

namentlich betreffs der Reinigung zur Analyse. Indessen führt die Natriumbestimmung zu sehr guten Zahlen, wenn man das weisse Pulver zuletzt mit einer Mischung von Alkohol und Aether auswäscht.

Kaliumnitropropylen  $C_3H_4KNO_2$ . Interessanter und ergiebiger ist andererseits die Darstellung eines Kaliumderivates. Bei Zusatz von alkohol. Kalilauge zu Nitropropylen entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Reindarstellung leicht gelingt. Die Analyse führte denn auch zu sehr schönen Resultaten. In diesem Verhalten zu Kalium nähert sich also das Nitropropylen augenscheinlich seinen dreierwerthigen Verwandten.

Gegen Metalllösungen zeigen beide Salze höchst geringe Reactionsfähigkeit; sie verpuffen ebenfalls kaum in der Flamme. Die Einwirkung freien Broms ist weiterem Studium unterworfen.

Allylamin  $C_3H_5.NH_2$ . Mit Bestimmtheit erwartete man die Ueberführbarkeit des Nitropropylens in das Allylamin. Diese Operation wurde mittels Eisen und Essigsäure ausgeführt, die Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge übergossen und das in Freiheit gesetzte Allylamin mit durchstreichenden Wasserdämpfen überdestillirt. Das charakteristisch riechende Destillat gab nach Neutralisation mit Salzsäure einen Salmiak, dessen Analyse nach mehrmaliger Umkrystallisation richtige Zahlen lieferte. Ebenso übereinstimmende Werthe ergab die Analyse des dargestellten Platin-Doppelsalzes.

Allylnitrit  $C_3H_5.NO_2$ . Das leichtere Destillat, dessen anfänglich Erwähnung geschah, sollte nicht vergessen werden. Man hatte darin den Salpetrigäther des Allyls zu gewärtigen. Nachdem die Verbrennung zu denselben Zahlen geführt hatte, kam es mir darauf an, die Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, und in der That zersetzte nascirender Wasserstoff das Molekül unter Entwicklung von freiem Ammoniak. Da der Siedepunkt des Aethers bei  $85^{\circ}$ , also nahe dem der Nitroverbindung, gefunden wurde, so gelang eine Trennung der Isomeren durch fractionirte Destillation schlecht; man thut wohl, hierfür die Unlöslichkeit des Nitropropylens in Wasser zu benutzen.

Durch die beschriebenen Operationen ist die Bildung des Nitropropylens als durchgeführt zu betrachten.

## 76. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### XIII. Zur Kenntniss der Harnsäuregruppe.

Nach allen bis jetzt über die Umwandlung der Harnsäure in Allantoïn gemachten Beobachtungen wird angegeben, dass diese Reaction eine complicirte sei, indem aus der Zersetzung mehrerer

Mol. Harnsäure neben einem Mol. Allantoïn gleichzeitig auch Harnstoff und Oxalsäure gebildet werde, und noch neuerdings ist diese Annahme von Hrn. Mulder (vergl. Ann. CLIX, 350) für die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Harnsäure wiederum hervor- gehoben worden. — Ich glaube, dass, was dieses letztere Reactiv anbetrifft, die Frage, ob die von Hrn. Mulder vertretene Ansicht die richtige ist, durch den Versuch schwer zu entscheiden sein dürfte; für die Ueberführung der Harnsäure in Allantoïn mittelst übermangansauren Kalis jedoch ist es mir in Gemeinschaft mit Hrn. Emde gelungen, quantitativ nachzuweisen, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$\text{C}_5 \text{H}_4 \text{N}_4 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_4 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O}_3$$

verläuft. —

Die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harnsäure ist bis jetzt von denjenigen Forschern, welche derselben ihr Augenmerk zuwendeten, noch nicht quantitativ studirt worden: unsere ersten Versuche zielten daher darauf ab, zu bestimmen, wie viel übermangan- saures Kali von einem Mol. Harnsäure in alkalischer Lösung in der Kälte zersetzt werde. Eine Reihe von sehr genau übereinstimmenden Titrationen führte uns zu der Thatsache, dass 1 Mol. übermangan- saures Kali gerade 3 Mol. Harnsäure in der Kälte oxydirt, dass also auf 1 Mol. Harnsäure genau 1 Atom Sauerstoff kommt. — Wenn man jede Erwärmung vermeidet und möglichst bald, nachdem die Farbe des in hiernach berechneter Menge zugesetzten Chamäleons verschwunden ist, vom Braunstein abfiltrirt und sofort mit Essigsäure übersättigt, so scheidet die farblose, keine Spur von Mangan enthaltende Lösung nach 24stündigem Stehen in der Kälte fast genau die theoretische Menge (etwa 94 pCt.) Allantoïn, wie sie sich nach obiger Gleichung berechnet, aus. Von den sehr zahl- reich ausgeführten quantitativen Bestimmungen hebe ich nur die 2 folgenden hervor:

- 1) Aus 8 Grm. Harnsäure wurden 7.01 Grm. Allantoïn erhalten (berechnet 7.5 Grm.).
- 2) Aus 4.6 Grm. Harnsäure wurden 4.3 Grm Allantoïn erhalten, eine Menge, die genau der berechneten Menge (4.32 Grm.) entspricht.

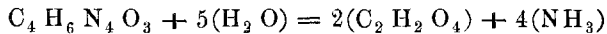
Ebenso wurde in einem andern unter Beobachtung aller Vor- sichtsmassregeln zur Abhaltung der Kohlensäure angestellten Versuch die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt:

Aus 5 Grm. Harnsäure wurden 1.32 Grm. Kohlensäure er- halten, berechnet 1.309 Grm. Kohlensäure.

In der That ist die hier beschriebene Methode unzweifelhaft die beste, einfachste und ausgiebigste Methode zur Darstellung des Allantoïns; nur muss man genau nach obiger Vorschrift verfahren,

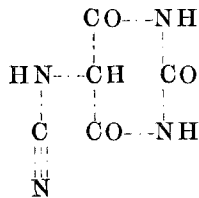
denn es genügt schon, nach dem Eintragen der Chamäleonlösung die alkalische Flüssigkeit einige Stunden stehen zu lassen, um einen beträchtlichen Verlust an Allantoïn herbeizuführen: In diesem Falle wird nämlich, wie wir mit Sicherheit constatiren konnten, durch die Einwirkung des freien Alkalis die von Hrn. Mulder als Allantoïnsäure bezeichnete Verbindung gebildet, über deren wichtigstes Verhalten ich in Bälde Ausführlicheres zu berichten mir vorbehalte. — Ebenso ist jede Erwärmung der das Allantoïn enthaltenden Flüssigkeit vor dem Ansäuern auf das Entschiedenste zu vermeiden: beobachtet man dieses nicht, so bildet sich Oxalsäure, von der sonst bei richtig in der Kälte geleiteter Oxydation keine Spur nachzuweisen ist.

Es kann hiernach wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die in allen früheren Beobachtungen nachgewiesene Oxalsäure erst einer secundären Zersetzung ihren Ursprung verdankte und zwar durch weitergehende Zerlegung des primär gebildeten Allantoïns entstanden war. Nun findet sich allgemein in dieser Beziehung die Angabe, dass das Allantoïn beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak (Hydantoïnsäure?) zerlegt werde, und dafür ist sogar die Gleichung:



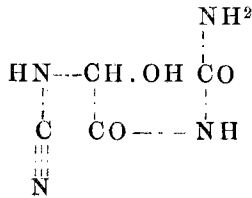
aufgestellt worden. — Wenn man aber bedenkt, dass, wie es oben nachgewiesen wurde, das Allantoïn in directer, ganz naher Beziehung zur Harnsäure stehen muss, da es aus ihr durch Austritt von Kohlenoxyd und Aufnahme von Wasser entsteht, so muss diese Annahme, nach der der ganze Kohlenstoffgehalt des Allantoïns als Oxalsäure auftreten soll, im höchsten Grade gewagt und unwahrscheinlich erscheinen, da aus der Harnsäure, wenn ihre Zersetzung bis zur Oxalsäurebildung getrieben wird, immer nur höchstens  $\frac{2}{3}$  ihres Kohlenstoffgehaltes, und auch dann nur durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, in dieser Form abgetrennt wird.

Für die Harnsäure erscheint, was auch in neuerer Zeit dagegen geltend gemacht sein mag (auf einen derartigen Punkt werde ich weiter unten noch zu sprechen kommen) mir die folgende Formel:



diejenige zu sein, welche unsern jetzigen Kenntnissen gegenüber den

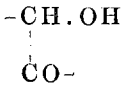
besten und einfachsten Aufschluss für alle bekannten Reactionen leistet; für das Allantoïn leitet sich dann ganz einfach die Structur:



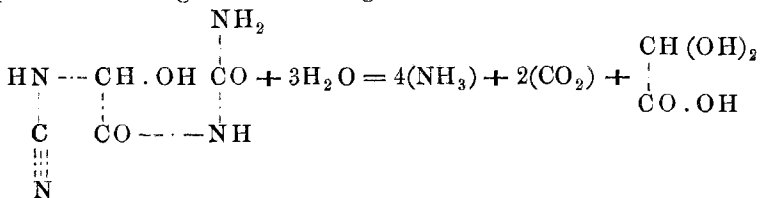
ab, derart, dass für den hier oben geschriebenen CO-Rest in der Harnsäure einerseits eine Hydroxylgruppe an die CH-Gruppe, andererseits ein H-Atom an die NH-Gruppe des Harnstoffrestes getreten ist, und mit dieser Formel lassen sich alle bis jetzt bekannten Eigenschaften und Umsetzungen des Allantoïns auf's Einfachste in Einklang bringen. Erkennt man aber diese Structurformel an, dann ist es nicht einzusehen, wie sämmtlicher Kohlenstoffgehalt des Allantoïns beim Kochen mit Kali in Form von Oxalsäure erhalten werden soll; im Gegentheil ist dann zu vermuthen, dass sowohl das Kohlenstoffatom des Cyanamidrestes, wie das des Harnstoffrestes in Form von Kohlensäure auftreten, und also die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes des Allantoïns als Kohlensäure erhalten werden muss. — Die quantitativen Versuche, die ich in diesem Sinne Hrn. Emde anzustellen veranlasste, haben die Richtigkeit dieser Speculation auf's Genaueste bestätigt, denn:

Aus 1.97 Grm. Allantoïn wurden beim Kochen mit Kali 1.1140 Grm. Kohlensäure erhalten, während die Berechnung 1.1094 Grm. verlangt. —

Kocht man Allantoïn mit concentrirter Kalilauge, so tritt sofort lebhaft Ammoniakentwicklung ein, und wenn wir auch bis jetzt noch keine quantitativen Bestimmungen der sich entwickelnden Ammoniakmengen ausgeführt haben, so wird es doch wohl kaum in Zweifel zu ziehen sein, dass der ganze Stickstoffgehalt des Allantoïn's in dieser Form abgeschieden wird: dann aber werden an den mittleren Rest



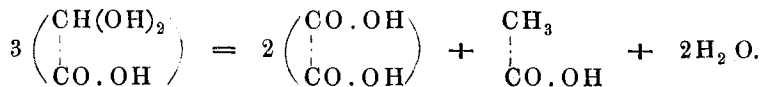
, wenn der Cyanamidrest und der Harnstoffrest in Kohlensäure und Ammoniak übergehen, 2 Hydroxylgruppen treten, und entsprechend der folgenden Gleichung:



wird zunächst eine Verbindung  $\begin{array}{c} \text{CH(OH)}_2 \\ | \\ \text{CO.OH} \end{array}$ , das ist Glyoxylsäure, entstehen

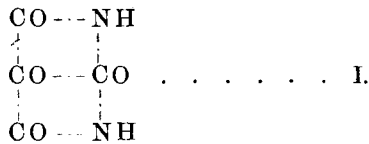
müssen. Bekanntlich besteht aber die Glyoxylsäure in alkalischen Lösungen nicht, sondern setzt sich derart um, dass aus 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Glycolsäure gebildet wird, und es war demnach dem logischen Gedankengang vollkommen entsprechend, wenn ich erwartete, aus 2 Mol. Allantoïn 4 Mol. Kohlensäure, 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Glycolsäure, das heisst die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes in Form von Kohlensäure, ein Viertel in Form von Oxalsäure und ein Viertel in Form von Glycolsäure zu erhalten. Allein die Ergebnisse unserer Versuche entsprachen diesen Erwartungen nicht; einmal nämlich fanden wir bei den quantitativen Bestimmungen stets mehr Oxalsäure, als diese Speculation erfordert, statt eines Viertheils schien ein Drittheil des Kohlenstoffgehaltes vom zersetzten Allantoïn in dieser Form aufzutreten, und andererseits war es schlechterdings unmöglich, auch nur eine Spur von Glycolsäure aufzufinden. — Endlich nach vielen fruchtlosen Versuchen, die Spaltungsprodukte des Allantoïns sämmtlich nachzuweisen — wir hatten behufs der Oxalsäurebestimmung stets die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und daher nicht daran gedacht, auf diese Säure zu prüfen — gelang es uns, Essigsäure als eins der wesentlichen Zersetzungsprodukte aufzufinden. —

Allantoïn spaltet sich also hiernach derart, dass aus 3 Mol. desselben, — unter Aufnahme von  $9\text{H}_2\text{O}$  — 12 Mol. Ammoniak, 6 Mol. Kohlensäure, 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure entstehen, und es folgt hieraus weiter die ebenso interessante, wie auffallende Thatsache, dass unter diesen Umständen sich die Glyoxylsäure nicht, wie gewöhnlich, zu zwei Mol. in Oxalsäure und Glycolsäure, sondern zu 3 Mol. in 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure spaltet, entsprechend der Gleichung:

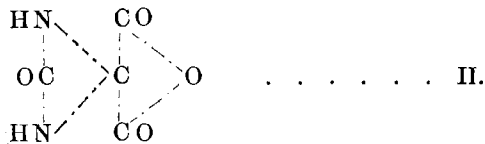


Hr. Emde ist soeben beschäftigt, diese Thatsache durch eine Reihe genauer quantitativer Bestimmungen noch weiter zu bestätigen. —

Mit Zugrundelegung der oben für die Harnsäure gegebenen Structurformel (oder ähnlicher nur unwesentlich davon verschiedener Auffassungen) pflegt man gewöhnlich die Constitution des Alloxans dem folgenden Schema entsprechend aufzufassen:



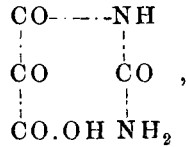
Man leitet dann also die Formel desselben aus der der Harnsäure so ab, dass bei der Oxydation der Cyanamidrest in Form von Harnstoff ausgetreten, dagegen der ursprünglich in der Harnsäure vorhandene Harnstoffrest intact geblieben sei. Ebenso gut *a priori* kann man aber auch den Vorgang umgekehrt auffassen: nämlich sich den in der Harnsäure vorhandenen Harnstoffrest ausgetreten, und den Cyanamidrest durch Aufnahme von Wasser in einen Harnstoffrest übergegangen und als solchen in der Verbindung geblieben denken; dann ergibt sich für das Alloxan die folgende Formel:



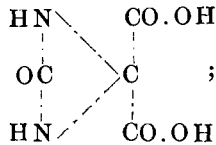
eine Formel, welche den Charakter eines Säureanhydrids einer zwei-basischen Säure involviret. — Ich beabsichtige nicht, alle die That-sachen, welche mir ganz entschieden zu Gunsten dieser Formel II. zu sprechen scheinen, hier ausführlicher zu erörtern; ich habe eine Reihe von Versuchen in Angriff nehmen lassen, die in dieser Hinsicht weitere Beweise zu liefern versprechen, und ich hoffe daher, in Bälde auf diesen Gegenstand zurückzukommen; nur einige Hauptpunkte möchte ich schon jetzt kurz berühren.

Nach der oben gegebenen Formel erscheint die Harnsäure als eine zweibasische Imidsäure, und die saueren Eigenschaften, wenn ich so sagen darf, der Imidwasserstoffatome sind bedingt durch die benachbarte Stellung der Sauerstoffatome, resp. der (CO)-Gruppen. Wenn diese Ableitung aber für die Harnsäure zugegeben wird, dann folgt mit nothwendiger Consequenz für einen Körper, welchem die Alloxanformel I. zukommen soll, der Schluss, dass er mindestens ebenso stark saueren Eigenschaften, wie die Harn-säure, besitzen muss; das Alloxan zeigt aber bekanntlich durchaus nicht den Charakter einer Säure, und mit Formel II. ist das leicht zu erklären.

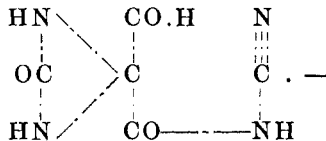
Sodann entsteht aus dem Alloxan bekanntlich durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser die starke, zweibasische Alloxansäure. Nach Formel I. für das Alloxan folgt für sie die Structur:



mit der nicht im Entferntesten eine Erklärung für die zweibasische Natur dieser Säure in Einklang zu bringen ist, während sich aus der Formel II. ganz direct die folgende Constitution, die sofort die zweibasische Natur erkennen lässt, ableitet:

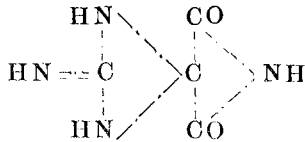


auch die neulich von Hrn. Mulder (diese Ber. VI, 1235) mitgetheilte Beobachtung, dass durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin nicht, wie er erwartet hatte, Harnsäure, sondern eine ihr isomere Verbindung erhalten wird — eine Beobachtung, die ihn zu Zweifeln an der Berechtigung der obigen Harnsäureformel verführt zu haben scheint — findet in dieser Auffassung des Alloxans und damit natürlich auch des Alloxantins ihre einfache Erklärung. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass die Isoharnsäure des Hrn. Mulder eine einbasische Imidsäure ist, etwa von der Formel:



In Betreff der Bildung der Mycomelinsäure aus Alloxan lauten die bekannten Angaben so, als ob beim Kochen von Alloxan mit wässrigem Ammoniak leicht und glatt Mycomelinsäure in der theoretisch sich berechnenden Menge erhalten würde. Nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Emde angestellt habe, ist das jedoch durchaus nicht der Fall: die Menge von Mycomelinsäure, die man selbst nach dem Eindampfen mit überschüssigem Ammoniak erhält, ist eine verhältnissmässig sehr geringe, und unter bestimmten Umständen scheint sich von dieser Säure sogar so gut wie Nichts zu bilden, während ein anderer in Wasser sehr leicht löslicher Körper entsteht, der jedoch äusserst schwierig rein zu erhalten ist, und dessen eingehendere Untersuchung uns soeben beschäftigt. —

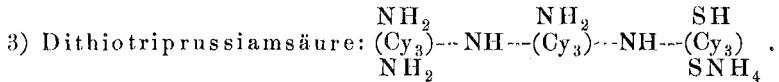
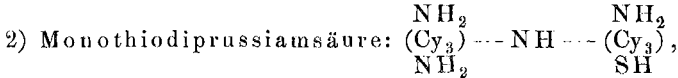
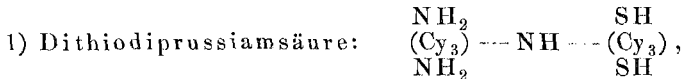
Die Mycomelinsäure steht zum Alloxan bekanntlich in der Beziehung, dass sie statt zweier O-Atome 2 mal die Imidgruppe enthält; es ist nicht unwahrscheinlich, dass ihr die Constitution:



zukommt, und dann muss es gelingen, aus ihr Guanidin zu erhalten; auch zur Entscheidung dieser Frage habe ich Versuche anstellen lassen, über deren Resultate ich nächstens berichten zu können hoffe.

#### XIV. Ueber Thioprussiamsäuren.

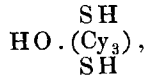
Vor einiger Zeit (diese Ber. VI, 727) berichtete ich in einer vorläufigen Notiz über einige schwefelhaltige Verbindungen, welche durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium auf 230 — 250° C. erhalten werden und als intermediäre Zersetzungsprodukte zwischen Sulfoharnstoff und Melam aufzufassen sind. — Seitdem habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Seippel das Studium dieser Körper fortgesetzt, und unsere Untersuchungen sind nun soweit abgeschlossen, dass sie demnächst in ausführlicher Beschreibung im Druck erscheinen werden. — Ich schlage für diese Verbindungen den allgemeinen Namen Thioprussiamsäuren vor, welcher andeuten soll, dass in ihnen, z. Th. durch Amidgruppen gesättigte, Prussian- oder Cyanurgruppen anzunehmen sind, an denen sich ausserdem eine oder mehrere SH-Gruppen gebunden befinden. — Zunächst habe ich die vermuthungsweise in meiner vorläufigen Notiz gegebenen Formeln theilweise zu berichtigen; die von uns untersuchten Verbindungen sind:



Die erste dieser 3 Verbindungen ist diejenige, welche mit Eisenchlorid keine Reaction giebt, die beiden letzteren dagegen geben damit eine intensive blutrothe Färbung: Von Rhodanverbindungen unterscheiden sie sich, wie schon früher hervorgehoben, dadurch, dass die durch essigsäures Blei in ihren concentrirten Lösungen entstehenden Niederschläge in kochendem Wasser löslich sind. — Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure zerfallen alle drei schon in der Kälte in Melamin und einen (oder mehrere?) neuen schwefelhaltigen Körper, den wir jedoch bis jetzt noch nicht isoliren konnten; diese Reaction der Melaminbildung macht es



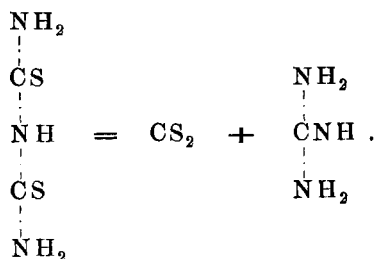
wahrscheinlich, dass in der Dithiodiprussiamsäure (und demnach wohl auch in der Dithiotriprussiamsäure) die beiden Sulphydrylgruppen an derselben Cyanurgruppe hängen. — Für diese beiden Säuren sollte man dann als schwefelhaltiges Spaltungsprodukt beim Behandeln mit Salzsäure einen Körper:



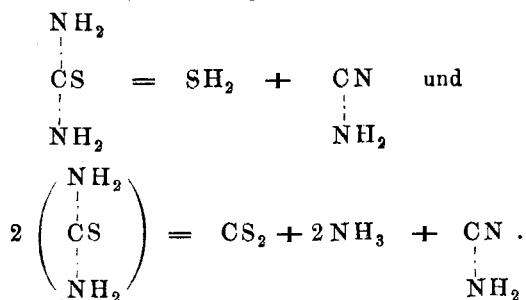
also eine Cyanursäure, in der statt zweier Hydroxyl- zwei Sulphydrylgruppen enthalten sind, erwarten: in der That erhält man aus diesen Spaltungsprodukten beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung Cyanursäure. —

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (etwa 350—400°) werden alle drei unter Entbindung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und Ammoniak und unter Bildung von Melam zersetzt. —

Was die Entstehung dieser Thioprussiamsäuren anbetrifft, so scheint mir dieselbe auf eine Combination mehrerer verschiedener Zersetzungsvorgänge des Schwefelcyanammoniums zurückzuführen zu sein, wie sie sich gerade am günstigsten bei der von mir früher beschriebenen Methode des raschen Erhitzens über freiem Feuer gleichzeitig neben einander vollziehen: damit stimmt wenigstens die von uns oft beobachtete Thatsache überein, dass bei gleichbleibender Wärmezufuhr die Temperatur der Schmelze eine ununterbrochen und in bedeutenden Intervallen differirende ist. — Wenn es auch bis jetzt noch nicht gelungen ist, und ich selbst habe in dieser Hinsicht manchen fruchtlosen Versuch gemacht, die Zersetzung des Sulfoharnstoffs oder des Schwefelcyanammoniums so zu leiten, dass sich, analog dem Zerfall des gewöhnlichen Harnstoffs, Thiocyanursäure neben Ammoniak bildete, so glaube ich doch, dass bei einer bestimmten Temperatur dieser Vorgang eintritt, und wenn auch nur vorübergehend in der ihre Temperatur fortwährend ändernden Schmelze Gruppen von der Zusammensetzung CNSH gebildet werden. Ebensovienig zweifele ich daran, dass unter bestimmten Verhältnissen ein entsprechendes Schwefelderivat bei dem Zersetzungsprozess des Sulfoharnstoffs erzeugt wird, und gerade auf dieses Produkt resp. auf seinen weiteren Zerfall möchte ich die im letzten Hefte dieser Berichte von Hrn. Volhard mitgetheilte Bildung von Guanidin in der Schwefelcyanammoniumschmelze zurückführen, denn, wie die folgende Gleichung erklärt, kann sich Thiobiuret geradeauf in Schwefelkohlenstoff und Guanidin spalten:



Ferner aber denke ich mir auch die beiden folgenden Zersetzungen bei bestimmten Temperaturen in der Schmelze, und zwar dann in überwiegendem Grade, vor sich gehend:



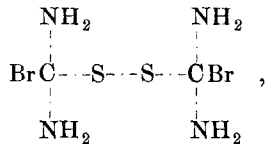
Wie man sieht, würden nach dieser Auffassung unter Umständen gleichzeitig Cyanid- und Thiocyanwasserstoffgruppen auftreten, und von diesen würden nun die entsprechenden Mengen unter Ammoniakentwicklung in ähnlicher Weise zu den Thioprussiamsäuren zusammen-tretend zu denken sein, wie wir uns durch Zusammentritt von nur Cyanamidgruppen unter Ammoniakentwicklung die Bildung des Melams abzuleiten haben. —

#### XV. Ueber Sulfoharnstoff.

Da in neuerer Zeit der Sulfoharnstoff, wie es scheint, von verschiedenen Seiten zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gewählt worden ist, so dürfte es angezeigt sein, schon jetzt auf einige neue Derivate desselben aufmerksam zu machen, mit deren Studium ich in Gemeinschaft mit Hrn. Siegfried beschäftigt bin.

Zunächst haben wir durch einfaches Eintragen von Brom in eine concentrirte alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffes ein bromhaltiges Derivat erhalten, dessen Analysen zu der Formel eines einfachgebromten Sulfoharnstoffes oder eines Additionsproduktes von 1 Brom zu einem Sulfoharnstoff führen. — Die Verbindung scheidet sich beim Eintropfen von Brom in die alkoholische Lösung direct in Form eines schweren weissen Krystallpulvers aus; in Aether unlöslich, wird sie von Alkohol ziemlich leicht gelöst, kann aber aus dieser Lösung nicht wieder un-

verändert erhalten werden; schon beim Erwärmen auf 100° C. (und im feuchten Zustand schon bei 75° C.) erleidet sie Zersetzung, indem sich Schwefel ausscheidet. — Von Wasser wird sie sehr leicht gelöst, jedoch unter sofortiger Zersetzung, denn die Lösung enthält sofort grosse Mengen Bromwasserstoff. Wird die wässrige Lösung erwärmt, so beginnt sie sich schnell von sich ausscheidendem Schwefel zu trüben, und durch fortgesetztes Kochen gelingt es, genau die Hälfte des Schwefelgehaltes als Schwefel abzuscheiden: neben Bromwasserstoff ist in der Lösung dann Sulfoharnstoff und ein anderer schwefelfreier Körper enthalten, den wir bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten konnten, der aber wahrscheinlich ein Cyanamidderivat sein dürfte. — Diese Regeneration von Sulfoharnstoff, und zwar gerade der Hälfte der der Bromverbindung zu Grunde liegenden Sulfoharnstoffmenge, lässt sich mit der Annahme, dass wir es mit einem Bromsubstitutionsprodukt zu thun haben möchten, nicht wohl in Einklang bringen; unter der Annahme dagegen, dass ein Bromadditionsprodukt vorläge, würden sich sämtliche Erscheinungen leicht in der folgenden Weise deuten lassen: das Additionsprodukt wäre entstanden aus 2 Mol. Sulfoharnstoff und 2 Atomen Brom, entsprechend dem folgenden Schema



und die Zersetzung beim Kochen mit Wasser erfolgte nun so, dass ein Schwefelatom als solches austräte, dass die beiden Bromatome sich mit den 2 Wasserstoffatomen einer Amidgruppe verbänden, und so einerseits Sulfoharnstoff regenerirt, andererseits Cyanamid gebildet würde.

Durch Einleiten von Chlorgas in die alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff entsteht ein ganz analoges Derivat, mit dessen Untersuchung wir ebenfalls beschäftigt sind; Jod dagegen scheint nicht in der gleichen Weise auf Sulfoharnstoff einzuwirken. —

Schmilzt man Sulfoharnstoff in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl in eine Röhre ein und erhitzt diese einige Stunden im Wasserbade, so ist das Bromäthyl vollständig verschwunden, und beim Eindunsten der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt eine leicht lösliche, schwierig krystallisirt zu erhaltende Masse, die, wie die Analysen ergeben, durch directe Vereinigung von 1 Molekül Sulfoharnstoff und 1 Molekül Bromäthyl entstanden ist. — Bromwasserstoffsaurer Aethylsulfoharnstoff, wie wir anfangs vermuthet hatten, ist dieser Körper jedoch nicht, denn durch Zersetzen mit Basen erhält man daraus keinen Aethylsulfoharnstoff; sondern, sobald man die Verbindung mit Kalilauge übergiesst und nur ganz gelinde erwärmt, erfolgt tiefere Zersetzung,

denn es entwickelt sich ein furchtbarer, an Aethylsulphydrat entfernt erinnernder Geruch — diese gasförmige Schwefelverbindung wird auch durch Zusatz von Ammoniak zu der Bromäthylsulfoharnstoffverbindung entwickelt; in Quecksilberchloridlösung geleitet, erzeugt sie einen schweren weissen Niederschlag, der jedoch nicht die Eigenschaften des gewöhnlichen Aethylmercaptids zeigt. —

Wir beabsichtigen, im Anschluss an diese Untersuchungen auch die Einwirkung von Säurechloriden, Säureanhydriden u. s. w. auf Sulfoharnstoff zu studiren.

Freiburg i. B., 20. Februar 1874.

### 77. E. Baumann: Weitere Beiträge zur Bildung der Methylhydantoinsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hoppe-Seyler und ich beschrieben vor Kurzem die Bildung der von Schulzen nach Sarkosinfütterung erhaltenen Methylhydantoinsäure bei der Einwirkung von Sarkosin auf eine Lösung äquivalenter Mengen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bei Bluttemperatur. Um aber einerseits aus der Synthese dieses Körpers, andererseits seiner von Schulzen beobachteten Entstehung im Thierkörper bestimmte Schlüsse auf die Bildungsweise des Harnstoffs in demselben machen zu können, war es, wie in der erwähnten Mittheilung angedeutet wurde, nothwendig, festzustellen, ob die Bildung der Methylhydantoinsäure im Organismus nicht aus schon fertig gebildetem Harnstoff stattfinden könne. Die in dieser Richtung anzustellenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Sarkosin und Harnstoff in einer 2procentigen Lösung von doppeltkohlensaurem Natron 2 Tage lang einer Temperatur von ca. 40<sup>o</sup> ausgesetzt wurden; in derselben Weise wurde Sarkosin mit Harnstoff in 1procentiger Lösung von kohlensaurem Natron zusammengebracht; aber in beiden Fällen konnte weder eine Zersetzung des Harnstoffs, noch Bildung von Methylhydantoinsäure beobachtet werden. Die Prüfung auf die Gegenwart letzterer geschah in beiden Fällen auf dieselbe Weise: die Flüssigkeiten wurden mit Schwefelsäure schwach übersättigt und mit Aetheralkohol ausgezogen; diese Auszüge wurden nach dem Abdestilliren des Aethers mit Barytwasser versetzt und nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure im Wasserbade auf ein kleines Volumen verdunstet. In beiden Fällen waren nur Spuren von Baryt in Lösung geblieben, Methylhydantoinsäure war somit in den Flüssigkeiten nicht enthalten. Zum Ueberflusse wurde derselbe Versuch mit Glycocoll wiederholt; aber auch aus diesem wurde unter Anwendung