

Namentlich war der hohe Gehalt an Lithium, so wie das Vorkommen von Kali, Caesium und Rubidium übersehen worden.

Ich theile beifolgendes Resultat meiner Analyse mit, welche mit dem Wasser vorgenommen wurde, wie es vor der Reinigung des Brunnens war und behalte mir eine Mittheilung über die Bestandtheile dieses Wassers nach der Brunnenreinigung und Beseitigung der süßen Wasser vor.

10.000 CC. = 10 Liter enthalten:

Doppeltkohlensaures Kali . . .	0.5876	Gr.
- Natron . . .	12.8090	-
- Lithian . . .	3.8016	-
- Magnesia . . .	9.9500	-
- Kalk . . .	1.7380	-
- Eisenoxydul . . .	0.2644	-
Chlornatrium	0.3438	-
Bromnatrium	0.0026	-
Jodnatrium	0.0014	-
Schwefelsaures Natron	1.8104	-
Thonerde	0.0556	-
Kieselsäure	0.2420	-
Manganoxydul	0.0013	-
Chlorcaesium	Spuren	
Chlorrubidium	Spuren	
Phosphorsäure	Spuren	
Krystallwasser und Verlust . . .	0.2410	-
	<u>31.8488</u>	Gr.

Das Birresborner Mineralwasser ist demnach eins der lithiumreichsten, bekannten Heilwässer.

Cöln, 28. April 1875.

168. Adolf Baeyer: Zur Geschichte des Hydantoin's.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 1. Mai.)

Hr. E. Mulder hat in drei Notizen über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharbstoff¹⁾ die Behauptung aufgestellt, dass hierbei, entgegen meiner Angabe²⁾, kein Hydantoin entsteht. Obgleich die Mittheilungen des Hrn. Mulder mir in keiner Weise Veranlassung gegeben haben, an der Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu zweifeln, so habe ich doch die Versuche noch ein-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1871, 693. Diese Berichte V, 1011; VI, 1016.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 158.

mal wiederholt, um keine Unsicherheit über diesen, für die Geschichte der Harnsäureverbindungen nicht unwichtigen Punkt aufkommen zu lassen.

Meine Vorschrift zur Bereitung des Hydantoin lautet: „Man erhält das Hydantoin durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakalkohol in einem verschlossenen Gefäss im Wasserbade. Ist alles gelöst, dampft man die gelbliche Flüssigkeit ein. . . .“ Hr. Mulder unternimmt nun nach dieser Vorschrift Hydantoin darzustellen, findet aber, dass sich nicht alles löst, sondern im Gegentheil ein in Alkohol unlöslicher Körper gebildet wird, der nicht aus Hydantoin besteht. Was wäre nun wohl naheliegender gewesen, als anzunehmen, dass ich bei meinen Versuchen mehr Alkohol angewendet habe? Hierin liegt in der That die Erklärung der Verschiedenheit unserer Resultate, wenig Alkohol giebt die Mulder'schen Körper, viel dagegen Hydantoin, wie die folgende von Hrn. Fuchs unternommene Wiederholung meiner früheren Versuche von Neuem bewiesen hat.

Bromacetylharnstoff wurde in Portionen von 5 Grm. mit alkoholischem Ammoniak in verschlossenen, birnförmigen Sodawasserflaschen 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Harnstoff war dabei vollständig in Lösung gegangen, die gelbliche Flüssigkeit gab beim Eindampfen eine feste Masse, die beim Ausziehen mit kaltem Wasser Hydantoin hinterliess. Das durch Behandeln mit Thierkohle entfärbte Produkt gab bei der von Hrn. Grabowski ausgeführten Analyse folgende Zahlen, welche absolut genau mit der l. c. mitgetheilten Analyse von Hydantoin, welches aus Allantoin dargestellt und nicht mit Bleioxhydrat gereinigt war, übereinstimmen:

Die Formel $N_2 C_3 O_2 H_4$ verlangt:

	Berechnet.	Aus Allantoin.	Aus Bromacetylharnstoff.
C	36	35.6	35.6
H	4	4.2	4.1
N	28	27.9	27.9.

Der Kohlenstoffgehalt wurde, wie man sieht, etwas niedriger als der Berechnung entspricht gefunden, aber genau so gross wie bei dem vor 15 Jahren aus Allantoin dargestellten Präparat. Es beruht dies auf einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung, welche sich, wie es scheint, am besten durch Behandeln mit Bleioxhydrat (vergl. die angef. Abh.) entfernen lässt. Hierzu fehlte das Material, da die Ausbeute nur unbedeutend war, obgleich die Reaction unter den angegebenen Verhältnissen jedes Mal gelingt. Die Vergleichung der Eigenschaften mit einem in der Sammlung befindlichen, aus Allantoin oder Alloxansäure dargestellten älteren Präparat zeigte die vollständigste Uebereinstimmung. Den Schmelzpunkt des Hydantoin hatte ich l. c.

auf ungefähr 206° angegeben, das alte und das neue Präparat fingen auch bei dieser Temperatur an zu erweichen, waren aber erst bei 216° vollständig geschmolzen, wobei ich dahingestellt sein lasse, ob dieses Verhalten die Folge einer Verunreinigung oder der durch die Hitze bewirkten Zersetzung des Hydantoins ist. Beim Erkalten erstarrten beide Substanzen bei 200—195° krystallinisch; ich hatte früher 157° angegeben, der Erstarrungspunkt ist also wohl je nach der Dauer und der Stärke der Erhitzung verschieden.

Was endlich meine Angabe über Bildung von Hydantoinsäure bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Bromacetylarnstoff betrifft, so lege ich selber keinen Werth darauf, weil das betreffende Produkt nicht analysirt worden ist, und es mir damals noch nicht bekannt war, dass Hydantoinsäure krystallirt. Ebensowenig kann ich aber der entgegenstehenden Behauptung des Hrn. Mulder ohne Weiteres Glauben schenken.

Untersuchungen über die aromatischen Nitrososubstitutionsprodukte.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 1. Mai.)

I.

169. Adolf Baeyer: Ueber aromatische Nitrososubstitutionsprodukte.

Im Folgenden sind die Resultate niedergelegt, welche im hiesigen Laboratorium während des vergangenen Winters bei der weiteren Verfolgung der von Caro und mir¹⁾ begonnenen Untersuchung der Nitrososubstanzen aus der aromatischen Gruppe erzielt worden sind. Die in Angriff genommenen Nitrosoderivate des Dimethyl- und Diäthylanilins, des Phenols, Naphtols und des Resorcins können sämmtlich durch directe Einwirkung der salpetrigen Säure erhalten werden. Die Nitrosogruppe tritt in der Regel nur einmal ein, beim Resorcin dagegen gleich zweimal. Alle Körper aus dieser Klasse zeigen das a. a. O. als typisch bezeichnete Verhalten, durch Oxydation in Nitro-, durch Reduction in Amidosubstanzen überzugehen. Sie sind sehr reactionsfähig, im reinen Zustande aber vollkommen beständig. Ihr Verhalten ist nicht so gleichförmig wie das der Nitrokörper; das Binitrosoresorcin steht ziemlich isolirt da, aber auch die übrigen sind unter einander in vielen Punkten verschieden. So ist z. B. das Nitrosophenol ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es tiefgreifende

¹⁾ Diese Berichte VII, 809, 963, 1638.