

wasser, wie wir damals beobachteten, hatte man von dem einfachen Bromanhydrid der Mucobromsäure kaum erwartet. Dass die Brommucobromsäure ein solches Anhydrid vorstellt, wird jedoch durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Wasser und mit Alkohol bewiesen. Obwohl die Brommucobromsäure gegen Wasser ziemlich beständig ist, wird sie beim längeren Kochen am Rückflusskühler allmählich in Mucobromsäure (Schmpkt.  $120^{\circ}$ ) übergeführt und beim Erhitzen mit Alkohol wird der bei  $51^{\circ}$  schmelzende Aethyläther, wenn auch schwieriger erhalten. Da der Mucobromsäureäthyläther nach längerem Erhitzen mit Acetylchlorür auf  $130-140^{\circ}$  unverändert wieder erhalten wurde (Schmpkt.  $50^{\circ}$ , Brom gef. 56.32, ber. 55.94), so war die früher erhaltene Acetverbindung das entsprechende Acetanhydrid. —

Die Mucobromsäure muss also als der Halbaldehyd der Dibrommaleinsäure von Kekulé angesehen werden.

Dass diese Säure in der That der Maleinsäurereihe angehört, wird durch die Versuche von Brandowski<sup>1)</sup>, sowie durch den oben gelieferten Nachweis, dass sie sich unverändert aus ihrem Anhydrid erhalten lässt, bewiesen. Durch diese nähere Beziehung der Mucobromsäure zur Maleinsäure gewinnt das Studium der von der Mucobromsäure resp. Mucochlorsäure sich bildenden substituirten Acrylsäuren an Interesse.

Cambridge, 12. März 1880.

## 192. C. F. Mabery u. H. B. Hill: Ueber die Oxydationsprodukte der Dimethylharnsäure.

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Dimethylharnsäure wird von Salpetersäure oder auch von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Methylalloxan und Methylharnstoffe übergeführt. Zum Nachweis des Methylalloxans haben wir genau nach derjenigen Methode gearbeitet, welche dem Einen von uns früher bei der Untersuchung der Methylharnsäure allein übereinstimmende Zahlen geliefert hatte.<sup>2)</sup> Nach der Oxydation mit möglichst wenig Salpetersäure wurde der Säureüberschuss mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, mit Alkohol verdünnt und das methylalloxansaure Calcium durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. Die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Substanz ergab:

	Berechnet für $C_5H_4N_2O_5, Ca$	Gefunden		
C	28.30	28.21	—	—
H	1.88	2.09	—	—
Ca	18.87	18.77	18.78	18.97.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2212.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1092.

Nach der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde das Chlorkalium mit Alkohol entfernt und die eingedampfte Lösung mit Salpetersäure versetzt. Nach einiger Zeit hatten sich Krystalle des salpetersauren Methylharnstoffs in reichlicher Menge ausgeschieden, die aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet wurden. Die Verbrennung ergab:

	Berechnet für $C_2 H_6 N_2 O \cdot HNO_3$	Gefunden
C	17.81	18.09
H	5.11	5.15.

Bei dieser Oxydation mit chlorsaurem Kali haben wir jedesmal eine kleine Menge einer in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslichen Substanz erhalten, die aus Wasser in grossen, wasserhellen, zugespitzten, bei etwa  $160^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirte. Die Analyse gab Zahlen, die ihren einfachsten Ausdruck in der Formel  $C_5 H_6 N_2 O_3$  finden

	Berechnet	Gefunden
C	42.25	42.77
H	4.22	4.21
N	19.72	19.27.

Dieser Körper giebt mit Ammoniak keine Färbung und wird von concentrirter Salpetersäure, in welcher er sich beim Erwärmen löst, scheinbar nicht verändert. Er besitzt die Eigenschaften einer Säure, wir konnten jedoch keine gut charakterisirten Salze isoliren. Beim Erwärmen mit Alkalien spaltet er sich in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin (qualitativ nachgewiesen) und eine Säure, deren Baryt- und Bleisalze in Wasser schwer löslich waren. Auf weitere Versuche mit diesem Körper haben wir einstweilen verzichten müssen, da er sich nur in kleinen Mengen bildet und wir bis jetzt die nöthigen Bedingungen, um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, nicht haben finden können.

Wird die Dimethylharnsäure mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, so bildet sich das bei  $149^\circ$  schmelzende Methylparaban. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	37.50	37.35.
H	3.13	3.45.

Es sind also in der Dimethylharnsäure die zwei Methylgruppen mit verschiedenen Harnstoffresten verbunden.

Eine entsprechendes Dimethylallantoin haben wir bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali bis jetzt nicht erhalten können.

Cambridge, 12. März 1880.