

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass ausser der Kakodylsäure wahrscheinlich auch andere dialkylsubstituierte Arsin-säuren einen amphoteren Charakter aufweisen werden, wenigstens spricht dafür das chemische Verhalten der von Michaelis eingehend studirten Diphenylarsinsäure¹⁾, Dibenzylarsinsäure²⁾ und der Phenyl-*o*-tolylarsinsäure³⁾.

Hrn. Prof. P. Walden, in dessen Laboratorium diese Untersuchung ausgeführt wurde, spreche ich meinen Dank aus für die lebenswürdige Förderung derselben sowohl durch Rathschläge wie Ueberlassung von Präparaten und Apparaten.

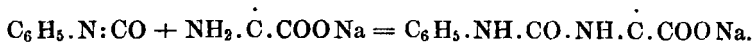
Riga, Polytechnicum, physik.-chem. Laboratorium.

565. C. Paal und Georg Zitelmann: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf organische Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. October 1903.)

In zwei schon vor längerer Zeit erschienenen Mittheilungen hat der Eine⁴⁾ von uns z. Th. in Gemeinschaft mit F. Ganser⁵⁾ gezeigt, dass Phenylisocyanat mit den Alkalisalzen organischer Aminosäuren glatt unter Bildung von Ureïdosäuren reagirt:



Die in Form ihrer Alkalisalze entstandenen Ureïdosäuren wurden durch Mineralsäuren ausgefällt und erwiesen sich als beständige, gut krystallisirende Substanzen. In der Folge ist diese Reaction auch von E. Fischer⁶⁾ in Gemeinschaft mit Mouneyrat⁷⁾ und Leuchs⁸⁾ zur Charakterisirung gewisser optisch-activer Amino- und Oxyamino-Säuren herangezogen worden. Mouneyrat⁹⁾ wies ferner nach, dass die freien Ureïdosäuren durch Erhitzen mit Salzsäure leicht Wasser abspalten und dabei in die betreffenden Hydantoïne übergehen.

Wir haben *l*-Asparagin, *l*-Asparaginsäure, Taurin und Tyrosin in alkalischer Lösung der Einwirkung von Phenylisocyanat unterworfen und konnten feststellen, dass zwei der so gewonnenen

1) s. A. Michaelis, Ann. d. Chem. 321, 151 [1902].

2) s. A. Michaelis und Paetow, Ann. d. Chem. 233, 90 [1886].

3) s. A. Michaelis, Ann. d. Chem. 321, 157 [1902].

4) Diese Berichte 27, 974 [1894].

5) Diese Berichte 28, 3227 [1895].

6) Diese Berichte 33, 2381 [1900].

7) Diese Berichte 33, 2386 [1900].

8) Diese Berichte 35, 3787 [1902].

9) Diese Berichte 33, 2393 [1900].

Ureïdosäuren, Phenylcyanat-Asparaginsäure und Phenylcyanat-Tyrosin (nach der Bezeichnungsweise E. Fischer's l. c.) ausserordentlich leicht, auch bei Abwesenheit wasserentziehender Mittel in die Anhydride (Hydantoine) übergehen, während im Gegenseitze hierzu das Phenylcyanat-Taurin der Einwirkung wasserentziehender Agentien widerstand und kein Anhydrid lieferte.

Phenylisocyanat und *l*-Asparagin.

Phenylureïdo-bernsteinsäure-monomid,
 $C_6H_5.NH.CO.NH.CH(CO_2H).CH_2.CO.NH_2.$

10 Th. Asparagin (1 Mol.) wurden in verdünnter Natronlauge (3 Th. NaHO = 1 Mol. und 100 Th. H₂O) gelöst, 9 Th. Phenylisocyanat (1 Mol.) in kleinen Antheilen eingetragen und die in einem Kolben befindliche Mischung kräftig geschüttelt und zeitweilig gekühlt. Die Flüssigkeit wurde durch Filtration von dem als Nebenproduct entstandenen Diphenylharnstoff getrennt und das Phenylureïdobernsteinsäuremonamid durch verdünnte Schwefelsäure als weisse, voluminöse, krystallinische Masse ausgefällt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Benzol schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol, Aceton und Essigester. Sie krystallisirt in schönen, farblosen Prismen, die bei 164° schmelzen. Die wässrige Lösung der Säure schmeckt schwach säuerlich. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie.

0.1553 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.2789 g Sbst.: 40 com N (14°, 748 mm).

C₁₁H₁₃O₄N₃. Ber. C 52.58, H 5.18, N 16.73.
 Gef. » 52.26, » 5.41, » 16.92.

Die Substanz dreht im Gegensatz zum *l*-Asparagin die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Nach A. Becker¹⁾ beträgt das spezifische Drehungsvermögen des *l*-Asparagins in wässrig-alkalischer Lösung — 8.64°. Zum Vergleich wurde die optische Drehung unserer Verbindung bei ihrem Natriumsalz bestimmt:

Gewicht der wässrigen Lösung 16.3708 g, enthaltend 1.4244 g des Monamids und 5.8 ccm Normal-Natronlauge. Spec. Gewicht bei 16° = 1.040. Gehalt der Lösung 8.7 pCt.; $\alpha_D^{16^\circ}$ im 200 mm-Rohr = +3.92°; $\alpha_D^{16^\circ}$ = +21.66°.

Das Baryumsalz wurde durch Neutralisation des in Wasser suspendirten Amids mit Barytwasser dargestellt. Es schied sich während des Neutralisirens in weissen Nadelchen aus. Durch Krystallisation aus Wasser erhielten wir es in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln, die sich in kaltem Wasser nur wenig lösten. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1031 [1881].

0.1764 g Sbst.: 0.0644 g BaSO₄.

C₂₂H₂₄O₈N₆Ba. Ber. Ba 21.51. Gef. Ba 21.46.

Ein Silbersalz von anomaler Zusammensetzung wurde erhalten, als die Amidsäure in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat versetzt wurde. Es fiel ein weisser, käsig-flockiger Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser löste und sich daraus in kleinen, fast farblosen Kryställchen abschied. Der Analyse zufolge enthält das Salz im Molekül 2 Atome Silber, von denen eines an Stelle des Wasserstoffatoms einer Imid- oder Amid-Gruppe getreten ist.

0.3201 g Sbst.: 0.148 g Ag.

C₁₁H₁₁O₄N₃Ag₂. Ber. Ag 46.45. Gef. Ag 46.33.

Phenylisocyanat und Asparaginsäure (*l*-Amidobernsteinsäure), Phenylureido-bernsteinsäure,
C₆H₅.NH.CO.NH.CH(CO₂H).CH₂.CO₂H.

Wir versuchten zuerst, die Säure direct aus Phenyl-*i*-cyanat und amidobernsteinsäurem Natrium darzustellen. 3.3 Th. Asparaginsäure (1 Mol.) wurden in 2 Th. Aetznatron (2 Mol.) und 25 Th. Wasser gelöst und 3 Th. Phenyl-*i*-cyanat (1 Mol.) in kleinen Antheilen unter beständigem Schütteln zu der in einem Kölbchen befindlichen Mischung gegeben. Das vom Diphenylharnstoff getrennte Filtrat giebt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine oder nur eine geringe Fällung, der grösste Theil des Reactionsproductes bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst. Die manchmal erhaltene krystallinische Fällung schmolz unscharf zwischen 120—130° und gab bei der Analyse Werthe, die zwischen den für Phenylureidobernsteinsäure und den für das um 1 Molekül Wasser ärmere Hydantoin berechneten pCt.-Zahlen lagen.

0.2063 g Sbst.: 0.4055 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₁H₁₂N₂O₅. Ber. C 52.38, H 4.76.

C₁₁H₁₀N₂O₄. » » 56.41, » 4.27.

Gef. » 53.61, » 4.29.

Die von der vorstehend erwähnten krystallinischen Fällung getrennte saure Flüssigkeit wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung lieferte nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine amorphe, klebrige Masse, welche sich im evacuirten Exsiccator unter Abgabe von Aether stark aufblähte. Sie liess sich jedoch auf diese Weise nicht völlig von Aether befreien und wurde daher in Wasser gelöst. Die Lösung verwandelte sich beim Abkühlen in eine farblose Gallerte. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade hinterblieb ein Syrup, der sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure und Essigester mischen liess, aber nur schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin löslich war.

Bei längerem Verweilen im Exsiccator verwandelte sich die syrupöse Masse in kleine, nadelförmige Kryställchen, die sich als reines Hydantoinderivat erwiesen (s. u.).

Schliesslich gelang uns die Darstellung der reinen Phenylureidobbernsteinsäure aus ihren Salzen, die glatt durch Einwirkung von Natronlauge oder Barytwasser auf das Hydantoinderivat, das Gemisch von diesem und der Phenylureidobbernsteinsäure, oder auch auf das Phenylureidobbernsteinsäuremonamid (s. o.) entstehen. Diese Substanzen wurden mit verdünnter Natronlauge (2 Mol.) oder Barytwasser (1 Mol.) eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt und die concentrirte, stark abgekühlte Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure (2 Mol.) zersetzt. Die reine Phenylureidobbernsteinsäure schied sich langsam in kleinen, wetzsteinförmigen, farblosen Krystallen ab, die sich ziemlich schwer in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, leichter in Aether und Essigester, fast garnicht in Chloroform und Ligroin lösten und bei 183° schmolzen. Die Säure lässt sich selbst aus heissem Wasser nicht unzersetzt umkrystallisiren. Es tritt dabei stets partielle Anhydrisirung zum Hydantoinderivat ein, dessen büschelförmig vereinigte Nadeln (s. u.) den Drusen der kleinen Wetzsteinkristalle aufsassen. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

I. 0.1733 g Sbst.: 0.3323 g CO₂, 0.0766 g H₂O; aus dem Gemisch der Säure mit dem Hydantoinderivat.

II. 0.1406 g Sbst.: 0.2682 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 11.4 ccm N (14°, 746 mm); aus dem Hydantoinderivat.

III. 0.1576 g Sbst.: 0.303 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 16.5 ccm N (15°, 737 mm); aus Phenylureidobbernsteinsäuremonamid.

C₁₁H₁₂O₅N₂. Ber. C 52.38, H 4.76, N 11.11.
Gef. » 52.29, 52.02, 52.43, » 4.91, 4.72, 4.73, » 11.27, 11.12.

Die alkalische Lösung der Phenylureidobbernsteinsäure erwies sich ebenfalls im Gegensatz zum linksdrehenden Natriumsalz der *l*-Asparaginsäure, deren $[\alpha]_D = -9.07^\circ$ nach A. Becker (l. c.) beträgt, als rechtsdrehend.

Gewicht der Lösung 21.0826 g, enthaltend 2.2815 g Säure und 18.2 ccm *n*-NaHO. Gehalt der Lösung = 10.82 pCt., spec. Gewicht bei 16° = 1.069, $\alpha_D^{16^\circ}$ im 200 mm-Rohr = + 1.32; $[\alpha]_D^{16^\circ} = + 5.70^\circ$.

Das Baryumsalz wurde sowohl aus dem Hydantoinderivat als auch aus dem Phenylureidobbernsteinsäuremonamid durch Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, Fällen des Baryumüberschusses durch Kohlensäure und Einengen des Filtrats dargestellt. Das Salz enthält 1 Mol. Wasser und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Es bleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als farbloses Gummi

zurück. Das Salz wurde daher durch Alkohol gefällt und so in Form eines feinen, weissen, amorphen Pulvers erhalten.

0.3596 g Sbst.: 0.0154 g H₂O (bei 105°). — 0.5792 g Sbst.: 0.3322 g BaSO₄.

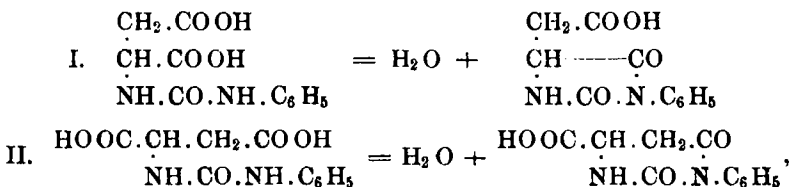
C₁₁H₁₀O₅N₂Ba + H₂O. Ber. H₂O 4.44, Ba 33.82.

Gef. » 4.28, » 33.72.

Das Silbersalz, das durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt wurde, bildete ein weisses, sich schnell dunkel färbendes, amorphes Pulver.

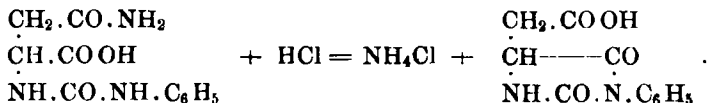
γ -Phenylhydantoin- α -essigsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$$

Wie schon erwähnt, geht die Phenylureidobornsteinsäure sehr leicht in eine um ein Molekül Wasser ärmere Säure über. Die intermolekular verlaufende Wasserabspaltung kann in zweierlei Art vor sich gehen, entweder unter Bildung eines Hydantoin- oder eines Hydropyrimidin-Derivates:



aus welchem die ursprüngliche Säure, wie ebenfalls schon angeführt, durch Behandlung mit Alkali regenerirt werden kann.

Diese den Hydantoinen eigenthümliche Reaction, sowie auch die Thatsache, dass in allen Fällen, wo aus ein und derselben Substanz theoretisch ein fünf- oder sechs-gliedriger Ring entstehen kann, die Ringschliessung stets in ersterem Sinne verläuft, weisen darauf hin, dass die Wasserabspaltung bei der Phenylureidobornsteinsäure nach der Gleichung I verläuft unter Bildung der γ -Phenylhydantoin- α -essigsäure. Auch das oben beschriebene Phenylureidobornsteinsäuremonamid lässt sich quantitativ durch Erhitzen mit Salzsäure in das vorerwähnte Hydantoinderivat überführen:



Das voraussichtlich intermediär entstehende γ -Phenylhydantoin- α -acetamid zu isoliren, ist uns nicht gelungen.

Wie oben angegeben, haben wir das Hydantoinderivat bei Versuchen zur Darstellung der Phenylureidobornsteinsäure theils direct in reiner Form, theils mit dieser Säure gemischt erhalten. Dieses

Gemisch geht äusserst leicht und vollständig beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in die Phenylhydantoïnessigsäure über. Aus dem beim Eindampfen des Phenylureidobornsteinsäuremonamids mit Salzsäure resultirenden Gemenge von Hydantoïnderivat und Salmiak wurde dieser durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser entfernt und der Rückstand durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Die Ausbeuten sind bei sorgfältigem Arbeiten quantitativ. Die neue Säure scheidet sich aus heissem Wasser bei langsamer Krystallisation in langen, farblosen Prismen, bei raschem Abkühlen der Lösung in büschelförmig vereinigten, weissen Nadeln ab, die bei 228° schmelzen und sich nur mässig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem, wässrigem Alkohol lösen, aus dem die Substanz in schönen, flachen Nadeln oder Blättern krystallisirt. Auch von Aether, Ligroïn, Chloroform und Benzol wird die Säure nur wenig gelöst.

0.2713 g Sbst.: 0.5623 g CO_2 , 0.1109 g H_2O . — 0.1943 g Sbst.: 21.1 ccm N (18° , 732 mm). Aus Phenylureidobornsteinsäure.

0.2164 g Sbst.: 0.4459 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 11.8 ccm N (10.5° , 733 mm). Aus Phenylureidobornsteinsäuremonamid.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 56.41, H 4.27, N 11.96.

Gef. » 56.52, 56.19, » 4.54, 4.29, » 12.07, 12.28.

Die Phenylhydantoïnessigsäure erwies sich in Form ihres Natriumsalzes, wie zu erwarten, als optisch-activ, und zwar zeigte sie starke Linksdrehung.

Gewicht der Lösung: 15.5932 g, enthaltend 1.3286 g Säure und 6.5 ccm Normal-NaHO. Gehalt der Lösung: 8.52 pCt. Spec. Gewicht 1.043 g bei 16° ; α_D^{16} im 200 mm-Rohr = -9.25° ; $[\alpha]_D^{16} = -52.05^{\circ}$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure vorsichtig in Natronlauge gelöst, wobei ein Ueberschuss an Alkali möglichst zu vermeiden war, und die Lösung mit verdünnter Salpetersäure rasch neutralisirt. Auf Zusatz von Silbernitrat entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der nach dem Trocknen direct analysirt wurde, da er lichtempfindlich ist und sich nicht unzersetzt aus heissem Wasser, in welchem er sich schwer löst, umkrystallisiren lässt.

0.1803 g Sbst.: 0.0566 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 31.47. Gef. Ag 31.39.

Der Aethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$, wurde durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die heisse, alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Der nach dem Verdunsten der alkoholischen Salzsäure erhaltene Rückstand wurde zur Entfernung freier Säure mit kalter Sodalösung behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir bekamen so den Ester in weissen, bei 122° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform und

Aceton, schwerer in Wasser, Aether und Benzol, fast garnicht in Ligroin lösen.

0.1964 g Sbst.: 0.43 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₄N₂. Ber. C 59.54, H 5.34.

Gef. » 59.71, » 5.28.

Phenylisocyanat und Taurin.

2-Phenylureido-äthan-1-sulfosäure,

C₆H₅.NH.CO.NH.CH₂.CH₂.SO₃H.

Aequimolekulare Mengen von Taurin und Aetznatron wurden in wenig Wasser (auf 1 Th. Taurin 5 Th. Wasser) gelöst und die Lösung mit Phenylisocyanat (1 Mol.) bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches geschüttelt. Aus der vom nebenbei entstandenen Diphenylharnstoff getrennten Flüssigkeit konnte die neue Sulfosäure ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht durch Ansäuern abgeschieden werden. Sie wurde daher in Form ihres schwerer löslichen Baryumsalzes aus der Reactionsflüssigkeit isolirt.

Diese wurde mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit heisser, concentrirter Chlorbaryumlösung im Ueberschuss versetzt. Beim Abkühlen und längeren Stehen gestand die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von phenylureidoäthylsulfosaurem Baryum. Das Salz wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, zur Gewinnung der freien Säure in heissem Wasser gelöst und das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Aus dem eingeengten Filtrat krystallisirte die Säure in sehr kleinen, weissen Nadelchen, die sich in Wasser und wässrigem Alkohol leicht lösen. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 175°.

0.186 g Sbst.: 0.3014 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2572 g Sbst.: 0.4161 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 0.2808 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 740 mm). — 0.1338 g Sbst.: 13.6 ccm N (11°, 732 mm). — 0.1574 g Sbst.: 0.1534 g BaSO₄.

C₉H₁₂N₂SO₄. Ber. C 44.26, H 4.92,

Gef. » 44.19, 44.09, 44.16, » 5.09, 5.36, 4.88.

Ber. N 11.47. Gef. N 11.42, 11.66. Ber. S 13.10. Gef. S 13.39.

Baryumsalz, (C₉H₁₁N₂SO₄)₂Ba + 1½ H₂O. Seine Darstellung wurde vorstehend beschrieben. Es krystallisirt aus heissem Wasser bei langsamer Ausscheidung in prächtigen, wasserklaren Tafeln, bei rascher Krystallisation in weissen, glänzenden Schuppen und Blättern.

0.2227 g Sbst.: 0.096 g H₂O (bei 130° getrocknet).

C₁₈H₂₂O₈N₄S₂Ba + 1½ H₂O. Ber. H₂O 4.15. Gef. H₂O 4.31.

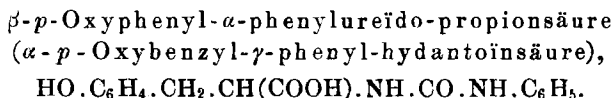
0.2126 g Sbst.: 0.0802 g BaSO₄. — 0.2066 g Sbst.: 0.0762 g BaSO₄.

C₁₈H₂₂O₈N₄S₂Ba. Ber. Ba 21.99. Gef. Ba 22.17, 21.68.

Alle Versuche, die Säure durch Eindampfen mit Salzsäure, Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in ein Anhydrid

überzuführen, schlugen fehl. Sie blieb entweder unverändert oder wurde tiefgreifend verändert.

Phenylisocyanat und Tyrosin.



0.9 g Tyrosin (1 Mol.) wurden in 0.5 g Aetznatron (2 Mol.) und 5 g Wasser gelöst und unter Schütteln und zeitweiliger Kühlung 0.6 g Phenylisocyanat (1 Mol.) tropfenweise zugegeben. Durch Filtration wurde die Lösung von etwas Diphenylharnstoff befreit, stark abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet. Bei langsamem Vermischen der beiden Flüssigkeiten krystallisirt die neue Säure in kleinen Nadelchen aus, während sie bei rascher Abscheidung harzig ausfällt und dann nur schwierig und unvollständig in krystallinische Form gebracht werden kann. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurde die Substanz in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, doch schied sich auch hierbei ein Theil amorph aus. Die Säure geht, wie schon eingangs erwähnt, in Lösung leicht in das nachfolgend zu beschreibende Hydantoïn über, von dem sie durch Behandlung mit Sodalösung getrennt werden kann. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Essigester, schwerer in Wasser, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Petroläther. Die Säure schmilzt bei 104° und enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

0.282 g Subst.: 0.0082 g H_2O (bei 100°). — 0.2374 g Subst.: 0.5408 g CO_2 , 0.1211 g H_2O . — 0.2063 g Subst.: 17.4 ccm N (17.5°, 729 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 2.91, C 62.13, H 5.50, N 9.06.
 Gef. » 2.91, » 62.12, » 5.66, » 9.33.

Das Baryumsalz wurde durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Fällen des Barytüberschusses durch Kohlensäure, Einengen des Filtrats und Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung in büschelförmig angeordneten Nadeln gewonnen. Das Salz krystallisirt mit 6 Molekülen Krystallwasser.

0.1845 g Subst.: 0.0238 g H_2O (bei 105°).

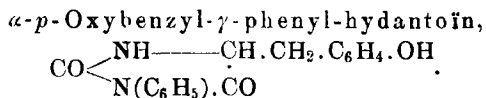
$(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 12.81. Gef. H_2O 12.90.

0.1607 g Subst. (wasserfrei): 0.0501 g BaSO_4 .

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 18.63. Gef. Ba 18.33.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Das Salz schied sich als weisser, voluminöser Niederschlag ab, der sich ziemlich lichtempfindlich erwies. Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.3331 g Sbst.: 0.014 g H₂O (bei 105°), 0.0839 g Ag.
 C₁₆H₁₅O₄N₂Ag + H₂O. Ber. H₂O 4.23, Ag 25.41.
 Gef. » 4.20, » 25.18.



Beim Versuch, die vorstehend beschriebene Säure durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in das in der Ueberschrift genannte Hydantoïn überzuführen, resultirte ein harziges Product. Besser gelingt die Anhydrisirung durch Erwärmen der Säure mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Auch hierbei scheidet sich ein Theil des Hydantoïns amorph ab, die Hauptmenge krystallisirt aber nach einiger Zeit in Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Substanz in schönen, weissen, bei 184° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in ätzendem, nicht aber in kohlensaurem Alkali lösen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, ist die Verbindung leicht löslich.

0.2183 g Sbst.: 0.5434 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.2205 g Sbst.: 20.3 ccm N (17.5°, 732 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 68.08, H 4.96, N 9.93.
 Gef. » 67.88, » 5.02, » 10.25.

Durch Auflösen in Natronlauge oder Barytwasser geht das Hydantoïn wieder in die Säure über, die ihrerseits, wie schon angeführt, auch ohne Zusatz wasserabspaltender Agentien bei längerem Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder minder vollständig in das Hydantoïn übergeführt werden kann.

566. Arthur Fischer: Trennung des Silbers vom Antimon durch Elektrolyse.

[XVI. Mittheilung über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Die beste gewichtsanalytische Trennung des Silbers vom Antimon erreicht man durch eine Verflüchtigung des Letzteren im trocknen Chlorgasstrom. Häufig genügt ein Digeriren der Sulfide mit einem Schwefelalkali oder auch die Abscheidung des Antimons als Pentoxyd durch Salpetersäure; doch können diese beiden Methoden einen Anspruch auf Genauigkeit nicht erheben.