

Untersuchungen lässt sich über dieses Phänomen entscheiden. Wo ein solches Phänomen deutlich hervortritt, scheint es mir aber angemessen, darauf aufmerksam zu machen.

Die oben mitgetheilten Grössen mit Benutzung der von mir schon früher mitgetheilten latenten Lösungswärme des Chlorammoniums oder  $(\text{NH}^4\text{Cl}, \text{Aq}) = -3882^\circ$ , enthalten sämtliche thermische Constanten, welche bei der Bildung des Salmiaks zu berücksichtigen sind. Werden diese nach ihrer Grösse geordnet, dann zeigt sich Folgendes:

$$\begin{aligned} (\text{N}, \text{H}^3) &= 26707^\circ = 11 \cdot 2428^\circ \\ (\text{H}, \text{Cl}) &= 22001 = 9 \cdot 2445 \\ (\text{HCl}, \text{Aq}) &= 17314 = 7 \cdot 2473 \\ (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) &= 12270 = 5 \cdot 2454 \\ (\text{NH}^3, \text{Aq}) &= 8435 \\ - (\text{NH}^4\text{Cl}, \text{Aq}) &= 3882 \} = 5 \cdot 2463 \\ (\text{N}, \text{H}^4, \text{Cl}) &= 90609 = 37 \cdot 2449 \\ (\text{H}^2, \text{O}) &= 68376 = 28 \cdot 2442. \end{aligned}$$

Die Zukunft wird zeigen, ob diese scheinbare Abhängigkeit von einer gemeinschaftlichen Constante für mehr als eine Zufälligkeit zu betrachten sein wird.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1871.

### 277. O. Jacobsen und A. Emmerling: Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baeyer.)

Die gründlichen Untersuchungen, welchen die Harnsäurederivate zu verschiedenen Zeiten unterworfen wurden, lehrten uns dieselben als Glieder einer Gruppe auffassen, deren Zusammengehörigkeit nicht allein durch das Gemeinschaftliche ihres Ursprungs, sondern auch durch mannichfaltige Analogieen in ihren Bildungen und Umwandlungen vollkommen begründet war.

Waren die hierhergehörigen Körper nun auch nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht, und konnte kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass in den von der Harnsäuregruppe umfassten Reihen von Derivaten mit resp. 5, 4, 3 Atomen Kohlenstoff, Atomgruppen ähnlicher oder gleicher Bildung fungiren mussten, so war man doch bisher noch über die Art der Verbindung solcher angenommener Reste völlig im Unklaren, so dass jede tiefer gehende Formulierung der Willkür überlassen blieb.

Die neuen und reichen Hilfsmittel, welche die moderne Structurtheorie der Speculation darboten, mussten zu dem Versuche auffordern, unsere Kenntniss der Harnsäurederivate durch Aufsuchung des Wesentlichen und Eigenthümlichen ihrer Constitution zu erweitern

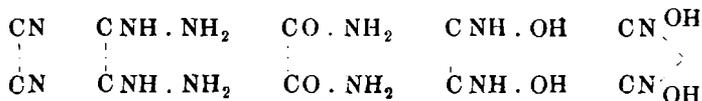
Während frühere Untersuchungen sich der Lösung dieser Aufgabe meist durch das Studium der zahlreichen Spaltungen der Harnsäurederivate zu nähern suchten, haben wir den synthetischen Weg gewählt, um vor Allem über die Art der Verkettung der kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Reste Aufschluss zu erhalten, welche das typische Skelett der Harnsäurederivate bilden. —

Unsere Untersuchungen leitete zunächst eine bestimmte Vorstellung, welche wir uns über die Natur der Harnsäurederivate gebildet hatten, sowie die Idee, dass die von der Harnsäure sich ableitenden Derivate die bekannten Glieder einer weiter ausgedehnten Gruppe von Körpern bilden, deren Eigenthümlichkeit mehr in bestimmten Structurverhältnissen, als in ihren genetischen Beziehungen zu suchen seien. Diese Ansicht fand dadurch eine gewisse Bestätigung, dass es uns gelang, für einige Verbindungen, über deren Natur man bisher völlig im Dunkeln war, eine innige Beziehung zur Harnsäure nachzuweisen, und sie damit der Gruppe derselben einzureihen.

Im Folgenden wollen wir in Kürze das Wesentliche unserer theoretischen Ansichten über die Harnsäurederivate andeuten, welche von allen in früheren Zeiten aufgestellten, sowie namentlich auch von denjenigen abweichen, welche Kolbe in neuerer Zeit ausgesprochen hat.

Das ganze Verhalten der Harnsäurederivate schien uns darauf hinzuweisen, dass die Ableitung von organischen Amidosäuren nur unzureichende Erklärungen für die Eigenthümlichkeiten derselben zu bieten vermag, dass vielmehr ein Theil des Stickstoffs in besondern Formen mit dem Kohlenstoff verkettet angenommen werden müsse. Wir suchten uns von diesen Eigenthümlichkeiten dadurch Rechenschaft zu geben, dass wir bei der Betrachtung der Constitution der Harnsäurekörper die Möglichkeit organischer Imid-, Nitril-, Azosäuren etc. in Betracht zogen.

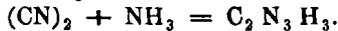
Denken wir uns zu einem Nitril einer organischen Säure Wasser addirt, so kann dies zu einer gewöhnlichen Amidosäure, andererseits aber auch zu einer Imidosäure führen. Denken wir uns Ammoniak addirt, so würden wir Amid-imidosäuren erhalten, deren Einwirkung auf Wasser zu weiteren Isomeriefällen führen könnte, wie folgende Formeln leicht übersehen lassen:



Bedurften diese Betrachtungen für ihre Anwendung auf die Harnsäuregruppe auch noch bedeutender Erweiterung, so bildeten sie doch die einfache Grundlage, auf welcher wir, ausgehend von einem einfachen Nitril, dem Cyan, bald bis zu einem der höchsten Harnsäurederivate vorzudringen vermochten.

### Einwirkung von Cyan auf trockenes Ammoniak.

Leitet man Cyan und getrocknetes Ammoniak im Ueberschuss in einen Ballon, so vereinigen sich gleiche Volumen beider Gase zu einer Substanz, welche Anfangs als brauner durchsichtiger Anflug die Wände des Ballons überzieht und sich später in pechschwarzen, glänzenden, spröden Blättchen ablöst. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure ist der Körper völlig rein; die Analyse lehrte, dass demselben folgende Formel und Bildung zukommt:

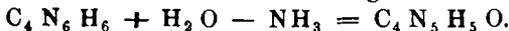


Gründe, welche wir später anführen werden, veranlassten uns, diese Formel zu verdoppeln zu  $\text{C}_4\text{N}_6\text{H}_6$ . Wir nennen die neue Verbindung Hydrazulmin =  $\text{C}_4\text{N}_6\text{H}_6$ .

Beim Erhitzen dieser Substanz im Platinschälchen tritt heftiges Decrepitiren ein, die Masse bläht sich unter Gasentwicklung ohne zu schmelzen auf (ähnlich wie die Brodie'sche Graphitsäure) und hinterlässt einen coaksartigen Rückstand von Paracyan, der sich bei stärkerem Erhitzen leicht verflüchtigt.

### Einwirkung von Wasser auf Hydrazulmin in der Kälte.

Bringt man Hydrazulmin mit Wasser in Berührung, so erleidet es sofort eine Veränderung; ein Theil löst sich auf, eine dunkelbraune Lösung bildend, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Trennt man beide Theile durch Filtration, so scheidet sich beim Stehen an der Luft aus der braunen Lösung bald eine dunkelbraune, amorphe Substanz in Häuten und Flocken ab, welche sich bei der Analyse und im übrigen Verhalten als identisch erwies mit dem auf dem Filter zurückgebliebenen ungelösten Theil, der etwas dunklere Färbung besitzt. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$  und die Bildung aus Hydrazulmin erklärt sich einfach auf folgende Weise



Die partielle Auflösung des in reinem Wasser nur schwer löslichen Körpers wird durch das bei der Reaction in Freiheit tretende Ammoniak bewirkt. Wir nennen diese Substanz Hydrazulmoxin =  $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$ , worin die Endung — oxin eine Substitution der Amidogruppe durch Hydroxyl andeuten soll.

Das Hydrazulmoxin erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit der bekannten Azulminsäure, welche man durch freiwillige Zersetzung von Cyanwasser, oder bei Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak erhält.

Das Hydrazulmoxin hat die Eigenschaft, in seinen Lösungen zu fluoresciren, sowie bei den Zersetzungen fluorescirende Substanzen zu geben. Ueberhaupt ist die ganze Reihe von Verbindungen, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, durch die Eigenschaft der Fluorescenz in hohem Grade ausgezeichnet.

Löst man Hydrazulmoxin in siedendem Wasser, so erhält man eine violett fluorescirende Lösung, mit Kali gelinde erwärmt und wieder abgekühlt desgl. mit concentrirter Schwefelsäure schön dunkelgrün fluorescirende, im durchfallenden Licht gelbbraune Lösungen.

Da sich bei der Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak ausser Azulminsäure möglicherweise noch andere interessante Substanzen bilden konnten, sahen wir uns veranlasst, diesen Prozess etwas eingehender zu studiren.

#### Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak finden stets zwei nebeneinander herlaufende Reactionen statt; die eine führt zur Bildung der gewöhnlichen Amide der Oxalsäure (Oxamid und Oxaminsäure) und liefert gleichzeitig das Endproduct der Reaction: oxalsaures Ammoniak, die andere führt zur Bildung condensirter Producte und zwar scheint bei gewöhnlicher Temperatur nur Azulminsäure (Hydrazulmoxin) sich zu bilden. Je nach den Umständen unter denen man arbeitet, kann man die eine oder die andere Reaction vorherrschen lassen. Je verdünnter die ammoniakalische Lösung, um so mehr erhält man von den Producten der Oxalsäurereihe, je concentrirter, um so mehr Azulminsäure.

Leitet man in käufliches Ammoniak, welches etwa mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, Cyangas nur bis zur theilweisen Sättigung ein, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung, in welcher sich beim Stehenlassen nach einiger Zeit an der Oberfläche dendritenartige, rothgefärbte Krystalle abscheiden, welche man leicht für eine neue Substanz halten konnte, die sich indessen als Oxamid, durch wenig Azulminsäure roth gefärbt, erwiesen. Oxamid bildet also das Hauptproduct bei der Einwirkung auf verdünntes Ammoniak.

Vorherrschend Azulminsäure wird erhalten, wenn man concentrirtes Ammoniak anwendet; man leitet das Cyan entweder durch die Flüssigkeit, oder nur über die Oberfläche, wobei das stets abdunstende Ammoniak völlig ausreicht, das Cyan zu absorbiren. Aus der dabei entstehenden braunen Lösung von Azulminsäure in Ammoniak scheiden sich beim Stehen an der Luft bald braune Flocken von Azulminsäure ab. Der Boden des Gefäßes bedeckt sich später mit harten, schwarzen, krystallinischen, kugeligen Aggregaten von durch Azulminsäure schwarz gefärbtem Oxamid.

Nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung an der Luft, enthalten die Mutterlaugen noch viel an Ammoniak gebundene Azulminsäure, welche man nur durch wiederholtes Abdampfen mit viel Wasser völlig abscheiden kann, dann aber nicht mehr völlig rein, da, wie wir sehen werden, die Azulminsäure beim Erhitzen mit Wasser eine Veränderung erleidet.

Die letzten Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten eine syrupartige, beim Abkühlen langsam krystallinisch erstarrende Masse, welche wir als ein Gemenge von oxalsaurem und oxaminsaurem Ammoniak erkannten.

Da die auf wässrigem Wege erhaltene Azulminsäure in allen Eigenschaften sich als identisch mit der aus Hydrazulmin dargestellten erwies, so bedienen wir uns stets dieses einfacheren Weges zu ihrer Darstellung.

#### Veränderung des Hydrazulmoxins durch heisses Wasser. Synthese der Mykomelinsäure.

Kocht man Azulminsäure mit Wasser und filtrirt, so scheidet sie sich mit gelbbrauner Farbe wieder ab. Wiederholt man diese Operation mit dem abfiltrirten, flockigen Niederschlag, so beobachtet man nach jedesmaligem Kochen eine mehr gelbe Färbung des Niederschlags, bis man schliesslich eine flockig amorphe Substanz von rein schwefelgelber Färbung erhält.

Wir verschafften uns diese Substanz in grösserer Menge, indem wir Azulminsäure längere Zeit unter Zusatz von viel Wasser und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmten, recht oft filtrirten, den Rückstand in gleicher Weise fortbehandelten, endlich den aus den vereinigten Filtraten abgeschiedenen Niederschlag wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirten.

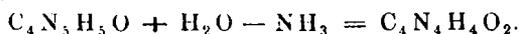
Bei der Darstellung vollkommen reiner Substanz ist die an und für sich befriedigende Ausbeute deshalb gering, weil nur das zuerst ausfallende rein ist, und daher beträchtliche Mengen mit Azulminsäure verunreinigt auf dem Filter zurückgelassen werden müssen.

Die gelbe Substanz ist löslich in kochendem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen wieder ausfällt; sie verhält sich insofern als Säure, als sie sich leicht in Alkalien und Ammoniak löst, sie löst sich jedoch auch leicht in Säuren auf.

Die Substanz hat, wie alle Azulminsäurederivate, die Eigenschaft, zu fluoresciren. Die wässrige, gelbe Lösung fluorescirt hübsch grünlich blau, welche Erscheinung besonder intensiv am Meniscus hervortritt.

Giesst man einen Tropfen in viel Wasser, so verbreitet sich derselbe in himmelblauen Wölkchen in der Flüssigkeit. Die blaue Fluorescenz ist noch bei grosser Verdünnung wahrnehmbar.

Die Analysen belehrten uns bald, dass die Substanz ein Hydrat eines Körpers von der Formel  $C_4N_4H_4O_2$  ist, dessen Bildung sich leicht durch Austausch von Ammoniak gegen Wasser im Hydrazulmoxin erklärt:



Für die bei 120° getrocknete Substanz erhielten wir Zahlen, welche der Hydratformel entsprechen:



Die Formel und die Eigenschaften des gelben Körpers konnten uns keinen Zweifel lassen über die Identität desselben mit der der Harnsäure sehr nahe stehenden Mykomelinsäure, welche zuerst von Liebig und Wöhler bei der Behandlung des Alloxans mit Ammoniak, später von Hlasiwetz beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhalten wurde.

Eine schöne Bestätigung für die Identität beider Substanzen fanden wir in der, den Lehrbüchern fremden Angabe von Hlasiwetz, dass Mykomelinsäure mit lichtgrüner Farbe fluorescirt\*), und als wir uns hiervon mit der aus Alloxan dargestellten Verbindung überzeugten.

Durch unsere Synthese ist zugleich eine innige Beziehung der Körper der Azulmreihe zu Harnsäurederivaten nachgewiesen, so dass die theoretischen Betrachtungen, welche wir auf Grund der neu ermittelten Formeln über die ersteren anzustellen im Stande sein werden, sich auch auf das Gebiet der Harnsäuregruppe werden ausdehnen lassen.

#### Oxydation des Hydrazolmoxins.

Bei der Oxydation der Azulminsäure mit übermangansaurem Kali oder mit Salpetersäure entsteht leicht eine Substanz von ausgezeichneten Eigenschaften, deren Reindarstellung indessen erhebliche Schwierigkeiten darbietet. Man verfährt am Besten in folgender Weise.

Azulminsäure wird in käuflicher Salpetersäure (spec. Gew. ca. 1,4) gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine ruhige Entwicklung von Gasen, hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickstoff bestehend, eintritt. Wenn die Anfangs braune Färbung der Lösung in eine rein rothgelbe übergegangen ist, lässt man erkalten, wobei ein gelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Gleichzeitig entsteht eine weisse Substanz, die etwas löslicher in Salpetersäure ist, und welche man in unreinem Zustande erhält, wenn man die durch Abdampfen concentrirten salpetersauren Mutterlaugen mit Wasser fällt. Um das gelbe, durch Filtration getrennte Krystallpulver, welches noch mit weisser Substanz verunreinigt ist, zu reinigen, muss man es noch einmal in Salpetersäure lösen und warm aus derselben auskrystallisiren lassen. Beim Auswaschen darf man dann nicht sogleich Wasser anwenden, sondern zuerst Salpetersäure, die man dann mehr und mehr mit Wasser verdünnt. So dargestellt erhält man die Substanz als ein rothgelbes,

\*) Die Fluorescenz, die man zuweilen im Harn beobachtet, ist vielleicht auf das Vorhandensein von Mykomelinsäure zurückzuführen, deren Auftreten im Harn, wie schon Hlasiwetz ausgesprochen hat, nicht unwahrscheinlich ist.

unter dem Mikroskop in Form perlchnurartig aneinander gereihter, krystallinischer Warzen erscheinendes Pulver, welches in Wasser selbst beim Kochen unlöslich ist. Es löst sich dagegen leicht in concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung mit ausgezeichneter Schönheit und höchst intensiv hellgrün fluorescirt. Ein kleines Körnchen in etwas Schwefelsäure gelöst, ertheilt den damit bespülten Wänden eines Glases das Aussehen des schönsten Uranglases. Im Uebrigen verhält sich die Substanz in ähnlicher Weise als eine Säure, wie Azulmin- oder Mykomelinsäure; es löst sich beim schwachen Erwärmen in Ammoniak mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, welche Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung eine braune, flockige Fällung giebt.

Die bisher angestellten Analysen stimmen genau auf die Formel eines Hydrats:



Der wasserfreien Substanz  $\text{C}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_3$  geben wir nach den Ansichten, welche wir uns von der Constitution derselben bilden mussten, den Namen Azoxulmoxin. Sie steht im nächsten Zusammenhang mit Azulminsäure, aus der sie sich durch Substitution von  $\text{H}_2$  durch O ableitet.

Die Entwicklung von Stickgas und Kohlensäure bei der Reaction gehört secundären Processen zu, als deren Produkt sich u. a. die weisse Substanz bildet.

Wir behalten uns indessen vor, obige Formel durch wiederholte Darstellung und Analysen zu bestätigen, da wir uns auf keine andere Weise davon zu überzeugen wissen, dass wir es mit einer reinen Substanz zu thun hatten. Zugleich werden wir dann auch die Zusammensetzung der weissen Substanz ermitteln, wozu uns bis jetzt noch das Material fehlte.

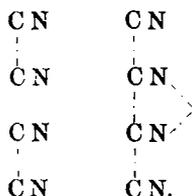
#### Constitution der Azulminsäure, Mykomelinsäure und anderer Harnsäurederivate.

Ueber die Molekulargrösse des Hydrazulmins belehrte uns die Umwandlung, welche dasselbe mit Wasser erleidet, und welche zu einem Körper führt, dessen einfachste Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$  ist. Die nahe Beziehung, in welcher beide Verbindungen zu einander stehen, verlangt auch für das Molekül des Hydrazulmins 4 C-Atome, so dass seine Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6$  wird. Man könnte nun noch im Zweifel darüber sein, ob das Molekül nicht etwa noch höher condensirt sei. Der leichte Uebergang der Azulminsäure in Mykomelinsäure, und der innige Zusammenhang letzterer mit Alloxan, welches sicher auf der Stufe  $\text{C}_4$  steht, macht eine Annahme höherer Condensation unwahrscheinlich, so dass wir bei obiger Molekularformel stehen bleiben können.

Da wir nun jedenfalls in dem Molekül dieser Verbindungen zwei

Kohlenstoffpaare anzunehmen haben, wie die Bildung aus Cyanmolekülen lehrt, so ist von Wichtigkeit zu entscheiden, ob diese Paare in directer (d. h. durch Kohlenstoffaffinitäten vermittelter) oder nur äusserer, d. h. anhydridartiger Verkettung sich vorfinden. Wir entschieden uns für directe Verkettung, einmal weil diese allein eine verständliche, durch Symmetrie ausgezeichnete Formulierung der Derivate zulässt; dann erblicken wir aber auch einen directen Beweis darin, dass sich aus dem Alloxan leicht Verbindungen bilden, welche 3 C-Atome in directer Verkettung enthalten (Mesoxalsäure etc.); da nun aber die Zahl der in der ursprünglichen Verbindung miteinander direct verketteten C-Atome jedenfalls eine paare sein muss, wie die Synthese aus Cyan lehrt, so haben wir alle 4 Kohlenstoffatome in directer Verkettung anzunehmen.

Die Art und Weise der Condensation wird am klarsten, wenn wir uns aus Cyan ein Paracyan von der Stufe  $C_4$  construiren. Sehen wir ab von einer Fünferthigkeit des Stickstoffs, was uns für den vorliegenden Fall gerechtfertigt erscheint, so erfordert eine derartige Condensation nothwendig die Bildung der Azogruppe, wie folgendes Schema zeigt:

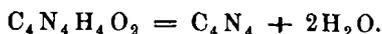


Wenn wir nun auch die Frage noch offen lassen müssen, ob das bekannte Paracyan in obiger Weise constituirt sei, so können wir doch annehmen, dass bei der Synthese des Hydrazulmins aus Ammoniak und Cyan eine Condensation in obigem Sinne stattfindet, d. h. dass allen beschriebenen Verbindungen ein derartig constituirtes Paracyan zu Grunde liege.

Diese Annahme wird durch die Beziehungen, welche unsere Substanzen zum Paracyan zeigen, noch wahrscheinlicher. Wir beabsichtigen dieselben zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu machen, wollen jedoch hier schon auf einige derselben hinweisen.

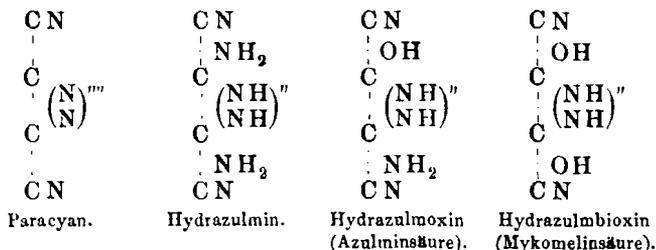
Zunächst zeigt sich häufig beim Erhitzen der beschriebenen Substanzen ein Auftreten von Paracyan. Wir erwähnten, dass Hydrazulmin unter Decrepitiren Paracyan giebt. Bei der Elementaranalyse der Mykomelinsäure im Platinschiffchen zeigte sich das charakteristische Verhalten, dass bei einer gewissen Temperatur Schwärzung eintrat, wobei fast alles Wasser abgeschieden wurde, der Rückstand verbrannte langsam wie Paracyan. In der That lässt sich die Mykomelin-

säure als ein Additionsprodukt von Paracyan und Wasser betrachten, wie die Formel lehrt:

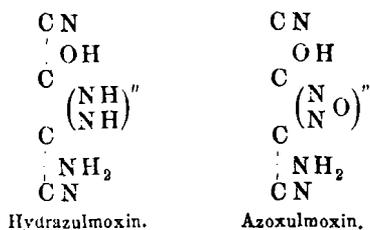


In ähnlicher Weise verhalten sich auch die anderen Verbindungen. Weist dieses Verhalten also schon auf Beziehungen zu Paracyan hin, so scheinen auch die Versuche, welche wir seit Kurzem begonnen haben, um das gewöhnliche Paracyan durch Behandlung mit verschiedenen Agentien der Reaction zugänglich zu machen, diese Annahme zu bestätigen. Wir erhielten schon mehrmals aus Paracyan fluorescierende Verbindungen, welche offenbar in dieselbe Gruppe gehören, was wir durch weitere Untersuchungen zu bestätigen hoffen.

Die Anordnung der Wasser- und Ammoniakreste in unsern Verbindungen kann eine verschiedenartige sein, doch entschieden wir uns für die folgende als die einfachste und wahrscheinlichste:



Bei der Oxydation der Azulminsäure scheint nach unseren bisherigen Ermittlungen die Hydrazogruppe in die Azoxygruppe überzugehen, welchen Vorgang folgende Formeln bezeichnen:



Bei der Wahl der Namen kam uns der vorhandene Namen „Azulm“ zur Bezeichnung verschiedener Formen der Azoverbindungen sehr zu statten, indem er sich leicht in „Hydrazulm“ — „Azoxulm“ — verwandeln lässt. Diejenigen Veränderungen, welche auf der Umwandlung der Amidogruppe in Hydroxyl beruhen, bezeichnen wir durch die Endung „oxin“ resp. bioxin. Diese Nomenclatur würde auch für den Fall noch ausreichend sein, dass es einmal gelänge, die Azogruppe in die Chinongruppe überzuführen. Derartige Derivate würden wir bezeichnen als: Chinulmin, Hydrochinulmin etc. Bei Ueberführung

der Cyanreste in Carboxyle könnte man die Bezeichnung „Säure“ einführen, z. B. **Hydrazulmcarbonsäure**

Unsere Untersuchungen lassen nun noch Schlüsse und Vermuthungen zu über die Constitution der übrigen Harnsäurederivate, namentlich des Alloxans und der Harnsäure selbst. Mit derartigen Betrachtungen wollen wir jedoch noch zurückhalten, bis es uns gelungen sein wird, neue Stützen für unsere Theorie durch die synthetische Entwicklung weiterer Glieder der Harnsäuregruppe zu finden. Weitere Versuche in dieser Richtung behalten wir uns daher vor und bemerken nur, dass wir zunächst darauf ausgehen werden, durch Aufbau von Derivaten von der Stufe  $C_5$  der Harnsäure noch näher zu rücken, als uns dies bereits gelungen ist. Als nächstliegenden Weg, dieses Ziel zu erreichen, haben wir uns vorgezeichnet: Einwirkung von Cyan auf Amide oder Ammoniaksalze organischer Säuren, namentlich der Cyanwasserstoffsäure.

Kiel, den 26. November 1871.

## 278. Victor Meyer und Otto Stüber: Zur Substitution der aromatischen Amine.

(Eingegangen am 11. December.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns\*) gezeigt, dass bei der Substitution der aromatischen Amine durch Cl, Br, J und  $NO_2$  die substituierenden Gruppen an das dem  $NH_2$  benachbarte Kohlenstoffatom des Benzols treten, und diese Regelmässigkeit wurde an den durch direkte Substitution des Anilins und Toluidins entstehenden Derivaten nachgewiesen. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Grenzen der Gültigkeit dieser Regel kennen zu lernen, indem wir versuchten, die Prozesse aufzuklären, welche stattfinden, wenn anders wirkende Kräfte sich der anziehenden Wirkung, die die Amidgruppe auf Cl, Br u. s. w. ausübt, entgegenstellen, und zwar haben wir als entgegenwirkende Kraft die Abstossung benutzt, die 2 Bromatome beim Eintritt in das Benzol\*\*) auf einander ausüben.

Die Frage, mit deren Lösung wir uns zunächst beschäftigt haben, ist kurz die folgende: Durch Bromirung von Anilin resp. Acetanilid entsteht das 1, 2 Bromanilin, und diese Verbindung geht durch weitere Einwirkung des Broms in Dibromanilin über. Welches ist nun die Constitution des so entstehenden Dibromanilins? Offenbar ist die Frage für das erwähnte Thema von hohem Interesse, denn es stehen hier zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte einander gegenüber, und

\*) Ann. Ch. Pharm. 156, S. 286. Zeitschr. Chem. 1871, S. 191.

\*\*) V. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 281.