

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^o 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

obiger Verhältnisse keine Hydantoinsäure gebildet. Nach diesen Versuchen schien es mit hinreichender Sicherheit erwiesen, dass die Methylhydantoinsäure nach Einführung von Sarkosin in den Organismus nicht durch Einwirkung von fertig gebildetem Harnstoff auf dasselbe entstehen konnte.

Während aber Schulzen annahm, die Entstehung des Harnstoffs und der Methylhydantoinsäure geschähe im Organismus bei Zusammentreffen der Carbaminsäuregruppe das einemal mit Ammoniak, das anderemal mit Sarkosin, haben Hoppe-Seyler und ich die Annahme, dass diese Körper durch Anlagerung des Cyansäurerestes an Ammoniak, beziehungsweise Sarkosin gebildet werden, wahrscheinlich gemacht. Es war daher in dieser Richtung noch von Wichtigkeit, das Verhalten der Carbaminsäure gegen Sarkosin zu prüfen. Die zu dem Zwecke unternommenen Versuche wurden an Glycocoll ausgeführt, da dasselbe bei allen früheren synthetischen Versuchen sich vollkommen gleich dem Sarkosin verhielt und ausserdem die zu erwartende Hydantoinsäure den Vortheil grosser Beständigkeit und damit eine sicherere Garantie für die Richtigkeit der Resultate bot, als das Sarkosin. In concentrirtem wässrigem Ammoniak wurde Glycocoll gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit ein Kohlensäurestrom eingeleitet. Die im Wasserbade verdunstete Flüssigkeit wurde mit Barytwasser übersättigt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erwärmt; nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch CO_2 wurde die auf ein kleines Volumen verdunstete Lösung mit Schwefelsäure versetzt: es entstand nur eine schwache Trübung; Hydantoinsäure hatte sich also nicht gebildet. Noch günstigere Bedingungen für die Bildung derselben im Sinne der Ansicht von Schulzen schien folgendes Verfahren zu bieten. Trockenem salzsaurem Glycocoll wurde in einen geräumigen Kolben gebracht und durch Einleiten von trockenem Kohlensäure- und Ammoniakgas in demselben carbaminsaures Ammoniak erzeugt; nachdem sich eine genügende Menge von Letzterem gebildet hatte, wurde der Kolbeninhalt mit absolutem Alkohol einige Zeit gekocht, hierauf zur Trockene verdunstet; aber auch in diesem Falle hatte sich keine Hydantoinsäure gebildet.

Diese Versuche zeigen, dass die Carbaminsäure, wenn sie mit Sarkosin oder Glycocoll zusammenkommt, in der That nicht geneigt ist, sich mit Letzterem unter Wasserabspaltung zu vereinigen, und sprechen indirekt für die Ansicht, dass die Entstehung des Harnstoffs oder der Methylhydantoinsäure im Organismus mit Wahrscheinlichkeit durch directe Anlagerung des Cyansäurerestes an Ammoniak, bez. Sarkosin zu erklären sei.

E. Salkowski hat kürzlich ebenfalls die Methylhydantoinsäure dargestellt und untersucht; seine Angaben stimmen im Wesentlichen mit den von Hoppe-Seyler und mir gemachten überein. Sal-

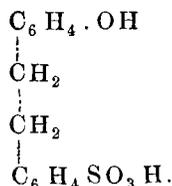
kowski fand hierbei den Schmelzpunkt von wiederholt umkrystallisiertem Methylhydantoïn um ca. 11° höher, als Neubauer und wir angaben. Eine kleine noch zu Gebote stehende Menge von Methylhydantoïn, welches bei $145-146^{\circ}$ schmolz, zeigte in der That nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von $151-152^{\circ}$. Leider konnte dasselbe, da die Menge zu gering war, nicht weiter fortgesetzt werden; es scheint aber danach der von Salkowski angegebene Schmelzpunkt der richtigere zu sein.

73. R. Kade: Ueber die Spaltung der Dibenzylsulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Verfolg meiner Arbeit über die Substitutionsprodukte des Dibenzyls habe ich nachträglich den Aethyläther und eine Anzahl von Salzen dargestellt und analysirt, sowie vornehmlich die Produkte der Kalischmelze untersucht.

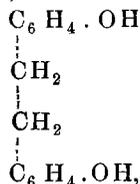
Wird dibenzylsulfosaures Kali bei niedriger Temperatur kürzere Zeit mit Kali geschmolzen, so bildet sich Oxydibenzylsulfosäure:



Weisse, feine, blättchenartige Gebilde, welche in heissem Wasser leichter, fast unlöslich in kaltem sind.

	Gefunden.	Berechnet.		Gefunden.	Berechnet.
H	6.0	5.03	C	60.0	60.4.

In einem zweiten Stadium der Schmelze, welches bei Anwendung einer hohen Temperatur eintritt und sich durch das Auftreten öartiger, brauner Streifen kennzeichnet, wird Dioxydibenzyl gewonnen:



welches weisse, glänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem ziemlich leicht lösliche Blättchen bildet:

	Gefunden.	Berechnet.		Gefunden.	Berechnet.
H	7.08	6.54	C	78.80	78.55.