

dieser zwei Körper ist nur Eins. Daher konnten Metallbestimmungen in den Salzen nicht Aufschluss über die nähere Zusammensetzung der Säure geben. Die Analysen stimmen alle sehr gut für beide Formeln. Es zeigte sich aber, dass die Verbindungen keinen Stickstoff enthielten. Wir haben ferner einige Neutralisationsversuche mit dem saurem Kaliumsalz gemacht, welche zeigen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Ein Bariumsalz wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Barium dargestellt, und viel mehr Barium darin gefunden, als für ein neutrales Salz einer Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist. Die Analysen stimmen jedoch nicht gut mit der berechneten Menge für das neutrale Salz der dreibasischen Sulfoisophtalsäure. Der Schluss unseres Semesters verhindert augenblicklich die Fortsetzung der Untersuchung. Wir behalten uns aber das Studium der von uns bisher besprochenen Verhältnisse vor.

Baltimore, Ver. Staat., den 5. Juni 1878.

**341. C. J. Mabery und H. B. Hill: Ueber die Dimethylharnsäure.**  
(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Methylharnsäure und einige Derivate derselben beschrieben<sup>1)</sup>; das Studium der Dimethylharnsäure konnte, durch andere Arbeiten unterbrochen, erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen werden.

Wird trocknes, neutrales, harnsaurer Blei mit überschüssigem Jodmethyl erhitzt, so bildet sich leicht die Dimethylharnsäure; allein unter diesen Umständen ist die Zersetzung des Bleisalzes nie vollständig, und das erhaltene Produkt ist ein Gemenge der Mono- und Dimethylverbindungen, die wir noch nicht von einander mit hinreichender Schärfe haben scheiden können. Wird das Jodmethyl in wenig mehr als theoretischer Menge angewandt und mit dem gleichen Gewichte Aether verdünnt, so geht die Zersetzung bei 165° rasch von Statten, und nach 15 bis 20 Stunden ist sie beendet. Um die Bildung der Monoverbindung ganz zu verhindern, haben wir es vortheilhaft gefunden, ein etwas überschüssiges Kalihydrat enthaltendes Kalisalz zur Fällung des Bleisalzes anzuwenden. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab in der bei 160° getrockneten Substanz:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_8N_4O_3$
C	42.72	42.60	—	42.85
H	4.34	4.44	—	4.08
N	—	—	28.21	28.57.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 370 und 1090.

Die Dimethylharnsäure bildet kleine, schiefe Prismen, die den optischen Eigenschaften nach einem der schiefen Systeme angehören. Die über Schwefelsäure im Vacuo getrocknete Substanz verlor beim Erhitzen auf 160° ein Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet f. $C_7H_8N_4O_3 \cdot H_2O$
H <sub>2</sub> O	8.46	8.19
		8.41.

Aus gesättigten Lösungen scheidet sich die Säure bei Temperaturen, die 100° nahe liegen, zuweilen in dicken, an beiden Enden zugespitzten Prismen aus, die wasserfrei zu sein scheinen. Ein solches Präparat, dem die wasserhaltigen Prismen noch beigemischt waren, verlor im Vacuo getrocknet beim Erhitzen auf 160° 2.65 pCt.

Die Säure schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation. Sie löst sich in etwa 200 Theilen kochenden und 800 Th. kalten Wassers, kaum in Alkohol, Aether und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, beim Verdünnen wieder auskrystallisirend.

Löst man die Säure in wenig heisser Kalilauge auf und setzt Alkohol zu, so fällt das Salz  $K_2C_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot 4H_2O$  in schönen, atlasglänzenden Nadeln nieder, die sehr leicht in Wasser löslich, in Alkohol nicht ganz unlöslich sind. Das im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 140°:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	20.57	20.92

Im wasserfreien Salze:

K	28.95	28.73
---	-------	-------

Ein ähnliches, in Alkohol weniger lösliches Salz  $Na_2C_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  lässt sich mit Natronlauge erhalten:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	25.46	25.23

In der bei 140° getrockneten Substanz:

	Gefunden	Berechnet
Na	18.91	19.17

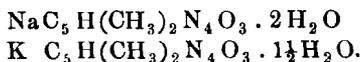
Wird die Säure in heissem Barytwasser aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Salz  $BaC_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot 3H_2O$  in platten, durchsichtigen Prismen aus, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	14.10	14.07

In dem bei 140° getrockneten Salze:

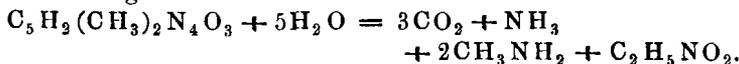
	Gefunden	Berechnet
Ba	41.86	41.59.

Das Salz  $Ba[C_5H(CH_3)_2N_4O_3]_2 \cdot 3H_2O$  wird durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt und Fällern mit Alkohol erhalten. Auf ähnliche Weise erhält man die Salze:



Durch diese Salze wird also die Dimethylharnsäure ganz bestimmt als eine zweibasische Säure charakterisirt.

Mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt die Dimethylharnsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll nach der Gleichung:



Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das zur Trockne eingedampfte Reactionsprodukt mit Bleioxydhydrat im Dampfströme destillirt, und das erhaltene salzsaure Methylamin durch absoluten Alkohol vom Chlorammonium möglichst befreit. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Platinsalz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.76	41.61.

Das aus dem Destillationsrückstande dargestellte Glycocollkupfer gab bei 130° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	8.22	7.85

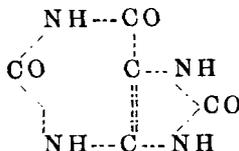
Die getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
CuO	37.54	37.55.

Um die obige Gleichung noch weiter controlliren zu können, haben wir den Chlorgehalt der gemischten salzsauren Salze bestimmt und denselben zu 57.07 pCt., statt der auf zwei Moleküle Methylamin und ein Molecül Ammoniak berechneten 56.50 pCt., gefunden.

Die vorstehenden Thatsachen beweisen, dass die zwei in der Harnsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome mit zwei verschiedenen Stickstoffatomen direct verbunden sind. Werden diese zwei Wasserstoffatome durch Methyli ersetzt, so können alsdann die zwei übrigbleibenden Wasserstoffatome gegen Metalle ausgetauscht werden.

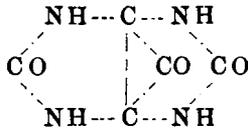
Dieses Verhalten findet eine einfache Erklärung nur bei der Annahme, dass die Harnsäure viermal die Gruppe NH enthält. Dieser Forderung entsprechen nur zwei von den verschiedenen für die Harnsäure vorgeschlagenen Structurformeln, nämlich die von Medicus<sup>1)</sup> vorgeschlagene



und die von Fittig<sup>2)</sup> gegebene

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 175. 24.

<sup>2)</sup> Grundriss der org. Chem. Zehnte Aufl. S. 309.



Mit dem Studium der Oxydationsprodukte sind wir eben beschäftigt.

Cambridge, Harvard-College, 4. Juni 1878.

### 342. L. Barth und J. Schreder: Ueber Diphenole.

[Der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 4. April 1878.]  
(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns<sup>1)</sup> eine Reaction beschrieben, bei welcher aus Phenol, unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Salicylsäure, Oxybenzoësäure und hauptsächlich ein Körper von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , der Diphenol genannt wurde, entstand. Wir haben nun diesen letzteren Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt seien.

Die Darstellung des Rohproduktes und die Trennung von den mitgebildeten Säuren geschah in der Weise, wie in der citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Rohdiphenol erstarrte nach längerer Zeit mehr oder weniger krystallinisch<sup>2)</sup>.

Die weitere Verarbeitung war nun etwas abweichend von der früher angegebenen. Zunächst wurde die Masse im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei ging sie bei einem Drucke von beiläufig 150 mm grösstentheils zwischen 310—330° über. Der Rückstand, eine dunkel gefärbte, zähe Masse, etwa 5 Procente des Gesamt-Diphenols betragend, wurde einstweilen bei Seite gestellt. (A). Das Destillat wurde nach kurzer Zeit zu einer harten, krystallinischen Masse, welche schon mit freiem Auge wahrnehmbar zwei verschiedene Krystallformen zeigte, lange dünne Nadeln und Blättchen. Die früher angewendete Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde als nicht zum Ziele führend aufgegeben, dagegen erwies sich folgende Trennungsmethode als brauchbar.

Die Krystallmasse wurde in viel siedend heissem Wasser aufgenommen, worin sie unter vorherigem Schmelzen relativ nicht allzu-

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber., II. Abth., 62, pag. 547.

<sup>2)</sup> In den Sitzungsberichten der k. Akademie l. c. wird in einer Anmerkung erwähnt, dass sich in dem damals beschriebenen Diphenol nach mehrwöchentlichen Stehen Krystallansätze zeigten, die von der Oberfläche ausgehend, sich gegen das Innere verbreiteten, und die Vermuthung ausgesprochen, dass der Körper mit der Zeit endlich ganz in den krystallinischen Zustand übergehen werde. Diese Anmerkung ist leider in den Annalen durch ein Versehen nicht mitgetheilt.