

löst 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 Umkrystallisieren 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.

*sym.*-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. Th.). Ausbeute 2.7 g, d. h. 94% der berechneten Menge. R. Andreasch<sup>1)</sup> 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.

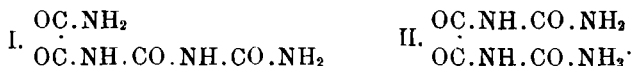
(Eingegangen am 25. März 1913.)

Im Jahre 1879 erhielt Grimaux<sup>2)</sup> 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 umkrystallisieren. Da er mit Kalilauge und Kupfersulfat Biuretreaktion zeigte, faßte Grimaux ihn als Amido-oxalylbiuret (I) auf. Das Entstehen eines solchen Stoffes aus

<sup>1)</sup> R. Andreasch, B. **31**, 138 [1898].

<sup>2)</sup> E. Grimaux, Bl. [2] **32**, 120 [1879].

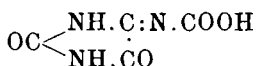
Parabansäure und Harnstoff ist schwer zu verstehen. Dies ist vielleicht der Grund dafür gewesen, daß er im Beilstein, 2. Aufl. I, 1047; 3. Aufl. I, 1369 zwar mit der Grimauxschen Formel, aber unter dem Namen »Oxalyl-diureid« aufgeführt ist, wodurch die Vorstellung der Formel II erweckt wird.



Wir wurden zu einem Studium dieses Stoffes durch die in der vorausgehenden Arbeit erwähnte Beobachtung veranlaßt, daß ein außerordentlich ähnlicher Stoff aus Oxalylchlorid und Harnstoff neben Parabansäure entsteht. Diese Synthese stützte die Formel II. Bornwater<sup>1)</sup>, der die gleiche Reaktion unabhängig von uns fand und vor etwa  $\frac{3}{4}$  Jahre beschrieb, faßt das aus Oxalylchlorid erhaltene Produkt als das wahre Oxalyl-diureid der Formel II auf und erklärt es für verschieden vom Grimauxschen Stoffe, dem er die Formel I zuweist, und zwar der Biuret-Reaktion wegen, die dieser, nicht aber die aus Oxalylchlorid erhaltenen Präparate zeigen.

Dieser Unterschied besteht nun in der Tat. • Wir haben uns davon in zahlreichen Versuchen an verschiedenen Präparaten überzeugt. Andererseits sind aber der Grimauxsche und der Oxalylchlorid-Stoff in allen Eigenschaften so ähnlich, daß es schwer hält, sie als zwei verschiedene Stoffe aufzufassen. Auch zeigt der Grimauxsche Stoff die Farbreaktion mit Lauge und Kupfersulfat nur sehr schwach und nach besonderer Reinigung kaum mehr, so daß die Vermutung sich aufdrängt, diese Reaktion sei ihm selbst gar nicht eigen, sondern beruhe auf einer Verunreinigung. Ja es ist sogar sehr wenig wahrscheinlich, daß sie durch einen Gehalt an Biuret in der alkalischen Lösung verursacht wird, da sich wesentliche Unterschiede gegenüber dem Verhalten des Biurets zeigten.

Noch weiter wird das Problem durch eine Beobachtung Ponomarew<sup>2)</sup> kompliziert. Er fand, daß aus der Lösung des Grimauxschen Stoffes in starker Kalilauge beim Ansäuern mit Essigsäure allantoxansaures Kalium auskristallisiert. Für Allantoxansäure hat Ponomarew die Formel

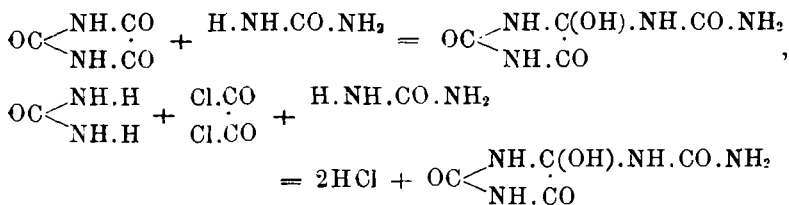


sehr wahrscheinlich gemacht. Da es ganz ausgeschlossen ist, daß sich eine offene Kette in alkalischer Lösung zu einem Hydantoinringe schließt, war zu folgern, daß ein solches Ringsystem schon im Aus-

<sup>1)</sup> J. Th. Bornwater, R. 31, 105 [1912].

<sup>2)</sup> J. Ponomarew, B. 18, 981 [1885].

gangsmateriale vorhanden sei. Dies führte zur Vermutung, daß unsere Stoffe als 5-Oxy-allantoin aufzufassen seien. Hiermit würden die Synthesen gut vereinbar sein, wie folgende Gleichungen zeigen:



Der Übergang in Allantoxansäure würde einfach in einer Wasserabspaltung und Verseifung bestehen:



Auch die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Spaltung, die das Dimethyl- und Diäthyl-Derivat beim Kochen ihrer Lösungen in Eisessig erfahren, und wobei die entsprechenden Monoalkyl-parabansäuren und die Monoalkyl-harnstoffe entstehen, würde mit dieser Auffassung im Einklange stehen.

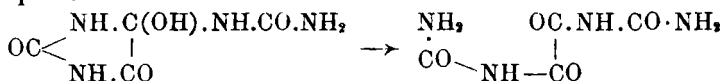
Bewiesen schien uns schließlich diese neue Auffassung durch die Beobachtung, daß der gleiche Stoff sich durch Oxydation von Allantoin in saurer Lösung in einer Ausbeute von über 40% der berechneten gegenüber gewinnen läßt. Als Oxydationsmittel konnten Kaliumpersulfat oder Kaliumpermanganat verwandt werden. Dabei fiel das Umsetzungsprodukt in kleinen Kryställchen aus, während es sonst fast stets nur amorph erhalten wird.

Aber trotzdem diese Überlegung zu einer neuen Darstellungsweise des fraglichen Stoffes geführt hatte, erwies sie sich als irrig. Bedenken erweckte zunächst folgender Punkt. Allantoxansäure Salze geben stets die wahre Biuret-Reaktion, wenn man sie zunächst durch Ansäuern in Allantoxaidin überführt, und dies mit Kalilauge und Kupfersulfat behandelt. Aber weder die Präparate aus Oxalylchlorid noch die aus Allantoin zeigten jemals eine Farbreaktion, wenn man ihre Lösung in starker Kalilauge mit Salzsäure ansäuerte, auf dem Wasserbade eindampfte, und den Rückstand mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat prüfte. Nun unterwarfen wir dieselben Präparate und die nach Grimaux's Vorschrift erhaltenen Präparate der Ponomarew'schen Spaltung mit Kalilauge. Und dabei ergab sich das Resultat, daß keines von ihnen in allantoxansaures Kalium überzuführen ist. Allantoxansaures Kalium ist uns gut bekannt, so daß bei der großen Zahl sorgfältig ausgeführter Versuche ein Fehler ausgeschlossen ist. Ponomarew

muß einem Irrtum anheimgefallen sein und vielleicht oxalursaures Kalium in Händen gehabt haben, das jenem im Äußeren und im Kaliumgehalte nicht unähnlich ist.

Damit wurde der Oxyallantoin-Formel die Begründung entzogen.

Aus dem Tatsachenmaterial schließen wir ebenso wie Bornwater, daß der aus Oxalylchlorid gewonnene Stoff wahres Oxalyl-diureid ist, und ebenso das Oxydationsprodukt von Allantoin. Die Bildung aus Oxalylchlorid ist leicht verständlich; die aus Allantoin erklärt sich unter der Annahme einer vorübergehenden Bildung von 5-Oxyallantoin, das sich unter den Bedingungen des Versuches sofort zu Oxalyl-diureid aufspaltet.



Schwerer war die Aufklärung des Grimauxschen Stoffes. Wir haben viel Zeit und Mühe darauf verwandt, können aber nicht behaupten, alle Schwierigkeiten beseitigt zu haben. Zweifellos erscheint uns aber, daß er im wesentlichen ebenfalls Oxalyl-diureid ist. Die Bildung von Oxalyl-diureid beim Verschmelzen von Parabansäure und Harnstoff würde auf Ringöffnung primär entstandenen 5-Oxyallantoin beruhen. In der Zusammensetzung, der Löslichkeit, dem Zersetzungspunkte, überhaupt in allen Eigenschaften verhielten sich die aus Parabansäure erhaltenen Präparate genau ebenso wie Oxalyl-diureid. Die geringe, an Biuret erinnernde Farbreaktion der Grimaux-Präparate beruht zweifellos auf einer Beimengung, deren Bildung bei der hohen Darstellungstemperatur denkbar ist; ihre Natur konnte trotz vieler Bemühungen nicht erkannt werden; jedenfalls besteht sie weder in Biuret, noch Oxamid, noch Allantoxansäure oder Allantoxaidin. Bemerkt muß aber werden, daß bei einigen Umsetzungen Unterschiede zutage traten. So lieferte Oxalyl-diureid bei energischer Reduktion mit Jodwasserstoff neben Produkten weitgehender Spaltung etwas Hydantoin, während die aus Parabansäure gewonnenen Präparate statt seiner einen Stoff  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$  gaben, der der geringen Ausbeute wegen nicht aufgeklärt werden konnte. Auch zeigten sich Unterschiede bei den Nebenprodukten der Spaltung mit Kalilauge, während als Hauptprodukte aus allen drei Präparaten in gleicher Ausbeute Oxalursäure und etwas Oxalsäure gefaßt wurden.

#### Experimenteller Teil.

##### Oxalyl-diureid aus Allantoin.

Eine heiße Lösung von 2 g Allantoin und 3.7 g krystallisiertem Natriumacetat oder der äquivalenten Menge Ammoniumacetat in

100 ccm Wasser wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3.5 g Ammoniumpersulfat (ber. 2.88) versetzt und auf Wasserbad-Temperatur gehalten. Schon nach kurzer Zeit begann eine schwere mikrokristallinische Ausscheidung von kurzen Prismen zu kommen. Wenn sich nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ihre Menge nicht mehr vermehrte, wurde abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen. Ausbeute im Durchschnitte zahlreicher Versuche 0.7 g. Schmp. 270—275° (k. Th.) unter Zersetzung.

Zur Neutralisation der bei der Oxydation frei werdenden Schwefelsäure wurden statt der genannten Acetate auch andere Salze probiert, wie Natrium-Carbonat, -Hydrocarbonat, -Tartrat, -Borat. Doch sank die Ausbeute dabei jedesmal wesentlich. Wurde ein solches Neutralisationsmittel nicht zugesetzt, so betrug die Ausbeute nur 0.04 g.

Der Stoff löste sich in der etwa fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und ließ sich mit Wasser wieder fällen; durch wiederholtes, je kurzes Auskochen mit Wasser konnte die Fällung von anhaftenden Resten Schwefelsäure befreit werden.

0.1734 g Subst.: 0.1741 g  $\text{CO}_2$ , 0.0592 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. C 27.6, H 3.5.

Gef. » 27.4, » 3.8.

Auch mit der einem Atome Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in schwach essigsaurer Lösung oder auch in wäßriger Lösung unter Durchleiten eines Stromes Kohlendioxyd ließ sich Allantoin zu Oxalyldiureid oxydieren. Mitgefallenes Mangandioxydhydrat wurde mit Schwefeldioxydlösung entfernt. Die Ausbeute war aber etwas geringer als bei Verwendung von Persulfat, und die Präparate waren nicht so rein. Es sei bemerkt, daß man durch Oxydation von Allantoin in der beschriebenen Weise das Oxalyldiureid in kristallisiertem Zustande erhält, während es sonst fast stets amorph ausfällt.

Es gelang bei diesen Darstellungen von Oxalyldiureid nicht, das angewandte Allantoin vollständig zu oxydieren, auch nicht als erheblich größere Mengen von Persulfat genommen wurden. Als die Mutterlaugen von fünf Versuchen (= 10 g Allantoin) unter Druckverminderung auf dem Wasserbade auf etwa 30 ccm eingekocht wurden, kristallisierte bei zweitägigem Stehen 3.2 g Allantoin wieder aus. Aus mit Kaliumpermanganat und 10 g Allantoin durchgeführten Versuchen wurde 4.0 g Allantoin zurückerhalten. Da vom angewandten Allantoin 30—40% nicht angegriffen wurden, 30% sich zu Oxalyldiureid umsetzten, so beträgt der durch weitere Umsetzungen bedingte Verlust etwa 35%. Er beruht auf Bildung von Oxalursäure. Ihr Ammoniumsalz kristallisierte aus, als das Filtrat vom Allantoin auf dem Wasserbade eingedampft, und der sirupöse Rest mit Ammoniaklösung versetzt wurde. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser (Löslichkeit bei Zimmertemperatur etwa 17) wurde je 3.9 g reines Salz erhalten: feine, verfilzte, teil-

weise zu Büscheln verwachsene, weiche Nadeln. Zersetzung 243—245° (k. Th.).

0.1995 g Sbst.: 0.1760 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — 0.2398 g Sbst.: 0.2119 g CO<sub>2</sub>, 0.1087 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst.: 39.4 ccm N (21°, 751 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>). Ber. C 24.1, H 4.7, N 28.2.

Gef. » 24.1, 24.1, » 5.2, 5.1, » 28.4.

Zur sicheren Identifizierung wurden die freie Säure und das Silbersalz dargestellt, wobei die Angaben von Wöhler und Liebig<sup>1)</sup> bestätigt wurden.

**Oxalursäure.** Beim Ansäuern einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.25 g Ammoniumsalz mit Salz- oder Salpetersäure schied sich 0.9 g freie Oxalursäure aus. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. In kaltem Wasser löste sie sich sehr wenig. Von etwa 205° ab begann Sintern, Gelbfärbung und Zersetzung, ohne daß ein scharfer Zersetzungspunkt zu beobachten war.

0.1807 g Sbst.: 0.1795 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. — 0.1074 g Sbst.: 21.0 ccm N (23°, 747 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 27.3, H 3.1, N 21.2.

Gef. » 27.1, » 3.3, » 21.7.

**Silberoxalurat.** Die aus warmer wäßriger Lösung von 0.4 g Oxalursäure mit Silbernitrat erhaltene Fällung wurde aus etwa 100 ccm heißem Wasser umkrystallisiert, wobei etwas Silberoxalat ungelöst blieb. Ausbeute 0.6 g kurze Nadeln. Löslichkeit in kochendem Wasser etwa 0.8, in kaltem Wasser sehr gering. Am Lichte färbte sich das Salz langsam dunkel.

0.2912 g Sbst.: 0.1576 g CO<sub>2</sub>, 0.0349 g H<sub>2</sub>O, 0.1324 g Ag.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ag. Ber. C 15.1, H 1.3, Ag 45.2.

Gef. » 14.8, » 1.3, » 45.5.

Oxalursäure und ihre Salze zersetzten sich bei längerem Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen langsam unter Bildung von Oxalsäure.

### Oxalyl-diureid nach Grimaux.

Nach der Grimauxschen Vorschrift werden gleiche Gewichtsmengen von Parabansäure und Harnstoff einige Stunden auf 125—130° erhitzt; wir nahmen mit gleichem Erfolge etwa molekulare Mengen. Je 5 g möglichst reine Parabansäure (Schmp. oberhalb 200°) wurde mit 2.75 g Harnstoff (2.45 g = 1 Mol.) fein verrieben, und das Gemisch in weiten Probiergläsern im Ölbad während wenigstens dreier Stunden auf etwa 130° erhitzt. Zuerst sinterte die Masse etwas, blähte sich ein wenig auf und zeigte Geruch nach Ammoniak und Cyanwasserstoff und ging dann zu einer leicht zusammengesinterten Masse nieder. Gewichtsverlust trat kaum ein. Schließlich wurde die Masse zerrieben, mit etwa 400 ccm Wasser aufgekocht und abgesaugt. Aus-

<sup>1)</sup> Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 287 [1838].

beute etwa 2.7—3.5 g, gelegentlich noch mehr; meist 3 g. Schmp. 240—260° (k. Th.) unter Zersetzung. Solche Präparate zeigten mäßig stark oder schwach, manchmal auch sehr schwach eine Violettfärbung, wenn ihre Lösung in starker Kalilauge mit wenig Cuprisulfatlösung versetzt wurde. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mehrfach mit Wasser ausgekocht; oder es wurde in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und die durch einen Gooch-Tiegel mit Asbestpolster filtrierte Lösung in 70—80 ccm Wasser eingetroppt, und die feinflockige Fällung zur völligen Entfernung von Schwefelsäure mehrfach je kurze Zeit mit Wasser gekocht. Aus 3.0 g wurden so im Durchschnitte 2.6 g Reinprodukt erhalten. Solche Präparate zeigten die violette Farbreaktion nur noch sehr schwach; aber selbst durch dreimaliges Füllen aus schwefelsaurer Lösung konnte die die Farbreaktion verursachende Beimengung nicht völlig entfernt werden. Reine Präparate waren weiß und schmolzen unter Zersetzung von 270—275° (k. Th.).

0.1805 g Sbst.: 0.1833 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 27.6, H 3.5.

Gef. » 27.7, » 3.7.

Statt durch Füllen aus schwefelsaurer Lösung kann Oxalyldiureid auch aus seiner Lösung in rauchender Salpetersäure durch Füllen mit Wasser gereinigt werden. Dabei fiel es einmal in Form mikroskopisch kleiner Kryställchen aus.

Unsere Oxalyldiureid-Präparate sind von dem in seiner Zusammensetzung und vielen seiner Eigenschaften recht ähnlichen Oxamid, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Ber. C 27.3; H 4.6; N 31.8), deutlich verschieden und können es auch nicht als Beimengung enthalten. Oxamid bräunt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von 230° ab und zersetzt sich oberhalb 320° unter Verkohlung und Bildung eines Sublimates, ohne zu schmelzen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich und kann mit Wasser wieder gefällt werden; die so gereinigten Präparate zeigten beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen das eben geschilderte Verhalten. In kochendem Wasser löst sich Oxamid mit der Löslichkeit etwa 0.6 und krystallisiert beim Abkühlen wieder aus. Dagegen löst es sich in starken Laugen sehr wenig; erst nach Zugabe von wenig Cuprisulfat entstand eine Lösung von mäßig starker Violettfärbung. Auch mit »parabansauem Harnstoff<sup>1)</sup>« ist das Oxalyl-diureid nicht identisch, da dieser sich in Alkohol löst.

<sup>1)</sup> H. Hlasiwetz, J. pr. 69, 106 [1856].

Im Folgenden sei ein Vergleich der drei Präparate von Oxalyl-diureid, nämlich der nach Grimaux bereiteten und der aus Oxalylchlorid (vergl. die vorstehende Abhandlung) und der aus Allantoin, gegeben.

### 1. Ammoniak-Entwicklung beim Mischen mit Lauge.

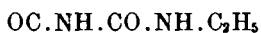
Nach Bornwater besteht zwischen den nach Grimaux und den aus Oxalylchlorid gewonnenen Präparaten der Unterschied, daß nur die esteren mit Kalilauge bei Zimmertemperatur Ammoniak abspalten, die letzteren aber erst beim Erwärmen. Wir konnten diese Angabe nicht bestätigen. Alle Präparate, auch die aus Allantoin, gaben mit Kalilauge der Dichte 1.1—1.4 schon bei Zimmertemperatur, und zwar soweit ohne besondere Messungen zu erkennen war, gleich leicht Ammoniak ab. Ein Unterschied besteht zwischen ihnen in dieser Hinsicht somit nicht.

Die Entwicklung von Ammoniak bei Einwirkung von Laugen scheint der Oxalyl-diureid-Formel zu widersprechen; man sollte Abspaltung von Harnstoff erwarten. Dieser Schluß ist aber nicht bindend. Auch sonst werden Stoffe mit offener Harnstoffkette gelegentlich vom Ende aus abgebaut. So gibt Allantoin mit starker Kalilauge schon bei Zimmertemperatur Ammoniak ab. Besonders deutlich ist dieser Abbau bei den früher untersuchten Oxy-hydantoyl-harnstoffen<sup>1)</sup>.

Bei der gleichen Behandlung mit Kalilauge gibt das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Oxalyl-di-methylureid nur Methylamin, das Oxalyl-di-äthylureid nur Äthylamin ab. Es folgt daraus, daß die Alkyle endständig in den Harnstoff-Gruppen stehen, daß die Konstitutionsformeln also die folgenden sind:



Oxalyl-di-methylureid



Oxalyl-di-äthylureid.

### 2. Biuret-Reaktion.

Es ist schon angegeben worden, daß die aus Oxalylchlorid und die aus Allantoin erhaltenen Präparate keine Biuret-Reaktion geben, daß andererseits der nach Grimauxs Vorschrift gewonnene Stoff mit Lauge und sehr wenig Cuprisulfat eine leichte Violettfärbung liefert. Hier liegt in der Tat ein Unterschied vor. Es ist aber zu bemerken, daß die Farbreaktion bei den Grimaux-Präparaten nur schwach ist; ferner daß sie nicht bei allen Präparaten gleich stark auftritt; und

<sup>1)</sup> H. Biltz, B. 43, 1593 [1910].



daß sie durch die geschilderte Reinigung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure sehr wesentlich gemindert, allerdings nicht völlig zum Verschwinden gebracht werden kann. Auch ist die Farbreaktion der Biuretreaktion zwar ähnlich, aber nicht gleich. Bei Verwendung einer Kalilauge der Dichte 1.3 erhielten wir mit Biuret eine Lösung, die mit Cuprisulfat intensiv violett wurde und beim Stehen klar blieb. Unsere Präparate aber gaben bei gleicher Behandlung eine schwach violettstichige Lösung, aus der sehr bald eine violette Fällung kam, während die Lösung selbst farblos wurde.

Wir schließen, daß die der Biuretreaktion ähnliche Färbung dem nach Grimauxs Vorschrift bereiteten Stoffe nicht eigentümlich ist, sondern auf einer in geringer Menge vorhandenen Beimengung beruht, die durch die benutzten Reinigungsmethoden nicht völlig zu entfernen ist. Der zunächst liegende Gedanke, daß dem Präparate von der Herstellung her etwas Biuret, das sich aus Harnstoff bei 130° leicht bilden kann, anhafte, ist nicht aufrecht zu erhalten; einmal ist die wahre Biuretreaktion von der unserer Präparate verschieden; und dann läßt sich Biuret, wie besondere Versuche zeigten, durch Auskochen mit Wasser, und ganz sicher durch Fällen der mit Schwefelsäure bereiteten Lösung mittels Wassers leicht und völlig entfernen. Auf gleiche Weise wären auch Beimengungen von Oxamid und Carbonyl-diharnstoff<sup>1)</sup> abgeschieden worden.

### 3. Spaltung mit Laugen.

Nach Ponomarew<sup>2)</sup> läßt die Lösung des nach Grimaux bereiteten Oxalyldiureids in Kalilauge nach Ansäuern mit Essigsäure allantoxansaures Kalium auskrystallisieren. Bornwater andererseits stellte fest, daß die aus Oxalylchlorid und Harnstoff gewonnenen Präparate dies nicht tun. Das wäre in der Tat ein wesentlicher Unterschied; über die Schlüsse, die wir aus der Ponomarewschen Reaktion machten, ist in der Einleitung berichtet. Unsere eigenen Versuche ergaben Folgendes:

Zahlreiche, unter den verschiedensten Bedingungen, bei 0°, bei Zimmertemperatur, bei erhöhter Temperatur mit Laugen der verschiedensten Konzentrationen und mit verschiedenen Präparaten angestellte Versuche zeigten nun zunächst, daß Bornwaters Beobachtungen vollkommen richtig sind. Es ließ sich nie aus den aus Oxalylchlorid hergestellten Präparaten auch nur eine Spur allantoxansaures Kalium gewinnen; und ebenso wenig mit den aus Allantoin erhaltenen Präpa-

<sup>1)</sup> Vergl. E. Fischer, F. Frank, B. 30, 2614 Anm. [1897].

<sup>2)</sup> J. Ponomarew, B. 18, 981 [1885].

raten. Als wir schließlich die gleichen Versuche mit Präparaten aus Parabansäure machten, ergab sich das uns überraschende Resultat, daß auch aus ihnen kein allantoxansaures Kalium zu gewinnen war. Da uns allantoxansaures Kalium gut bekannt ist, ist ein Irrtum ausgeschlossen.

Somit fällt auch dieser Unterschied zwischen den Präparaten und zugleich das Moment, das uns längere Zeit veranlaßt hatte, den Grimaux-Stoff für 5-Oxy-allantoin zu halten.

An Spaltungsstücken, die Oxalyl-diureid unter dem Einflusse von Laugen gibt, wurde als Hauptprodukt Oxalursäure gefaßt; weiterhin Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak. Die aus Oxalylchlorid und ebenso die aus Allantoin erhaltenen Präparate verhielten sich dabei vollkommen gleich. Auch machte es keinen Unterschied, ob Kalilaugen der Dichte 1.1—1.3 genommen wurden; auf 1 g des Präparats wurden  $3\frac{1}{2}$ –5 ccm verwandt. Beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure entwich Kohlendioxyd, und es krystallisierte regelmäßig zunächst etwa 0.2 g eines Krystallgemisches von sechsseitigen Blättchen und Nadeln, aus dem durch Umkrystallisieren aus essigsäurehaltigem Wasser oxalsaures Kalium in sechsseitigen, glänzenden Blättchen rein erhalten wurde. Es wurde durch die Krystallform, das schwer lösliche Calciumsalz und die Reduktion von Permanganat identifiziert. Aus der von den 0.2 g Krystallgemisch abfiltrierten Lösung schied sich nach Versetzen mit dem gleichen Raummaße Alkohol in einigen Stunden 0.6—0.7 g oxalursaures Kalium in Nadeln ab, das aus der 8—10-fachen Gewichtsmenge Wasser leicht umzukrystallisieren war: lange Prismen mit dachförmigem Ende. Schmp. 248—250°. Keine Biuretreaktion. Das Filtrat gab mit Calciumchlorid noch eine unwesentliche Fällung von Oxalat.

Da oxalursaures Kalium nicht stets mit gleichem Wassergehalte auskrystallisiert<sup>1)</sup>, wurde es zur Identifizierung in das Silbersalz überführt.

0.2583 g Sbst.: 0.1432 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O, 0.1172 g Ag.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ag Ber. C 15.1, H 1.3, Ag 45.2.

Gef. » 15.1, » 1.5, » 45.4.

Außerdem wurde es in der oben beschriebenen Weise in freie Oxalursäure verwandelt.

Die gefaßten Spaltungsstücke entsprechen der Formel eines Oxalyl-diureids. Die Oxalursäure ist durch Abtrennung eines Harnstoffrestes entstanden, der zu Ammoniak und Kohlensäure abgebaut ist. Die Oxalsäure ist durch Abspaltung beider Harnstoffreste gebildet.

<sup>1)</sup> R. Behrend und E. Dietrich, A. 309, 276 [1899].

Die nach Grimaux hergestellten Präparate verhielten sich im wesentlichen ebenso. Bei gleicher Aufarbeitung wurde ebenfalls 0.6—0.7 g oxalursaures Kalium als Hauptprodukt aus je 1 g gefaßt und in der beschriebenen Weise identifiziert. Auch hier krystallisierte vor dem Versetzen mit Alkohol etwa 0.2 g eines Gemisches von Kaliumsalzen aus, die beim Umkrystallisieren aus Wasser meist etwa 0.1 g eines ziemlich schwer löslichen Kaliumsalzes (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 2) gab in Gestalt mikroskopisch kleiner, kurzer Prismen, die rechteckig oder mit einer fast rechteckig ansetzenden Abschrägung endigten und vielfach zu Sternen vereinigt waren. Im Schmelzpunktsröhrchen färbte es sich von etwa 280° schwach gelbbraunlich, zersetzte sich aber bis 360° nicht wesentlich. Dies Salz wurde nicht jedesmal erhalten. Es konnte nicht aufgeklärt werden, zumal es für eine eingehendere Untersuchung zu schwer zugänglich war. Wir vermuten, daß es aus der die violette Farbreaktion gebenden Beimengung der nach Grimaux erhaltenen Präparate stammt; wenigstens gab es mit Kalilauge und wenig Cuprisulfat deutlich eine violette Färbung. Von allantoxansaurem Kalium ist es sicher verschieden. Dies krystallisiert in seideglänzenden, nadelförmigen, feinen, sehr langen, flachen Prismen, die oft lang zugespitzt sind, oft stumpf oder schräg oder dachförmig endigen. Das trockne Präparat sieht wollig verfilzt aus. In siedendem Wasser löst es sich mit der Löslichkeit etwa 6. Es gibt mit Lauge und Cuprisulfat keine Färbung; wohl aber, wenn man es vorher mit Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht hat. Beim Mischen mit konzentrierter Salzsäure löst es sich sofort, während unser Salz sich in konzentrierter Salzsäure nicht löst und erst durch mehrfaches Abrauchen mit dieser in lösliche Verbindungen überführt wird. Bis 360° zersetzt es sich nicht. Bei einem Versuche wurde noch ein anderes Kaliumsalz in 0.35 g Ausbeute aus 3 g erhalten. Feine Prismen mit rhombischen Flächen. Löslichkeit in kochendem Wasser etwa 2.5. Mit Salzsäure gab es 0.25 g der freien Säure, die in Wasser sehr schwer löslich war und als Kryställchen ausfiel. Sie färbte sich von 275° ab dunkler, ohne bis 360° einen Zersetzungspunkt aufzuweisen.

#### 4. Verhalten gegen Säuren.

Sämtliche Präparate von Oxalyldiureid waren gegen Säuren recht beständig. Unterschiede traten zwischen ihnen nicht zutage. Verdünnte Mineralsäuren lösten — etwa ebenso wie Wasser — erst bei vielstündigem Kochen, und zwar unter Zersetzung auf. Konzentrierte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösten bei Zimmertemperatur oder bei wenig erhöhter Temperatur unverändert auf und ließen, auf

Wasserszusatz den Stoff unverändert wieder ausfallen. Starke Jodwasserstoffsäure verseifte im wesentlichen. 2 g Oxalyldiureid nach Grimaux lösten sich in 30 ccm Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.5 bei zwanzig Minuten dauerndem Erhitzen auf 130° zum Teil auf. Nach 1½-tägigem Stehen wurde aufgearbeitet; dabei wurde 0.8—0.9 g Oxalyldiureid wiedergewonnen und 0.5 g Oxalsäure gefaßt. Auch durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wurde aus allen drei Präparaten reichlich Oxalsäure erhalten, dagegen nie Parabansäure.

Interessant ist die Bildung von Methyl- und Äthyl-parabansäure aus dem Dimethyl- und dem Diäthyl-oxalyl-diureid beim Kochen mit Eisessig, die in der vorhergehenden Arbeit beschrieben ist. Daß aus ihr nicht auf Vorhandensein eines Glyoxalon-Ringes im Ausgangsmaterial zu schließen ist, vielmehr der Glyoxalonring der betreffenden Parabansäure sich erst unter dem Einflusse des Eisessigs gebildet hat, geht daraus hervor, daß auch Oxalursäure bei längerem Kochen mit Eisessig teilweise in Parabansäure übergeht. Bei fünfstündigem Kochen eines Gemisches von 0.5 g Oxalursäure und 20 ccm Eisessig trat langsam Lösung ein; beim Erkalten schied sich etwas unveränderte Oxalursäure wieder ab. Das Filtrat wurde unter Druckverminderung auf etwa 2 ccm eingeeengt; es ließ binnen dreier Tage 0.08 g Parabansäure in flachen Prismen mit abgeschrägter Endigung auskristallisieren, die am Schmp. 235—240° (Zers., k. Th.), und am Verhalten gegen ammoniakalische Calciumchloridlösung erkannt wurde.

### 5. Reduktion mit Jodwassertoff.

Mit Natriumamalgam konnte aus Oxalyl-diureid kein näheres Abbauprodukt erhalten werden; nur Ammoniak und Kohlendioxyd wurden nachgewiesen. Näher wurde die Reduktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure studiert.

Die Reduktion mußte sehr energisch geleitet werden. Je 1 g des Oxalyldiureid-Präparates wurde mit 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.96 (2 g mit 15 ccm) im Kölbchen unter häufigem Schütteln im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Nach 10—15 Minuten war Lösung erfolgt. Das abgeschiedene Jod wurde durch Zugabe von wenig Jodphosphonium gebunden, und die hellgelbliche Lösung im Vakuum auf dem Wasserbad eingedampft; der Rückstand wurde unter Druckverminderung mit Alkohol abgeraucht, und der nunmehr bleibende Rest mit wasserfreiem Alkohol aufgenommen.

Bei Verwendung der aus Oxalylchlorid und der aus Allantoin hergestellten Präparate wurde die Lösung filtriert und auf 3—4 ccm eingeeengt. Es kristallisierte 0.15—0.3 g rohes Hydantoin aus, das durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Ausbeute 0.12—0.2 g.

reines Hydantoin, Schmp. 215—217°; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem aus Allantoin und Jodwasserstoff in gleicher Weise bereiteten Vergleichspräparate. Im Mittel wurde 0.15 g Hydantoin, d. h. 26% der möglichen Menge erhalten. Aus den Mutterlaugen vom Rohhydantoin schied sich reichlich Ammoniumjodid ab.

Die Bildung von Hydantoin erlaubt keinen Schluß auf Vorhandensein eines Glyoxalinringes im Ausgangsmateriale. Der Ringschluß kann und wird jedenfalls erst unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure unter Verwendung einer offenen Harnstoffkette entstanden sein.

Bei der entsprechenden Reduktion der nach Grimauxs Vorschrift erhaltenen Präparate wurde die alkoholische Lösung auf 10 ccm eingengt. Es krystallisierten 0.1—0.25 g, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen ließen: glimmerartig glänzende Blättchen ohne bestimmten Umriß. Ebenso krystallisierte der neue Stoff aus Wasser, von dem es bedeutend leichter aufgenommen wurde, oder aus Eisessig. Schmp. 270—273° (k. Th.) unter Zersetzung. Andere der üblichen organischen Lösungsmittel nahmen ihn nicht merklich auf. Analyse, Molegewichtsbestimmung und Titration führten zu der Formel  $C_4H_5O_3N_3$  einer einbasischen Säure.

0.1448 g Sbst.: 0.1777 g  $CO_2$ , 0.0488 g  $H_2O$ . — 0.1528 g Sbst.: 0.1857 g  $CO_2$ , 0.0516 g  $H_2O$ . — 0.0946 g Sbst.: 24.0 ccm N (14°, 763 mm).

$C_4H_5O_3N_3$ . Ber. C 33.5, H 3.5, N 29.4.  
Gef. » 33.5, 33.1, » 3.8, 3.8, » 29.8.

In 16.53 g Eisessig (in Rechnung gesetzt 16.33 g) gaben 0.1293 g und 0.2429 g Sbst.; die Siedepunkterhöhungen 0.164° und 0.323°.

Mol.-Gew. Ber. 143.1. Gef. 122, 117.

0.1490 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 10.14 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

Mol.-Gew. Ber. 143.1. Gef. 146.9.

Auf Zugabe von Ammoniak zur wäßrigen Lösung schied sich ein in feinen Nadelchen krystallisierendes Ammoniumsalz ab, daß bei derselben Temperatur wie die freie Säure Zersetzung erfuhr.

Silbersalz. Ein Silbersalz krystallisierte in feinen Kryställchen beim Versetzen der wäßrigen Lösung der freien Säure mit Silbernitratlösung aus. Die Analyse ergab ein Plus an Silber und ein Minus an Kohlenstoff, woraus zu schließen wäre, daß etwas Silber an Stickstoff gebunden ist.

0.1400 g Sbst.: 0.0874 g  $CO_2$ , 0.0243 g  $H_2O$ , 0.0669 g Ag.

$C_4H_4O_3N_3Ag$ . Ber. C 19.2, H 1.6, Ag 43.2.  
Gef. » 17.0, » 1.9, » 47.8.

Die zur Verfügung stehende Menge der Säure war zu gering, als daß eine Aufklärung möglich war. Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus der die neue Säure krystallisiert war, wurde nur Ammoniumjodid in reichlicher Menge erhalten.

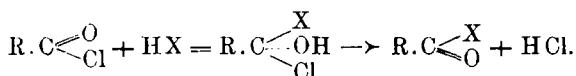
Breslau, chemisches Universitätslaboratorium.

### 168. H. Staudinger und E. Anthes: Über die Darstellung und die Reaktionen der Säurehaloide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich <sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 12. April 1913.)

Beobachtungen über das Verhalten von Säurechloriden gegen Metalle, die bei der Darstellung von Ketenen gemacht wurden, führten zu dem Schlusse, daß, entgegen der üblichen Auffassung, das Halogenatom in den Säurehaloiden nicht beweglich, sondern am ungesättigten Kohlenstoff der Carbonylgruppe fest gebunden ist<sup>2)</sup>. Diese Annahme machte verständlich, daß das Halogenatom gegen Metalle nicht reaktionsfähig ist. Die scheinbar damit im Widerspruch stehende leichte Umsetzung mit Wasser, Alkohol und Aminen ist auf primäre Addition an die Carbonylgruppe zurückzuführen und danach folgendermaßen zu formulieren:



Es ist dies eine Formulierung, die schon früher, wie in der vorigen Veröffentlichung übersehen wurde, verschiedene Male vorgeschlagen worden ist<sup>3)</sup>, zuerst und am eingehendsten begründet von A. Werner<sup>4)</sup>, ohne aber allgemeine Anwendung gefunden zu haben<sup>5)</sup>.

Auf Grund dieser Auffassung ergibt sich eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Säurebromiden und Säurejodiden aus Säurechloriden, die hauptsächlich zur Darstellung der bisher schwer zugänglichen Säurejodide Anwendung finden kann.

<sup>1)</sup> Ein großer Teil der Versuche ist schon vor längerer Zeit im Chemischen Institut Karlsruhe ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Staudinger, K. Clar und E. Czako, B. **44**, 1640 [1911].

<sup>3)</sup> F. Straus, B. **42**, 2171 [1909]; A. **370**, 333; H. Meyer, M. **27**, 36 [1906].

<sup>4)</sup> Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 411.

<sup>5)</sup> Vergl. die neueren Lehrbücher von Richter-Anschütz-Schröter, Meyer-Jacobson, Bernthsen.