

237. Heinrich Biltz: Harnsäure-glykole.

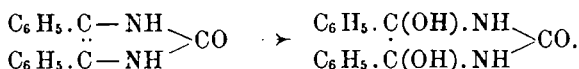
[Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Krebs.]

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

Harnsäure wird bekanntlich in saurer Lösung leicht zu Alloxan oxydiert. Ebenso verhält sich eine Reihe substituierter Harnsäuren. Auffälligerweise gibt die 7.9-Dimethyl-harnsäure aber bei gleicher Behandlung kein Alloxan, sondern geht in ein eigenartiges Oxydationsprodukt über, das sich von ihr durch ein Mehr an $O + H_2O$ unterscheidet. E. Fischer¹⁾, der dies Verhalten fand, nannte den neuen Stoff »Oxy-7.9-dimethyl-harnsäure«. Beim Erwärmen mit Bariumhydroxydlösung spaltet sich die Oxy-7.9-dimethylharnsäure leicht, wobei Mesoxalsäure und Dimethyl-harnstoff als Spaltungsstücke gefaßt wurden; Oxydation mit Chromsäure gab Dimethylparabansäure. Eine Konstitutionsformel wurde aus diesem Verhalten nicht abgeleitet. Auch bei Anlaß seines zusammenfassenden Vortrages über die Puringruppe²⁾ verzeichnete E. Fischer den Stoff als einen, dessen Struktur noch aufzuklären bleibt.

Ebenso wie die 7.9-Dimethylharnsäure verhält sich die 3.7-Dimethyl-harnsäure bezw. das Theobromin. Sein Oxydationsprodukt, die »Oxy-3.7-dimethylharnsäure«, wurde im E. Fischerschen Laboratorium eingehend von H. Clemm³⁾ untersucht.

Zu einer erneuten Untersuchung dieser Oxydimethylharnsäuren führten mich meine Arbeiten in der Glyoxalonreihe. Sie hatten gezeigt, daß 4.5-Diphenyl-glyoxalon und seine Substitutionsprodukte unter geeigneten Bedingungen leicht zu Diphenyl-glyoxalon-4.5-glykolen oxydiert werden können:

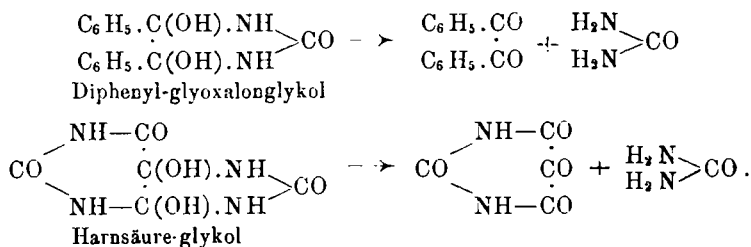


Beständiger als das sich schon beim Erwärmen mit Alkohol leicht spaltende Diphenylglyoxalonglykol ist das an einem der beiden Stickstoffatome methylierte Glykol⁴⁾; und noch beständiger das an beiden Stickstoffatomen methylierte Diphenyl-1.3-dimethylglyoxalon-glykol⁵⁾, das sich weder beim Kochen mit Alkohol, noch mit Eisessig, noch

1) E. Fischer, diese Berichte **17**, 1780 [1884].2) E. Fischer, diese Berichte **32**, 495 [1899].3) H. Clemm, diese Berichte **31**, 1450 [1898].4) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 201 [1909].5) H. Biltz, diese Berichte **41**, 171 [1908]; Ann. d. Chem. **368**, 207 [1909].

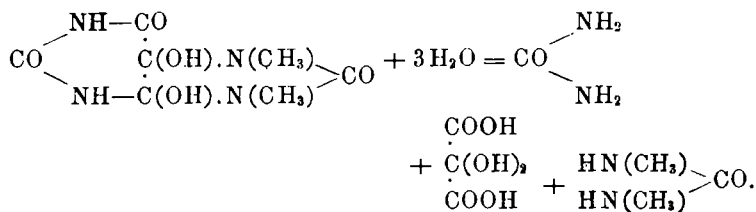
mit salpetersäurehaltigem oder chlorwasserstoffhaltigem Alkohol verändert.

Da somit Glyoxalone imstande sind, bei Oxydation an ihrer Doppelbindung zwei Hydroxyle aufzunehmen, lag die Vermutung nahe, daß auch die Oxydimethylharnsäuren entsprechende Glykole seien. In der Tat gehört die Doppelbindung der 7.9-Dimethylharnsäure dem Glyoxalonringe an und entspricht — auch im Charakter der benachbarten Substituenten — vollkommen der Doppelbindung der Diphenylglyoxalone. Bei Annahme der Glykol-Formel und unter Berücksichtigung der bei den Diphenylglyoxalonen gemachten Erfahrungen erklärt sich die Beständigkeit der Oxy-7.9-dimethylharnsäure, die zu ihrer Entdeckung geführt hat, vollkommen aus den Methylen im Glyoxalonringe. Wenn sie fehlen, wie in der Harnsäure selbst, ist das entsprechende Glykol wenig beständig und spaltet sich leicht in Alloxan und Harnstoff, ebenso wie Diphenylglyoxalonglykol in Benzil und Harnstoff übergeht:



Ein solches Harnsäureglykol nahmen neuerdings E. E. Sundwik und R. Berend¹⁾ als erstes Oxydationsprodukt der Harnsäure an und versuchten, von ihm aus die Allantoin-Bildung zu erklären. Für seine Annahme fehlte bis jetzt jede experimentelle Begründung.

Die Auffassung der Oxy-7.9-dimethylharnsäure als 7.9-Dimethylharnsäureglykol steht im besten Einklange mit ihrem chemischen Verhalten. Die schon oben erwähnte hydrolytische Spaltung verläuft zweifelsohne nach folgender Gleichung:



¹⁾ E. E. Sundwik, Ztschr. f. physiol. Chem. **41**, 343 [1904]; R. Berend, Ann. d. Chem. **333**, 141 [1904].

Da hierbei Mesoxalsäure entsteht, mußte die Oxydation bei der Bildung der Oxy-7.9-dimethylharnsäure an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 eingegriffen und sie um je eine Valenzstufe oxydiert haben. Bei Oxydation der Oxy-7.9-dimethylharnsäure mittels Chromsäure wird offenbar der linke Teil der Formel wegoxydiert und der rechte in Gestalt des sehr beständigen Cholestrophans, $\begin{matrix} \text{O C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{O C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CO}$, erhalten.

Meine Untersuchungen in der Diphenylglyoxalon-Reihe haben aber nicht nur ein Beispiel gegeben, nach dessen Analogie die Oxydimethylharnsäuren als Glykole aufzufassen sind, sondern sie haben auch den Weg für eine experimentelle Prüfung dieser Frage gewiesen. Wenn die Oxy-7.9-dimethylharnsäure nämlich obiger Formel entsprechend als 7.9-Dimethylharnsäure-4.5-glykol aufzufassen ist, mußte sie sich aus Alloxan und *symm.* Dimethyl-harnstoff synthetisch gewinnen lassen; also ganz analog wie Diphenyl-1.3-dimethylglyoxalonyglykol¹⁾ glatt aus Benzil und *symm.* Dimethylharnstoff entsteht oder wie sich Diphenyl-1.3-diäthylglyoxalonyglykol²⁾ aus Benzil und *symm.* Diäthylharnstoff bildet.

Der Versuch entsprach der Erwartung. Aus Alloxan und Dimethylharnstoff konnte auf verschiedene Weise ein Stoff erhalten werden, der mit E. Fischers Oxy-7.9-dimethylharnsäure identisch war.

Diese Synthese klärte den interessanten Stoff aber nicht nur auf, sondern machte ihn zugleich auch leicht zugänglich. Dadurch wurde es uns möglich, den Abbau eingehend zu studieren; schon jetzt kann bemerkt werden, daß er mit der von mir aufgestellten Glykol-Formel im besten Einklange steht.

Außer der eben besprochenen Synthese des 7.9-Dimethylharnsäure-4.5-glykols ist im Folgenden über die Synthese des entsprechenden 7.9-Diäthyl-harnsäureglykols berichtet und ferner über ein Monomethyl- und ein Monoäthyl-harnsäureglykol, welche beide letzteren aber noch nicht näher untersucht sind, so daß zur Zeit noch nicht sicher feststeht, ob in ihnen das Alkyl sich in Stellung 7 oder 9 befindet. Bestimmte Beobachtungen, über welche in anderem Zusammenhang baldigst berichtet werden wird, sprechen für Stellung 7. Auch mit Dimethylalloxan und Monomethylalloxan reagieren Harnstoffe in analoger Weise, doch treten dabei gewisse Komplikationen auf, über die später berichtet werden soll. Behufs Gewinnung von Harnsäureglykol selbst sind bisher nur einige Tastversuche gemacht worden, die nicht zum Ziele führten. Wenn erst genug Erfahrungen

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **41**, 170, 1392 [1908].

²⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 238 [1909].

in der Reihe der alkylierten Harnsäureglykole gesammelt sind, sollen eingehende Versuche zur Gewinnung dieses sehr interessanten, aber voraussichtlich unbeständigen Stoffes gemacht werden. Möglich ist, daß er schon in Mulders¹⁾ »Alluransäure« vorliegt.

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol.

Benzil und substituierte Benzile werden mit Dimethylharnstoff am bequemsten durch Kochen der mit Alkalimetallhydroxyd versetzten alkoholischen Lösung zu Glyoxalonglykolen zusammengelagert. Dieser Weg konnte für die Vereinigung von Alloxan mit Dimethylharnstoff nicht gewählt werden, weil das erwartete Harnsäureglykol gegen Lauge sicher nicht beständig ist. Deshalb wurde versucht, sie durch Zusammenschmelzen²⁾ zu vereinen. Durch einige Versuche gelang es, die dabei einzuhaltenden Bedingungen zu finden. Später wurde die Reaktion auch in Lösung durchgeführt; dabei erwiesen sich Eisessig und schließlich auch Wasser als geeignete Lösungsmittel.

1. *Durch Schmelzen.* Ein fein gepulvertes Gemisch von 1 g krystallwasserhaltigem Alloxan und 0.55 g (ber. 0.41 für 1 Mol.) symmetrischem Dimethylharnstoff wurden im Probierglase über freier Flamme schnell bis eben zum Schmelzen und zur Dampfentwicklung und dann unter ständigem Umschütteln vorsichtig weiter erhitzt, bis alle festen Teilchen eben verschwunden waren, was etwa eine Minute beanspruchte. Längeres Erhitzen muß vermieden werden; Versuche, bei denen dreiviertel Stunden im Wasserbade auf annähernd 100° oder im Ölbad auf 120—150° erhitzt wurde, führten nicht zum Ziele. Die dunkelrote Schmelze wurde noch warm mit einigen Tropfen Wassergemisch und durch Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure entfärbt. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei von Kryställchen, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Zehn solcher Versuche gaben 10.3 g Rohprodukt (ber. 10.75 g).

2. *In Eisessiglösung.* In eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 6 g symmetrischem Dimethylharnstoff in 16 g wasserfreier Essigsäure wurden nach und nach unter Umschütteln 10 g feingepulvertes, im Vakuumexicator entwässertes Alloxan (»Alloxan-monohydrat«) eingetragen. Das Alloxan ging dabei fast ganz in Lösung; der Rest wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf 80° gelöst. Dabei erwies es sich nötig, vorsichtig und unter lebhaftem Umschütteln zu erwärmen, damit die am Boden liegenden Alloxan-Teilchen nicht überhitzt werden, weil sich sonst ein intensiv roter Stoff bildet. Eine geringe Rötung

¹⁾ E. Mulder, diese Berichte 6, 1012 [1873].

²⁾ H. Biltz, diese Berichte 41, 170 [1908].

der Lösung schadet nicht. Beim Abkühlen kamen reichlich Krystalle, deren Menge sich auf Zugabe von Äther noch vermehrte. Nach mehreren Stunden wurde der dicke Krystallbrei abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Nach diesem Verfahren wurden in häufiger Wiederholung beträchtliche Mengen 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol dargestellt.

3. *In wäßriger Lösung.* In verdünnter wäßriger Lösung vereinigten sich Alloxan und Dimethylharnstoff gar nicht oder nur langsam und unvollkommen. Dagegen gelingt die Synthese leicht, wenn nur sehr wenig Wasser genommen wird. Ein fein verriebenes Gemisch von 8 g Alloxan-monohydrat ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 4.5 g symmetrischem Dimethylharnstoff (4.4 g = $\frac{1}{20}$ Mol.) löste sich beim Übergießen mit 4 ccm kochendem Wasser und Umschwenken fast völlig. Am nächsten Tage war die dickkölige Lösung zu einer derben Krystallmasse erstarrt, die nun zerdrückt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 9 g. Die Mutterlauge gab durch Eindampfen im Vakuum-exsiccator, Verreiben mit Wasser und Absaugen noch 0.5 g. Gesamt-ausbeute: 9.5 g (ber. 11.5 g).

Alle drei Methoden sind zur Darstellung geeignet. Zur Gewinnung größerer Quantitäten sind die beiden letzteren vorzuziehen. Wenn auf Bequemlichkeit und Sicherheit größerer Wert gelegt wird als auf Ausbeute, ist das letzte Verfahren zu empfehlen, das direkt immerhin 80% der zu erwartenden Ausbeute gibt.

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol löst sich leicht in warmem Wasser (Löslichkeit¹⁾ etwa 11 bei 60°), in kochendem Alkohol (Löslichkeit etwa 4.6), Methylalkohol und Eisessig, weniger in Aceton und kaum in Benzol, Äther und Ligroin. In Eisessiglösung geht das Glykol bei längerem Erwärmen leicht in ein Isomeres über, das demnächst beschrieben werden wird. Man krystallisiert es, wie schon E. Fischer feststellte, am besten aus Wasser von 60°, von dem man 13 Gewichtsteile nimmt, um, und kühlt das Filtrat schnell ab. Dabei scheiden sich 75—80% des gelösten Rohprodukts rein aus; ein weiterer Teil von 10—15% krystallisiert beim Einengen des Filtrates im Vakuum-exsiccator aus, während der Rest in leichterlösliche Umsetzungsprodukte,

¹⁾ Unter »Löslichkeit« ist die in 100 g Lösungsmittel gelöste Masse des Stoffes in Gramm angegeben. Es handelt sich dabei nicht um exakte Messungen, sondern um ungefähre Werte, die bei Gelegenheit des Umkrystallisierens ermittelt wurden und für diesen und ähnliche Zwecke brauchbar erscheinen. Wenn nichts anderes angegeben ist, ist die Löslichkeit bei Siedetemperatur bestimmt.

deren Menge bei höherer Wassertemperatur oder längerer Erhitzungsdauer zunimmt, übergegangen ist. Man erhält glasspröde, farblose, große, wohl ausgebildete, dicke Primen mit flacher, dachförmiger Endigung. Auch aus Alkohol läßt sich der Stoff bequem und ohne Zersetzung zu erfahren umkrystallisieren.

Eine krystallographisch-optische Untersuchung der Krystalle, die ich den Assistenten am hiesigen mineralogischen Institute, HHrn. H. Werner und R. Kolb verdanke, ergab Folgendes:

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol. Krystallsystem triklin. Beobachtete Flächen: Basis (001), vorderes Pinakoid (100), seitliches Pinakoid (010). Habitus tafelförmig nach dem seitlichen Pinakoid (010). Die Winkelmessung mit dem Reflexionsgoniometer ergab als innere Winkel:

$$\begin{aligned}(001) : (100) & 97^{\circ} 55' \\ (001) : (010) & 96^{\circ} 44' \\ (100) : (010) & 98^{\circ} 52'.\end{aligned}$$

Die Messung der ebenen Winkel unter dem Mikroskope ergab:

$$\begin{array}{ll} \text{Achse } b : a & 96^{\circ} \quad \text{Ber. } 95^{\circ} 38' \\ c : a & 98^{\circ} \quad 97^{\circ} 0.2' \\ a : b & 99^{\circ} \quad 98^{\circ} 4'. \end{array}$$

Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis, mäßige nach (100). Wasser ruft Ätzfiguren hervor: auf (010) Figuren mit Umrandung parallel den Kanten der Fläche. Auf (001) dreieckige Ätzfiguren. Auf (100) schuppige Korrosionserscheinungen.

Auslöschungsrichtung auf (001) im Winkel $98^{\circ} 4'$ zur Kante $(001)(100) = 31^{\circ} 4'$
 $(100) \gg \gg 95^{\circ} 38' \gg \gg (100)(010) = 11^{\circ}$
 $(010) \gg \gg 97^{\circ} 0.2' \gg \gg (100)(010) = 19^{\circ}$.

Optisch negativ.

0.1280 g Sbst.: 0.1706 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₇H₁₀O₅N₄. Ber. C 36.5, H 4.4.

Gef. » 36.4, » 4.4.

Die Präparate schmolzen am abgekürzten Thermometer (»K. Th.«) bei 177—178°; dabei trat Zersetzung auf, und die Masse begann, sich rötlich zu färben. Einige Grade vorher war leichtes Sintern zu beobachten. In Übereinstimmung damit schmolz E. Fischers¹⁾ Präparat am gewöhnlichen Thermometer bei 173—174° und zersetzte sich bei höherer Temperatur vollständig. An der Identität seines und meines Präparates ist nicht zu zweifeln.

Monomethyl-harnsäureglykol.

Monomethyl-harnsäureglykol konnte aus Alloxan und Monomethylharnstoff durch Zusammenschmelzen in der eben beschriebenen Weise erhalten werden. 2 g krystallwasserhaltiges Alloxan und 0.85 g Monomethylharnstoff

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 1781 [1884].

gaben eine tiefrote, leicht erstarrende Schmelze, die noch warm mit 7 ccm Wasser und 7 Tropfen konzentrierter Salpetersäure aufgenommen wurde. Am nächsten Tage wurde die meist rötliche Krystallmasse abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Ausbeute 1.1 g (ber. 2.0 g).

Bequemer und ergiebiger verläuft die Umsetzung in wäßriger Lösung. 3.2 g Alloxan-monohydrat ($\frac{1}{50}$ Mol.) und 1.6 g Monomethylharnstoff (1.5 g = $\frac{1}{30}$ Mol.) wurden mit 10 ccm kochendem Wasser übergossen. Die beim Umschütteln bald entstehende Lösung wurde sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt. Am nächsten Morgen wurden durch Filtrieren je 3.3 g Rohprodukt und durch Eindunsten des Filtrates im Vakuumexsiccator, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Filtrieren weitere 0.4 g gewonnen. Ausbeute 3.7 g (ber. 4.3 g). Das Rohprodukt war fast rein.

Die Präparate werden am besten aus Wasser umkrystallisiert. Man verwendet die zwanzigfache Gewichtsmenge kochenden Wassers, filtriert sofort und kühlt das Filtrat mit Eis schnell ab. So wurden aus 3.7 g Rohprodukt 3.0 g Reinprodukt und durch Verarbeitung der Mutterlauge in der eben beschriebenen Weise weitere 0.3 g gewonnen. Schräg oder dachförmig abgeschnittene, flache Prismen oder Blättchen, die vielfach zu Büscheln vereinigt waren.

0.1337 g Sbst.: 0.1650 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 36.3 ccm N (19°, 763.5 mm).

C₆H₈O₅N₄. Ber. C 33.3, H 3.7, N 26.0.
Gef. » 33.7, » 3.9, » 25.7.

Monomethyl-harnsäureglykol schmilzt am kurzen Thermometer bei 208—209° unter lebhafter Zersetzung zu einer gelben Schmelze. Seine Löslichkeit ist geringer als die des eben beschriebenen 7.9-Dimethylharnsäureglykols; in kochendem Wasser beträgt sie etwa 5; in Alkohol und den übrigen üblichen Lösungsmitteln ist sie äußerst gering. In wäßriger Lösung geht der Stoff in der Wärme bald in leicht lösliche Zersetzungsprodukte über, von deren Untersuchung vor der Hand abgesehen wurde. Mit Natronlauge entwickelte er Ammoniak.

7.9-Diäthyl-harnsäureglykol.

Ein fein verriebenes Gemisch von 16 g Alloxan-monohydrat ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 12 g symmetrischem Diäthylharnstoff (11.6 g = $\frac{1}{10}$ Mol.) löste sich auf Zugabe von 15 g Wasser von 70—80° fast völlig. Am nächsten Tage war ein dicker Krystalbrei entstanden, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. So wurden etwa 85 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Das Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuumexsiccator den Rest. Gesamtausbeute 25.5 g, d. h. 95—98 %. Das so erhaltene Präparat war fast rein. Diese Vorschrift ist besonders zu empfehlen; nach ihr wurden in oftmaliger Wiederholung größere Massen des Glykols hergestellt.

Derselbe Stoff wurde auch durch Zusammenschmelzen erhalten. In der beim 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol beschriebenen Weise wurden aus 1.4 g Alloxan-monohydrat und 1 g symmetrischem Diäthylharnstoff 1.7—1.8 g Glykol, d. h. etwa 80 % der berechneten Ausbeute gewonnen.

Auch in Eisessiglösung bildete sich das Glykol. 1.4 g Alloxan-monohydrat und 1 g symmetrischer Diäthylharnstoff wurden bei Zimmertemperatur in Eisessig gelöst, und die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es entstanden 1.4 g Glykol (statt 2.2 g), d. h. 64 % Ausbeute.

Das Glykol löste sich sehr reichlich in Aceton und in Wasser (Löslichkeit bei 70—80° etwa 13), etwas weniger in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Essigester, wenig in Chloroform und fast gar nicht in Benzol und Ligroin. Zum Krystallisieren eignet sich als Lösungsmittel besonders Essigester oder Wasser; doch ist im letzteren Falle längeres Erwärmen der Lösung zu vermeiden.

Über die Krystallform stellte Hr. Prof. A. Johnsen Folgendes fest:

7.9-Diäthyl-harnsäureglykol. Krystallsystem monoklin. Flächen (110), (100), (001), ($\bar{1}$ 11); etwas gestreckt parallel c. Optische Achsenebene parallel (010). Spaltbar nach (100).

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; bei einmal umkrystallisierten Präparaten fanden wir ihn zwischen 105° und 114°. Präparate, die mehrfach aus Essigester umkrystallisiert waren, begannen bei 105° zu sintern, schmolzen bei 112—114° zu trüber Flüssigkeit, die sich gegen 120° aufklärte, wobei gleichzeitig Bläschenbildung begann. Krystallisation aus Wasser gab Präparate, die ein wenig niedriger, und zwar sofort zu klarer Schmelze schmolzen; vielleicht war etwas Mutterlauge in diesen Krystallen eingeschlossen geblieben.

Beim Erwärmen im Wasserdampf-Trockenschranke zersetzte sich der Stoff langsam und schmolz zu einem dicken, farblosen Öle, das beim Erkalten glasig erstarrte.

0.1380 g Sbst.: 0.2111 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 758 mm).

C₉H₁₄O₃N₄. Ber. C 41.8, H 5.5, N 21.7.

Gef. » 41.7, » 5.5, » 21.8.

Monoäthyl-harnsäureglykol.

Ein fein verriebenes Gemisch von 10 g Alloxan-monohydrat und 5.5 g Äthylharnstoff wurde in 30 g warmem Wasser gelöst. Am nächsten Tage wurde der inzwischen entstandene Krystallbrei abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Einengen des Filtrates im Vakuumexsiccator konnte noch ein kleiner Teil des Glykols gewonnen werden. Gesamtausbeute 13.0 g (statt 14.4 g), d. h. 90 %.

Monoäthyl-harnsäureglykol löst sich in kochendem Wasser mit der Löslichkeit etwa 4; in Äthyl- und Methylalkohol löst es sich erheblich weniger und kaum in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Es

läßt sich bequem und fast ohne Verlust aus warmem Wasser umkristallisieren; doch ist längeres Erwärmen der Lösung zu vermeiden. Es kommen schöne Büschel konzentrisch angeordneter, glänzender, farbloser Krystallblättchen.

Im Schmelzpunktsröhrchen zeigt sich bei 198° (K. Th.) beginnendes Schäumen; bei 200° findet lebhaftes Aufschäumen, Zersetzung und schließlich Schmelzen statt.

0.1562 g Sbst.: 0.2085 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 24.45 ccm N (21°, 749 mm).

C₇H₁₀O₃N₄. Ber. C 36.5, H 4.4, N 24.4.

Gef. » 36.4, » 4.5, » 24.5.

Das eben beschriebene Mono- und Diäthyl-harnsäureglykol wurde in Gemeinschaft mit Hrn. E. Topp dargestellt. Von ihm ist inzwischen der Abbau des 7.9-Diäthyl-harnsäureglykols experimentell durchgeführt worden, worüber später berichtet werden wird; der Abbau des 7.9-Dimethyl-harnsäureglykols wird im folgenden Berichts-Hefte beschrieben werden. Die weitere Bearbeitung des erschlossenen Gebietes ist teils im Gange, teils geplant.

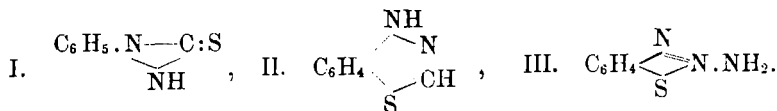
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

238. E. Besthorn: Über Derivate des Benzthiazols.

[Mitteil. a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1910.)

Dem Phenyl-sulfocarbizin von E. Fischer und E. Besthorn¹⁾ kommt weder die von diesen beiden Autoren aufgestellte Formel I, noch die später von Harries und Löwenstein²⁾ verteidigte Formel II zu, sondern es ist — wie Hugershoff³⁾ gefunden hat — identisch mit dem Amido-benzthiazol von A. W. Hofmann⁴⁾ Formel III.



Das Methyl-phenyl-sulfocarbizin, das Fischer und Besthorn⁵⁾ durch Methylieren des Phenylsulfocarbizins mit Jodmethyl

¹⁾ Ann. d. Chem. **212**, 316. ²⁾ Diese Berichte **27**, 861 [1894].

³⁾ Diese Berichte **36**, 3134 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **12**, 1129 [1879]; *ibid.* **13**, 11 [1880]. ⁵⁾ *loc. cit.*