

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_5H_{15}NOCl)_2PtCl_4$
C	19.20	19.40	19.41 pCt.
H	4.63	4.60	4.53 »

Zur Identitätserklärung der von mir bei der Fleischfäulniss gefundenen giftigen Base mit dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat bestimmt mich nicht nur die chemische und physikalische Beschaffenheit des Platinsalzes der Fäulnissbase, deren Analyse dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat sehr nahe stehende Werthe ergab, sondern besonders auch das physiologische Verhalten des Letzteren.

Geringe Mengen, und zwar genügen 4 mg des salzsauren Salzes bei einem circa 1 kg schweren Kaninchen, rufen ganz dieselben toxischen Erscheinungen hervor, die sich in derselben Reihenfolge abspielen wie bei der giftigen Fäulnissbase. Auch hier hemmt das Atropin sowohl den Speichelfluss als wie die Krämpfe und ebenso bewirkt Einträufelung der Base ins Auge Verengerung der Pupillen, welche durch Atropin wieder beseitigt wird, so dass also physiologisch eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den beiden Basen besteht.

Da die von Schmiedeberg als Cholin oder Neurin (Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat) bezeichnete Base nicht giftig wirkt, während das um 1 Molekül Wasser ärmere Trimethylvinylammoniumoxyhydrat so äusserst giftige Eigenschaften entfaltet, wird es meine nächste Aufgabe sein die Beziehungen des auf synthetischem Wege als auch aus organischen Bestandtheilen dargestellten Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat zu dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat näher zu studiren. Die vorliegende in keiner Weise abgeschlossene Mittheilung bezweckt das ungestörte Arbeiten in dieser Richtung mir zu sichern.

### 136. F. Mylius: Zur Kenntniss der Harnsäure.

[Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.]

(Eingegangen am 10. März.)

Da die Harnsäure im freien Zustande sich Substitutionsmitteln gegenüber bekanntlich sehr unzugänglich erweist, so wurde ich darauf geführt, die betreffenden Reagentien auf Derivate der Harnsäure wirken zu lassen, welche beständiger sind als diese selbst. Der gleiche Gedankengang veranlasste Emil Fischer, für seine Versuche die Methylharnsäure zu verwenden. Es schienen sich mir für den vorliegenden Zweck solche Derivate am meisten zu empfehlen, bei welchen eine Spaltung in die Componenten möglich ist, weil man hoffen durfte, durch eine nach erfolgter Substitution vorgenommene Spaltung die directen Substitutionsproducte der Harnsäure zu erhalten. Eine Acetyl-

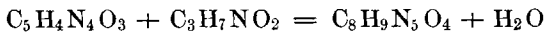
verbindung, welche diesen Anforderungen vielleicht entsprechen würde, ist noch niemals dargestellt worden; auch von sonstigen Säurederivaten der Harnsäure ist nichts bekannt; die einzige in der Literatur verzeichnete Verbindung, welche man in diese Kategorie zu rechnen hat, ist eine Verbindung von Harnsäure mit Sarkosin, welche von E. Baumann<sup>1)</sup> unter der Bezeichnung Sarkosinharnsäure kurz beschrieben worden ist. Diese Verbindung habe ich meinen Versuchen zu Grunde gelegt.

Sobald mir die wichtige und ausführliche, in Heft III erschienene Abhandlung Emil Fischer's bekannt geworden war, musste es mir erwünscht erscheinen, durch eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Resultate die Richtung anzudeuten, in welcher sich meine Versuche bewegen, obwohl das Arbeitsgebiet Fischer's durch dieselben kaum berührt wird.

#### Sarkosinharnsäure.

Die Verbindung ist ursprünglich dargestellt worden durch Eintragen von Harnsäure in geschmolzenes Sarkosin. Da aber nach eigenen Versuchen<sup>2)</sup> das Sarkosin beim Schmelzen eine Umwandlung in das Sarkosinanhydrid erfährt, und dieses nicht mehr im Stande ist, sich mit der Harnsäure zu verbinden, so habe ich es für zweckmässig gehalten, eine allzu hohe Temperatur zu vermeiden und zur Darstellung folgendes Verfahren einzuschlagen:

Eine innige Mischung von 3 Gewichtstheilen Sarkosin mit 2 Theilen Harnsäure wird im Oelbade auf 210<sup>0</sup> erhitzt. Nach kurzer Zeit wird die Masse teigig und entwickelt Wasser. Bei Zugrundelegung der Gleichung:



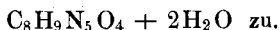
würde man für 2 Theile Harnsäure nur 1 Theil Sarkosin anzuwenden brauchen; ein Ueberschuss des letzteren ist aber erforderlich, um die Masse zum Schmelzen zu bringen und dadurch die Reaction einzuleiten. Das kaum gefärbte Product enthält die Sarkosinharnsäure und Sarkosinanhydrid. Nach dem Auflösen in heissem Wasser und Filtration gewinnt man die Sarkosinharnsäure beim Erkalten der Lösung in prismatischen Krystallen, welche von dem anhaftenden gelben Farbstoff am besten dadurch befreit werden, dass man ihre heisse wässrige Lösung mit einigen Tropfen Bleiacetat versetzt und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt; der Farbstoff schlägt sich mit dem Bleisulfid nieder und die Krystalle, welche sich beim Erkalten des Filtrates ausscheiden, sind farblos.

<sup>1)</sup> E. Baumann, diese Berichte VII, 1152.

<sup>2)</sup> F. Mylius, diese Berichte XVII, 286.

Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig; die ganze Menge der Harnsäure wird in die Verbindung übergeführt; das in der Mutterlauge befindliche Sarkosinhydrat kann man nach Umwandlung in Sarkosin durch Kochen mit Schwefelsäure wiederum verwerten.

Den aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Krystallen kommt die Zusammensetzung:



Das Krystallwasser wird bei 100° vollständig entfernt, indem die Krystalle verwitern.

Bei der Analyse der wasserfreien Substanz erhielt ich folgende Werthe, welche mit den für obige Formel berechneten nahezu übereinstimmen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	40.16	40.36	—
H <sub>9</sub>	9	3.77	3.96	—
N <sub>5</sub>	70	29.29	—	29.32
O <sub>4</sub>	64	26.78	—	—
	239	100.00.		

Durch genaue Beobachtung der Eigenschaften der Verbindung gelangt man zu der Erkenntniss, dass die Hydroxylgruppe des Sarkosins zur Bildung des Wassers Verwendung gefunden hat, dass demnach das Sarkosinradical durch die Carbonylgruppe mit dem Harnsäureradical, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, vereinigt ist, wie dies durch die Formel:



angedeutet wird.

Die Sarkosinharnsäure zeigt die Murexidreaction.

Alkalische Kupferlösung wird durch sie in der Wärme langsam reducirt; durch Behandlung mit Kaliumpermanganat wird sie zu Producten oxydirt, welche nicht näher studirt worden sind.

Im Uebrigen zeichnet sich die Verbindung durch grosse Beständigkeit aus. Beim Erhitzen liefert sie erst in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, die Zersetzungsproducte der Harnsäure und des Sarkosins. Wie in allen Säuren, ist die Verbindung auch in concentrirter Salpetersäure löslich; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt der Körper unverändert aus; aus seiner Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird er auf Zusatz von Wasser abgeschieden. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Verbindung im freien Zustande.

Essigsäures und Ameisensäures Salz.

Während sonach die Verwandtschaft zu Mineralsäuren äusserst gering erscheint, gelingt es, ein krystallisirtes Acetat herzustellen. Wenn man die Verbindung mit Eisessig übergiesst, so löst sie sich

auf; gleichzeitig aber scheidet sich das essigsäure Salz in mikroskopischen Krystallen aus, welche in kaltem Eisessig vollkommen unlöslich, in heissem schwer löslich sind und sich daher aus diesem Mittel umkrystallisiren lassen.

Der Versuch, das Acetat behufs der Analyse zu trocknen, misslang; schon im Vacuum wird ein Theil der Essigsäure abgegeben; bei 100° ist der Verlust ein noch beträchtlicherer. Mit Wasser übergossen, löst sich das essigsäure Salz mit Leichtigkeit auf, und beim Verdunsten der Lösung erhält man als Rückstand die freie Sarkosinharnsäure, während die Essigsäure vollkommen entwichen ist.

Die Analogie mit einem später zu erwähnenden Fall lässt darauf schliessen, dass in dem Acetat der Sarkosinharnsäure ein Molecül Essigsäure enthalten ist<sup>1)</sup>.

Aehnliche Eigenschaften wie dem Acetat kommen dem Formiat zu, welches man durch Digestion mit concentrirter Ameisensäure erhält.

#### Salze der Sarkosinharnsäure.

Die sauren Eigenschaften der Verbindung treten noch hinter die basischen zurück und sind selbst geringer als die der Harnsäure. Die Sarkosinharnsäure reagirt in wässriger Lösung schwach sauer; sie löst sich leicht in Alkalien; beim Eindampfen der Lösungen erhält man die Salze der Verbindung als glasige Massen, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt. Eine Lösung der Säure in Ammoniak liefert beim Verdunsten ein krystallisirbares Salz; das Ammoniak entweicht aber daraus bei 100° vollständig, zumal nach dem Benetzen mit Wasser, so dass die Säure zurückbleibt.

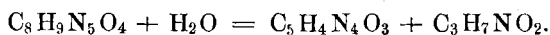
Ein in Wasser unlösliches Silbersalz gewinnt man, wenn man zu einer Lösung der Sarkosinharnsäure in Ammoniak Silbernitrat fügt; es scheidet sich ein weisser, amorpher Niederschlag aus, welcher sich in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löst und welcher sich nach einiger Zeit gelblich färbt. Eine Silberbestimmung beweist, dass die Verbindung zwei Atome Silber enthält. Beim Glühen des Salzes wurden 49.98 pCt. Silber gefunden, während ein Salz von der Zusammensetzung  $C_8H_7N_5N_4Ag_2$  47.68 pCt. verlangt. Da die bräunliche Färbung der getrockneten Verbindung auf einen Gehalt an metallischem Silber deutet, so ist es erklärlich, dass der gefundene Werth etwas zu hoch ausgefallen ist.

Das Bleisalz gewinnt man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiacetat.

<sup>1)</sup> Die Verwandtschaft zur Essigsäure ist durch den Rest des Sarkosins bedingt; das Sarkosin selbst liefert ein krystallisirtes Acetat, welches in Wasser leicht löslich ist, sich damit aber nicht zersetzt.

## Spaltung der Sarkosinharnsäure.

Wenn man die Sarkosinharnsäure mit Kaliumhydrat zusammenreibt, so bildet sich eine flüssige Masse, welche das Kaliumsalz enthält. Beim Erwärmen auf  $110^{\circ}$  wird die Masse allmählich fest, während sich etwas Ammoniak entwickelt. Die Verbindung ist nun gespalten in Harnsäure und Sarkosin, welche als Kaliumsalze in der Masse enthalten sind.



Die entstandene Harnsäure lässt sich leicht nach dem Auflösen des Reactionsproductes in Wasser durch Zusatz von Salzsäure in den für sie charakteristischen Krystallen gewinnen, an welchen alle für die Harnsäure bekannten Reactionen beobachtet werden können. Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>5</sub>	60	35.71	35.66	—
H <sub>4</sub>	4	2.38	2.69	—
N <sub>4</sub>	56	33.33	—	32.95
O <sub>3</sub>	48	28.58	—	—
	168	100.00.		

Wenn man das salzsaure Filtrat bis zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so enthält die Lösung das salzsaure Sarkosin, aus welchem sich die freie Base gewinnen lässt, indem man die Salzsäure mit Silberoxyd ausscheidet und in das silberhaltige Filtrat Schwefelwasserstoff leitet. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen Krystalle von reinem Sarkosin, welches durch Beobachtung der Krystallform und des süßen Geschmacks leicht identificirt werden kann.

Die Spaltung in Harnsäure und Sarkosin findet auch statt, wenn die Verbindung einige Stunden lang mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt wird.

## Einwirkung von Brom auf Sarkosinharnsäure.

## Brom-Sarkosin-Mesoharnsäure.

Wenn man eine warme wässrige Lösung der Sarkosinharnsäure mit Brom digerirt, so tritt dasselbe in Reaction; die anfangs braune Flüssigkeit wird farblos; um die Reaction zu Ende zu führen, ist es gut, einen kleinen Ueberschuss von Brom hinzuzufügen, welchen man später wieder verdunstet.

Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten glänzende Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, rechtwinkelige farblose Tafeln von hohem

specifischen Gewicht darstellen. Die Verbindung ist bromhaltig. Die Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hatte, enthält keine freie Bromwasserstoffsäure, und man hätte das Bromid daher für ein Additionsproduct halten können, wenn sich nicht an der Stelle der Bromwasserstoffsäure reichliche Mengen von Bromammonium gefunden hätten.

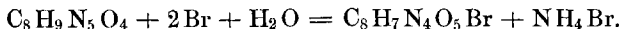
Nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  wurde die Substanz der Analyse unterworfen, wobei es sich zeigte, dass die Zusammensetzung der Verbindung dem Ausdruck



entspricht.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>8</sub>	96	30.10	30.12	—	—	—
H <sub>7</sub>	7	2.19	2.45	—	—	—
N <sub>4</sub>	56	17.55	—	17.53	—	—
O <sub>5</sub>	80	25.08	—	—	—	—
Br	80	25.08	—	—	24.73	25.09
	319	100.00.				

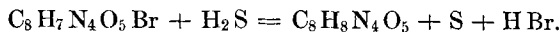
Der Körper ist aus der Sarkosinharnsäure unter der Mitwirkung des Wassers entstanden, wie die folgende Gleichung erläutert:



Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

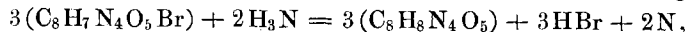
Man kann die Verbindung auffassen als Sarkosinharnsäure, in welcher ein Stickstoff- und ein Wasserstoffatom durch Sauerstoff ersetzt sind, und in welcher ausserdem ein Wasserstoffatom durch Brom substituirt ist.

Das Brom befindet sich in dieser Verbindung in demselben activen Zustande wie in den Bromderivaten der Säureamide von Hofmann.<sup>1)</sup> Es bedingt den styptischen Geschmack der Substanz, und es wird in der Verbindung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff ersetzt, indem unter Abscheidung von Schwefel Bromwasserstoff entsteht.



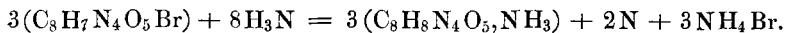
Beim Uebergiessen des Bromides mit Ammoniak wird Stickstoff entwickelt, während der Wasserstoff die Stelle des Broms einnimmt. Als Product dieser Reaction erhält man das Ammoniaksalz einer neuen Säure.

Der Vorgang kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:



<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 407, 752.

welche, da die entstehenden Säuren durch Ammoniak neutralisirt werden, besser folgende Gestalt annimmt:



Da die entstehenden Ammoniaksalze sich gegen Lacomus neutral verhalten, so war es möglich, auf acidimetrischem Wege den Gesamtverbrauch an Ammoniak zu ermitteln; es wurde dabei so verfahren, dass das Bromid durch einen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt und der Ueberschuss durch Salzsäure zurücktitrirt wurde.

Für 1.1348 g des Bromids waren zur Erreichung der Neutralitätsgrenze 16.8 ccm  $\frac{1}{2}$  norm. Ammoniaklösung = 0.1428 g Ammoniak erforderlich. Aus der angegebenen Zersetzungsgleichung berechnet sich ein Verbrauch von 18.9 ccm Ammoniaklösung = 0.1612 Ammoniak. Eine noch grössere Abweichung der durch den Versuch ermittelten von den berechneten Werthen zeigte sich in Betreff der Menge des entwickelten Stickstoffs, welche kaum die Hälfte betrug von der nach angeführter Gleichung berechneten. Diese Erscheinungen glaube ich durch die Annahme erklären zu müssen, dass auch durch den Wasserstoff des Wassers eine Verdrängung des Broms aus der Verbindung stattfindet, während der Sauerstoff zu Oxydationen verwendet wird. Nach erfolgter Reaction ist die ammoniakalische Lösung häufig schwach purpurroth gefärbt; den entstandenen Farbstoff halte ich für ein Oxydationsproduct.

Säuren gegenüber ist das Bromid vollkommen beständig; es löst sich beim Erwärmen in Salpetersäure; auf Zusatz von Silbernitrat tritt keine Fällung von Bromsilber ein.

Dass dem Bromide noch die Eigenschaften einer Säure zukommen, geht aus seinem Verhalten gegen Barytwasser hervor. Die Substanz, welche in kaltem Wasser kaum löslich ist, löst sich in Barytwasser mit grösster Leichtigkeit, wenn man einen Ueberschuss desselben vermeidet. In einer solchen Lösung ist das Baryumsalz der Verbindung enthalten, denn dieselbe wird auf Zusatz von Salzsäure wiederum unverändert gefällt. Fügt man zur Lösung aber Barytwasser im Ueberschuss, so wird die Verbindung zersetzt und es schlägt sich sofort ein vollkommen unlösliches Baryumsalz nieder. Zugleich wird die ganze Menge des Broms in Brombaryum übergeführt; dabei tritt ein eigenthümlicher Geruch auf, welcher auffallend an den bei der Oxydation des Sarkosins wahrnehmbaren erinnert, und welcher möglicherweise einem Abkömmling des Methylamins angehört. Von dieser Base selbst wird jedoch nicht mehr als eine Spur neben Ammoniak entwickelt. Filtrirt man das Baryumsalz ab, so kann man aus dem concentrirten Filtrate durch Salzsäure eine schwer lösliche Säure niederschlagen, welche von Harnsäure verschieden ist, denn sie bildet mit Ammoniak ein leicht lösliches Salz.

Diejenige Säure, welche dem unlöslichen Baryumsalze zu Grunde liegt, ist stickstoffhaltig und in Wasser äusserst leicht löslich. Ich habe ihr Studium aufgegeben, als ich in ihr einen Gehalt an Oxalsäure nachzuweisen vermochte, von welcher sie nicht mit Leichtigkeit befreit werden kann.

Ohne Zweifel hat man es hier mit einer sehr complexen Reaction zu thun, welche ich durch eine Gleichung nicht zu erläutern vermag. Nicht einfacher gestaltet sich die Zersetzung durch Natronlauge; auch in diesem Falle wurde wiederholt die Bildung der schwer löslichen Säure beobachtet.

#### Constitution der Bromverbindung.

Das Auftreten von Methylamin bei den so eben beschriebenen Zersetzungen spricht dafür, dass es nicht der Stickstoff aus dem Sarkosinradical ist, welcher bei der Behandlung der Sarkosinharnsäure mit Brom eliminirt wurde; dadurch, dass es gelungen ist, das Sarkosin auch aus der Bromverbindung auf einem Umwege zu erhalten (siehe weiter unten), ist für diese Anschauung ein directer Beweis geliefert worden. Der Stickstoff muss also aus dem Harnsäureradical ausgetreten sein.

Für die Art und Weise, wie dies geschehen sein mag, giebt es zwei Möglichkeiten: Entweder ist eine Imidgruppe durch Sauerstoff oder eine Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt worden. In jedem Falle liegt der Bromverbindung eine Säure zu Grunde, welche (wenn man sich das Sarkosin abgespalten denkt) sich von der Harnsäure durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms und durch den Mindergehalt eines Stickstoff- und eines Wasserstoffatoms unterscheidet. Ihre Zusammensetzung würde dem Ausdruck  $C_5H_3N_3O_5$  entsprechen. Obwohl sie noch hypothetisch ist, möchte ich ihr den Namen *Meso-harnsäure*<sup>1)</sup> geben. Dass das Brom in diesen Atomcomplex eingetreten sei, ist weniger wahrscheinlich, als dass es den Wasserstoff im Imid des Sarkosinradicals ersetzt; alle Erscheinungen erklären sich durch diese Annahme am leichtesten; und wenn dies der Fall ist, so entspricht die Bromsarkosinmesoharnsäure dem Schema



#### Sarkosinmesoharnsäure.

Diese Bezeichnung mag diejenige Verbindung führen, welche durch Reductionsmittel aus dem soeben beschriebenen Bromderivat erhalten wird. Am einfachsten gestaltet sich die Darstellung, wenn die heisse,

<sup>1)</sup> Abgeleitet von *μέσος*, in der Mitte, da eine solche Verbindung zwischen der Harnsäure und dem Alloxan steht.



wässrige Lösung der Bromverbindung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und dampft das saure Filtrat ein; die entstandene Bromwasserstoffsäure verflüchtigt sich auf dem Wasserbade vollständig, und die neue Substanz bleibt im krystallisirten Zustande zurück. Die Ausbente ist der berechneten Menge entsprechend.

Die Analyse der gereinigten und bei 100° getrockneten Verbindung ergab, dass ihre Zusammensetzung ausgedrückt werden muss durch die Formel:  $C_8H_8N_4O_5 = C_5H_2N_3O_4 \text{---} COCH_2NHCH_3$ .

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C <sub>8</sub>	96	40.00	40.01	—	pCt.
H <sub>8</sub>	8	3.34	3.67	—	»
N <sub>4</sub>	56	23.33	—	23.24	»
O <sub>5</sub>	80	33.33	—	—	»
	240	100.00			

Die Substanz unterscheidet sich von der Sarkosinharnsäure durch ihre Leichtlöslichkeit selbst in kaltem Wasser; sie krystallisirt in rhombischen Tafeln oder in Nadeln; in Alkohol ist sie unlöslich. Gegen Säuren verhält sie sich wie die Sarkosinharnsäure. Wie aus dieser erhält man auch aus der vorliegenden Verbindung ein in Essigsäure schwer lösliches Acetat, mit Hilfe dessen die Verbindung gereinigt werden kann.

Im Vacuum getrocknet lieferte das Acetat bei der Analyse folgende mit den von der Theorie geforderten Zahlen zusammengestellte Werthe<sup>1)</sup>:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C <sub>10</sub>	120	40.00	39.88	—	pCt.
H <sub>12</sub>	12	4.00	4.60	—	»
N <sub>4</sub>	56	18.66	—	18.16	»
O <sub>7</sub>	112	37.34	—	—	»
	300	100.00			

Durch Wasser wird das Salz vollständig zersetzt. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° verflüchtigt sich die Essigsäure, während die Sarkosinmesoharnsäure zurückbleibt. Bei der Ausführung eines derartigen Versuches wurden 79.11 pCt. als Rückstand gewonnen; die Theorie erfordert für die Verbindung  $C_8H_8N_4O_5$ ,  $C_2H_4O_2$  80 pCt. Rückstand.

Die Sarkosinmesoharnsäure besitzt einen sauren Geschmack und verhält sich in jeder Beziehung wie eine starke Säure; in Berührung mit Carbonaten veranlasst sie ein Aufschäumen von Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Der zu hoch gefundene Wasserstoff-, sowie der zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt sprechen dafür, dass die Substanz noch etwas freie Essigsäure enthielt, welche sich im Vacuum nur schwer verflüchtigt.

Die mit den Alkalien gewonnenen Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das Ammoniak Salz krystallisirt in feinen Nadeln; es wurde ermittelt, dass ihm die Zusammensetzung  $C_8H_8N_4O_5$ ,  $NH_3$  zukommt. Das Ammoniak, welches von der Säure fixirt und bei  $100^0$  nicht abgegeben wurde, betrug nach einem angestellten Versuche 6.55 pCt. vom Gewicht des Salzes; für die oben angeführte Formel berechnen sich 6.61 pCt.

Die Säure charakterisirt sich dadurch als einbasisch; jedoch kann mit leichter Mühe ein Silbersalz erhalten werden, in welchem zwei Atome Silber angenommen werden müssen. Die Lösung des Ammoniak-salzes bleibt auf Zusatz von Silbernitrat klar; fügt man aber der Mischung vorsichtig Ammoniak zu, so erhält man einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen dunkel färbt und welcher daher bei der Analyse einen zu hohen Silbergehalt ergeben hat. Es wurden nämlich ermittelt 55.4 und 54 pCt. Silber, während die Verbindung  $C_8H_6N_4O_5Ag_2$  47.57 pCt. Silber enthalten sollte. Immerhin geht aus diesen Zahlen und aus der Bildungsweise des Salzes hervor, dass die Säure mehr als ein Atom Silber aufzunehmen vermag.

Die Säure kann aus dem Silbersalz durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff leicht zurückgewonnen werden; die zur Analyse verwendete Menge der Säure wurde in der Weise aus dem von der Zersetzung des Bromids durch Ammoniak herrührenden Salzgemenge erhalten, dass zunächst das Brom durch Silbernitrat gefällt und dann im Filtrat das Silbersalz durch Neutralisiren mit Ammoniak niedergeschlagen wurde. Die nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnene Säure wurde dann aus Wasser umkrystallisirt.

Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiacetat gelangt man zu einem amorphen, in Wasser unlöslichen Bleisalze.

#### Oxydation der Sarkosinmesoharnsäure.

Schon die Braunfärbung des Silbersalzes deutet darauf hin, dass die Säure durch Oxydationsmittel leicht verändert wird. In der That ist sie ein kräftiges Reductionsmittel. Aus Goldlösung scheidet sie sofort metallisches Gold aus; alkalische Kupferlösung reducirt sie so leicht wie Traubenzucker; in Kaliumpermanganatlösung bewirkt sie schon in der Kälte eine Abscheidung von Superoxyd. Als Oxydationsproduct erhält man ein Gemenge von Säuren, unter denen sich auch Oxalsäure befindet; auf die nähere Untersuchung derselben bin ich jedoch bis jetzt nicht eingegangen.

Das Bromid, aus welchem die Sarkosinmesoharnsäure entstanden ist, kann man leicht aus ihr durch Zusammenbringen mit Bromwasser wieder erzeugen; es schlägt sich dabei sofort in farblosen Krystallen

nieder. Verwendet man an Stelle des Bromwassers Chlorwasser, so erhält man einen krystallischen Niederschlag, welcher die entsprechende Chlorverbindung darstellt; dieselbe zersetzt sich jedoch sofort in der Flüssigkeit auch für den Fall, dass man die entstehende Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Alkali neutralisirt.

Eine Jodverbindung konnte nicht hergestellt werden.

Die Sarkosinmesoharnsäure lässt sich mit Wasser, Salzsäure oder Ammoniaklösung längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzen, ohne wesentlich verändert zu werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Sarkosinharnsäure in Harnsäure zurückgeführt werden kann, lässt erwarten, dass es auch gelingen werde, eine Spaltung der Sarkosinmesoharnsäure auszuführen. Ich habe mich bereits überzeugt, dass man durch Schmelzen mit Kali das Sarkosin daraus gewinnen kann; mit der Untersuchung der anderweitigen Spaltungsproducte bin ich noch beschäftigt.

Da es bisher nicht gelungen ist, Stickstoff aus der Harnsäure zu entfernen, ohne dass zugleich ein Theil des Kohlenstoffes dem Molekül entrissen wird, so erscheint die Herstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung der Mesoharnsäure um so mehr von Wichtigkeit, als man aus ihrem Studium einigen Aufschluss über die Atomgruppen in der Harnsäure selbst erwarten darf. In nicht zu langer Zeit hoffe ich im Stande zu sein, über die Abkömmlinge der Sarkosinharnsäure Weiteres zu berichten.

Freiburg i./Br., den 8. März 1884.

Laboratorium des Prof. Baumann.

### 137. W. C. Howard: Ueber Thebain.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 14. März.)

Unter den zahlreichen Opiumalkaloiden steht nach dem Codein das Thebain dem Morphin empirisch am nächsten, indem das Molekül dieser drei Alkaloide neben einem Atom Stickstoff die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen enthält.

$C_{17}H_{19}NO_3$   
Morphin

$C_{18}H_{21}NO_3$   
Codein

$C_{19}H_{21}NO_3$   
Thebain.

Die Beziehungen der beiden ersteren sind durch die Untersuchungen von Grimaux<sup>1)</sup>, v. Gerichten<sup>2)</sup> und neuerdings von

<sup>1)</sup> Compt. rend. 92, 1140; diese Berichte XIV, 1413a.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 376a, 1484a, 2179b.