

durch Abkühlen zum Erstarren bringt und geringe, noch nicht untersuchte ölige Vereinigungen durch Abpressen entfernt.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass bei der Bildung der obengenannten Dichlornaphtaline die Substitution kein einfacher Process ist. Dieselben entstehen vielmehr, indem zunächst ein Additionsprodukt, das Naphtalintetrachlorid, gebildet wird, welches unter Salzsäureabspaltung die Substitutionsprodukte liefert.

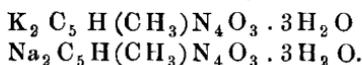
Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

287. H. B. Hill: Ueber die Aether der Harnsäure.

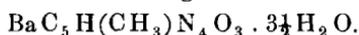
(Zweite Mittheilung.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

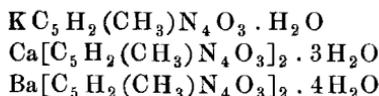
Ich habe bereits¹⁾ die Darstellung und die Eigenschaften der Methylharnsäure, sowie ihrer Zersetzungsprodukte bei Einwirkung von Salzsäure bei 170° beschrieben. Hr. O. R. Jackson hat in dem hiesigen Laboratorium einige Salze dieser Säure dargestellt. Alle untersuchten Salze sind leicht löslich in Wasser und wurden zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Alkohol zur Lösung der Säure in Kali- oder Natronlauge gesetzt, fällt die Salze



Aus einer Lösung in heissem Barytwasser krystallisiren beim Erkalten feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung



Ein ähnlich krystallisirendes Salz kann mittelst Calciumhydrat bereitet werden. Die Salze



werden durch Einwirkung der Säure auf die betreffenden Carbonate in der Siedehitze bereitet, und durch nachherige Fällung der so erhaltenen Lösungen mit Alkohol. Eine Lösung des Monobariumsalzes giebt mit Natriumsulfat $\text{NaC}_5 \text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf Zusatz von Alkohol; mässig concentrirte Lösungen der Alkalisalze gelatiniren beim Erkalten. Diese Salze beweisen zur Genüge, dass Methylharnsäure wie die Harnsäure selbst eine zweibasische Säure ist, eine jedenfalls bemerkenswerthe und theoretisch interessante Thatsache.

Zur Bestimmung der relativen Stellung der Methylgruppe schien es mir von besonderer Wichtigkeit zu sein, die Oxydation in alkali-

¹⁾ Diese Berichte IX, 370.

scher wie in saurer Lösung zu verfolgen und so ihre Beziehung zum Allantoin, zum Alloxan oder zur Parabansäure aufzuklären.

Zur Oxydation der Methylharnsäure in alkalischer Lösung wurde Kaliumpermanganat nach der Methode von Claus und Emde angewandt.¹⁾ Die Lösung muss verdünnt sein, das Filtriren schnell geschehen und das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert werden. Ich fand es dann am geeignetsten, die Flüssigkeit schnell auf ein kleines Volumen einzudampfen. Nach 24 Stunden krystallisirt Methylallantoin aus. Nach einigen Krystallisationen ergab es bei der Verbrennung

	Gefunden.	Berechnet für $C_4H_5(CH_3)N_4O_3$.
C	34.39	34.89
H	5.13	4.65.

Die Ausbeute beträgt etwa 15 pCt. von der theoretischen Menge. Aus der Mutterlauge fällt Alkohol ein Kalisalz, wahrscheinlich der Methylallantoinensäure. In Anbetracht seiner wenig einladenden Eigenschaften wurde es nicht weiter untersucht.

Methylallantoin krystallisirt in klaren, monoklinen Prismen, die vollständig dem gewöhnlichen Allantoin gleichen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung bei 225° . Wenn zu der heissen, concentrirten Lösung Silbernitrat und dann überschüssiges Ammoniak gesetzt wird, so fällt die Silberverbindung in Form kurzer Prismen nieder, leicht löslich in heissem Wasser, aber wenig in kaltem. Bei 100° getrocknet ergab sie bei der Analyse:

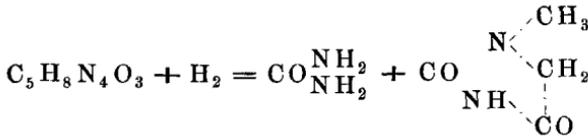
	Gefunden.	Berechnet für $AgC_4H_4(CH_3)N_4O_2$.
Ag	38.61	38.71.

Methylallantoin wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbad nach den Angaben von Baeyer²⁾ erhitzt, das freigewordene Jod wurde mit Schwefelwasserstoff reducirt und die Jodwasserstoffsäure mit Bleicarbonat entfernt. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen nach einiger Zeit klare Krystalle, die von der syrupartigen Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt durchsichtige Prismen bildeten, die, leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit Zinkchlorid keinen Niederschlag geben. Ihr Schmelzpunkt wurde bei $144 - 145^{\circ}$ gefunden. — Neubauer³⁾ giebt diese Eigenschaften und den Schmelzpunkt 145° für das Methylhydantoin an, wie er es aus Kreatinin durch Erhitzen mit Barytwasser erhielt. Die Reaction geht also in folgender Weise vor sich:

¹⁾ Diese Berichte VII, 226.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 117, S. 178; Bd. 130, S. 158.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 137, S. 288.



Einmal, als die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure länger fortgesetzt wurde, wurde eine in breiten, rhombischen Tafeln krystallisierende Substanz erhalten, die leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, mit einer alkoholischen Lösung von Zinkchlorid einen Niederschlag gab. Diese Krystalle schmolzen bei 105° und sublimirten leicht bei 100° . Sie waren offenbar Sarkosin, durch Zersetzung des Methylhydantoin's gebildet.

Bei Oxydation der Methylharnsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 wird eine Lösung erhalten, die bei Zusatz von Ammoniak eine tiefe Purpurfarbe giebt. Aus dieser Lösung war ich indess noch nicht im Stande, ein krystallisirtes Produkt zu isoliren. Bei schnellem Eindampfen wurde ein dicker Syrup erhalten, der indess auch nach langem Stehen im Vacuum über Aetzkali nicht fest wurde. Alkohol löste diesen Syrup leicht auf, und die Lösung blieb bei Zusatz von Aether klar und hinterliess beim Eindampfen abermals einen Syrup. Die Versuche durch Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff krystallisirendes Alloxantin oder Dialursäure zu erhalten, blieben in gleichem Maasse erfolglos.

Die Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure nach Schlieper¹⁾ gab dasselbe Resultat. Diese Thatsache genügte, um zu beweisen, dass die Lösung kein gewöhnliches Alloxan enthielt. Ich versuchte daher, aus ihr auf dem gewöhnlichen Wege Salze der Methylalloxansäure zu erhalten, indess ich fand, dass diese Salze in Wasser leicht löslich waren und so unbeständig, dass die Zahlen, die ich aus wiederholten Analysen erhielt, sich den von Mesoxalsäure verlangten näherten. Der einzige Weg, der mit Erfolg zur Gewinnung eines beständigen Produkts führte, war der folgende. Methylharnsäure wird in eine möglichst kleine Quantität starker Salpetersäure eingetragen, der Ueberschuss der Salpetersäure nach dem Verdünnen mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Lösung von der Kohlensäure durch Stehenlassen im Vacuum befreit, sodann reichlich mit Alkohol verdünnt und filtrirt. Bei sorgfältigem Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat scheidet sich ein dicker, halbgelatinöser Niederschlag von methylalloxansaurem Kalium ab. Bei 100° getrocknet gab er bei der Analyse

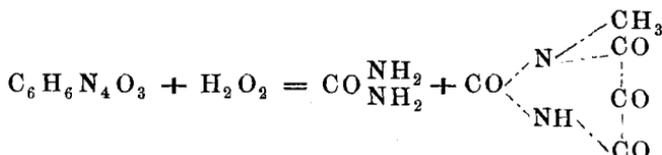
	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}_5\text{Ca}$.
Ca	18.61	18.69	18.87
N		13.68	13.21.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 55, S. 261.

Wenn zuerst das Ammoniak und dann der Alkohol zugesetzt wird, ist der Niederschlag mehr flockig, enthält dann aber $\text{Ca} = 20.88$, $\text{N} = 10.75$. Nach dem Trocknen ist das Calciumsalz nur wenig löslich in kaltem Wasser. Es wird aus dieser Lösung durch Alkohol wieder ausgefällt mit 20.46 pCt. Ca. Insofern als es der Hauptpunkt war, die Bildung von Methylalloxan nachzuweisen, behandelte ich das durch Ammoniak aus der alkoholischen Lösung niedergeschlagene Calciumsalz mit einem Strom von Wasserdampf. Das Destillat enthält Methylamin, gab deutlich Hofmann's Isocyanürreaction, und das aus ihm bereitete Platinsalz gab

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	41.76	41.61.

Zur weiteren Bestätigung gelang es mir gewöhnlichen Harnstoff als das zweite Produkt bei der Bildung von Methylalloxan zu isoliren. Nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat wurde der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen entfernt und das Chlorkalium mit absolutem Alkohol abgeschieden, die alkoholische Lösung gab zur Syrupdicke eingedampft bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure, salpetersauren Harnstoff in seiner charakteristischen Form, die daraus abgeschiedene freie Base schmolz bei $129-130^{\circ}$. Die Reaction lässt sich daher ausdrücken:



Während Methylalloxan in alkalischer Lösung so unbeständig erscheint, besitzt es in saurer Lösung eine merkwürdige Beständigkeit. Es kann längere Zeit mit starker Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat gekocht werden, bevor die rothe Färbung verschwindet. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwindet die rothe Farbe und die Lösung enthält Methylparabansäure. Die geeignetste Methode zur Darstellung dieser ist, die Methylharnsäure mit 5 bis 6 Theilen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. zu kochen, bis ein herausgenommener Tropfen nicht mehr durch Ammoniak gefärbt wird. Der Ueberschuss der Säure wird sodann im Wasserbad verjagt, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Syrup zurück, der bald in durchscheinenden, concentrischen Prismen krystallisirt, diese werden zur Trockne abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 10—14 pCt. des theoretischen Betrages.

Diese Substanz ist ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Sie giebt keinen Niederschlag mit Calciumchlorid, nur nach Zusatz von Ammoniak entsteht in der Hitze ein Niederschlag. Silbernitrat fällt sie nur in concentrirten Lösungen. Sie schmilzt bei 149.5° und sublimirt leicht bei höherer Temperatur.

Bei 100° getrocknet gab sie bei der Verbrennung:

	Gefunden.	Berechnet für $C_4 N_2 H_4 O_3$.
C	37.48	37.50
H	4.04	3.13.

Das mittelst Silbernitrat und nachherigen Zusatz von Ammoniak aus concentrirter Lösung bereitete Silbersalz fällt in Nadeln nieder. Diese sind löslich in heissem Wasser und aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in mikroskopischen, flachen, rhombischen Tafeln. Es kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden und gab bei der Analyse

	Gefunden.	Berechnet für $AgC_4 H_3 N_2 O_3$.
Ag	45.95	45.95.

Es kann kein Zweifel sein, dass diese Substanz identisch ist mit derjenigen, welche Dessaignes¹⁾ aus Kreatinin durch Einwirkung von salpetriger Säure und Salzsäure erhielt, die später von Strecker²⁾ als Methylparabansäure erkannt wurde. Dessaignes giebt keinen Schmelzpunkt an, obwohl er sagt, dass sie schmilzt und sublimirt. Es beschreibt sie auch als nur etwas löslich in Aether.

Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methylharnsäure noch beschäftigt, habe auch Dimethylharnsäure dargestellt und hoffe bald der Gesellschaft über ihre Derivate berichten zu können. Die Details dieser Untersuchung werden in den Proceedings of the American Academy erscheinen.

Harvard University, Cambridge, Mass., 21. Juni 1876.

288. O. Emmerling und A. Oppenheim: Die Einwirkung der Salpetersäure und der Halogene auf Oxyvitinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verdünnte Salpetersäure bildet mit Oxyvitinsäure dieselbe Hydroxybenzoëssäure, welche andere Oxydationsmittel mit derselben erzeugen³⁾. Auch concentrirte Salpetersäure liefert diese Substanz gemengt mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 97, S. 343.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 118, S. 164.

³⁾ Diese Berichte IX, S. 326.