

## 231. Heinrich Biltz und Rudolf Robl: Aufklärung der Oxonsäure.

(Eingegangen am 14. August 1920.)

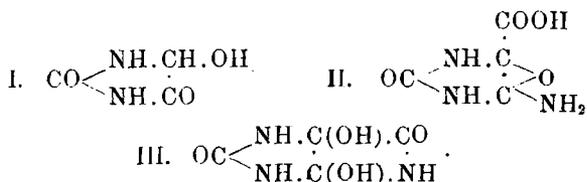
Vor fast 50 Jahren entdeckte Strecker die Oxonsäure. Trotzdem sie als eines der wenig zahlreichen Oxydationsprodukte der Harnsäure vielfach Interesse erregt hat, wissen wir über ihre Konstitution so gut wie nichts. Das erklärt sich daraus, daß ihre Gewinnung sehr zeitraubend ist. Auch sind die Angaben Streckers, die Medicus<sup>1)</sup> nach Streckers Tode veröffentlichte, spärlich, und das, was Medicus als Ergebnis eigener Versuche hinzufügte, nur geeignet, das Bild zu trüben. So ist es verständlich, daß von den Späteren, die sich für Oxonsäure interessierten, niemand versucht hat, sie wieder herzustellen. Als wir an die Untersuchung der Uroxansäure, über die in den vorhergehenden Abhandlungen berichtet ist, gingen, lenkten wir unser Augenmerk sofort auch auf die nahe stehende Oxonsäure und beschäftigten uns nebenher mit ihrer langwierigen Gewinnung. Es gelang uns nach einigen Mißerfolgen, Oxonsäure nach Streckers Angaben zu erhalten, und schließlich, diesen bisher rätselhaften Stoff aufzuklären.

Strecker entdeckte die Oxonsäure, als er Harnsäure in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff oxydierte, was — wie Medicus später mitteilte — fast  $\frac{1}{2}$  Jahr dauert, und nach Vollendung der Umsetzung die Lauge mit Essigsäure ansäuerte. Dabei schied sich ein saures Kaliumsalz aus. Als Medicus diesen Versuch wiederholte, hatte er zunächst keinen Erfolg. Dagegen erhielt er, wie er angibt, beim Eindampfen der Lauge das neutrale oxonsaure Kalium — was nach unseren Erfahrungen kaum der Fall gewesen sein dürfte, da dieses Salz sich in Wasser sehr leicht löst, und weil nach dem Einengen der alkalischen Lösung sicher das reichlich vorhandene uroxansäure Kalium zur Abscheidung gelangt. Dagegen konnten wir Streckers Angaben bestätigen.

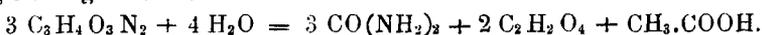
Die freie Oxonsäure ist bisher noch nicht dargestellt worden. Aus ihren Salzen leitete Strecker die Formel  $C_4H_5O_4N_3$  ab. Dargestellt und analysiert wurden das saure Kaliumsalz  $C_4H_4O_4N_3K$ , das neutrale Kaliumsalz  $C_4H_2O_4N_3K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , das neutrale Natriumsalz  $C_4H_3O_4N_3Na_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (?), das saure Ammoniumsalz  $C_4H_4O_4N_3(NH_4) + H_2O$  und das saure Bariumsalz  $(C_4H_4O_4N_3)_2Ba + aq$ . Hiernach liegt eine zweibasische Säure vor, die allerdings wohl nur ein Carboxyl enthält.

<sup>1)</sup> L. Medicus, A. 175, 230 [1875].

Besonders interessant ist ein krystallisiertes Abbauprodukt, über dessen Gewinnung von Strecker keine Angaben vorliegen. Er bezeichnete es als »neue Säure aus Oxonsäure« und stellte die Formel  $C_3H_4O_3N_2$  auf. Strecker analysierte den Stoff selbst und sein Silbersalz; Medicus beschrieb ein Kaliumsalz  $C_3H_3O_3N_2K$ . Hiernach liegt ein Isomeres zu der schon damals bekannten Allantursäure vor. Für beide wurde von Medicus<sup>1)</sup> die Formel eines 5-Oxy-hydantoin's (I.) angenommen und der Name »Glyoxyl-harnstoff« gewählt. Für Oxonsäure leitete er die zwei Formeln (II.) und (III.) ab.



Medicus hielt die amorphe Allantursäure und den krystallisierenden Glyoxyl-harnstoff aus Oxonsäure trotz ihrer äußeren Verschiedenheiten nicht nur für isomer, sondern für gleich<sup>2)</sup> und suchte, ihre Formulierung durch den Abbau zu stützen. Beim Erhitzen mit Kalilauge erhielt er als Spaltstück des bei der Hydrolyse gebildeten Harnstoffs Ammoniak, ferner Kaliumacetat, die beide quantitativ bestimmt wurden, und Oxalsäure, woraus er folgende Umsetzungs-gleichung ableitete:



Aus der Beschreibung seiner Versuche geht nicht hervor, ob er ein Präparat aus Oxonsäure verwendet hat, so daß seine ganze Beweisführung für diese nicht bindend ist.

Die Beziehung von Oxonsäure und dem aus ihr gewonnenen Glyoxyl-harnstoffe brachte Medicus in folgender Gleichung zum Ausdruck:



Auf Grund dieser Ausführungen ist Streckers »neue Säure aus Oxonsäure« unter dem Namen »Glyoxyl-harnstoff« in die Literatur übergegangen und wird im Beilstein neben der amorphen Allantursäure als zweite Form des 5-Oxy-hydantoin's angeführt, ohne daß der Unterschied formelmäßig zum Ausdrucke zu bringen wäre.

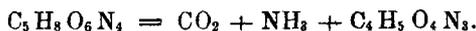
Eine andere Formel empfahl Ponomarew<sup>3)</sup> für Oxonsäure, und zwar die einer Dihydro-allantoxansäure (IV.).

<sup>1)</sup> L. Medicus, A. 175, 245 [1875].

<sup>2)</sup> L. Medicus, A. 175, 235 [1875]; B. 9, 1163 [1876]; 10. 546 [1877].

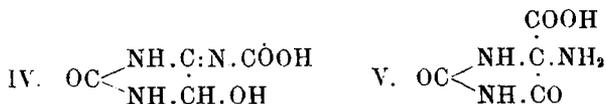
<sup>3)</sup> J. Ponomarew, Ж. 11, 55 [1879].

Weiterhin glaubte Sundwik<sup>1)</sup> der Oxonsäure begegnet zu sein. Sie entstände bei kurzem Kochen einer Lösung von Uroxansäure in Laugen, darauf folgendem Ansäuern mit Essigsäure und Wiederalkalischmachen mit Natronlauge. Er formuliert:



Unsere Versuche lehren, daß diese nahe Beziehung beider Stoffe nicht besteht, und daß es nicht gelingt, Uroxansäure in ähnlich einfacher Weise in Oxonsäure überzuführen. Beide gehören verschiedenen Oxydationsstufen an. Immerhin scheint Sundwik gelegentlich kleine Mengen Oxonsäure — aber aus anderem Ursprünge — erhalten zu haben.

Zehn Jahre später erhielten Piloty und Finckh<sup>2)</sup> bei Oxydation von Uramil mittels Kaliumpermanganats in Gegenwart starker Kalilauge ein Salz  $C_4H_4O_4N_3K + \frac{1}{2}H_2O$ , von dem die zugehörige, Säure nicht darstellbar war. Abgesehen vom Krystallwassergehalte war es dem sauren Kaliumoxonate isomer und ähnelte ihm, soweit das nach den vorliegenden Beschreibungen festzustellen möglich war. Ein unmittelbarer Vergleich wurde wegen der schwierigen Gewinnung des Oxonats nicht vorgenommen. Doch wurde die Möglichkeit der Gleichheit beider Salze besprochen und für die zugrunde liegende Säure die Formel (V.) einer 5-Amino-hydantoin-5-carbonsäure erörtert. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, ist diese Piloty-



sche Ansicht über Oxonsäure, die übrigens mit allem Vorbehalte geäußert wurde, abzulehnen.

Das wäre alles, was in der Literatur über Oxonsäure zu finden ist. Angefügt sei, daß nach unseren neueren Erfahrungen Behrend<sup>3)</sup> — als einziger außer Strecker, Medicus und vielleicht Sundwik — Oxonsäure in Gestalt ihres sauren Kaliumsalzes wirklich in Händen gehabt hat. Er erhielt sie bei Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat neben Uroxansäure, die ihn damals interessierte, in sehr geringer Menge, so daß er sie weder erkennen noch weiter untersuchen konnte. Auch Mulder<sup>4)</sup> scheint

<sup>1)</sup> E. E. Sundwik, B. 27, R. 887 [1894]; H. 20, 340 [1895].

<sup>2)</sup> O. Piloty und C. Finckh, A. 333, 87—92 [1904].

<sup>3)</sup> R. Behrend, A. 333, 141 [1904]; vergl. S. 154 Versuch 4 a I; S. 155 Versuch 4 b I; Versuch 6 a, 6 b; S. 157, Versuch 13, S. 158, Versuch 17 a.

<sup>4)</sup> E. Mulder, B. 8, 1291 [1875].

einmal saures oxonsaures Kalium gewonnen zu haben; doch sind seine Angaben zu wenig ausführlich, als daß Sicheres zu sagen wäre.

Für eine erschöpfende Aufklärung der Oxonsäure war zunächst die Herstellung zweifelsfreier Präparate nach der ursprünglichen Vorschrift erforderlich. Die kurzen Angaben, die auf Streckers zurückgehen, erwiesen sich als zuverlässig, während — wie schon gesagt — das, was Medicus hinzufügte, mehr geeignet ist, Unklarheit zu veranlassen. Wesentlich für den Fortgang unserer Untersuchung war, daß es gelang, die Herstellung außerordentlich abzukürzen; und zwar dadurch, daß statt mit Luft mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde. So wurde eine Oxydationslösung erhalten, aus der nach der in den vorhergehenden Abhandlungen gegebenen Vorschrift entweder Uroxansäure als Dikaliumsalz oder durch Ansäuern mit Essigsäure Oxonsäure in Gestalt ihres Monokaliumsalzes erhalten werden konnte. Die Ausbeute an Oxonsäure betrug etwa 12 % der angewendeten Menge Harnsäure; aber das Verfahren erlaubt, in 24 Stdn. ebensoviel Oxonsäure aus der gleichen Menge Harnsäure zu gewinnen, als nach der alten Vorschrift in  $\frac{1}{2}$  Jahr.

Zur Feststellung, daß wir bei unseren Versuchen wirklich Streckers Oxonsäure in Händen hatten, haben wir aus beiderlei Präparaten eine Reihe von Salzen hergestellt und sie sowohl unter einander als auch mit der Streckerschen Beschreibung verglichen. Es zeigte sich Gleichheit.

Ein Fortschritt, der uns weiter gelang, war die Herstellung der freien Oxonsäure, die beim Umsetzen ihres sauren Kaliumsalzes mit zimmerwarmer, 10-proz. Salzsäure glückte. Wie zu erwarten war, ist sie unbeständig und geht mit Wasser schon bei  $40^{\circ}$  unter Kohlendioxyd-Abspaltung in einen anderen Stoff über, der sich als Streckers »neue Säure aus Oxonsäure«, bzw. den »krystallisierten Glyoxyl-harnstoff« von Medicus erwies.

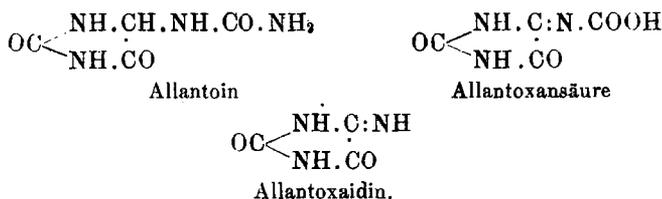
Unsere Präparate dieser »neuen Säure aus Oxonsäure« entsprachen der Beschreibung. Aber die Analyse gab eine Überraschung. Wir leiteten aus ihr die Formel  $C_3H_3O_2N_3$  ab, die sich von der bisherigen Formel — abgesehen vom Mindergehalte eines Wasserstoffatoms — dadurch unterscheidet, daß sie ein Stickstoffatom mehr und ein Sauerstoffatom weniger enthält. Streckers und Medicus hatten es unterlassen, den Stickstoff-Gehalt sowohl im freien Stoffe als auch in einem seiner Salze unmittelbar zu bestimmen. Da Stickstoff und Sauerstoff fast gleiche Atomgewichte besitzen, sind die Prozentgehalte der anderen Bestandteile fast gleich, und es erklärt sich somit der Irrtum, dem Streckers und Medicus anheimgefallen sind. Oxonsäure

verliert bei ihrem Übergange in die »neue Säure« also nicht Kohlendioxyd und Ammoniak, sondern nur Kohlendioxyd.

Beim weiteren Abbaue der »neuen Säure aus Oxonsäure« wurden Biuret-Abkömmlinge erhalten. Und das führte zur Lösung des Problems. Denn ebenso verhält sich Allantoxaidin, das aus Allantoxansäure unter Kohlendioxyd-Abspaltung zu erhalten ist. Und so kamen wir zur Erkenntnis, daß Oxonsäure weiter nichts ist als die wohlbekannte Allantoxansäure  $C_4H_3O_4N_3$ . Sie enthält — was durch unsere Analysen bestätigt wurde — zwei Wasserstoffatome weniger, als bisher angenommen wurde. Und die aus ihr entstehende »neue Säure aus Oxonsäure«, der »krystallisierte Glyoxyl-harnstoff« von Medicus, ist identisch mit Allantoxaidin und ist als Isomeres der Allantursäure zu streichen.

Auf die auffallende Ähnlichkeit von Oxonsäure und Allantoxansäure hatte schon Medicus<sup>1)</sup> hingewiesen, hatte jedoch einen unmittelbaren Vergleich unterlassen, der ihn wahrscheinlich zur Klärung geführt hätte.

Allantoxansäure  $C_4H_3O_4N_3$  hat Mulder<sup>2)</sup> zuerst in Händen gehabt. Er erhielt sie bei der Oxydation von Allantoin mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung. Näher untersuchte sie sein Schüler van Embden<sup>3)</sup> und charakterisierte sie durch einige Salze und ihr Abbauprodukt Allantoxaidin  $C_2H_3O_2N_2$ . Bildung und Konstitution dieser Stoffe wurden von Ponomarew<sup>4)</sup> aufgeklärt. Folgende Formeln geben seine Auffassung wieder:



Sie entsprechen allen Tatsachen, die wir von diesen Stoffen kennen, in bester Weise.

Mit unserer Auffassung von der Identität der Oxonsäure und Allantoxansäure stehen alle tatsächlichen Angaben über Oxonsäure, die wir in der Literatur haben finden können, im Einklange. Ihre Bildung bei alkalischer Oxydation von Harnsäure ist zu verstehen, da nach den Darstellungen der vorhergehenden Abhandlung dabei

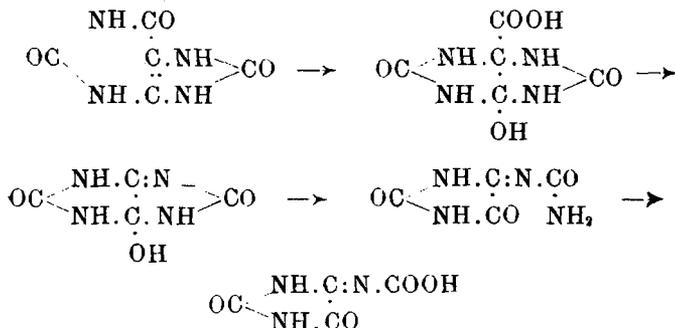
<sup>1)</sup> L. Medicus, A. 175, 245 Anm. [1875].

<sup>2)</sup> E. Mulder, A. 159, 365 [1871].

<sup>3)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 39 [1873].

<sup>4)</sup> J. Ponomarew, B. 11, 2156 [1878].

zunächst als Zwischenprodukt — aller Wahrscheinlichkeit nach — Oxy-acetylendiurein-carbonsäure entsteht, die bei weiterer Oxydation Kohlendioxyd und Wasser verliert und zu Oxonsäureamid aufspalten kann. Dieses erleidet alsbald Verseifung zu Oxonsäure. Die folgende Formelreihe gibt diese Auffassung wieder:



Allantoin kommt, wie auch Moore und Thomas<sup>1)</sup> neuerdings für die Bildung von Allantoxansäure aus Harnsäure feststellten, als Zwischenprodukt nicht in Frage; denn es ist in der alkalischen Lösung zweifellos nicht als solches, sondern aufgespalten als Allantoin-säure vorhanden.

Das saure Kaliumsalz der Oxonsäure wird von Strecker als wasserfreie, hübsche, feine Nadelchen mit 19.7 % K und 20.9 % N beschrieben<sup>2)</sup>. Medicus fand 20.3 % K. Ebenso verhält sich Allantoxansäure-mono-Kaliumsalz, für das sich 20.0 % K und 21.5 % N berechnen.

Für das entwässerte neutrale Natriumsalz der Allantoxansäure berechnet sich 22.9 % Na. Strecker fand 21.9 % Na; sein Präparat war nicht umkrystallisiert.

Für das Monohydrat des sauren Ammoniumsalzes der Allantoxansäure berechnen sich 25.0 % C, 4.2 % H, 29.2 % N. Strecker fand 24.1 % C, 5.4 % H, 29.6 % N.

Für das entwässerte saure Bariumsalz der Allantoxansäure werden 30.6 % Ba berechnet; gef. 29.8 % Ba.

Für Allantoxaidin berechnet sich 31.9 % C, 2.7 % H, 37.2 % N. Strecker fand bei der Analyse seiner »neuen Säure aus Oxonsäure« 31.6 % C und 3.2 % H. Von dem sich leicht abspaltenden Krystallwasser erwähnt er nichts. Die Krystalle beschreibt er als dicke, glänzende Nadeln, die meist büschelförmig gruppiert sind, während Giesler<sup>3)</sup> das Allantoxaidin als kurze, derbe, sechsseitige Prismen

1) F. J. Moore und Ruth M. Thomas, C. 1918. II 712.

2) Die Analysen wurden neu berechnet.

3) H. Biltz und E. Giesler, B. 46, 3414 [1913].

mit schrägen Endflächen bezeichnet. Die starke Löslichkeit in heißem und die geringe in kaltem Wasser wird von Strecker für sein Präparat einerseits, und andererseits von Giesler und Ponomarew<sup>1)</sup> für Allantoxaidin hervorgehoben.

Strecker analysierte ferner das Silbersalz seiner »neuen Säure aus Oxonsäure« und fand 16.5<sup>\*</sup> und 16.2 % C, 1.5 und 1.4 % H, 48.9 % Ag. Für Allantoxaidin-silber berechnet sich im besten Einklange damit 16.4 C, 0.9 H und 49.1 Ag. Strecker wie Ponomarew beschreiben das Silbersalz als amorph.

Für das Kaliumsalz fand Medicus, der es als »Kalium-glyoxyl-harnstoff« bezeichnet, die Werte 23.72 C, 1.48 H, 25.1 und 25.2 K, während sich für Allantoxaidin-kalium 23.8 C, 1.3 H und 25.9 K berechnen.

Beide Namen, Oxonsäure wie Allantoxansäure, erscheinen für unseren Stoff gleichberechtigt. Strecker fand die Oxonsäure vor seinem Ende 1871 erfolgten Tode. Gleichzeitig veröffentlichte E. Mulder<sup>2)</sup> Untersuchungen über Allantoin, bei denen er durch Oxydation mit Kaliumferricyanid ein Salz erhielt, das van Embden<sup>3)</sup> in seinem Laboratorium näher untersuchte, und dessen Säure er Allantoxansäure nannte. Jedenfalls ist der Name Allantoxansäure zuerst in dieser Veröffentlichung genannt worden und wegen des Anklages zu seinem Abbauprodukte Allantoxaidin auch zweckmäßig. Immerhin erscheint es berechtigt, neben ihm den gleichzeitig gewählten Namen Oxonsäure als gleichberechtigt zu verwenden, zumal das um zwei Atome Wasserstoff reichere Reduktionsprodukt, das von H. Biltz und Giesler<sup>4)</sup> aufgeklärt wurde, als »Hydroxonsäure« bekannt ist. Es ist ein merkwürdiger Zufall, daß Ponomarew<sup>5)</sup> den Namen Hydroxonsäure, der die Beziehung beider Stoffe zueinander eindeutig wiedergibt, wählte, trotzdem ihm weder die richtige Zusammensetzung beider Stoffe noch ihre Beziehung zueinander bekannt war. Instinktiv hat er einen guten Griff getan.

Über die Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung ist nunmehr zusammenfassend zu sagen, daß dabei Uroxansäure, Allantoin und Oxonsäure erhalten werden. Wird die alkalische Lösung eingeeengt und abgekühlt, so krystallisiert uroxan-

<sup>1)</sup> J. Ponomarew, *J.* 11, 49 [1879].

<sup>2)</sup> E. Mulder, *A.* 159, 365 [1871].

<sup>3)</sup> F. C. E. van Embden, *A.* 167, 39 [1873].

<sup>4)</sup> H. Biltz und E. Giesler, *B.* 46, 3410 [1913].

<sup>5)</sup> J. Ponomarew, *B.* 11, 2156 [1878]; *J.* 11, 46 [1879].

saures Kalium aus; wird sie mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich, namentlich nach Zugabe von etwas Alkohol, saures oxonsaures Kalium ab; wird die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mehrere Tage stehen gelassen oder eingedampft und abgekühlt, so erhält man Allantoin. Uroxansaures Kalium und Allantoin werden so in guter Ausbeute gewonnen.

Daß Allantoxansäure bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung entsteht, haben neuerdings C. S. Venable und in einer folgenden Abhandlung F. J. Moore, Ruth M. Thomas<sup>1)</sup> nachgewiesen, ohne zu erkennen, daß sie mit Oxonsäure gleich ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Saures oxonsaures Kalium.

a) Nach Strecker. Durch eine Lösung von 30 g Harnsäure und 30 g Kali in 500 ccm Wasser wurde Luft, die mit Kalilauge gewaschen war, aus einer Stahlflasche bei Zimmertemperatur geleitet, bis eine Probe beim Ansäuern mit Salzsäure keine Abscheidung von Harnsäure mehr ergab. Das dauerte rund 70 Tage. Nun wurde mit Essigsäure stark angesäuert, etwas Alkohol hinzugegeben und Krystallabscheidung durch starkes Anreiben der Gefäßwandung eingeleitet. Es kamen zu Rosetten vereinigte, lange, seidglänzende Krystallnadeln. Ausbeute 4.9 g. Beim Umkrystallisieren aus etwa 60 ccm Wasser von 80—90° schieden sich glänzende, dünne, sehr schmale Blättchen von rechteckigem Umriss ab. Das Salz enthielt, der Angabe Streckers entsprechend, kein Krystallwasser.

0.1686 g Sbst.: 0.1516 g CO<sub>2</sub>, 0.0286 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 19.4 ccm N (19°, 750 mm). — 0.2138 g Sbst.: 0.0928 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K. Ber. C 24.6, H 1.0, N 21.5, K 20.0.

Gef. » 24.5, » 1.9, » 21.4, » 19.5.

Medicus scheint bei dieser Darstellung verschiedentlich Mißerfolge gehabt zu haben und gibt an, daß er statt oxonsauren Kaliums das »Kaliumsalz des Glyoxyl-harnstoffs« erhalten habe. Da wir dergleichen nie beobachteten, liegt die Vermutung nahe, daß er bei erhöhter Temperatur angesäuert und dadurch Abspaltung von Kohlendioxyd veranlaßt hat.

b) Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Eine Lösung von 23 g Harnsäure und 40 g Kali in 250 ccm Wasser wurde bei 30—40° unter dauerndem Rühren durch ein Rührwerk in etwa 1 Stde. nach und nach mit 14 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat

<sup>1)</sup> C. 1918, II 711—712.

(= 1 Atom Sauerstoff) versetzt. Die Kaliumpermanganat-Farbe verschwand zunächst schnell. Schließlich war die Lösung grün gefärbt. Das Gemisch blieb über Nacht in einem verschlossenen Erlenmeyer-Kolben stehen, wobei sich das Mangandioxydhydrat absetzte. Dann wurde durch eine große Nutsche gesogen, und das Filtrat mit 40 ccm Alkohol und weiterhin nach und nach mit 80 ccm Eisessig versetzt. Dabei entwich reichlich Kohlendioxyd. Beim Anreiben der Gefäßwandung schieden sich 2.6 g Krystallnadelchen, die zu Rosetten vereinigt waren, aus. Umkrystallisiert wurde aus 60 ccm Wasser von 80—90°. Das Präparat glich in seinen Eigenschaften und in seinem chemischen Verhalten völlig dem mit Luftoxydation erhaltenen.

0.2346 g Subst.: 0.1023 g  $K_2SO_4$ .

$C_4H_2O_4N_2K$ . Ber. K 20.0. Gef. K 19.6.

Beide Präparate waren identisch mit saurem allantoxansaurem Kalium, das nach Sundwicks Vorschrift<sup>1)</sup> bequem durch Oxydation von Allantoin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bereitet werden kann. Alle Präparate lösten sich in siedendem Wasser mit der Löslichkeit etwa 6. In der Art der Krystallabscheidung und in der Krystallform glichen sie sich völlig. Auch die Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen waren gleich: es trat bei etwa 260° Gelbfärbung, bei etwa 290° Bräunung auf, und bei etwa 362° erfolgte Zersetzung.

#### Oxonsäure (Allantoxansäure).

Weder bei der Untersuchung der oxonsauren noch der der allantoxansauren Salze war es bisher gelungen, die freie Säure zu erhalten. Alle Bemühungen hatten versagt. Statt ihrer wurde das um  $CO_2$  ärmere Allantoxaidin gefaßt. Es gelang uns, die Schwierigkeit in einfacher Weise zu überwinden.

2 g saures oxonsaures Kalium wurde mit 20 ccm 10-proz. Salzsäure übergossen, und das Gemisch öfter umgerührt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. war unter dem Mikroskope zu erkennen, daß die Krystallnadeln des Kaliumsalzes verschwunden waren. Statt ihrer waren flache Täfelchen von häufig rechteckigem Umriss zu sehen, die vielfach Zwillingsbildungen in Gestalt schiefer Kreuze aufwiesen. Die Ausbildung war mäßig scharf. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kühlen mit Eiswasser wurde abgesogen. Ausbeute 1.6 g, d. h. fast quantitativ. Da der Stoff sich

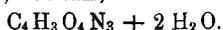
<sup>1)</sup> E. E. Sundwik, H. 41, 343 [1904]; H. Biltz und E. Giesler B. 46, 3413 [1913].

in warmem Wasser nur unter Zersetzung, in organischen Lösungsmitteln aber nicht löste, ließ er sich nicht umkrystallisieren. Schmelzpunkt etwa  $261^{\circ}$  (k. Th.) unter Aufschäumen. Dieser Zersetzungspunkt kommt natürlich dem beim Erwärmen unter Kohlendioxyd-Abgabe entstandenen Allantoxaidin zu, das sich in reinem Zustande bei  $276^{\circ}$  zersetzt.

Oxonsäure krystallisiert mit Krystallwasser, das sich schon bei gelindem Erwärmen eines Präparates im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen durch Absonderung von Feuchtigkeit in der Spitze bemerkbar macht.

Bei der Analyse wurden zunächst wechselnde Werte erhalten, die sich daraus erklären, daß Oxonsäure schon beim Trocknen leicht Krystallwasser verliert, so über konzentrierter Schwefelsäure. Wir wurden der Schwierigkeit erst Herr, als erkannt wurde, daß Calciumchlorid das geeignete Trocknungsmittel ist. Dabei bleibt das Krystallwasser. Der Gehalt an Krystallwasser läßt sich natürlich nicht durch Ermitteln der Gewichtsabnahme, die eine Probe bei  $120^{\circ}$  erfährt, feststellen, weil gleichzeitig Kohlendioxyd abgegeben wird. Eine Wasserbestimmung ist nur möglich durch Aufnehmen des bei  $120^{\circ}$  abgegebenen Wassers in einem Calciumchlorid-Rohre.

0.1910 g Sbst. gab bei  $120^{\circ}$ : 0.0343 g  $H_2O$ . — 0.2919 g Sbst. ebenso: 0.0520 g  $H_2O$ . — 0.2598 g Sbst. ebenso: 0.0495 g  $H_2O$ . — 0.1478 g Sbst.: 0.1392 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ . — 0.1906 g Sbst.: 0.1757 g  $CO_2$ , 0.0651 g  $H_2O$ . — 0.1156 g Sbst.: 23.0 ccm N ( $20^{\circ}$ , 749 mm). — 0.1002 g Sbst.: 20.0 ccm N ( $20^{\circ}$ , 750 mm).



Ber.  $H_2O$  18.7, C 24.9, H 3.7, N 21.8.

Gef. » 18.0, 17.8, 19.1, » 25.7, 25.1, » 3.8, 3.8, » 22.4, 22.5.

Zur Prüfung, ob außer dem Dihydrate noch ein niedrigeres Hydrat existenzfähig ist, wurde eine Probe Dihydrat von etwa 0.7 g im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Es zeigte sich, daß nach 1 Tag 5.0%  $H_2O$ , nach 2 Tagen 7.1%  $H_2O$ , nach 3 Tagen 8.9%  $H_2O$ , nach 6 Tagen 13.5%  $H_2O$ , nach 8 Tagen 16.9%  $H_2O$ , nach 10 Tagen 18.0%  $H_2O$ , nach 13 Tagen 18.9%  $H_2O$  ausgetreten waren. Die graphische Verwertung dieser Zahlen liefert eine gleichmäßige Kurve. Da das Gewicht in der Folgezeit langsam weiter sank — z. B. nach 19 Tagen 20.1% Gewichtsverlust —, ist zu schließen, daß mit der Wasserabgabe gleichzeitig auch etwas Kohlendioxyd abgespalten wird. Jedenfalls erfolgt die Wasserabgabe stetig, woraus zu schließen ist, daß außer dem Dihydrate kein anderes Hydrat bei Zimmertemperatur Bestand hat.

Oxonsäure rötet feuchtes Lackmuspapier. Es gelang nicht, einen krystallisierbaren Methyl ester von ihr herzustellen. Mit Diazomethan entstand ein zäher Sirup, der auf keine Weise in den festen Zustand übergeführt werden konnte. Jedenfalls stellt der Sirup den Ester dar. Entsprechende Erfahrungen hatte übrigens schon Pono-

marew<sup>1)</sup> gemacht, als er den Äthylester aus dem Silbersalze der Allantoxansäure mit Jodäthyl herstellen wollte.

#### Salze der Oxonsäure (Allantoxansäure).

Neutrales oxonsaures Kalium. Aus einer Lösung von 5 g saurem, oxonsaurem Kalium (aus Allantoin) in 25 ccm 23-proz. Kalilauge schieden sich auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol 5.5 g feine Krystallnadelchen ab. Sie wurden nach halbstündigem Kühlen mit Eiswasser abgesogen. Umkrystallisiert wurde aus 5 ccm warmem Wasser.

0.2018 g Sbst.: 0.1385 g  $K_2SO_4$ . — 0.2934 g Sbst.: 0.0200 g  $H_2O$ , 0.1963 g  $K_2SO_4$ .

$C_4HO_4N_3K_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.2, K, 31.0.

Gef. » 6.8, » 30.8, 30.0.

Dies Salz hatte schon Strecker hergestellt, aber nicht analysiert. Die Analyse von Medicus wies auf  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser; doch erscheint es zweifelhaft, ob Medicus wirklich unser Salz in Händen gehabt hat. Nach unsern Erfahrungen löst es sich zu leicht, als daß es sich aus der eingeengten Oxydationslauge von der Harnsäureoxydation ausscheidet; bei entsprechenden Versuchen erhielten wir, wie in der zweit vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, so nur uroxansaures Kalium. Dagegen gab Ponomarew<sup>2)</sup> für sein Allantoxansäure-Dikaliumsals einen Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser an.

Saures oxonsaures Zink. Aus einer warmen, wäßrigen Lösung von saurem oxonsauren Kalium schieden sich nach Zusatz von Zinksulfatlösung beim Abkühlen dünne, meist zugespitzte, gestreckte Tafelchen ab. Sie enthielten 4 Mol. Krystallwasser.

0.3898 g Sbst. bei  $120^\circ$ : 0.0629 g  $H_2O$  und weiterhin 0.0657 g  $ZnO$  — 0.1220 g Sbst.: 0.0210 g  $ZnO$ .

$(C_4H_2O_4N_3)_2Zn + 4H_2O$ . Ber.  $H_2O$  16.0, Zn 14.5.

Gef. » 16.1, » 13.5, 14.0.

Bei der ersten Zinkbestimmung wurde das Zink aus der wäßrigen, mit Essigsäure und etwas Schwefeldioxydlösung versetzten Lösung des Salzes mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und als Zinkoxyd zur Wägung gebracht.

Neutrales oxonsaures Blei. Aus heißer, wäßriger Lösung von saurem oxonsauren Kalium schied sich auf Zusatz von Bleiacetatlösung das neutrale Bleisalz in Gestalt kleiner, flächenreicher Kryställchen ab, an denen eine größere rhombische Fläche auffiel.

0.2178 g Sbst.: 0.1802 g  $PbSO_4$ .

$C_4HO_4N_3Pb$ . Ber. Pb 57.2. Gef. Pb 56.5.

Dasselbe Salz hat van Embden<sup>3)</sup> aus saurem allantoxansauren Kalium hergestellt; er fand es ebenfalls frei von Krystallwasser.

<sup>1)</sup> J. Ponomarew, B. 11, 2156 [1878].

<sup>2)</sup> J. Ponomarew, B. 11, 2156 [1878].

<sup>3)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 41 [1873].

Neutrales oxonsaures Silber. In entsprechender Weise wurde aus 1 g saurem oxonsauren Kalium mit Silberacetlösung 1.2 g Disilbersalz erhalten. Es kam ein flockiger Niederschlag, der auf dem Filter gallertartig wurde und beim Trocknen zu einer krümeligen Masse zusammenschrumpfte.

0.2322 g Sbst.: 0.1354 g Ag. — 0.1983 g Sbst.: 0.1164 g Ag.

$C_4H_2O_4N_2Ag_2$ . Ber. Ag 58.2. Gef. Ag 58.3, 58.7.

Dasselbe Silbersalz wurde auch mit Silbernitratlösung erhalten. Die Bildung eines neutralen Silbersalzes aus dem sauren Kaliumsalze mit Silbernitrat erscheint in der Tat auffällig. Auch widerspricht sie einer Angabe van Embdens<sup>1)</sup>, der so ein Monosilbersalz erhalten haben will. Unsere Erfahrung wird aber bestätigt durch eine Notiz Sundwicks<sup>2)</sup>, der nach der Beschreibung seines Präparates in der Tat Oxonsäure und ihr Disilbersalz in Händen gehabt hat.

#### Oxydation von Oxonsäure.

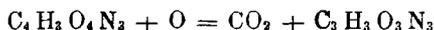
Eine mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzte Lösung von 1 g Oxonsäure in 10 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser versetzt. Unter Abgabe von Kohlendioxyd erfolgte Oxydation, und Mangandioxydi-hydrat schied sich aus. Dies wurde mit wenig Schwefeldioxyd gelöst und die hinterbleibende weiße Fällung abgesogen. Sie erwies sich als Cyanursäure. Ausbeute 0.6 g.

0.0616 g Sbst.: 18.0 ccm N (21°, 754 mm).

$C_3H_3O_3N_3$ . Ber. N 32.6. Gef. N 33.0.

Das Präparat zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen keinen Zersetzungspunkt. Bei stärkerem Erhitzen auf dem Spatel verflüchtigte es sich, ohne zu schmelzen, und gab den charakteristischen Geruch. Die Krystallform war die gleiche wie bei einem Vergleichspräparat. Beim Versetzen einer schwach ammoniakalischen Lösung mit Kupferammoniaksulfat-Lösung schied sich der für Cyanursäure kennzeichnende amethystfarbene Niederschlag ab.

Wenn aller Stickstoff der Oxonsäure als Cyanursäure wieder erhalten wird, die Umsetzung also — vom Krystallwasser abgesehen — der Gleichung:

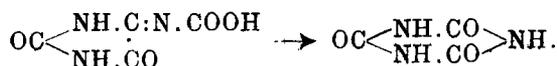


entspricht, so würde aus 1 g krystallwasser-haltiger Oxonsäure 0.67 g Cyanursäure erhalten werden. Die dem nahekommende Ausbeute von 0.6 g lehrt, daß das in der Tat der Fall ist. Wesentlich für die Umsetzung ist die besonders beim Allantoxaidin nachgewiesene große

<sup>1)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 42 [1873].

<sup>2)</sup> E. E. Sundwik, H. 20, 340 [1895].

Neigung zur Aufspaltung der Kohlenstoffbindung 4.5; die Nebeneinanderstellung der Konstitutionsformeln zeigt das:



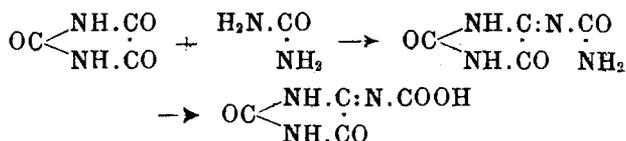
Wir werden über den Mechanismus dieser interessanten Umsetzung bald näheres berichten.

Die Feststellung, daß Cyanursäure glatt aus Oxonsäure mittels Oxydation hergestellt werden kann, zeigt den Weg auf dem sie bei der Oxydation von Harnsäure<sup>1)</sup> entsteht.

Daß Allantoxansäure in saurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd mit bester Ausbeute zu Cyanursäure oxydiert werden kann, hat neuerdings Venable<sup>2)</sup> gezeigt.

#### Synthese von Oxonsäure nach Ponomarew<sup>3)</sup>.

In diesem Zusammenhange interessierte uns die Angabe von Ponomarew, daß er allantoxansaures Kalium aus einem Kondensationsprodukt erhalten habe, das nach Grimaux<sup>4)</sup> aus Parabansäure und Harnstoff entsteht. Die Umsetzungsreihe wäre zu formulieren:



Da nähere Angaben fehlen, war eine Wiederholung erwünscht. Sie führte zu voller Bestätigung.

Ein inniges Gemisch von 3 g Parabansäure und 3 g Harnstoff wurde im Paraffinbade 2 Stdn. auf 125–130° erhitzt. Zunächst schmolz die Masse; nach etwa 1 Stde. war sie wieder fest geworden. Nun wurde zerrieben und mit etwa 300 ccm siedendem Wasser ausgezogen. Es blieb 3.2 g weißes, amorphes Pulver. Zers. 229° (k. Th.) unter Gelbfärbung und Aufschäumen. Ein Lösungsmittel wurde nicht gefunden. Wir schließen uns der Annahme Ponomarews an, daß das Amid der Allantoxansäure vorliegt, trotzdem eine Analyse von Grimaux 1 Mol. Wasser mehr anzeigte, das kaum als Kristall-

<sup>1)</sup> Vergl. M. Scholtz, B. 34, 4130 [1901]; A. Schittenhelm und K. Wiener, H. 62, 100 [1909]; C. S. Venable und F. J. Moore, C. 1918, 1 12; E. H. Walters und L. E. Wise, C. 1918, 1 517.

<sup>2)</sup> C. S. Venable, C. 1918, H 711.

<sup>3)</sup> J. Ponomarew, B. 18, 981 [1885].

<sup>4)</sup> E. Grimaux, Bull. [2] 32, 120 [1879].

wasser aufzufassen ist, weil das Präparat nach unsern Beobachtungen bei 160° keinen Wasserverlust aufwies. Die Frage, wie dies Wasser gebunden ist, ist noch offen.

Von diesem Präparate wurden 0.5 g mit 10 ccm 30-proz. Kalilauge übergossen. Es trat Lösung ein, und Ammoniak entwich. Nun wurde unter Kühlung durch Eiswasser mit Essigsäure angesäuert. Beim Anreiben der Gefäßwandung schied sich 0.2 g saures oxonsaures Kalium in feinen Nadelchen ab. Zur weiteren Identifizierung wurde diese Probe mit Salzsäure in freie Oxonsäure übergeführt: es entstanden ihre uns wohlbekannten Kryställchen. Ihr Gemisch mit 3 ccm Wasser ließ von 40° ab Kohlendioxyd entweichen; als alles in Lösung gegangen war, wurde abgekühlt, wobei Allantoxaidin auskrystallisierte; es wurde an der Krystallform und dem Zersetzungspunkte erkannt.

Ebenso wie Parabansäure reagiert Monomethyl-parabansäure mit Harnstoff. Aus einem Gemische von je 4 g wurde in der beschriebenen Weise 1.3 g eines amorphen, gelblichen Kondensationsproduktes erhalten, das sich bei etwa 200° zersetzte und mit Kalilauge ein Salz lieferte, aus dem mit Salzsäure ein neuer Stoff vom Zersetzungspunkte 135° erhalten wurde: wahrscheinlich Methyl-oxonsäure. Ihr Kaliumsalz krystallisierte schön.

Dagegen wurde keine Umsetzung erreicht, als Dimethyl-parabansäure mit Harnstoff, Methyl-harnstoff, *symm.* oder *unsymm.* Dimethyl-harnstoff erhitzt wurde. Es liegt uns nahe, diese Verhältnisse weiter zu untersuchen.

#### Allantoxaidin.

Durch die Untersuchungen von van Embden<sup>1)</sup> und Ponomarew<sup>2)</sup> ist bekannt, daß Allantoxansäure beim Versuche, sie aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen, stets Kohlendioxyd verliert und Allantoxaidin liefert. Zur Durchführung dieser Umsetzung wurde das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Später wurde eine bequemere Vorschrift<sup>3)</sup> ausgearbeitet, nach der das Kaliumsalz in wäßriger Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure umgesetzt wird; die Lösung wird eingedampft, und dem Rückstande das Allantoxaidin mit Alkohol entzogen. Nachdem im Vorstehenden ein glatter Weg zur Gewinnung der freien Oxonsäure gefunden war, war es leicht, sie in Allantoxaidin überzuführen. Zur Herstellung von Allantoxaidin empfiehlt sich die neue Vorschrift bestens.

<sup>1)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 43 [1873].

<sup>2)</sup> J. Ponomarew, *Ж.* 11, 47 [1879].

<sup>3)</sup> H. Biltz und E. Giesler, B. 46, 3414 [1913].

8 g Oxonsäure aus Allantoin wurden mit 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 40° begann lebhaftes Kohlendioxyd-Entwicklung: Bald war alles gelöst. Beim Abkühlen mit Eiswasser schieden sich 4.8 g Allantoxaidin als derbe Prismen mit schiefer Endfläche ab; ber. 5.4 g. Aus 10 g saurem oxonsauren Kalium wurden bei einem weiteren Versuche 5.2 g Allantoxaidin erhalten. Die Schmelztemperatur betrug etwa 272° (Zers.) und stieg beim Umkrystallisieren aus Wasser auf 276° (k. Th.) unter Zersetzung; der von Giesler angegebene höhere Zersetzungspunkt von 282° wurde von uns nicht erreicht. Der Stoff enthielt 1 Mol. Krystallwasser, das — wie schon Giesler feststellte — bei Zimmertemperatur fortzugehen beginnt. 0.1797 g, die einige Tage im Exsiccator gestanden hatten, verloren bei 120° 0.0191 g Wasser, d. h. 10.6 % H<sub>2</sub>O, ber. 13.7 %. Ein frisches Präparat ergab:

0.1182 g Subst.: 33.4 ccm N (18°, 753 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. N 32.1. Gef. N 32.3.

Genau ebenso wie Allantoxansäure aus Allantoin verhielt sich Oxonsäure aus Harnsäure. In gleicher Weise wurde Allantoxaidin erhalten. Beide Präparate waren gleich. Die Analyse eines aus Oxonsäure hergestellten und entwässerten Präparates lieferte folgende Werte:

0.1606 g Subst.: 0.1905 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 31.9, H 2.7.

Gef. » 32.3, » 2.7.

Der Nachweis, daß das Abbauprodukt der Oxonsäure, nämlich Streckers »neue Säure aus Oxonsäure« mit Allantoxaidin gleich ist, ist der Kernpunkt unserer Beweisführung. Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, stimmen Streckers Angaben seiner freien Säure und ihres Silbersalzes bestens auf entwässertes Allantoxaidin und sein Monosilbersalz. Den Stickstoffgehalt festzustellen, hatte er in beiden Fällen unterlassen:

Einige Versuche, Allantoxaidin zu Amino-hydantoin zu reduzieren, hatten ebensowenig Erfolg wie frühere Versuche Gieslers. Erwähnt sei der ergebnislose Versuch, in neutraler Lösung mit Zink und Ammoniumchlorid zu reduzieren.

Silbersalz des Allantoxaidins. Eine Lösung von 2.5 g Allantoxaidin in 40 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 3 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser versetzt. Sofort entstand eine dichte, weiße Fällung, die keine Krystallform aufwies. Ausbeute 4.5 g; ber. 4.8 g.

0.2875 g Subst.: 0.1420 g Ag.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 49.1. Gef. Ag 49.4.

Strecker fand bei seinem aus Oxonsäure hergestellten Präparate 48.9 % Ag.

Hydrazin-Salz des Allantoxaidins. 2 g Allantoxaidin lösten sich beim Erwärmen in 4 g Hydrazinhydrat zu einem Sirup. Bei Zusatz von etwas Wasser wurde eine klare Lösung erhalten, aus der sich beim Abkühlen feine Nadelchen ausschieden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt auf 204° (k. Th.) erhöht; bei weiterer Temperatursteigerung erfolgte Anschäumen. Ausbeute 1 g.

0.0825 g Sbst.: 0.0759 g CO<sub>2</sub>, 0.0331 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 24.8, H 4.9.

Gef. » 25.1, » 4.5.

Phenylhydrazin-Salz des Allantoxaidins. Eine warme Lösung von 0.5 g Allantoxaidin in 10 ccm 10-proz. Essigsäure wurde mit etwas Phenylhydrazin versetzt. Beim Abkühlen kamen hellgelbe Blättchen, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren ließen. Ausbeute 1.2 g. Schmp. 228° (k. Th.) unter Zersetzung. Der Stoff reduzierte Fehlingsche Lösung. Die Analyse zeigte, daß ein Salz des Phenylhydrazins vorlag.

0.1513 g Sbst.: 0.2676 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1163 g Sbst.: 32.0 ccm N (16°, 753 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 48.8, H 5.0, N 31.7.

Gef. » 48.2, » 4.7, » 31.7.

Daß ein Salz vorlag, wurde auch dadurch gezeigt, daß eine Probe beim Aufnehmen in 10-proz. Natronlauge Phenylhydrazin abschied, das mit Äther aufgenommen und durch Eindunsten der ätherischen Lösung rein erhalten werden konnte. Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und im Exsiccator eingengt, wobei sich Allantoxaidin abschied.

### Dimethyl-allantoxaidin.

Allantoxaidin nimmt unter Einwirkung von Diazo-methan zwei Methylene auf. Über die Stelle, an der die Methylierung erfolgt, werden weitere Versuche, die im Gange sind, Aufklärung geben.

1 g Allantoxaidin-Monohydrat wurde fein gepulvert, bei 110° entwässert und nochmals zerrieben. Das Pulver wurde in einem lose verstopften Erlenmeyer-Kölbchen mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan übergossen, die aus 5 ccm Nitroso-methyl-urethan bereitet war. Sofort entwich lebhaft Stickstoff. Am nächsten Morgen war die Umsetzung beendet. Die über einem farblosen Krystall-Bodensatz stehende, noch gelbe, ätherische Lösung wurde eingedampft und der 0.9 g wiegende Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g. Kurze Prismen mit dachförmigem Ende. Schmp. 158° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0.1461 g Sbst.: 0.2266 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O. — 0.1202 g Sbst.: 31.8 ccm N (14°, 754 mm). — 0.0894 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 42.6, H 5.0, N 29.8.

Gef. » 42.3, » 4.8, » 30.8, 28.6.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; leicht in Essigester, Aceton; wenig in Äther; so gut wie gar nicht in Benzol, Petroläther.

Dasselbe Dimethyl-allantoxaidin entstand bei Einwirkung von Jodmethyl auf das beschriebene Allantoxaidin-monosilbersalz. Die beiden Methyle stehen am Stickstoff; das ergibt sich daraus, daß beim Erwärmen einer Probe mit Jodwasserstoff nach Zeisel kein Jodmethyl entwich.

#### 1-Nitro-biuret.

Allantoxaidin spaltet beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren auf und liefert Ameisensäure und Biuret. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure erfolgt die gleiche Umsetzung; nur wird das Biuret dabei zu Nitro-biuret nitriert.

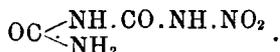
1 g Allantoxaidin wurde mit 5 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Stickoxyde entwichen dabei nicht. Beim Einengen der Lösung schieden sich Kryställchen ab. Nun wurde mit Eiswasser gekühlt, abgesogen und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.5 g. Farblose, breite, rechteckige Täfelchen. Umkrystallisiert wurde aus wenig warmem Wasser. Zers. 165° (k. Th.) unter sehr lebhaftem Aufschäumen oder Verpuffen.

0.1136 g Sbst.: 0.0696 g CO<sub>2</sub>, 0.0302 g H<sub>2</sub>O. — 0.1227 g Sbst.: 40.8 ccm N (17°, 738 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 16.2, H 2.7, N 37.9.

Gef. » 16.7, » 3.0, » 37.4.

Der Stoff erwies sich als gleich mit dem von Thiele und Uhlfelder<sup>1)</sup> beschriebenen Nitro-biuret, wie ein unmittelbarer Vergleich zeigte. Thiele und Uhlfelder wiesen nach, daß die Nitrogruppe ihren Platz an einem endständigen Stickstoffatome hat:



Breslau, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> J. Thiele und E. Uhlfelder, A. 303, 95 [1898].