

Mittheilungen.

480. C. Böttinger: Ueber Acetylenharnstoff.

(Eingegangen am 3. Novembr.; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die von Herrn H. Schiff in den *Annalen der Chemie*¹⁾ Bd. 189. 157 veröffentlichte Mittheilung über Acetylenharnstoff nöthigt mich zu folgender Bemerkung.

Schon vor längerer Zeit untersuchte ich das Verhalten des Glyoxals gegenüber Harnstoff. Diese Versuche habe ich nicht beendet, weil ich zunächst eine bei der Gelegenheit gemachte Beobachtung erledigen zu müssen glaubte.

Wird nämlich ein Volum einer concentrirten Lösung von Glyoxal mit zwei Volumen einer kalt gesättigten Lösung von Harnstoff in in 50 pCt. Blausäure vermischt und das Gemenge kurze Zeit ($\frac{1}{4}$ Minute) auf 90—100° erwärmt, so erfolgt lebhaftere Reaction, welche durch sofortiges Abkühlen zu mässigen ist. Es entweicht Blausäure. Alsbald, jedenfalls nach kurzer Zeit, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet grosse Mengen eines schneeweissen, harten Krystallpulvers (a) ab.

Die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos, wenn das angegebene Verfahren eingehalten wird. Jede Abänderung des letzteren hat Gelbfärbung der Flüssigkeit zur Folge.

Das Krystallpulver wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser abgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird der Körper in langen, farblosen und spröden Nadeln gewonnen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, viel leichter im heissen. Die Substanz löst sich leicht in heissen Säurelösungen z. B. von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten Krystallisationen ab, welche ich noch nicht untersuchte.

Der Körper löst sich sehr allmählich in erwärmter Natronlauge, wobei andauernd Ammoniak entweicht. Die Lösung desselben in concentrirten Alkalien färbt sich beim Erhitzen roth. Als Zersetzungsprodukte habe ich nur Kohlensäure und Ammoniak nachgewiesen.

Die Substanz zersetzt sich in höherer Temperatur. Werden einige Krystalle auf einem Uhrglas erhitzt, so zersplittern dieselben in winzige, glänzende Bruchstücke, welche nach allen Richtungen hinspritzen. Der Körper decrepitiert. Alsdann färbt er sich graubraun, endlich braun und entwickelt ein flüssiges, beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrendes Sublimat, welches sich in warmem Wasser

¹⁾ Das betreffende Heft erhielt ich gestern Abend.

leicht auflöst. Diese Lösung besitzt sehr schwach saure Eigenschaften. Wird das Erhitzen in einer einseitig geschlossenen Schenkelröhre vorgenommen, so lassen sich die beschriebenen Erscheinungen besonders gut beobachten. ausserdem aber die mächtige Entwicklung von Ammoniak und unverkennbar der Geruch nach Blausäure wahrnehmen.

Aus der Mutterlauge des im Vorstehenden beschriebenen Körpers lässt sich eine andere Substanz (b) gewinnen, deren heisse wässrige Lösung intensiv gelb gefärbt ist, und welche in glänzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Körper löst sich auch schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem. Von heissem Wasser wird er nur sehr allmählich gelöst. Heisse verdünnte Säuren lösen den Körper leicht auf. Aus den erkaltenden Lösungen krystallisiren Nadeln.

Der Körper löst sich mit gelber Farbe in Natronlauge. Die Lösung erfolgt rasch, unter Angabe von Ammoniak und Bildung von Kohlensäure. Die Lösung des Körpers in concentrirten Alkalien färbt sich beim Erhitzen roth.

Der Körper entwickelt beim Erhitzen Blausäure und Ammoniak. Die Zersetzung geht ruhig von Statten.

Die Analysen der beiden Körper ergaben die Werthe:

Substanz (a).

I.	0.1987 Gr. Subst.	lieferten	0.2409 Gr. CO ₂	= 33.06 pCt. C
	-	-	0.0863 - H ₂ O	= 4.82 - H
II.	0.2391 - - -		0.2883 - CO ₂	= 32.88 - C
	-	-	0.1030 - H ₂ O	= 4.79 - H
III.	0.1539 - - -		0.05824 - N	= 37.85 - N
			50.5 CC. N bei 751 Mm. B. und 14° C. Temp.	

Substanz (b).

IV.	0.1874 Gr. Subst.	lieferten	0.2273 Gr. CO ₂	= 33.08 pCt. C
	-	-	0.0807 - H ₂ O	= 4.78 - H
V.	0.1456 - - -		0.055289 - N	= 37.98 - N
			47.5 CC N bei 754 Mm. B. und 14° C. Temp.	

Die Werthe entsprechen der Formel C₄H₈N₄O₂, welche verlangt.

	Berechnet.	Gefunden.					pCt.
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	33.80 pCt.	33.06	32.88	—	33.08	—	pCt.
H	4.33 -	4.82	4.79	—	4.78	—	-
N	39.44 -	—	—	37.85	—	37.98	-

Die geringen Differenzen, welche vorstehende Zusammenstellung der Werthe aufzeigen, beruhen wahrscheinlich darauf, dass den nur im Exsiccator getrockneten Substanzen kleine Mengen Feuchtigkeit innig anhafteten. Aus der Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen lässt sich schliessen, dass die beiden beschriebenen Körper gleiche empirische Zusammensetzung haben. Die Constitution der Verbindungen

ist indessen kaum erwiesen, deren Eigenschaften ausserdem noch nicht gebührend erforscht.

In Folge der Lectüre von Schiff's Abhandlung habe ich heute Substanz (a) mit allen oben angeführten Eigenschaften in der Weise dargestellt, dass ich Salzsäure an Stelle der Blausäure verwendete.

Darmstadt, Labor. d. Polytechn., 1. November 1877.

481. M. Jaffe: Ueber das Verhalten der Benzoëssäure im Organismus der Vögel.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. F. Tiemann.)

Bereits vor längerer Zeit hat Shepard ¹⁾ im Laboratorium von G. Meissner zu Göttingen die wichtige Thatsache constatirt, dass Benzoëssäure im Organismus der Vögel nicht in Hippursäure umgewandelt wird. Shepard hat auch gefunden, dass an Stelle der Hippursäure andere Umwandlungsprodukte auftreten, deren Untersuchung aber nicht zu Ende geführt werden konnte und deshalb zu keinem entscheidenden Resultate geführt hat. Er giebt an, zwei neue Körper isolirt zu haben, von denen dem einen die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ (Shepard bedient sich der alten Atomgewichte), dem anderen die allerdings nur aus einer einzigen Analyse abstrahirte Formel $C_{14}H_9NO_2$ zukommen sollte.

Eine erneute Untersuchung des Verhaltens der Benzoëssäure schien mir von Wichtigkeit zu sein, weil man auf diesem Wege vielleicht hoffen durfte, zu einer Kenntniss der Vorstufen der Harnsäure im Organismus der Vögel zu gelangen; denn es war wohl möglich, dass die Benzoëssäure hier statt mit Glycocoll mit anderen, stickstoffhaltigen Produkten in Verbindung tritt, welche vielleicht zur Harnsäure in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Amidosäuren Glycocoll, Leucin u. s. w. zum Harnstoff der Säugethiere.

In der That gelang es mir nachzuweisen, dass als Hauptumwandlungsprodukt eine stickstoffhaltige, von der Hippursäure durchaus verschiedene Säure auftritt, welche aber ebenso wie diese als eine gepaarte Benzoëssäure betrachtet werden muss. Die Angabe Shepard's, dass keine Hippursäure gebildet wird, kann ich vollkommen bestätigen. Die neue Substanz, für welche ich den Namen Ornithursäure vorschlagen möchte, ist offenbar dieselbe, der Shepard die Formel $C_{14}H_{19}NO_2$ gegeben, deren Eigenschaften und Zusammensetzung aber von ihm, weil er sie nur in sehr unreinem Zustande unter Händen gehabt, gänzlich verkannt worden sind. ²⁾

¹⁾ Henle u. Pfeuffer's Zeitschr. f. ration. Medicin 3. Reihe, Bd. 31, S. 216.

²⁾ Ausser dem im Folgenden zu beschreibenden Produkte findet sich in den Hühnerexcrementen mindestens noch ein anderes Benzoëssäurederivat, dessen Unter-