

Operationen wahrscheinlich lange gedauert, und es kann unter dem Einfluß der Schwefelsäure aus Alkohol und Galaktose oder einem galaktosehaltigen Polysaccharid, z. B. der Lupeose, die in den Lupinen enthalten ist, Äthyl-galaktosid gebildet worden sein. Bemerkenswert ist, daß Ritthausen das Präparat in so großer Reinheit erhalten hat, denn bei der Synthese des Galaktosids aus Galaktose und Alkohol in Gegenwart von Mineralsäuren entstehen α - und β -Form zusammen, und es ist ziemlich mühsam, die α -Form durch Krystallisation zu reinigen.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Bergmann für die Hilfe bei obigen Versuchen besten Dank.

66. Heinrich Biltz und Myron Heyn: Harnsäure-glykol.

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Vor etwa zwei Jahren¹⁾ hatten wir gezeigt, daß Mulders »Alluransäure« als Harnsäure-glykol aufzufassen ist, und hatten eine Vorschrift zur Gewinnung dieses Stoffes gegeben, der nach Mulders Angaben nicht sicher zu erhalten war. Der Weg war aber zeitraubend, und die Ausbeute überstieg nicht 50% der berechneten. In der Folge gelang es uns, die Vorschrift zu verbessern, so daß jetzt in kurzer Zeit eine Ausbeute von 75—85% der berechneten erhalten werden kann.

Lösungen von 15 g Alloxan-tetrahydrat in 50 ccm Wasser von 70—80° und von 5.6 g Harnstoff in 10 ccm Wasser von 70—80° wurden filtriert, vereint und in einer flachen Krystallisierschale auf lauwarmem Wasserbade bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur langsam eingedunstet. Der hinterbleibende farblose Sirup gab bei Verreiben mit wenig kaltem Wasser eine Ausscheidung von 60—80% der berechneten Menge Harnsäure-glykol-halbhydrat. Das Produkt sah unter dem Mikroskope völlig einheitlich aus, war aber schwach, manchmal auch stärker rötlich gefärbt. Durch Lösen in der dreifachen Gewichtsmenge siedenden Wassers und baldiges Abkühlen des Filtrates ließ es sich leicht umkrystallisieren. Der Verlust ist so geringer, als wenn, wie früher empfohlen wurde, fünf Gewichtsteile Wasser genommen werden.

Über die Eigenschaften des Harnsäure-glykols ist nichts Neues zu berichten. Nur muß erwähnt werden, daß uns in der damaligen Schmelzpunktsangabe ein Versehen untergelaufen ist. Harnsäure-glykol-halbhydrat färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen von 150° ab rötlich und zersetzt sich bei 165—168° (k. Th.) unter Aufschäumen.

¹⁾ H. Biltz und M. Heyn, B. 45, 1677 [1912].

Inzwischen ist ein Verfahren gefunden und ausgearbeitet worden, das gestattet, Harnsäure in einer Operation, auch in größeren Mengen, direkt und bequem in Alloxan überzuführen. Darüber soll in anderem Zusammenhange an anderer Stelle berichtet werden.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

67. O. Fischer und H. Rebsamen: Eigentümliches Verhalten des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons gegen starke Salpetersäure. Bildung von 1.2-Dioxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Januar 1914.)

Gelegentlich der Arbeiten O. Fischers mit Sapper und Ziegler¹⁾ über α -Methyl-anthracen wurde die Beobachtung gemacht, daß 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon beim Behandeln mit starker Salpetersäure neben andren Produkten einen chlorfreien Nitro-oxykörper liefert, der ein Beizenfarbstoff ist von ähnlichen Färbungen wie β -Nitro-alizarin. Die eigentümliche Bildung dieser Substanz ist nun von uns etwas eingehender untersucht worden.

20 g 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon vom Schmp. 164° wurden mit 160 g chlorfreier Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 nach und nach unter Umschütteln übergossen. Es tritt alsbald unter lebhaftem Erwärmen eine heftige Reaktion ein, wobei Ströme von Stickoxydgasen neben Chlorgas entweichen. Dabei ist es zweckmäßig, die Reaktion durch Kühlen mit Wasser etwas zu mäßigen. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Hauptreaktion vorüber. Es wird nun noch einige Male kurze Zeit zur Vervollständigung der Umsetzung auf 60–70° erwärmt, indem man vor jedesmaliger Aufwärmung die tiefdunkelbraunrote Lösung sich beruhigen läßt. Durch Eingießen in Wasser erhält man einen orangefarbigen, flockigen Niederschlag, der nach gutem Auswaschen und Trocknen auf Ton mit siedendem Eisessig aufgenommen wurde. Aus der tiefroten, erkalteten Lösung schieden sich voluminöse, rote, flache Nadeln oder Blätter ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 217–218° schmolzen. Die Ausbeute an der reinen, metallisch glänzenden, roten Substanz betrug ca. 5 g.

¹⁾ J. pr. [2] 88, 201 [1911]; 86, 289 [1912].