

Bone, Dr. W. A., Battersea Polytechnic Institute, London SW.
 (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
 Fränkel, Dr. Sigm., Docent, Porzellangasse 54, Wien IX
 (durch J. Herzig und J. Pollak).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. II. Bd. 3.—5. Heft: Die Chemie des Weines von L. Grünhut. 6.—7. Heft: Ueber Tautomerie von W. Wislicenus. Stuttgart 1897.

Der Vorsitzende:
 E. Fischer.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

326. Kurt Sembritzki: Ueber Malonyldiäthylharnstoff und 1.3-Diäthylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 6. Juli, mitgetheilt in der Sitzung am 12. Juli von
 Ern. O. Piloty.)

Während Dimethyl-derivate der Harnsäure in grosser Zahl bekannt sind, und neuerdings durch die Verwandlung in die entsprechenden Xanthine ein erhöhtes Interesse erhalten haben, ist die Kenntniss der Aethylharnsäuren sehr lückenhaft. Sie beschränkt sich auf die vor langer Zeit von Drygin angestellten Versuche¹⁾, die Harnsäure mit Hülfe des Bleisalzes zu äthyliren, wobei eine Diäthyl- und Triäthyl-Harnsäure entstehen soll. Die Producte sind aber sehr wenig untersucht und über ihre Structur ist garnichts bekannt.

Um zu Aethyl-derivaten der Harnsäure von bestimmter Structur zu gelangen, habe ich deshalb auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer den synthetischen Weg eingeschlagen und die Diäthylbarbitursäure (Malonyldiäthylharnstoff) als Ausgangsmaterial gewählt. Diese noch unbekannt Verbindung entsteht analog dem Dimethyl-derivat²⁾ aus Malonsäure und Diäthylharnstoff bei Gegenwart von Phosphoroxyclorid. Sie lässt sich dann nach bekannten Reactionen

¹⁾ Jahresberichte 1864, 630.

²⁾ E. Mulder, diese Berichte 12, 466.

übernommen hat, dem rhombischen System an. Vorherrschend ist die Form ∞P , oben begrenzt durch ein $P\infty$.

Wenn man statt der oben angegebenen Quantitäten äquimolekulare Mengen von Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroychlorid im geschlossenen Rohr zwei Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man ein dunkelgefärbtes Reaktionsgemisch von starker grüner Fluorescenz, das nach Aufnahme mit 2 Vol. heissen Wassers in der Kälte beim Reiben mit einem Glasstab ein gelbes krystallinisches Product ausfallen lässt. Dies enthält jedoch gar keinen Malonyldiäthylharnstoff, da es nicht die Violursäurereaction giebt. Nach Lösen in wenig Eisessig und Fällen mit Wasser wurde daraus ein bei $62\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzendes gelbliches Product isolirt, das durch die Analyse als Acetylmalonyldiäthylharnstoff erkannt wurde:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_2O_3(C_2H_5O)$.

Procente: C 53.10, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 52.75, » 6.48, » 12.14.

Die Bildung von Acetylmalonyldiäthylharnstoff erklärt sich unter den angewandten Bedingungen daraus, dass ein Theil der Malonsäure in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

Ein analoges Product bildet sich nach Grimaux¹⁾ auch bei der Synthese der Barbitursäure selbst und ist von Conrad und Guthzeit²⁾ als Acetbarbitursäure erkannt worden.

Diäthylviolursäure, $CO[N(C_2H_5).CO]_2C:N.OH$.

Malonyldiäthylharnstoff wird mit dem doppelten Gewicht Wasser und etwas mehr, als der berechneten Menge Kalium- oder Natriumnitrit geschüttelt, wobei er sich von selbst erwärmt und eine intensiv purpurrothe Flüssigkeit entsteht. Zum Schluss erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade, um die Reaction zu Ende zu führen. Während der Operation scheidet sich das Alkalisalz der Diäthylviolursäure als dicker Krystallbrei ab.

Man kann für diese Operation auch den rohen öligen Malonyldiäthylharnstoff verwenden, wodurch die Darstellung der Violursäure sehr vereinfacht wird.

Nach dem Erkalten wird das Salz abfiltrirt, mit wenig Eiswasser gewaschen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt.

Hierbei verändert sich die Purpurfarbe der Salze; die Kaliverbindung resultirt als gelbes Krystallpulver und das Natriumsalz als rothe Masse. — Beide haben eine anormale Zusammensetzung: Sie enthalten auf 1 Atom Alkalimetall 2 Moleküle Diäthylviolursäure und ausserdem noch Krystallwasser, welches aber nicht direct bestimmt werden konnte, weil beim Erhitzen auf 105° Zersetzung eintritt.

¹⁾ Bull. soc. chim. de Paris 1879, I.

²⁾ Diese Berichte 15, 2844.

Das Kaliumsalz bildet mikroskopisch kleine Nadelchen von goldgelber Farbe und scheint die Formel $C_8H_{10}N_3O_4K + C_8H_{11}N_3O_4 + 2H_2O$ zu haben.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4K + 2H_2O$.

Procente: K 7.80, N 16.80.

Gef. » 8.11, 8.04, » 16.86.

Das Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in ziegelrothen Nadelchen und scheint die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_3O_4Na + C_8H_{11}N_3O_4 + 3H_2O$ zu haben.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4Na + 3H_2O$.

Procente: Na 4.58, N 16.73.

Gef. » » 4.55, » 16.52.

Durch überschüssiges Alkali werden die Salze rasch unter Entfärbung zersetzt. — Ein entsprechendes Ammoniumsalz lässt sich durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu der alkoholischen Lösung der Diäthylviolursäure gewinnen. Es bildet gelbe Kryställchen, welche nach einer Stickstoffbestimmung eine dem sauren Kaliumsalz entsprechende Zusammensetzung zu haben scheinen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4(NH_4) + 2H_2O$.

Procente: N 20.46.

Gef. » » 20.44.

Fügt man dagegen einen Ueberschuss von Ammoniak zu, so entsteht ein blauviolettes Salz, welches sich in ammoniakhaltiger Atmosphäre über Kali trocknen lässt und dann nach einer Stickstoffbestimmung die Zusammensetzung des neutralen Ammoniumsalzes hat.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_3O_4(NH_4)$.

Procente: N 24.35.

Gef. » » 24.31.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol geht es wieder in das gelbe saure Salz über.

In Wasser sehr schwer löslich sind das Baryum- und Blei-Salz, die man aus den Alkalisalzen durch Fällung erhält. Das in Nadelchen krystallisirende Baryumsalz ist namentlich geeignet, um die Diäthylviolursäure aus verdünnter Lösung zu isoliren. — Charakteristisch ist das Ferrosalz, weil seine Lösung tiefblau gefärbt ist. Aus einer nicht zu verdünnten Lösung der Alkaliverbindungen fällt es auf Zusatz von Ferrosulfat als blauschwarzer Niederschlag, während die Lösung die erwähnte Blaufärbung zeigt. Man kann die Färbung als sehr empfindliche Reaction auf Diäthylbarbitursäure benutzen. Versetzt man z. B. eine Lösung der Säure in 10000 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen Natriumnitrit und Ferrosulfat, so tritt die blaue Farbe noch deutlich hervor.

Für die Darstellung der freien Diäthylviolursäure zerlegt man die in Wasser suspendirten Alkalisalze oder das so leicht isolirbare Baryumsalz mit Schwefelsäure. Aus der warm filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann beim Erkalten die Diäthylviolursäure in kleinen farblosen Blättchen oder in kurzen Prismen ab, welche meist schräg abgeschnitten und oft zu Zwillingen vereint sind. — Man kann auch die freie Diäthylviolursäure mit Aether ausziehen.

Die lufttrockene Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + H_2O$.

Procente: C 41.56, H 5.63, N 18.18.

Gef. » » 41.69, » 5.80, » 17.98.

Die Bestimmung des Krystallwassers bot Schwierigkeiten, da beim längeren Trocknen auf 100° Zersetzung eintritt. Selbst bei $60-70^{\circ}$ im Vacuum getrocknet, erlitt die Substanz einen Gewichtsverlust, der etwas mehr, als die berechnete Menge des Wassers betrug:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 7.79.

Gef. » » 8.22.

Dem entsprechend gab auch das getrocknete Präparat einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 45.07, H 5.16, N 19.72.

Gef. » » 45.51, » 5.36, » 19.75.

Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt nicht ganz constant gegen 90° und die getrocknete nicht ganz scharf bei 107° .

Dibrommalonyldiäthylharnstoff, $CO[N(C_2H_5)CO]_2CBr_2$.

Zur Darstellung desselben suspendirt man reine Diäthylbarbitursäure in Wasser und setzt unter Umschütteln in der Kälte tropfenweise Brom zu. Dasselbe wird im Anfang völlig absorbirt, indem sich die Masse von selbst beträchtlich erwärmt. Sobald ein Tropfen Brom eine bleibende bräunliche Färbung erzeugt, wird zur Vervollständigung der Reaction einmal bis gegen 100° erwärmt, wobei die etwa schon abgeschiedenen Krystalle des Bromids wieder schmelzen. Ein Ueberschuss von Brom ist thunlichst zu vermeiden. Beim Abkühlen erstarrt das am Boden liegende schwere Oel krystallinisch. Da es sich in Wasser sehr wenig löst, ist die Ausbeute so gut wie quantitativ, d. h. etwa 180 pCt. des angewandten Malonyldiäthylharnstoffs. — Die Krystallmasse wird möglichst zerkleinert, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Ebenso verfährt man, wenn man den syrupförmigen Malonyldiäthylharnstoff, der durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen wird, in das Dibromid überführen will.

Endlich sei noch angeführt, dass auch der eingangs erwähnte Acetylmalonyldiäthylharnstoff durch Bromwasser in das nämliche Dibromid übergeführt wird.

Zur Reinigung wird die rohe Bromverbindung in wenig Alkohol heiss gelöst, nöthigenfalls mit Thierkohle aufgeköcht, und zur filtrirten Lösung noch in der Wärme soviel Wasser zugesetzt, bis die entstandene Trübung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Dann scheidet sich beim Erkalten das Bromid in glänzendweissen Blättchen aus, die abgesaugt, mit stark verdünntem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Unter dem Mikroskop zeigt das Präparat die Form langgestreckter Prismen oder Nadeln, die meist an dem einen Ende schräg abgeschnitten, am andern domatisch begrenzt sind.

Die Lösung des Bromids wie die feuchten Krystalle färben sich an der Luft allmählich roth.

Man erhält dasselbe Bromderivat auch aus Diäthylviolursäure durch Einwirkung von Brom unter den zuvor beschriebenen Bedingungen als ein sofort ziemlich reines Product.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_3Br_2$.

Procente: C 28.07, H 2.92, N 8.19, Br 46.73.

Gef. » » 28.23, » 3.31, » 8.20, » 46.93, 46.96.

Der Dibrommalonyldiäthylharnstoff schmilzt nicht ganz scharf bei $85-86^\circ$ (corr. $86-87^\circ$).

Er ist in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. Kalte concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn leicht ohne Zersetzung auf und lässt ihn beim Eingiessen in Wasser wieder fallen. Auch verdünnte Natronlauge löst ihn leicht, anscheinend unter völliger Zersetzung, auf. In Alkohol und Benzol ist er, namentlich in der Wärme, leicht löslich, sehr leicht in Aether. Auch siedender Petroläther löst ihn mit Leichtigkeit und lässt ihn beim Erkalten grösstentheils wieder fallen, weshalb derselbe sich gut zum Umkrystallisiren eignet. Beim freiwilligen Verdunsten der kaltgesättigten Lösung in Petroläther wurde das Bromid in Prismen von fast $\frac{1}{2}$ cm Länge erhalten.

Herr Tietze machte mir über die krystallographischen Eigenschaften desselben folgende Mittheilungen:

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an. Beobachtet wurden die Formen: $\infty P(110) \text{ o}P(001) + P\infty(\bar{1}01)$. Die Krystalle besitzen eine Spaltbarkeit nach $\text{o}P$.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.02840 : 1 : 2.33514$; Winkel $\beta = 85^\circ 35' 34''$.

Dichlormalonyldiäthylharnstoff.

Zur Darstellung desselben kann man das Reactionsgemisch von Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxchlorid benutzen. Man

giebt zu demselben direct $\frac{1}{2}$ Volum Wasser und 1 Volum rauchende Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und setzt dann chloresäures Kalium in kleinen Portionen zu: Das gebildete Chlor wird anfangs völlig absorbirt, und es scheidet sich eine bald krystallisirende weisse Masse aus der Flüssigkeit ab. Man fährt dann unter gelindem Erwärmen mit dem vorsichtigen Zusatz von Kaliumchlorat fort, bis das Gemisch grünlliche Farbe und deutlichen Chlorgeruch zeigt.

Das weisse Rohproduct wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Zur Reinigung wird es in heissem Alkohol gelöst und unter Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung und Abkühlung gefällt, wodurch man es in glänzend weissen Blättchen erhält. Dieselben schmelzen scharf bei $86\frac{1}{2}^{\circ}$ (corr. $87\frac{1}{2}^{\circ}$), was auffallenderweise fast mit dem Schmelzpunkt des Dibromids übereinstimmt, welchem das Chlorderivat überhaupt in den äusseren Eigenschaften und den Löslichkeitsverhältnissen zum Verwechseln ähnlich ist.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_3Cl_2$.

Procente: C 37.95, H 3.95, N 11.07, Cl 28.06.

Gef. » » 38.32, » 4.31, » 11.14, » 27.78.

Einwirkung der Salpetersäure auf Malonyldiäthylharnstoff.

Erwärmt man reinen oder den flüssigen rohen Malonyldiäthylharnstoff in dem anderthalbfachen Volum Salpetersäure (spec. Gew. 1.42) auf dem Wasserbade und setzt einen Tropfen rauchende Säure oder eine Spur eines Nitrits hinzu, so tritt alsbald eine sehr lebhaft Reaction ein, zu deren Milderung man in kaltem Wasser kühlt. Erwärmt man nach Beendigung derselben noch 10 Minuten auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit etwa 3 Vol. heissen Wassers, so fällt eine gelbe harzige Masse aus, während in der Flüssigkeit Diäthylalloxan gelöst bleibt.

Wird das unlösliche Product nach völliger Entfernung der Mutterlauge mit der fünffachen Menge kalten Alkohols verrieben, so bleibt ein weisses krystallinisches Pulver zurück. Dasselbe löst sich in der fünffachen Menge heissen Acetons. Fügt man dazu etwas Alkohol und dann Wasser, so fällt es wieder in kleinen farblosen Krystallen, welche gegen 180° (corr.) unter Zersetzung schmelzen.

Dasselbe Product entsteht aus der Diäthylviolursäure durch Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{16}H_{20}N_6O_9$:

Analyse: Ber. Procente: C 43.64, H 4.55, N 19.09.

Gef. » C 43.60, 43.85, 43.87, H 4.88, 4.70, 4.63,
N 18.69, 18.41, 18.64.

Dieselbe wird bestätigt durch eine Molekulargewichtsbestimmung: Gef. 421. Ber. 440.

Die Constitution der Verbindung habe ich nicht mit Sicherheit feststellen können. Dieselbe könnte das Anhydrid aus 2 Mol. Mononitromalonyldiäthylharnstoff sein:



Sie könnte aber auch das Anhydrid aus einem Molekül Dinitromalonyldiäthylharnstoff und einem Molekül Malonyldiäthylharnstoff sein.

Von dem Violantin, welches bekanntlich eine Verbindung von 1 Mol. Nitromalonylharnstoff und 1 Mol. Nitrosomalonylharnstoff ist, unterscheidet sie sich durch ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure.

Die Substanz zeigt unter dem Mikroskop charakteristische Formen von nahezu quadratischem Umriss. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr schwer, in Eisessig, Aceton und Benzol dagegen leicht löslich. Alkalien lösen sie unter schwacher Gasentwicklung mit tiefgelber Farbe.

Tetraäthylalloxanthin.



Bei der Oxydation des Malonyldiäthylharnstoffs mit Salpetersäure entsteht auch Diäthylalloxan, welches in der wässrigen Mutterlauge gelöst bleibt. Leitet man in diese bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden Schwefelwasserstoff ein, so fällt viel Schwefel aus, und die filtrirte Flüssigkeit scheidet bei mehrtägigem Stehen ausser Schwefel schöne, millimetergrosse, harte, glasglänzende Krystalle ab. Sie lassen sich mechanisch leicht vom Schwefel trennen und sind Tetraäthylalloxanthin. — Für die Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8$.

Procente: C 48.24, H 5.54, N 14.07.

Gef. » » 47.96, » 5.64, » 13.98.

Die Zusammensetzung entspricht mithin genau derjenigen des Tetramethylalloxanthins. — Die Substanz schmilzt nach vorheriger Röthung gegen 162° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich; von heissem Wasser verlangt sie 30—40 Theile, wobei theilweise Zersetzung eintritt. Im Uebrigen ist sie dem Tetramethylalloxanthin (Amalinsäure) durchaus ähnlich. Die Ausbeute ist nur gering.

Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure wird die Verbindung in das entsprechende Alloxan zurückverwandelt, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt. Für die Analyse reichte mein Material nicht aus.



Diese Verbindung habe ich erhalten durch Reduction der Diäthylviolursäure mit Jodwasserstoff. Ich folgte dabei einer Beobach-

tung von Prof. E. Fischer bei analogen Substanzen, nach welcher diese Reduction bei niederer Temperatur und Gegenwart von Jodphosphonium oder gelbem Phosphor viel glatter erfolgt, als bei dem üblichen Verfahren in der Wärme. Auch ist es vortheilhaft, die Jodwasserstoffsäure nicht zu concentrirt anzuwenden. Die käufliche Säure vom specifischen Gewicht 1.96 wurde deshalb mit $\frac{1}{5}$ Gewichtstheil Wasser versetzt.

In 10 Theile dieser verdünnten, auf -20° abgekühlten Säure trägt man allmählich unter Umschütteln 1 Theil gepulverte Diäthylviolursäure ein, wobei alsbald Jod in Freiheit gesetzt wird und eine dunkle Masse entsteht. Man fügt dann zerriebenes Jodphosphonium hinzu, setzt das Schütteln fort und lässt die Flüssigkeit sich allmählich auf Zimmertemperatur erwärmen. Nach 1—2 Stunden, wenn die Farbe der Flüssigkeit hellbraun geworden, ist die Reaction beendet, und das jodwasserstoffsäure Diäthyluramil in sehr kleinen prismatischen Krystallen von bräunlicher Farbe abgeschieden. Dasselbe wird über Glaswolle abgesogen und mit wenig Jodwasserstoffsäure derselben Concentration gewaschen.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 95 pCt. der Theorie. Schon durch Wasser wird das Salz partiell in Säure und Base gespalten. Um diese Spaltung vollständig zu machen und die freie Base zu gewinnen, übergiesst man das gepulverte Salz mit Eiswasser und fügt etwas mehr, als die berechnete Menge Natriumacetat hinzu. Sie wird so als krystallinische, ebenfalls schwach braun gefärbte Masse gewonnen. Das Product ist für die weitere Verwandlung in Diäthylpseudoharnsäure rein genug.

In völlig farblosen, glänzenden Krystallschüppchen erhält man, allerdings mit grossem Verlust, das Diäthyluramil auf folgende Art: Man übergiesst das rohe Jodhydrat mit wenig Eiswasser, schüttelt und filtrirt, wobei ein erheblicher Theil der Base nebst den Verunreinigungen ungelöst bleibt. Aus dem Filtrat wird dann durch Natriumacetat die Base farblos gefällt.

Die Analysen haben keine scharfen Resultate ergeben, da das Product recht unbeständig ist:

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}N_3O_3$.

Procente C 48.24, H 6.53, N 21.11.

Gef. • » 46.30, 47.36, » 6.57, 6.63. » 20.86.

In Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol ist die Verbindung in der Kälte wenig löslich, und beim Erhitzen damit erleidet sie allemal eine partielle Zersetzung, wobei gefärbte Lösungen entstehen. Beim Erhitzen färbt sie sich roth und schmilzt gegen 200° unter totaler Zersetzung. Im Uebrigen zeigt sie die Reactionen der Uramile.

1.3-Diäthylpseudoharnsäure,
 $\text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}]_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

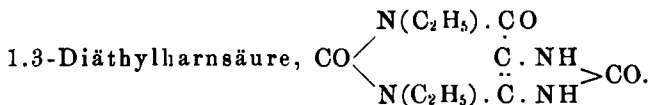
Zur Bereitung derselben werden 2 g Diäthyluramil mit 1.25 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) reinem Kaliumcyanat und 2.5 ccm Wasser 15 Minuten im Wasserbade erwärmt, wobei die Flüssigkeit zuerst eine tiefdunkle Färbung annimmt, welche zum Schluss in Hellroth umschlägt. Man fügt noch wenig Alkohol hinzu, um in der Hitze filtriren zu können. Aus dem Filtrat fällt bei Abkühlung das diäthylpseudoharnsaure Kali in seideglänzenden, verfilzten, schwach roth gefärbten Nadelchen aus. Das Salz ist in heissem Wasser ausserordentlich leicht löslich und verlangt davon bei Zimmertemperatur nur etwa 3 Theile zur Lösung. Auch von heissem Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten hübsch. Von Essigsäure wird es nicht zersetzt. Uebersättigt man aber die kalte wässrige Lösung mit Mineralsäuren, so fällt die freie 1.3-Diäthylpseudoharnsäure krystallinisch aus. Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung der Mutterlauge ungefähr 65 pCt. des angewandten Uramils. Zur Reinigung wurde die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse bei 110° getrocknet, wobei aber die lufttrockene Substanz kaum an Gewicht verlor:

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 44.63, H 5.79, N 23.14.

Gef. » » 44.51, » 5.91, » 22.90.

Die 1.3-Diäthylpseudoharnsäure schmilzt gegen 196° (corr.) unter Röthung und Zersetzung. Sie verlangt ungefähr 18 Theile kochenden Wassers zur Lösung und krystallisirt daraus in verschiedenen Formen aus: Bald erhält man kurze vierseitige Prismen, bald spießförmige Nadeln, welche charakteristisch zu radialfaserigen Aggregaten vereinigt sind, oder manchmal auch mikroskopische Blättchen von rechteckigem, fast quadratischem Umriss. In heissem Alkohol ist sie noch löslicher, als in Wasser; sie verlangt davon etwa 13 Gewichtstheile. Auch von Aether wird sie in erheblicher Menge aufgenommen.



Die Diäthylpseudoharnsäure wird nach dem Verfahren von E Fischer mit 15 Theilen 25-procentiger Salzsäure in einem mit Luftkühler verbundenen Gefäss 4—5 Stunden auf 100° erhitzt. Zuerst entsteht eine klare Lösung; später fällt die gebildete 1.3-Diäthylharnsäure zum Theil krystallinisch aus. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Product aus etwa 50 Theilen siedenden Wassers umkrystallisirt. So erhält man die Diäthylharnsäure in farblosen Nadeln,

welche unter dem Mikroskop die Form anscheinend vierseitiger, gestreckter und am Ende etwas schräg begrenzter Prismen zeigen.

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Wasser, welches bei 105° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O$.

Procente: H_2O 7.44.

Gef. » » 8.14, 7.98, 7.48.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. f. $C_9H_{12}NO_3$.

Procente: C 48.21, H 5.36, N 25.00.

Gef. » » 46.66, 47.69, 47.92, » 5.50, 5.51, 5.53, » 24.87.

Die 1.3-Diäthylharnsäure hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 300° allmählich. In heissem Alkohol ist sie fast ebenso leicht löslich wie in Wasser. Dagegen wird sie von Aether nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

327. A. Liebrecht: Ueber Jodderivate von Eiweisskörpern. (Casein).

[Aus dem chem. Laboratorium des Physiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Im Anschluss an Versuche, die ich zusammen mit F. Röhm ann über salzartige Verbindungen des Caseins ausgeführt hatte, prüfte ich die Einwirkung von Jod auf Casein und andere Eiweisskörper.

Es ist bereits von Loew¹⁾ gezeigt worden, dass Albumin im Stande ist, sich leicht mit Cyan und ebenso mit Brom zu vereinigen. Auch das Jodbindungsvermögen albuminartiger Substanzen ist bekannt; so hat E. Jendrassik²⁾ durch Titration ermittelt, dass Eieralbumin 1.32 pCt. seines Gewichtes an Jod chemisch zu binden vermag.

Jodverbindungen der verschiedensten Eiweisskörper und ihrer nächsten Spaltungsproducte, der Albumosen und Peptone, lassen sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit nach folgendem Verfahren herstellen, das am Casein eingehender geprüft wurde.

Perjodcasein. Ein inniges Gemisch von 80 g Casein und 20 g Jod wird unter Umrühren bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Es entsteht ein gleichmässiges braunes Pulver, das im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether behandelt wird. Wendet man alkoholfreien Aether an, so wird nach einigen Stunden der Aether fast farblos.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 16, 63; 31, 138

²⁾ Maly, Jahresbericht über die Fortschritte d. Thierchemie, 22, 9, 1893.