

unter dem Einfluss des Platins geben zu können — eine Thatsache, die bei weiterer Forschung wohl die Aussicht eröffnet, die gegenwärtig in das Gebiet der Physiologie versetzten Gährungserscheinungen wieder in ihre chemische Heimath zurückführen zu können. Durch das Platin wird, wie durch das Essigferment, Sauerstoff auf Alkohol übertragen unter Bildung von Essigsäure, — wird Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, wie (nach Schoenbein) durch die organisirten Fermente, — wird Zucker in ähnlicher Weise gespalten, wie durch Hefe — sollte man da zur Erklärung der Gährungserscheinungen noch besondere Lebenskräfte zu Hilfe rufen müssen?

Breslau, 30. Januar 1874.

41. E. Salkowski; Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Sarkosin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Sitzung vom 24. November vorigen Jahres konnte ich der Gesellschaft die Mittheilung machen, dass es mir gelungen sei, Methylhydantoinsäure darzustellen, indem ich, ähnlich wie bei der Synthese der Uramidoisäthionsäure, gleiche Mol. Sarkosin und Kaliumcyanat abwog, das Kaliumcyanat in kleinen Portionen in die gelinde erwärmte wässrige Lösung des Sarkosins eintrug und von Zeit zu Zeit Normal-schwefelsäure zusetzte, bis alles Kaliumcyanat und die zur Bindung des Kaliums erforderliche Quantität Schwefelsäure verbraucht war, und dann nach einigem Stehen das Kaliumsulfat durch Alkohol ausfällte. Bei der Verdunstung des alkoholischen Auszuges bei sehr gelinder Wärme erhielt ich eine wohlkrystallisirte Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge, welche, abgepresst und einmal aus schwachem Alkohol umkrystallisirt, dann über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ getrocknet, folgende Zahlen gab:

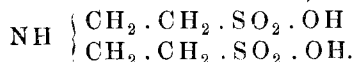
0.284 Grm. gaben 0.381 CO_2 und 0.159 $\text{H}_2 \text{O}$ = 36.6 C und 6.2 pCt. H.

0.175 Grm. mit Natronkalk etc. erforderten 15.45 Cc. Silberlösung (1 Cc. = 0.01 Na Cl) = 21.4 N.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₄	36.36	36.6
H ₈	6.06	6.2
N	21.2	21.4.

Beim Erhitzen mit heissgesättigtem Barytwasser bei 130—140° im zugeschmolzenen Rohr gab die Substanz NH_3 , CO_2 und einen süßlich schmeckenden, sauer reagirenden Syrup, der reichlich Kupferoxydhydrat löst, allerdings nicht krystallisirt. (Es entstehen bei der Ein-

wirkung von Baryt auf Sarkosin, und zwar schon beim langen Kochen mit Barytwasser, unter Abspaltung von NH_3 Säuren, wahrscheinlich Homologe der Di- und Triglycolamidsäure, welche die Krystallisation des Sarkosins sehr verzögern.) Ein in grossen vierseitigen Prismen krystallisirendes Zinksalz derselben gab bei 100^0 getrocknet 24.7 pCt. Zn. Die Methylglycolamidsäure würde 28.9 pCt. erfordern, die Trisäure 22.3 pCt. Es handelte sich also wohl um ein Gemisch beider Säuren. Eine ähnliche Säure entsteht, wie ich schon vor länger als Jahresfrist beobachtet habe, bei der Einwirkung von Barytwasser auf Taurin; doch bedarf es hier einer sehr hohen Temperatur (c. 220^0) und langer Einwirkung. Dass dabei in der That NH_3 abgespalten wird und nicht ein substituirtes Ammoniak, ist leicht nachzuweisen, wenn man das in der Reactionsflüssigkeit absorbirte NH_3 durch Erwärmen austreibt, in HCl auffängt und das Platinchloriddoppelsalz darstellt. 0.2425 Grm. desselben gaben 0.107 Pt = 44.12 pCt. (erfordert 44.2 pCt.). Das saure Ammoniak Salz dieser Säure ist dem Taurin isomer; es stellt ein leichtes, seidenglänzendes, aus krystallinischen Schüppchen bestehendes Pulver dar. Der N-Gehalt desselben wurde genau der Formel entsprechend zu 11.2 pCt. gefunden. Das Barytsalz ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit. Man wird die Säure als Diisäthionamidosäure bezeichnen können,



Zu einer genaueren Untersuchung habe ich noch nicht Zeit gefunden. Die Beschaffung grösserer Mengen ist übrigens schwierig, weil viele der Röhren der hohen Temperatur und Ammoniakentwicklung nicht widerstehen. (Die Einwirkung des Baryts auf Amidosäuren scheint demnach eine allgemeine Reaction zu sein, die nur verschiedene Temperaturen erfordert).

Ich hielt die Bildung von Methylhydantoinsäure für hinreichend nachgewiesen, um eine vorläufige mündliche Mittheilung in der Sitzung vom 24. Novbr. 1873 darüber zu machen. In dem Wunsch, noch weitere positive Unterlagen für meine Angaben zu haben, ehe ich dieselben veröffentlichte, suchte ich die Silberverbindung darzustellen durch Eintragen von feuchtem Ag_2O in die erhitze wässrige Lösung von Methylhydantoinsäure; beim Erkalten erstarrte die heiss filtrirte Flüssigkeit zu einem Brei glänzender weisser Blättchen.

0.3505 Grm. der Silberverbindung, über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ getrocknet, hinterliess 0.1695 Ag = 48.3 pCt. Das Silbersalz der Säure erfordert dagegen 45.2 pCt., das Methylhydantoinsilber 48.87 pCt. Der Erfolg dieses Versuchs bestimmte mich, die Publikation vorläufig zurückzuhalten. Bei zahlreichen Versuchen, die ich zur Aufklärung des Sachverhaltes anstellte, beobachtete ich zunächst, dass die auf die angegebene Weise erhaltene Krystallisation verschiedener Darstellung Differenzen

im Schmelzpunkt zeigte, und dass dieser bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Wasser fortwährend stieg, bis er endlich bei 156 bis 157° constant wurde. Dabei war gleichzeitig zu bemerken, dass die Löslichkeit der Substanz in Wasser bei fortgesetztem Umkrystallisiren zunahm. Die Analyse ergab nun, dass die so dargestellte, in harten und vollkommen weissen Krystallen erscheinende Substanz nichts Anderes war, wie Methylhydantoin: 0.22 Grm., über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ getrocknet, gaben $0.3346 \text{ CO}_2 = 41.45 \text{ C}$ und $0.1065 \text{ H}_2 \text{ O} = 5.38 \text{ pCt. H}$.

0.2128 Grm. gaben mit Natronkalk etc. 24.14 pCt. N.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	42.1	41.45
H_6	5.25	5.38
N_2	24.5	24.14.

Das Minus im Kohlenstoff und Stickstoff deutet vielleicht auf eine geringe Beimengung von Säure hin. Ein kleiner Rest desselben Präparates, den ich mir noch reservirt und nicht umkrystallisirt hatte, zeigte den richtigen N-Gehalt der Säure und stark saure Reaction.

Ich konnte mich jetzt der Ueberzeugung nicht länger verschliessen, dass bei der Reaction in der That Methylhydantoin säure erhalten wird, vielleicht mit etwas Methylhydantoin verunreinigt, diese aber bei fortgesetztem Umkrystallisiren in das Anhydrid übergeht.

Ich war eben mit der Abfassung dieser Mittheilung beschäftigt, als Hr. Prof. Hoppe-Seyler mir gütigst eine Notiz zukommen liess, welche mich von der Darstellung der Methylhydantoin säure benachrichtigte. Die Mittheilung ist inzwischen erschienen¹⁾; ich freue mich, darin u. A. eine Bestätigung meiner Beobachtungen zu finden, namentlich bezüglich des Uebergangs der Säure in das Anhydrid. Wie schon Hoppe-Seyler und Baumann angaben, lässt sich die Säure einige Zeit bei 100° ohne Zersetzung erhitzen, bei höherer Temperatur erfolgt die Wasserabspaltung sehr rasch: ein Präparat, das nur ganz kurze Zeit bis 120° erhitzt war, gab 23.08 pCt. N, statt 21.2, war also theilweise schon in Anhydrid übergegangen. Ebenso schnell wirkt Kochen mit Ba CO_3 . Es scheint mir demnach nicht unzweifelhaft, dass Schultzen in der That die Säure vor sich gehabt hat (man vergl. die Darstellungsweise, nach der das Barytsalz vom Alkohol ungelöst hätte zurückbleiben müssen, wenn es nicht schon beim Kochen mit Ba CO_3 zersetzt war; ausserdem ist von einem Barytsalz überhaupt nicht die Rede, vielmehr heisst es, dass die alkoholische Lösung beim Verdunsten Krystalle hinterliess, deren Analyse zu der Formel $\text{C}_4 \text{ H}_8 \text{ N}_2 \text{ O}_3$ führte).

¹⁾ Heft 1 dieses Jahrgangs.

Ein Punkt bedarf noch der Aufklärung: Hoppe-Seyler und Baumann geben in Uebereinstimmung mit Neubauer den Schmelzpunkt des Methylhydantoïns zu 145° an, ich fand ihn, wie bemerkt, etwa bei 156° ; mein Bruder, dem ich eine kleine Probe schickte (es ist dasselbe Präparat, das zur Analyse gedient hat), an einem gewöhnlichen bis -45° in die Schwefelsäure tauchenden Thermometer bei $154-155^{\circ}$, an einem Geissler'schen, das bis $+80^{\circ}$ in die Säure tauchte, bei $157-158^{\circ}$.

Ich habe wohl kaum nöthig, hinzuzusetzen, dass ich durch diese Mittheilung nicht beabsichtige, Prioritätsansprüche betreffs der Synthese der Methylhydantoïnsäure gegenüber Hoppe-Seyler und Baumann geltend zu machen.

Correspondenzen.

42. A. Henninger, aus Paris 17. Januar 1874.

Academie, Sitzung vom 22. December.

Hr. Berthelot legt der Academie seine ausführlichen Untersuchungen über die Stabilität und wechselseitigen Umwandlungen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs dar; ich habe hierüber schon letzthin berichtet.

Hr. Maudet hat die Zusammensetzung einiger Pflanzengewebe ermittelt; er hat z. B. in dem Reispapiere (Mark von *Aralia papyrifera*) Cellulose, Medullose und Pectinkörper aufgefunden und bestimmt: in dem Hollundermark finden sich fast keine Pectinkörper, dagegen Vasculose und Fibrose vor. Die von dem Verfasser erhaltenen Zahlenresultate sind nur als vorläufige zu betrachten, und ich gebe sie deshalb hier nicht wieder.

Hr. A. Terreil hat eine Reihe Versuche über die Bildung des Kermes angestellt, deren Resultat er heute der Academie unterbreitet.

Zur Bereitung des Kermes auf nassem Wege kann nur Natriumcarbonat und nicht das Kaliumsalz angewendet werden; denn letzteres wirkt nicht auf Schwefelantimon ein, und es bildet sich weder Kaliumantimonsulfosalz, noch Kermes. Reines Kaliumcarbonat (aus Sulfat durch Barythydrat und nachherige Behandlung mit Kohlensäure dargestellt) wirkt nicht einmal spurenweise ein, und auf dieses entgegengesetzte Verhalten des Kalium- und Natriumsalzes kann man ein Verfahren gründen, um die Gegenwart von Natrium in Kaliumcarbonat zu ermitteln. Nach Hrn. Terreil soll man sogar die Natriummenge quantitativ bestimmen können.

Bereitet man Kermes auf trockenem Wege, so ist Kaliumcarbonat vorzuziehen; denn bei Anwendung von Natriumcarbonat bleibt viel