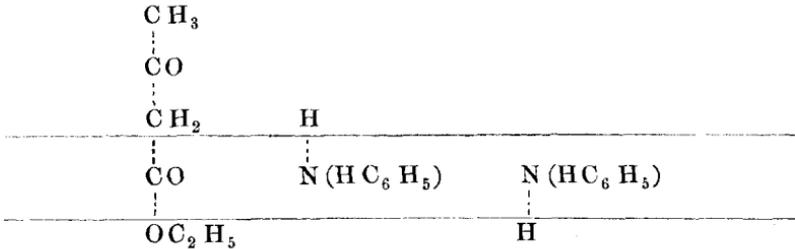


CO (NHC₆H₅)₂, sein möchte. Wirklich ergab die Analyse, dass das Reactionsprodukt nichts anderes als der genannte Körper im Zustande völliger Reinheit ist. Es hatte also unter Einwirkung zweier Moleküle Anilin auf ein Molekül des Acetessigäthers, unter Bildung von Aceton und Alkohol eine Spaltung im Sinne des folgenden Schemas stattgefunden:



Weitere Versuche werden ergeben, ob eine passende Abänderung der Methode das gesuchte Amid zu liefern vermag. Die Vermuthung, dass analog dem eben beschriebenen Vorgange alkoholisches Ammoniak mit dem Aether Harnstoff liefern werde, hat sich nicht bestätigt. Der Versuch nahm vielmehr einen unerwarteten Verlauf, welcher nach völliger Klarlegung den Gegenstand einer ferneren Mittheilung bilden soll.

292. Dieselben: Ueber Derivate der Dehydracetsäure.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCXC; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem die früher beschriebenen Reactionen der Dehydracetsäure C₃H₃O₄ mit Alkalien und alkalischen Erden ¹⁾ uns genöthigt hatten, zunächst darauf zu verzichten, ihre Natur durch einfache Abspaltung von Kohlensäure zu erforschen, und nachdem auch Erhitzen mit Zinkstaub, wobei fast vollständige Verkohlung eintritt, dem Ziele nicht näher geführt hatte, mussten wir uns entschliessen, auf dem langwierigeren Wege der Darstellung ihrer Derivate, die vollständigere Kenntniss dieser Säure zu erstreben.

Zunächst erschien die Darstellung ihres Chlorids von Wichtigkeit. Hierzu fanden wir die Wirkung des Dreifach-Chlorphosphors im offenen Gefäss nicht ausreichend, offenbar, weil bei der Siedetemperatur desselben noch keine Einwirkung stattfindet. Am vortheilhaftesten erwies es sich die Dehydracetsäure in Phosphorxychlorid zu lösen, zu erwärmen, wobei keine Salzsäure entweicht, und Phosphorpentachlorid

¹⁾ Diese Ber. IX, S. 323.

bis zur Beendigung der lebhaften Reaction einzutragen. Hierbei ergab sich, dass auf ein Molekül der Säure zwei Moleküle PCl_5 in Wirkung treten. Das Reactionsprodukt ward in Wasser gegossen, wobei ein stark gefärbtes Harz zurückblieb, welches sich bei Destillationsversuchen unter Salzsäureentwicklung zersetzt. Verdünnte Natronlauge entzieht ihm die färbende Verbindung und hinterlässt eine kleine Menge krystallinischer Substanz, die aus Alkohol in der Form schwach röthlich-gefärbter Nadeln gewonnen werden kann.

Die Analyse erwies sie als Dehydracetchlorid $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, d. h. als Dehydracetsäure, in welcher zwei OHgruppen durch Cl vertreten sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 101° . Nicht unzersetzt destillirbar, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig wird sie durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Dehydracetsäure zurückverwandelt. Mehr Sauerstoff in ihr durch Chlor zu ersetzen ist nicht gelungen.

Dieses Resultat, zusammengehalten mit der nachgewiesenen einbasischen Natur der Dehydracetsäure, zwingt dazu in derselben eine Carboxylgruppe und eine einzige Hydroxylgruppe anzunehmen. Ihr viertes Sauerstoffatom muss demnach ganz an Kohlenstoff gebunden sein.

Aus dem krystallinischen Aethyläther der Säure $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl, schmelzend bei $91^\circ.6$, nur um $0^\circ.8$ höher als der Methyläther) ward durch Eindampfen seiner Lösung in alkoholischem Ammoniak das Amid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2$ bereitet. Es ergab sich jedoch, dass mit grösserer Leichtigkeit das Amid durch Eindampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in wässrigem Ammoniak in zu Kugeln vereinten Krystallnadeln erhalten wird. Dasselbe schmilzt bei $208^\circ.5$, ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, obgleich die wässrige Lösung erst stundenlang nach dem Erkalten zu kugelförmigen Krystalldrusen erstarrt. Das Amid ist ohne Ammoniakentwicklung sublimirbar und fängt schon bei 130° an sich zu verflüchtigen.

Bei starkem Erhitzen zersetzt wässriges Ammoniak Dehydracetsäure in derselben Weise, wie es für die fixen Alkalien a. a. O. beschrieben ist.

Dehydracetanilid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$ entsteht beim Erwärmen der Säure mit einem Ueberschuss von Anilin und Entfernung des letzteren durch vorsichtigen Zusatz von Säuren. Es bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 115° , die mit Wasserdämpfen flüchtig sind und beim Erhitzen für sich zersetzt werden. In verdünnter Salzsäure ist es löslich und giebt mit Platinchlorid ein sehr zersetzliches Doppelsalz. Erwärmen mit concentrirter Salzsäure setzt unter Bildung von Anilinchlorhydrat Dehydracetsäure frei.

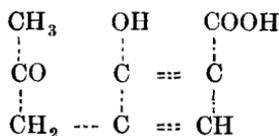
Monochlordehydracetsäure $C_8 H_7 Cl O_4$ erhält man durch halbstündiges Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform als kleinkrystallisirte, in Alkohol lösliche, bei 93^0 schmelzende Nadeln. Die Ausbeute ist unbefriedigend. Bei längerem, etwa sechsständigem Einleiten von Chlor und Verdunsten des Chloroforms blieb eine Flüssigkeit zurück, welche noch nicht näher untersucht ist.

Monobromdehydracetsäure $C_8 H_7 Br O_4$ entsteht durch Erwärmen der Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform mit Brom auf $30-40^0$. Sie bildet gelbliche Krystallkörner, die bei 134^0 schmelzen. Auch bei ihrer Darstellung tritt reichliche Verharzung ein.

Besondere Sorgfalt wurde auf das Studium der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dehydracetsäure verwandt. Jodwasserstoffsäure verharzt die letztere. Dagegen liefert Zink und Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung derselben gefügt, eine neue wasserstoffreichere Säure, die durch vorsichtiges Verdunsten des Alkohols und Ausziehen mit Aether gewonnen wird.

Wir wollen von dieser aus Alkohol in zu Blätter vereinigten mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Säure, welche in Wasser löslicher ist als die ursprüngliche Substanz, die keine Eisenreaction giebt und die bei etwa 187^0 schmilzt, heute nur die eine Thatsache anführen: dass sie nicht ein einfaches Wasserstoffadditionsprodukt ist, sondern dass bei ihrer Bildung Sauerstoff aus der Dehydracetsäure abgespalten wird. Wir hoffen über ihre Natur sowie über Oxydationsversuche der Dehydracetsäure bald weitere Nachrichten geben zu können.

Versuchen wir auf Grundlage der bis jetzt gewonnenen Thatsachen ein Bild von der molekularen Anordnung der Dehydracetsäure zu gewinnen, so sind dabei in Betracht zu ziehen: 1) ihre Monobasicität, 2) das Vorhandensein in ihr von zwei Hydroxylgruppen, 3) ihre gesättigte Natur, die durch ihr Verhalten gegen Halogene und Wasserstoff bewiesen wird und die nur durch mehrfache Kohlenstoffbindungen erklärt werden kann, 4) ihr leichtes Zerfallen in Aceton und Essigsäure bei Einwirkung von Alkalien. Diese Eigenschaften finden Ausdruck in einer Formel, wie die folgende:



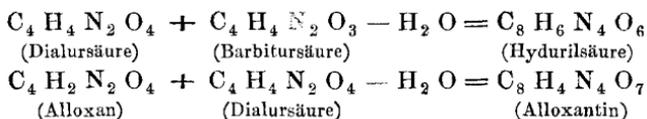
welche überdies die 6 Kohlenstoffatome der beiden unteren Reihen in solche Beziehung zu einander setzt, dass ihre Umsetzung in eine aro-

matische orcinartige Verbindung als möglich erscheint. Selbstverständlich fehlt dieser Formel noch die synthetische Begründung, und sie kann für nichts anderes angesehen werden, als für einen ungefähren vorläufigen Ausdruck der bisher gewonnenen Anschauungen.

293. John Murdoch und Oscar Doebner: Ueber Hydurilsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCI; verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

Unter dem Namen Hydurilsäure hat zuerst Schlieper¹⁾ ein bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure neben Alloxan entstehendes Oxydationsprodukt beschrieben. Baeyer²⁾ fand später im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, dass dieselbe Säure oder vielmehr ihr saures Ammoniaksalz sich beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150⁰ neben Ameisensäure und Kohlensäure bildet, und dass dies eine geeignetere Darstellungsmethode ist. Er stellte zuerst ihre empirische Zusammensetzung $C_8 H_6 N_4 O_6$ fest und untersuchte in eingehender Weise ihre Derivate. Baeyer wies darauf hin, dass die Hydurilsäure in derselben Beziehung zur Dialursäure und Barbitursäure steht, wie das Alloxantin zum Alloxan und der Dialursäure, nämlich:



Versuche, die das Alloxantin zum Ausgangspunkte hatten, führten zu der Beobachtung, dass die Hydurilsäure sich mit Leichtigkeit sowohl aus Alloxantin wie aus Alloxan bildet, und dass ihre Bildung aus Alloxantin bei weitem die einfachste Darstellungsmethode der Säure ist.

Das Alloxantin wurde in bekannter Weise dargestellt. Harnsäure wurde in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung allmählig eingetragen, nach 24stündigem Stehen das abgeschiedene Alloxan abfiltrirt, durch Abpressen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Salpetersäure befreit, sodann direct in Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gebildete Alloxantin wurde sodann durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt.

Wird lufttrockenes Alloxantin für sich in einem zugeschmolzenen Rohr einige Stunden (3—4) auf 170⁰ erhitzt, so zeigt sich beim

¹⁾ Schlieper, Ann. Chem. Pharm. LVI, 1.

²⁾ Baeyer ibid. CXIX, 178, CXXVII, 1, 199, CXXXI, 29.