

2. Die Ionisation wird nicht direkt durch den Hydratationsvorgang ausgelöst, sondern bewirkt durch ein flüchtiges, bei -180° kondensierbares Reaktionsprodukt eine Phosphoremanation bisher unbekannter Natur.

Breslau, den 20. Juli 1914.

372. Emil Fischer: Notiz über Vicin und Divicin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1914.)

Unter den Präparaten des verstorbenen Hrn. Prof. H. Ritthausen, die mir von der Familie gütigst übergeben wurden, erregten wegen ihrer schönen Eigenschaften zwei meine besondere Aufmerksamkeit, der Galaktit, über dessen Untersuchung ich schon berichtet habe¹⁾, und ferner das Vicin, das Ritthausen²⁾ aus *Vicia sativa* vor 38 Jahren isolierte und aus dem er durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker das Sulfat einer neuen Base »Divicin« erhielt.

Bevor ich noch die beabsichtigte Untersuchung des Vicins beginnen konnte, erschienen zwei interessante Abhandlungen von Treat B. Johnson³⁾, in denen er zu dem Schlusse kommt, daß Divicin sehr wahrscheinlich identisch mit dem von W. Traube synthetisch bereiteten 4.5-Diamino-uracil sei.

Die Gründe, die Johnson für seine Ansicht vorbringen konnte, schienen mir so ausschlaggebend, daß ich Ritthausens Originalpräparat von Divicin nur benutzen wollte, um mich persönlich von der Richtigkeit seiner Darlegung zu überzeugen.

Hr. Johnson hat selbst eine schöne Reaktion zur Charakterisierung der Traubeschen Base durch Verwandlung in Harnsäure angegeben. Als ich diese Probe auf das Divicin anwandte, mißlang sie zu meiner größten Überraschung. Ich wurde dadurch veranlaßt, das Divicin direkt mit dem synthetischen 4.5-Diamino-uracil, das mir Hr. Traube freundlichst zur Verfügung stellte, zu vergleichen.

Zwischen beiden Basen besteht eine große Ähnlichkeit, wie Hr. Johnson schon nach der Beschreibung des Divicins von Ritthausen

¹⁾ B. 47, 456 [1914].

²⁾ B. 9, 301 [1876]; ferner J. pr. [2] 24, 202—220 [1881] und 59, 480—486 [1899].

³⁾ Am. Soc. 36, 337 u. 545 [1914].

und seinen eigenen Erfahrungen bei Traubes Diamino-uracil gezeigt hat. Trotzdem kam ich durch direkten Vergleich zu der Überzeugung, daß sie verschieden sind.

Da Hr. Johnson in seiner letzten Publikation die Absicht kundgab, selbst Vicin und Divicin zu untersuchen, so hielt ich mich nicht für berechtigt, durch Veröffentlichung meiner Beobachtungen störend in sein Arbeitsgebiet einzugreifen. Ich habe ihm aber Mitteilung von meinen Resultaten gemacht, weil ich, wie aus früheren Publikationen hervorgeht, schon längere Zeit mit Synthesen von Glucosiden der Uracile beschäftigt bin und mir deshalb auch die Synthese des Vicins aus seinen Komponenten nahelag.

Hr. Johnson hatte nun die Freundlichkeit, mir zu erwidern, daß seine Versuche mit Vicin wohl noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürften, und daß er es deshalb für besser halte und nicht als eine Störung seiner Arbeiten betrachte, wenn ich meine Beobachtungen an dem Originalpräparat Ritthausens publiziere.

Divicin und Harnstoff.

Beim Erhitzen von Traubes 4.5-Diamino-uracil mit der gleichen Menge Harnstoff auf 170—180° erhielt Johnson in ausgezeichneter Ausbeute Harnsäure. Ich habe den Versuch wiederholt und mich von dem glatten Verlauf der Reaktion überzeugt. Das Produkt zeigte die äußeren Eigenschaften der Harnsäure, war aber etwas gelb gefärbt. Analysiert habe ich es allerdings nicht, da Johnson die Zusammensetzung kontrolliert hat. Genau in derselben Weise wurde nun der Versuch mit Divicin ausgeführt, indem je 0.5 g Base und Harnstoff eine Stunde im Ölbad auf 170—180° erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Der Niederschlag war hier schleimig, dunkel gefärbt und löste sich in der Flüssigkeit beim Kochen zum großen Teil wieder auf. Es gelang nicht, daraus Harnsäure zu isolieren. Der Versuch ist verschiedentlich wiederholt worden, mit dem Originalpräparat von Ritthausen entweder direkt oder nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, ferner mit Präparaten, die frisch aus Vicin durch Hydrolyse mit Schwefelsäure dargestellt waren. In allen Fällen war das Resultat dasselbe. Das amorphe, dunkelgefärbte Rohprodukt, dessen Menge 40—50% des angewandten Divicins betrug, gab zwar beim Verdampfen mit Salpetersäure eine schwache Murexidreaktion, aber diese Reaktion geben auch Divicin und das isomere 4.5-Diamino-uracil allein, und man kann sie auch von Derivaten des Divicins erwarten, die in ver-

dünnter Säure schwer löslich sind und mit Harnsäure nichts zu tun haben.

Kurzum, das Verhalten des Divicins gegen Harnstoff in der Hitze ist wesentlich anders als das der Traubeschen Base.

Vergleich der Sulfate von Divicin und 4.5-Diamino-uracil.

Traube¹⁾ gibt für das Salz seiner Base die Formel $(C_4H_6N_4O_2)_2, H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Er hat allerdings das Krystallwasser nicht bestimmt. Ich habe es für nötig gefunden, diese Lücke auszufüllen. Das Krystallwasser entweicht unter 0.2 mm vollständig schon bei zwei-stündigem Erhitzen auf 80—85° und das Salz nimmt dann bis 105° nicht mehr an Gewicht ab. Ein frisch aus Wasser umkrystallisiertes und an der Luft bei Sommertemperatur getrocknetes Präparat verlor unter diesen Bedingungen eine Menge Wasser, die zwei Molekülen entspricht.

0.1740 g Sbst. verloren 0.0151 g. — 0.1517 g Sbst. verloren 0.0135 g. $(C_4H_6N_4O_2)_2, H_2SO_4 + 2 H_2O$ (418.29). Ber. H_2O 8.61. Gef. H_2O 8.68, 8.90.

In dem trockenen Präparat wurde die Menge der Schwefelsäure bestimmt, die jetzt in der Tat auf das wasserfreie Salz paßt:

0.1583 g Sbst.: 0.0962 g $BaSO_4$.

$(C_4H_6N_4O_2)_2, H_2SO_4$ (382.26). Ber. H_2SO_4 25.66. Gef. H_2SO_4 25.54.

Ein anderes Präparat, das mir Hr. Traube zur Verfügung stellte, wurde nicht umkrystallisiert, sondern direkt an die Luft gestellt und gab dann Zahlen, welche in der Mitte zwischen $1\frac{1}{2}$ und 2 Molekülen Wasser stehen:

0.1758 g Sbst. verloren 0.0130 g. — 0.1849 g Sbst. verloren 0.0142 g. $(C_4H_6N_4O_2)_2, H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ (409.29). Ber. H_2O 6.6. Gef. H_2O 7.4, 7.68.

Es hängt also offenbar von der Behandlung des Salzes ab, wie groß der Wassergehalt ist.

Im Gegensatz dazu zeigte das Sulfat des Divicins, nachdem es an der Luft getrocknet war, im Hochvakuum weder bei 108° noch bei mehrstündigem Erhitzen auf 135° eine Gewichtsabnahme.

Ebenso sprechen die Analysen des Divicin-sulfats gegen einen Gehalt an Krystallwasser. Ein frisch aus Vicin bereitetes und durch Umkrystallisieren gereinigtes Salz gab nach dem Trocknen im Vakuum-exsiccator folgende Zahlen:

0.1863 g Sbst.: 0.1771 g CO_2 , 0.0657 g H_2O . — 0.0984 g Sbst.: 0.0562 g $BaSO_4$.

$(C_4H_6N_4O_2)_2, H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ (409.29). Ber. C 23.46, H 4.19, H_2SO_4 23.97.

$(C_4H_6N_4O_2)_2, H_2SO_4$ (382.26). Ber. > 25.11, > 3.69, > 25.66.

Gef. > 25.93, > 3.95, • 24.00.

¹⁾ B. 33, 1382 [1900].

Man sieht, daß die Analyse mit keiner der beiden Formeln übereinstimmt, aber jedenfalls spricht sie gegen das Vorhandensein von Krystallwasser. Auch Ritthausens Analysen des Sulfats stimmen wohl im Schwefelsäure- und Wassergehalt mit obiger überein, differieren aber im Kohlenstoffgehalt und außerdem weichen die verschiedenen Analysen von einander ab. Es scheint mir, daß das Sulfat die Neigung hat, beim Umkrystallisieren etwas Schwefelsäure abzugeben. Jedenfalls ist das Salz aber verschieden von Traubes Sulfat.

Die Zusammensetzung des freien Divicins ist ebenfalls durch die Analyse nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Ritthausens Resultate schwanken etwas. Er hielt die Formel $C_4H_7N_4O_2$, die natürlich zu verdoppeln wäre, für die wahrscheinlichste. Dagegen ist Johnson der Ansicht, daß $C_4H_6N_4O_2$ richtiger sei. Unsere Analysen stimmen besonders im Wasserstoffgehalt besser auf die letztere Formel.

0.1511 g freies Divicin (Ritthausen)¹⁾, aus Wasser umkrystallisiert: 0.1889 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1452 g Subst.: 0.1785 g CO_2 , 0.0562 g H_2O .

$C_4H_6O_2N_4$ (142.09). Ber. C 33.78, H 4.26, N 39.44.

Gef. » 34.10, 33.53, » 4.34, 4.33.

Wenn also auch die Vermutung von Johnson, daß 4.5-Diaminouracil und Divicin identisch seien, nicht bestätigt worden ist, so glaube ich doch, daß er im wesentlichen in Bezug auf die Zusammensetzung und die Struktur des Divicins das Richtige getroffen hat. Vielleicht sind die beiden Basen stereoisomer, also nur verschieden durch die Anordnung der beiden Aminogruppen an der ungesättigten Stelle. Wenn sich diese Vermutung bestätigen sollte, so läge es nahe, die Traubesche Base wegen der leichten Verwandlung in Harnsäure als die maleinoide Form zu betrachten.

Zucker aus Vicin.

Ritthausen²⁾ hat schon beobachtet, daß bei der Hydrolyse des Vicins mit Schwefelsäure ein amorpher, süß schmeckender, stark reduzierender Zucker entsteht, der mit Bierhefe gärt. Über die Natur des Zuckers hat er sich nicht weiter geäußert. Nach meinen Beobachtungen handelt es sich um *d*-Glucose. Das wurde festgestellt durch Rechtsdrehung der Lösung, dann durch die Überführung in *d*-Phenyl-glucosazon, das durch den Schmelzpunkt, durch eine Stickstoffbestimmung und durch das Drehungsvermögen in einem Gemisch von Pyridin und Äthylalkohol³⁾ charakterisiert wurde, und endlich durch die Verwandlung in saures, zuckersaures Kalium, dessen

¹⁾ J. pr. [2] 59, 482 [1899].

²⁾ J. pr. [2] 24, 218 [1881].

³⁾ vergl. Neuberg, B. 32, 3386 [1899].

Kaliumgehalt bestimmt wurde. Diese Daten genügen neben der Gärprobe zum sicheren Nachweis des Traubenzuckers. Sie reichen allerdings nicht aus für den Beweis der Abwesenheit anderer Zucker. Aber für wahrscheinlich halte ich deren Bildung nicht.

Schließlich sage ich den HHrn. Dr. M. Bergmann und Dr. H. v. Neymann für die Hilfe, die sie bei obigen Versuchen leisteten, besten Dank.

**373. Richard Kempf und Hans Moehrke:
Chlorierungen mit Königswasser. Darstellung von Chloranil
und Bromanil aus Phenol.**

(Eingegangen am 15. August 1914.)

Die vor einiger Zeit erschienenen, uns erst jetzt bekannt gewordenen Veröffentlichungen von Rasik Lal Datta und Francis V. Fernandes über Chlorierungen mit Königswasser¹⁾ und über die Darstellung von Chloranil aus *p*-Phenylendiamin und Hydrochinon²⁾ veranlassen uns, hier über eingehende Versuche kurz zu berichten, die — einige Jahre zurückliegend und infolge äußerer Umstände bisher nur durch die Patentliteratur³⁾ und nur teilweise⁴⁾ veröffentlicht — ebenfalls die Chlorierung organischer Verbindungen mittels Königswassers zum Gegenstande hatten und die im besondern ein neues bequemes Verfahren für die Darstellung von Chloranil und Bromanil direkt aus Phenol ergaben.

Als Oxydationsmittel bei Halogenierungen mit Halogenwasserstoff oder mit freiem Halogen wurden bisher hauptsächlich nichtflüchtige Stoffe benutzt, z. B. chlor- und chromsaure Salze, Kaliumpermanganat, Braunstein, Jodsäure, Quecksilberoxyd, Schwefelsäure usw. Wir gingen nun von dem Gedanken aus, daß sich als Oxydationsmittel für den in Rede stehenden Zweck vielleicht besonders gut Salpetersäure eignen würde, weil deren Flüchtigkeit unter Umständen eine leichte Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestattet und weil sich ferner die Wirksamkeit dieses Oxydationsmittels in weiten Grenzen

¹⁾ Rasik Lal Datta und Francis V. Fernandes, Am. Soc. **36**, 1007 [1914]; C. 1914, II, 124.

²⁾ Rasik Lal Datta, Am. Soc. **36**, 1011 [1914]; C. 1914, II, 124.

³⁾ Rich. Kempf und H. Moehrke, Verfahren zur Darstellung von trichlorchinon-freiem Chloranil (Tetrachlor-*p*-benzochinon), D. R.-P. 256034 (vom 28. Juli 1911 ab); C. 1913, I, 758.

⁴⁾ W. Glund und R. Kempf, Soc. **103**, 1530 [1913]; C. 1913, II, 1569.