef. » 35.8, » 5.2.

Es gelang nicht, den Stoff durch Zusammenschmelzen von Methylparabansäure und Methylharnstoff zu erhalten. Von dem methylparabansäuren Methylharnstoff E. Fischer's¹⁾ unterscheidet er sich in Schmelzpunkt und Löslichkeit, da dieser bei 127—128° schmilzt und sich im Wasser sehr leicht, im Alkohol leicht löst.

1-Methyl-3-acetyl-parabansäure.

Das eine am Stickstoff stehende Wasserstoffatom der Methylparabansäure lässt sich glatt durch Acetyl ersetzen. Nach sechs-

¹⁾ E. Fischer, F. Frank, B. 30, 2609 [1897].

ständigem Kochen einer Lösung von 3 g Methyl-parabansäure in 40 ccm Essigsäureanhydrid krystallisierte beim Abkühlen die Acetylverbindung in glänzenden Blättchen aus; durch Einengen der Mutterlauge wurde der Rest gewonnen. Ausbeute 3.2 g (ber. 3.6 g). Krystallisation aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid lieferte 3.0 g Reinprodukt. Schmp. 183—185°. Im Aussehen ähnelt der Stoff stark der Dimethylparabansäure. Er löst sich mäßig in Alkohol, Methylalkohol und Wasser; weniger in Eisessig und Essigsäureanhydrid; noch weniger in Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; und kaum in Äther und Petroläther.

Dieselbe Verbindung entsteht in etwa 80% Ausbeute bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Methyl-acetyl-harnstoff, der nach A. W. v. Hofmanns Vorschrift¹⁾ aus Acetamid leicht hergestellt und durch Krystallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Es wurden je 5.8 g (0.05 Mol.) Methyl-acetyl-harnstoff und 7.5 g (ber. 6.3 g) Oxalylchlorid genommen. Die Umsetzung erfolgte in Gegenwart von Äther bei etwa 10-stündigem Kochen oder schneller beim Erhitzen mit 100 ccm Essigsäureanhydrid. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde im ersten Falle der Äther weggedampft, und der Rückstand aus Essigsäureanhydrid krystallisiert; im letzteren Falle wurde die Lösung einfach unter Druckverminderung auf etwa 20 ccm eingeengt, auskrystallisiert gelassen, und die Mutterlauge durch weiteres Einengen aufgearbeitet. Dabei entstanden gelegentlich Krystallfraktionen, die Methyl-párbansäure enthielten und bei 155—160° schmolzen; diese ließen sich leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in reine Methyl-acetyl-parabansäure überführen.

0.1994 g Sbst.: 0.8077 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

C₆H₆O₄N₂. Ber. C 42.4, H 3.6.

Gef. » 42.1, » 3.8.

Eine Verseifung der Methyl-acetyl-parabansäure konnte durch Stehenlassen mit wäßriger, konzentrierter Salzsäure nicht erzielt werden; beim Erhitzen fand weitgehende Spaltung statt. Dagegen wurde in fast quantitativer Ausbeute Methyl-parabansäure erhalten, als eine Mischung von Methyl-acetyl-parabansäure und absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde. Durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und Krystallisieren des Rückstandes aus Wasser wurde ein Reinprodukt erhalten; und zwar aus 2 g Methyl-acetyl-parabansäure und 40 ccm Alkohol 1.42 g (ber. 1.51 g). Nach diesem Verfahren wird zur Zeit Methyl-parabansäure am vorteilhaftesten dargestellt.

¹⁾ A. W. v. Hofmann, B. 14, 2725 [1881].

Dimethyl-parabansäure.

symm.-Dimethyl-harnstoff reagierte mit Oxalylchlorid noch leichter als Harnstoff und Methylharnstoff.¹⁾ Aus 2.6 g Dimethylharnstoff und 3.2 g Oxalylchlorid wurden 3.0 g Dimethyl-parabansäure (70% der Theorie) erhalten in den typischen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 154° (k. Th.). Ein schwerer lösliches Nebenprodukt entstand nicht. Sdp. 148–150° bei 13 mm Druck.

Dimethyl-parabansäure aus Äthoxalylchlorid und *symm.-Dimethyl-harnstoff*. Beim Übergießen von 0.3 g *symm.-Dimethylharnstoff* mit 0.5 g Äthoxalylchlorid¹⁾ trat unter heftiger Umsetzung Lösung und alsbald Erstarren zu einer schuppigen Krystallmasse von Dimethyl-parabansäure ein. Ausbeute 0.4 g (ber. 0.5 g). Bei Verwendung größerer Mengen wurde Essigester als Lösungsmittel verwandt. Dabei schied sich zunächst salzaurer Dimethylharnstoff aus, und erst das Filtrat gab beim Eindampfen Dimethylparabansäure, die durch Krystallisation aus Wasser leicht zu reinigen war. Es mußten also zwei Mol. Dimethylharnstoff auf 1 Mol. Äthoxalylchlorid verwandt werden.

Salzaurer Dimethyl-harnstoff. Dies noch nicht beschriebene Salz fällt in zugespitzten Nadelchen quantitativ aus, wenn Chlorwasserstoff in eine Lösung von *symm.-Dimethylharnstoff* in wasserfreiem Essigester geleitet wird. Schmp. 124°.

0.2436 g Sbst.: 0.2799 g AgCl.

$C_3H_8ON_2$, HCl. Ber. Cl 28.5. Gef. Cl 28.4.

Das Salz löst sich reichlich in Wasser, Alkohol, Eisessig, wenig in Essigester und kaum in Äther. Zum Ausfällen von *symm.-Dimethylharnstoff* aus Lösungen kann es gelegentlich brauchbar sein.

Salzaurer Methyl-harnstoff. Im Anschlusse daran sei das salzaure Salz des Monomethyl-harnstoffs beschrieben. Es scheidet sich in Krystallen ab, wenn man eine Lösung von Methylharnstoff, der durch längeres Schmelzen vollkommen getrocknet ist, in wasserfreiem Essigester mit Chlorwasserstoff sättigt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bei mäßigem Unterdrucke eindunsten läßt. Der sehr hygroskopische Stoff wird mit etwas Essigester gewaschen. Die Ausbeute ist der des angewandten Methylharnstoffs etwa gleich. Der Stoff sintert von etwa 70° ab und schmilzt bei etwa 85–87°; von etwa 125° spaltet er Chlorwasserstoff ab.

0.2734 g Sbst.: 0.3488 g AgCl.

$C_2H_6ON_2$, HCl. Ber. Cl 32.1. Gef. Cl 31.6.

¹⁾ Diese Versuche werden von Hrn. K. Strufe ausgeführt. Äthoxalylchlorid wurde nach L. Henry, B. 4, 599 [1871] aus äthoxansaurem Kalium gewonnen, das nach L. Claisen, B. 24, 127 [1891], hergestellt war.

Äthyl-parabansäure.

Aus 4 g Äthyl-harnstoff und 6 g Oxalylchlorid (ber. 5.7 g) wurden 4.6 g Äthylparabansäure erhalten (etwa 84% der Theorie), die aus konzentrierter wässriger Lösung langstrahlig krystallisierte. Schmp. 127—128° ohne Zersetzung.

0.1484 g Sbst.: 0.2289 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 17.3 ccm N (20°, 756 mm).

C₅H₆O₃N₂. Ber. C 42.3, H 4.3, N 19.7.
Gef. » 42.2, » 4.5, » 19.7.

Äthyl-parabansäure löst sich sehr leicht in heißem Wasser (Löslichkeit etwa 50), Essigester und Aceton; etwas weniger in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Benzol; sehr wenig in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und fast gar nicht in Petroläther. Sdp. 195—196° bei 13 mm Druck.

Oxalyl-di-äthylureid. Beim Aufnehmen des Rohproduktes mit Wasser blieb ein Nebenprodukt zu etwa 15% des angewandten Äthylharnstoffs zurück. Beim Krystallisieren aus Eisessig (Löslichkeit bei Siedetemperatur etwa 0.5) wurden nur 40% der angewandten Menge in Nadelchen zurückgehalten. Schmp. 220—222° (Zers.); aus der Mutterlauge wurde Äthyl-parabansäure isoliert.

0.1423 g Sbst.: 0.2172 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 21.3 ccm N (17°, 757 mm).

C₈H₁₄O₄N₄. Ber. C 41.7, H 6.1, N 24.4.
Gef. » 41.6, » 6.4, » 24.2.

Es gelang nicht, diesen Stoff aus Äthyl-parabansäure und Äthyl-harnstoff zu erhalten.

Abbau des 9-Äthyl-harnsäureglykols zu Äthyl-parabansäure.

Wir haben uns viel Mühe gegeben, das aus Alloxan und Äthylharnstoff¹⁾ leicht erhältliche Äthyl-harnsäureglykol über ein 3-Äthylkaffolid systematisch abzubauen, wie es beim 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol²⁾, beim 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol³⁾ und beim 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol⁴⁾ geglückt war. Neuere Versuche von Hrn. Heyn⁵⁾ haben gezeigt, daß das Äthyl im Äthyl-harnsäureglykol in Stellung 9 steht.

Beim Kochen⁶⁾ einer wässrigen Lösung des Glykols tritt Isomerisation zu 3-Äthyl-5-oxy-hydantoylharnstoff ein, der beim Eindampfen der Lösung

¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1518 [1910]. ²⁾ H. Biltz, B. 43, 1589 [1910].

³⁾ H. Biltz und E. Topp, B. 44, 1511 [1911].

⁴⁾ H. Biltz und E. Topp, B. 44, 1524 [1911].

⁵⁾ H. Biltz und M. Heyn, B. 45, 1670 [1912].

⁶⁾ Nähere Angaben sind gegeben in der Dissertation von E. Topp, Kiel 1911.

unter Zusatz von Salzsäure in 3-Äthyl-kaffolid übergeht; als Nebenprodukt konnte über 80% der berechneten Menge Ammoniumchlorid isoliert werden. Beim Kochen einer wäßrigen Lösung des 3-Äthyl-kaffolids entwich Kohlendioxyd, und 3-Äthyl-5-oxy-hydantoylamid entstand. Von allen den eben genannten Stoffen konnte trotz vieler Bemühungen keiner in fester Form gewonnen werden: offenbar war ihre Löslichkeit so groß, daß eine Krystallbildung in den nicht ganz reinen Lösungen nicht zu erzielen war, wie es speziell nach den Löslichkeitsverhältnissen¹⁾ der bekannten Kaffolide zu erwarten war. Daß der Abbau des 9-Äthyl-harnsäureglykols aber ebenso wie bei den übrigen Harnsäureglykolen erfolgt war, ging einmal aus dem Auftreten der jeweilig zu erwartenden Nebenprodukte hervor; sodann sprach dafür, daß die Endlösung, die 3-Äthyl-5-oxy-hydantoylamid enthalten mußte, bei der Oxydation Äthyl-parabansäure gab. Durch fünfständiges Kochen einer solchen, aus 10 g Äthyl-harnsäureglykol erhaltenen Lösung mit 6 g Kaliumpyrochromat und 9 g konzentrierter Schwefelsäure und Ausäthern wurden 0.8 g Äthyl-parabansäure erhalten, Schmp. 127—128°. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit synthetischer Äthyl-parabansäure.

0.1627 g Sbst.: 0.2506 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 16.7 ccm N (21°, 769 mm).

C₈H₈O₃N₂. Ber. C 42.3, H 4.3, N 19.7.

Gef. > 42.0, » 4.3, » 19.4.

Noch einfacher konnte 9-Äthyl-harnsäureglykol in Äthyl-parabansäure durch direkte Oxydation übergeführt werden. 2.5 g 9-Äthyl-harnsäureglykol wurde mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumpyrochromat und 5 g konzentrierter Schwefelsäure in 30 g Wasser drei Stunden gekocht. Durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 75 ccm Äther wurden 0.6 g Äthyl-parabansäure (40% der berechneten Menge) gewonnen.

Die so erhaltene Äthyl-parabansäure konnte durch Erhitzen mit Bariumhydroxydlösung leicht zu Oxalsäure (gef. 60%, ber. 64%) und Äthyl-harnstoff gespalten werden. Beide wurden als solche identifiziert.

Diäthyl-parabansäure.

Oxalylchlorid wirkt auf eine ätherische Lösung von *symm.*-Diäthylharnstoff sehr energisch ein. Zunächst entsteht eine ölige Abscheidung, die bei halbstündigem Kochen wieder in Lösung geht. Der Abdampfrückstand dieser Lösung erstarrt beim Anreiben krystallinisch; er wurde aus einem Gemische von 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol krystallisiert. So wurden aus 3.5 g *symm.*-Diäthyl-harnstoff und 3.75 g Oxalylchlorid 4 g reine Diäthyl-parabansäure (78% der Theorie) als feine, flache Nadeln erhalten. Schmp. 49—51°, Sdp. 138—140° bei 13 mm Druck.

0.1104 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 769 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₂. Ber. N 16.5. Gef. N 16.5.

¹⁾ Vergl. H. Biltz und E. Topp, B. 44, 1516—1517, 1529 [1911].

Die gleiche Diäthyl-parabansäure wurde beim Abbau des 7,9-Diäthyl-harnsäureglykols¹⁾ erhalten. Auch nach der Vorschrift von Andreasch, die in der Einleitung zitiert ist, wurde sie — allerdings viel weniger bequem — dargestellt. Die bei dieser Gelegenheit gewonnene Diäthyl-thioparabansäure siedete bei 148—150° unter 13 mm Druck.

Phenyl-parabansäure.

Phenyl-parabansäure wurde leicht durch dreistündigtes Kochen einer ätherischen Lösung von 3 g Phenyl-harnstoff (Schmp. 147°) und 3.3 g Oxalylchlorid (ber. 2.8 g) in einer Ausbeute von 3.7 g erhalten (88% der Theorie). Aus Wasser krystallisierte sie in stark glänzenden, dünnen Blättchen. Sie begann bei 208° zu sintern und schmolz bei 213—214° (k. Th.). M. v. Stojentin gab 208° an²⁾.

0.1455 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 767 mm).

$C_9H_6O_3N_2$. Ber. N 14.7. Gef. N 14.7.

Es gelang nicht, Phenyl-parabansäure bei 13 mm Druck unzerstetzt zu destillieren.

Diphenyl-parabansäure.

Diphenyl-parabansäure wurde in quantitativer Ausbeute bei dreistündigem Kochen von 1.7 g Diphenyl-harnstoff mit 1.1 g Oxalylchlorid (ber. 1.0 g) und Äther erhalten. Schmp. 202° (k. Th.) nach vorherigem Sintern. Der Stoff löste sich schwer in Alkohol (Löslichkeit etwa 2.3), wenig in Äther und kaum in Wasser. Die Angabe M. v. Stojentins³⁾, daß Diphenyl-parabansäure sich in Alkohol und Äther leicht löse, konnten wir nicht bestätigen.

Benzyl-parabansäure.

Die noch nicht bekannte Benzyl-parabansäure entstand aus 1.5 g Benzyl-harnstoff, 1.5 g Oxalylchlorid und Äther in lebhafter Reaktion, die durch 1½-stündigtes Kochen zu Ende geführt wurde. Sie wurde aus Wasser krystallisiert. Ausbeute 94%. Schmp. 167—169° (k. Th.) ohne Zersetzung. Sie löste sich auch bei Zimmertemperatur sehr reichlich in Essigester, Aceton und, wenn auch langsamer, in Eisessig; reichlich in Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform, Benzol; weniger in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser (Löslichkeit bei 100° etwa 1.5 g); sehr wenig in Äther und kaum in Petroläther.

¹⁾ H. Biltz, E. Topp, B. 44, 1521 [1911].

²⁾ M. v. Stojentin, J. pr. [2] 32, 20 [1885].

³⁾ M. v. Stojentin, J. pr. [2] 32, 22 [1885].

0.1912 g Sbst.: 0.4108 g CO₂, 0.0725 g H₂O.
 $C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. C 58.8, H 4.0.
 Gef. » 58.6, » 4.2.

p,p-Bisbromphenyl-parabansäure.

Auch diese noch nicht bekannte Parabansäure ließ sich leicht gewinnen; nur setzte sich der in den üblichen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliche Bis-bromphenyl-harnstoff mit Oxalylchlorid sehr langsam um. Immerhin erfolgte schon bei Zimmertemperatur bei 1½-wöchentlichem Stehen die Umsetzung zu 25%; durch 15-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade ließ sie sich sehr beschleunigen. So wurden aus 0.8 g Bis-bromphenyl-harnstoff¹⁾, der aus *p*-Bromanilin und Harnstoff erhalten war, und 2 g Oxalylchlorid 83% der berechneten Ausbeute gewonnen.

p,p-Bis-bromphenyl-parabansäure löste sich sehr leicht in Aceton; leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Chloroform; wenig in Tetrachlorkohlenstoff, Äther; und kaum in Petroläther.

0.1840 g Sbst.: 0.2093 g CO₂, 0.0287 g H₂O. — 0.1619 g Sbst.: 9.9 ccm N (24°, 762 mm).

$C_{15}H_8O_3N_2Br_2$. Ber. C 42.5, H 1.9, N 6.6.
 Gef. » 42.6, » 2.4, » 6.9.

Thio-parabansäure.

Thioharnstoff wirkt auf ätherische Oxalylchlorid-Lösung anfangs heftig ein; doch konnte die Umsetzung selbst durch einen beträchtlichen Überschuß an Oxalylchlorid nicht vollständig durchgeführt werden. Da die Trennung der Thioparabansäure von Thioharnstoff infolge sehr ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse verlustreich und mühsam ist, überstieg die von uns erhaltene Ausbeute nie 10%.

3 g Thioharnstoff wurden mit einer ätherischen Lösung von 7.5 g Oxalylchlorid (ber. 5 g) zehn Stunden gekocht. Der Abdampfrückstand wurde dreimal mit wenig wasserfreiem, kochendem Essigester ausgezogen. Die Filtrate wurden eingeeengt, von einer geringen Ausscheidung von Thioharnstoff abfiltriert und auskristallisiert gelassen. Durch häufiges Umkristallisieren aus Essigester gelang es, reine Thioparabansäure in rotgelben, undeutlich ausgebildeten Kristallen zu erhalten. Ausbeute 0.35 g. Schmp. 215—220° (Zersetzung). Eine noch weiter fortgesetzte Reinigung würde vielleicht zu einem schärferen Schmelzpunkte führen. Bei der Trennung ist zu beachten, daß Thioharnstoff in Essigester etwas weniger löslich ist als Thioparabansäure.

¹⁾ W. Otto, B. 2, 408 [1869]; H. Biltz, A. 368, 227 [1909].

0.2052 g Sbst.: 0.2086 g CO₂, 0.0311 g H₂O, 0.3646 g BaSO₄. — 0.1050 g Sbst.: 19.6 ccm N (19°, 756 mm).

C₃H₂O₂N₂S. Ber. C 27.7, H 1.5, N 21.5, S 24.6. .
Gef. » 27.7, » 1.7, » 21.8, » 24.4.

Thioparabansäure löst sich — auch bei Zimmertemperatur — sehr leicht in Alkohol, Aceton, Wasser; etwas weniger in Essigester, Eisessig; noch weniger in Äther und nicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Der Nachweis, daß wirklich Thioparabansäure vorlag, wurde in der Weise geführt, daß der Stoff in ein Disilbersalz und dieses in die bekannte 1.3-Dimethyl-thioparabansäure übergeführt wurde. Letztere ließ sich zur ebenfalls bekannten und charakteristischen Dimethyl-parabansäure entschwefeln.

Thio-parabansäure-1.3-disilbersalz. Alkoholische Lösungen von etwas mehr als 2 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Thioparabansäure ließen beim Mischen das Disilbersalz, das wahrscheinlich durch etwas Monosilbersalz verunreinigt war, ausfallen. Der Niederschlag war zunächst gelb, dunkelte aber rasch. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0.2592 g Sbst.: 0.1483 g Ag.

C₃O₂N₂S Ag₂. Ber. Ag 62.7. Gef. Ag 52.2.

Dimethyl-thio-parabansäure. Das Silbersalz setzte sich schon bei Zimmertemperatur leicht mit Methyljodid um. Zur Vollendung der Umsetzung wurde 2½ Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Nach Abdunsten des Methyljodid-Überschusses wurde das Umsetzungsprodukt mit Methylalkohol ausgezogen und nach Einengen des Filtrats in Form schwerer, glänzender Nadeln rein gewonnen. Schmp. 113—115°. Andreasch¹⁾ gab 112½° an. Die Ausbeute betrug etwa 55% auf Silbersalz berechnet.

Entschwefelung. 0.2 g Dimethyl-thio-parabansäure wurde mit 10 ccm 2-n. Salzsäure 5 Stunden gekocht. Dabei entwich Schwefelwasserstoff. Aus der eingegangenen Lösung krystallisierte Dimethyl-parabansäure neben etwas Dimethyl-thio-parabansäure. Nach Weglösen der letzteren mit Äther wurde die Dimethyl-parabansäure aus wenig Wasser umkrystallisiert und an Krystallform, Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt. Ausbeute 0.07 g.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0.2 g Dimethyl-thio-parabansäure mit 10 ccm 6-prozentiger Salpetersäure²⁾ bis zur Entfärbung der Lösung gekocht, was etwa 10 Stunden in Anspruch nahm. Aus der eingegangenen Lösung krystallisierte 0.1 g reine Dimethyl-parabansäure.

Dimethyl-thio-parabansäure.

Die gleiche Dimethyl-thio-parabansäure ließ sich aus Dimethyl-thioharnstoff (2.1 g) und einer ätherischen Lösung von Oxalylchlorid (3 g statt 2.5 g) herstellen. Schon bei Zimmertemperatur be-

¹⁾ R. Andreasch, M. 2, 282 [1882].

²⁾ H. Biltz, B. 42, 1795, 5504 [1909].

gann die Umsetzung, wie Gelbfärbung der Mischung und Entweichen von Chlorwasserstoff anzeigen. Durch $1\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen wurde sie zu Ende geführt. Der Abdampfungsrückstand wurde mit 50 ccm heißem Wasser aufgenommen; beim Abkühlen kam 1.55 g Dimethylthio-parabansäure in sattgelben, glänzenden, dünnen, ausgezackten, schwertförmigen Blättchen mit stark ausgebildeter Mittelachse; die Blättchen zeigten zahlreiche Spaltisse und waren ersichtlich durch Zusammenlagerung kleinerer Blättchen entstanden. Ausbeute 50 %. Aus der Mutterlauge krystallisierte gewöhnlich etwas Dimethyl-parabansäure. Der Stoff begann bei 110° zu sintern und schmolz bei $113-115^\circ$. Sdp. $153-155^\circ$ bei 13 mm Druck.

Über Michaels »Thio-parabansäure«¹⁾.

Als »Thio-parabansäure« hat Michael ein Präparat beschrieben, das er aus Oxalester und Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten hat; es krystallisierte aus Wasser, in dem es bei Zimmertemperatur wenig löslich war, in farblosen, flachen Prismen, die meist zu kreuzförmigen Zwillingen zusammengelagert waren. Der Schmelzpunkt ist nicht angeführt. Die Zusammensetzung wurde nur durch eine Stickstoffbestimmung (gef. N 22.0) erhärtet.

Da wir zunächst daran zweifelten, ob der unsere oder der Michaelsche Stoff in der Tat Thioparabansäure ist, wiederholten wir die Darstellung nach Michaels Vorschrift; dabei konnten wir seine Angaben nur zum Teil bestätigen. In geringer Ausbeute wurde ein Präparat erhalten, das die Eigenschaften, die Michael angab, besaß: farblose, schräg endigende Prismen, oft kreuzförmig verzwilligt. Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde von 165° ab Sintern und zwischen $173-175^\circ$ (k. Th.) Schmelzen beobachtet. Dabei fand ersichtlich Zersetzung statt: Die Schmelze bestand aus einer unteren gelblichen und einer farblosen oberen Schicht; bei weiterem Erhitzen begann letztere gegen 190° zu destillieren. Dies sind aber die Eigenschaften eines Additionsproduktes von Thioharnstoff und Oxalester, das Nencki²⁾ beschreibt. Die Analyse bestätigte diesen Schluß.

0.1521 g Sbst.: 25.5 ccm N (20° , 756 mm).

$2\text{CS}(\text{NH}_2)_2, (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. N 18.8. Gef. N 19.1.

Auch gab der Stoff mit Calciumchlorid und Ammoniak schon bei Zimmertemperatur langsam eine Fällung, unterschied sich dadurch also von den wahren Parabansäuren. Das eigenartige Verhalten der Schmelze beruht darauf, daß der Stoff sich in seine Komponenten

¹⁾ A. Michael, J. pr. [2] **49**, 35 [1894].

²⁾ M. Nencki, B. **7**, 780 [1874].

spaltet, und der Oxalsäure-äthylester (Sdp. 186°) bei weiterem Erhitzen ins Sieden kommt.

Äthyl-thio-parabansäure.

Im Vorstehenden wurde gezeigt, daß das von Andreasch als Äthyl-parabansäure angesehene Präparat nicht dieser Stoff war. Dadurch entstanden Zweifel an seinem Ausgangsmateriale, der Äthyl-thioparabansäure. Wir stellten deshalb Äthyl-thioparabansäure aus Äthyl-thioharnstoff und Oxalylchlorid her; dabei ergab sich, daß die Eigenschaften des so gewonnenen Präparates mit den von Andreasch angeführten übereinstimmen. Der Irrtum muß also bei der Entschwefelung eingetreten sein.

Äthyl-thioharnstoff wurde aus je 5 g Äthylsenföl und alkoholischer Ammoniaklösung durch Stebenlassen bei Zimmertemperatur und darauf folgendes Kochen unter Rückfluß hergestellt; der beim Abdampfen auf dem Wasserbade bleibende ölige Rückstand wurde mit 500 ccm trocknem Benzol aufgenommen; aus dem auf die Hälfte eingeengten Filtrate kamen glänzende, vielfach verwachsene Blättchen von rhombischem Umriss, die entsprechend A. W. v. Hofmanns¹⁾ Angabe bei 113° schmolzen. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach Einengen der Rest. Ausbeute 5 g.

Äthyl-thioharnstoff setzte sich mit Oxalylchlorid leicht um. Schon beim Mischen von 2 g fein verriebem Äthyl-thioharnstoff, 50 g wasserfreiem Äther und 3 g Oxalyl-chlorid (ber. 2.44) g begann Chlorwasserstoff zu entweichen, die Lösung färbte sich gelb, und ein gelber Niederschlag fiel aus. Während 5-stündigen Kochens vermehrte sich die Ausscheidung. Schließlich wurde filtriert, und die Ausscheidung einerseits, der Rückstand des ätherischen Filtrates andererseits durch oft wiederholte Krystallisation aus Essigester aufgearbeitet. Dabei schieden sich zunächst Reste unveränderten Äthyl-thioharnstoffs ab. Die Trennung war infolge fast gleicher Löslichkeit von Äthyl-thioharnstoff und Äthyl-thioparabansäure und wegen der langsamten Krystallabscheidung mühsam und zeitraubend. Auch war die Ausbeute gering: es wurden schließlich nur 0.45 g eines fast reinen Präparates vom Schmp. 65—69° erhalten, das aus gelben, wenig deutlichen Krystallen bestand. Da Andreasch als Schmp. 66° angibt, sind sein und unser Präparat jedenfalls gleich; doch scheint seine Darstellungsweise empfehlenswerter als die unsere zu sein.

Äthyl-thioparabansäure löst sich außerordentlich leicht in Wasser und den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln; etwas weniger

¹⁾ A. W. v. Hofmann, B. 18, 2788 [1885].

lässt sie sich in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff; und kaum in Petroläther.

Zur Entschwefelung wurde eine alkoholische Lösung von 0.5 g Äthyl-thioparabansäure und 1.2 g Silbernitrat drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der zunächst gelbe Niederschlag dunkler wurde. Der Abdampfungsrückstand des Filtrats wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure vom Silberüberschusse befreit. Das Filtrat gab nach Reinigung mit Tierkohle und zweimaligem Umkristallisieren aus angesäuertem Wasser Nadeln von Äthyl-parabansäure. Ausbeute 0.25 g. Schmp. 127—128°; ebenso lag der Schmelzpunkt von Gemischen mit den oben beschriebenen Präparaten.

Diphenyl-thio-parabansäure.

syn.-Diphenyl-thioharnstoff (2.3 g) reagierte lebhaft mit ätherischer Oxalylchloridlösung (1.5 g; ber. 1.3 g). Nach zweistündigem Kochen wurde zur Trockne gedampft, und der Krystallrückstand mit 150 ccm Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten kamen sehr lockere, weich-wollige Nadelchen von hellgelber Farbe. Schmp. 228—230° (k. Tb.). Ausbeute 2.7 g, d. h. 94% der berechneten Menge. R. Andreasch¹⁾ gab den Schmp. 228° an.

Diphenyl-thio-parabansäure löste sich sehr leicht in Aceton und Essigester; leicht in Eisessig und Chloroform; weniger in Alkohol und Benzol; schwer in Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff und kaum in Äther, Wasser und Petroläther.

Chemische Universitätslaboratorien Kiel und Breslau.

167. Heinrich Biltz und Ernst Topp: Über Oxalyl-diureid.

(Eingegangen am 25. März 1913.)

Im Jahre 1879 erhielt Grimaux²⁾ beim Erhitzen eines Gemisches von Harnstoff und Parabansäure auf 125—130° einen Stoff von der Zusammensetzung $C_4H_6O_4N_4$, der sich in allen Lösungsmitteln äußerst wenig oder gar nicht löste und deshalb durch Auskochen des Reaktionsgemisches mit Wasser leicht zu isolieren war. Er ließ sich nicht umkristallisieren. Da er mit Kalilauge und Kupfersulfat Biuretreaktion zeigte, faßte Grimaux ihn als Amido-oxalylbiuret (I) auf. Das Entstehen eines solchen Stoffes aus

¹⁾ R. Andreasch, B. 31, 138 [1898].

²⁾ E. Grimaux, Bl. [2] 32, 120 [1879].