

## Alloxan.

Interessant ist die der Parabansäure gegenüber erheblich gesteigerte Beständigkeit des Alloxans.

0.0898 g krystallwasserhaltiges Alloxan gab bei Eiskühlung in 48 Stunden 1.5 ccm N (19°, 758 mm). Gef. N 1.9.

0.2311 g Stbst. gab bei Zimmertemperatur in 7 Stunden 8.6 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. 2 N 13.0. Gef. 4.2.

Das Verhalten der Allantoine gegen Natriumhypochlorit wird in der folgenden Arbeit theoretisch verwertet werden. Im übrigen reicht das Material zur Ableitung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten nicht aus.

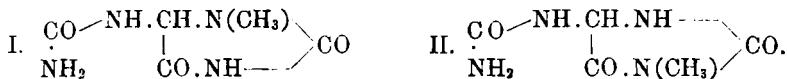
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

## 315. Heinrich Biltz:

## Methylierung und Konstitution von Allantoin.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Vom Allantoin sind zwei Methylderivate bekannt. Das eine, » $\alpha$ -Methyl-allantoin«, erhielt Hill<sup>1)</sup> bei der Oxydation von 3-Methyl-harnsäure; es schmilzt unter Zersetzung bei 248—252° (korr. 255—259°) und geht bei Reduktion mit Jodwasserstoff<sup>2)</sup> in 1-Methyl-hydantoin vom Schmp. 155—157° über. Hiernach kommt ihm die Formel I zu. Das zweite, » $\beta$ -Methyl-allantoin«, wurde von E. Fischer und Fr. Ach<sup>2)</sup> bei der Oxydation von 1-Methyl-harnsäure oder von 7-Methyl-harnsäure gewonnen; es krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol Krystallwasser und schmilzt bei 219—221° (korr. 225—227°); bei Reduktion mit Jodwasserstoff liefert es 3-Methyl-hydantoin, Schmp. 180—181°. Hiernach ist ihm die Formel II zuzuschreiben.



Nach der neuerdings üblichen Bezifferung würde das  $\alpha$ -Methyl-allantoin als 1-Methyl-allantoin, das  $\beta$ -Methyl-allantoin als 3-Methyl-allantoin zu bezeichnen sein.

Die Schlüsse auf die Konstitution der Methyl-allantoine fanden eine Bestätigung in einer Arbeit von Siemonsen<sup>3)</sup>, in der 3-Methyl-

<sup>1)</sup> H. B. Hill, diese Berichte 9, 1090 [1876].

<sup>2)</sup> E. Fischer und Fr. Ach, diese Berichte 32, 2745 [1899].

<sup>3)</sup> L. Siemonsen, Ann. d. Chem. 333, 139 [1904].

allantoin aus 3-Methyl-hydantoin, Harnstoff und Brom, allerdings in geringer Ausbeute, synthetisch erhalten wurde.

Neuere Versuche, bei denen mich Hr. O. Behrens unterstützte, zeigten nun, daß aus dem schon lange bekannten Allantoin Silber mit Jodmethyl das 3-Methyl-allantoin entsteht. Da die in Stellung 1 oder 7 methylierten Harnsäuren wohl meist nicht leicht zugänglich sein werden, kann das Verfahren zur Darstellung benutzt werden, trotzdem die Ausbeute nur etwa ein Drittel der berechneten beträgt.

Durch die Überführung in 3-Methyl-allantoin ist die Stellung des Silbers im Allantoin Silber festgestellt.

#### Allantoin-3-silber.

Allantoin wurde nach der Vorschrift von Claus<sup>1)</sup> durch Oxydation von Harnsäure mit Kaliumpermanganat hergestellt. Es löste sich in kochendem Wasser mit der Löslichkeit 10, krystallisierte in schief abgeschnittenen, sechsseitigen Prismen<sup>2)</sup> und schmolz unter Zersetzung bei 232—233°.

Eine Lösung von 10 g Allantoin in 1 l warmem Wasser wurde abgekühlt und mit 31.8 ccm 2-n. Ammoniaklösung versetzt. Dann wurde sie aus einem Tropftrichter langsam in eine lebhaft geschüttelte Lösung von 10.8 g Silbernitrat in 175 ccm Wasser einfließen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet. Unter dem Mikroskope sah man die öfters beschriebenen kleinen Kügelchen. Ausbeute 14 g.

0.2716 g Subst.: 0.1101 g Ag.

$C_4H_5O_3N_4Ag$ . Ber. Ag 40.8. Gef. Ag 40.6.

#### 3-Methyl-allantoin.

10 g sorgfältig getrocknetes Allantoin Silber wurden mit 20 g Methyljodid und etwas trockenem Silberoxyd 12 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt öftmals, am besten im automatischen Extraktionsapparate, mit heißem Methylalkohol ausgezogen. Beim Eindampfen der methylalkoholischen Lösung blieb ein Rückstand von etwa 2.1 g, der sich leicht aus Wasser, dem ein

<sup>1)</sup> Ad. Claus, diese Berichte 7, 227 [1874]. Die Vorschrift enthält die irrtümliche Angabe, daß auf 3 Mol. Harnsäure 1 Mol. Kaliumpermanganat erforderlich sei statt 2 Mol., was übrigens aus den weiteren Angaben bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu folgern ist.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Dauber, Ann. d. Chem. 71, 68 [1849]; Henninger, Ann. chim. phys. [5] 11, 392 [1877].

Tropfen Essigsäure zugesetzt war, krystallisieren ließ. Es kamen lange, schräg abgeschnittene, glänzende Nadeln. Schmp. bei 220—222° unter Zersetzung und Bräunung. Aus den Silberrückständen konnten mit Wasser einige Dezigramm Allantoin, aber kein Methylallantoin mehr ausgezogen werden. Die Trennung beider mit Methylalkohol, in dem sich 3-Methylallantoin schwer, Allantoin aber gar nicht löste, hat sich also gut bewährt.

3-Methylallantoin löste sich in Wasser sehr leicht; weniger löste es sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig und kaum oder gar nicht in den übrigen, üblichen Lösungsmitteln. Bei der Analyse ergaben unsere Präparate folgende Resultate:

0.8561 g exsiccatorrockene Substanz verlor im Wasserdampf-Trockenschranke 0.0799 g.

$C_5H_8O_3N_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.5. Gef.  $H_2O$  9.3.

0.1198 g krystallwasserfreie Subst.: 0.1526 g  $CO_2$ , 0.0496 g  $H_2O$ . — 0.1505 g Subst.: 43.7 ccm N (19°, 746 mm).

$C_5H_8O_3N_4$ . Ber. C 34.8, H 4.7, N 32.6.

Gef. » 34.7, » 4.6, » 32.6.

Hiernach hat sich das zuerst von E. Fischer und Fr. Ach erhaltene 3-Methylallantoin gebildet.

Reduktion von 3-Methylallantoin. Allantoin läßt sich in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam bekanntlich zu Acetylendiurein reduzieren<sup>1)</sup>. Es wurde versucht, das gleiche beim 3-Methylallantoin zu erreichen. Dabei fiel auf, daß Methylallantoin beständiger ist.

Eine Lösung von 1 g 3-Methylallantoin in 20 g Wasser wurde bei Wasserbad-Temperatur nach und nach mit 70 g 1-prozentigem Natriumamalgam versetzt, während durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die Reaktion dauernd schwach sauer erhalten wurde. Dann wurde die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Aus dieser Lösung krystallisierten 0.7 g 3-Methylallantoin. Aus dem eingedampften und mit einigen Tropfen Wasser aufgenommenen Filtrate krystallisierte auf Zugabe von Salpetersäure Harnstoffnitrat aus, das an seiner Krystallform, dem Schmelzpunkte usw. erkannt wurde. Es hat also Spaltung in Harnstoff und 3-Methylhydantoin stattgefunden; letzteres konnte seiner geringen Menge wegen nicht isoliert werden.

<sup>1)</sup> H. Rheineck, Ann. d. Chem. **134**, 219 [1865]. Bei einer Wiederholung wurden aus 5 g Allantoin 4.4 g Acetylendiurein erhalten. Allantoin wird also quantitativ in Acetylendiurein übergeführt.

## Konstitution des Allantoins.

Die jetzt allgemein angenommene Formel des Allantoins III ist von Grimaux<sup>1)</sup> im Jahre 1877 aufgestellt worden. Sie wurde im wesentlichen aus den Tatsachen abgeleitet, daß Allantoin mit Jodwasserstoff zu Hydantoin reduziert werden kann, daß es mit Bariumhydroxyd in komplizierter Spaltung Oxalsäure liefert, und daß es aus Glyoxylsäure und Harnstoff synthetisch erhalten werden kann. Dieses etwas dürftige Material wurde später durch die Synthese<sup>2)</sup> aus Hydantoin, Harnstoff und Brom erweitert. Aber auch so erscheint die Formel des Allantoins nicht sichergestellt, da allem Angeführten auch die Formel IV eines 4-Oxy-acetylendiureins gerecht wird.



Für diese Formel spricht des weiteren der Umstand, daß mit ihr infolge ihrer Symmetrie das Entstehen ein und desselben Monomethylallantoins aus 1-Methyl-harnsäure und aus 7-Methyl-harnsäure und eines zweiten Monomethylallantoins aus der 3-Methyl-harnsäure und aus 9-Methyl-harnsäure<sup>3)</sup> leicht erklärbar ist. Infolgedessen habe ich eine Zeitlang dem Allantoin diese Formel zuschreiben zu müssen geglaubt. Die eben angeführten und die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Resultate haben mich aber davon abgebracht und lassen mir die alte Formel von Grimaux besser gestützt erscheinen, wengleich ein exakter Beweis für sie, der überhaupt schwer zu erbringen sein dürfte, aus ihnen kaum zu entnehmen sein wird.

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß aus Allantoin und 3-Methylallantoin glatt zwei Stickstoffatome abgespalten werden können, während die übrigen zwei gebunden bleiben. Ein solches Verhalten war nach der alten Hydantoinharnstoff-Formel zu erwarten: Der freie Harnstoffrest wird zersetzt, und der geschlossene Teil bleibt als Hydantoinderivat zurück, vielleicht als 5-Oxyhydantoin. Daß Hydantoin und, wie es scheint, auch 5-Oxyhydantoin unter den Versuchsbedingungen keine Aufspaltung erfahren, ist ebenfalls gezeigt worden. Ein 4-Oxyacetylendiurein müßte dagegen eine recht erhebliche Beständigkeit gegen Hypochlorit zeigen, vermutlich eine höhere als Acetylendiurein selbst.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit stützen andererseits die Annahme eines Hydantoinringes im Allantoin. Sie zeigen, daß bei der Silbersalzbildung Silber an das Stickstoffatom tritt, das zwischen

<sup>1)</sup> E. Grimaux, Ann. chim. phys. [5] 11, 393 [1877].

<sup>2)</sup> L. Siemonsen, Ann. d. Chem. 333, 133 [1904].

<sup>3)</sup> E. Fischer und Fr. Ach, diese Berichte 32, 2745 [1899].

zwei mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen steht. Die Salz-  
bildung erfolgt also genau an derselben Stelle, wie in den Hydn-  
toinen.

Schließlich sei erwähnt, daß eine Reihe von Versuchen, ein Hy-  
droxyl im Allantoin nachzuweisen, nicht zum Ziele führten.

Die Bildung gleicher Methyl-allantoinen einerseits aus 1- oder 7-,  
andererseits aus 3- oder 9-Methyl-harnsäure wird sich, wie schon  
E. Fischer und Fr. Ach annahmen, aus dem Entstehen eines Zwi-  
schenproduktes erklären. Wahrscheinlich wird es ein Zweiringsystem  
sein, das bei der Allantoin-Bildung selbst symmetrisch ist, bei der Bil-  
dung des Methyl-allantoinen auf der einen Seite methyliert ist. Nach-  
dem, was wir über die Affinität der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung  
wissen, leuchtet es ein, daß je der nicht methylierte Ring sich im  
Laufe der Umsetzung öffnet. Falls aber das Zwischenprodukt kein  
Ringsystem, sondern zwei offene, stickstoffhaltige Ketten an zwei  
mittleren Kohlenstoffatomen besitzt, würde nach dem gleichen Prinzip  
verständlich sein, daß auf der methyltragenden Seite der Ringschluß  
erfolgt.

Nachdem der oxydative Abbau der Harnsäure durch Auffindung  
und Erkenntnis der Harnsäureglykole bis zu einem gewissen Grade  
Aufklärung erhalten hat, hoffe ich, das Problem der Allantoin-Bildung  
lösen zu können. Einige Ansätze dazu sind schon gemacht.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 316. Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker: Über die Darstellung und die Molekulargröße der Unterphosphorsäure.

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Salzer, der Entdecker der Unterphosphorsäure, hat diese Säure  
zuerst dargestellt<sup>1)</sup>, indem er Phosphorstangen bei beschränktem Luft-  
zutritt und niedriger Temperatur über Wasser der Luftoxydation aus-  
setzte. Aus dem Gemische der verschiedenen Säuren wurde dann  
durch teilweise Neutralisation mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat  
das saure Natriumsalz  $\text{NaHPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  zur Abscheidung gebracht.  
Dieses Verfahren wurde bis zum heutigen Tag überall dort, wo es  
sich um die Darstellung größerer Mengen von Subphosphaten handelte,  
im Prinzip unverändert angewendet und nur bisweilen mit gering-  
fügigen apparativen Modifikationen versehen, indem man z. B. die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 187, 322 [1877].