($C_4 Ag_2 N_2 O_4$ fordert 60.6 pCt.). In Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt gab das Filtrat die Reaction auf Alloxantin mit Ferridchlorid und Ammoniak; die Silberverbindung scheint demnach Alloxansilber zu sein. Mit Methyljodid konnte bis jetzt kein krystallisirtes Substitutionsprodukt erhalten werden, mit welcher Reaction wir jedoch noch beschäftigt sind.

Reduction von Alloxan und Parabansäure mit Jodwasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur findet Reduction statt zu Alloxantin, in einem Wasserbad bis Dialursäure; bis Barbitursäure scheint die Reduction nicht gehen zu können. Parabansäure gab Oxalsäure, also kein Reductionsprodukt.

Oxydation von Mycomelinsäure. Diese Säure giebt mit rother Salpetersäure einen krystallisirten Körper, der kein Alloxan und auch keine Parabansäure ist. Die Mycomelinsäure scheint also ein ziemlich weit entferntes Zersetzungsprodukt von Alloxan zu sein.

Reaction auf Alloxantin und Dialursäure. Alloxantin giebt mit Ferridchlorid und Ammoniak eine schön blaue Färbung, welche ziemlich stabil ist, jedoch bei längerem Erhitzen, und selbst Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, verschwindet. Dialursäure giebt die nämliche Reaction, wobei wohl durch Ferridchlorid anfangs Alloxantin entstehen wird. Die blaue Verbindung, welche mit Ferrosulfat und wenig Ammoniak Alloxan bildet, konnte, wie die obengenannte, eine Verbindung sein von Alloxantin und Ferridoxyd, oder, und so auch die andere, von Alloxan und Ferrooxyd. Wahrscheinlich scheint wohl, dass man es hier mit einer Verbindung von Alloxantin und Ferridoxyd zu thun hat; so bildet Alloxantin, wie bekannt, mit Baryt eine violettblaue Verbindung.

Utrecht, den 22. Juli 1873.

278. E. Mulder: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff in einem geschlossenen Gefäß im Wasserbade, wird ein farbloses Produkt erhalten, unlöslich in Alkohol. Wird dieses behandelt mit verdünnter Salzsäure, so löst sich Diglycolamidossäurediuramid auf (siehe diese Berichte V, 1011) und es bleibt ein Gemenge zurück von etwas Bromacetylharnstoff (an seinen Krystallen leicht zu erkennen) und einem andern Körper. Dass etwas Bromacetylharnstoff zurück blieb, liegt nicht etwa daran, dass Ammoniak nicht im Ueberschuss vorhanden war, denn nach der Reaction war der Alkohol stark ammoniakalisch, aber es wird ein wenig Bromacetylharnstoff ein-

geschlossen. Das Gemenge wurde mit Wasser gewaschen, während vieler Tage mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen, mit Wasser geschmolzen und in viel Wasser durch wiederholtes Kochen aufgelöst, hernach filtrirt. Es setzte sich ein farbloser krystallisirter Körper ab, während Bromacetylharnstoff in Auflösung blieb. Aus 28 Grm. Bromacetylharnstoff wurde ungefähr 1 Grm. dieses Körpers erhalten. Er krystallisirt in kleinen Nadeln, und setzt sich, mit verdünnter Salzsäure erhitzt, bis er aufgelöst ist, beim Erkalten unverändert ab. Ein Platinsalz war also nicht darzustellen.

Die Analyse ergab:

berechnet.

Kohlenstoff	32.5	32.2
Wasserstoff	5.3	5.1
Stickstoff	30.0	29.2.

Erhitzt bis 130° verliert der Körper nicht an Gewicht, bis 230° schmilzt er nicht (Diglycolamidosaurediuramid schmilzt bei 195°—200°) und wird auch nicht sichtbar decomponirt. In seinen Eigenschaften weicht er also sehr ab von Diglycolamidosaurediuramid, nicht so sehr in der Zusammensetzung.

Es verlangt:

Kohlenstoff	33.1
Wasserstoff	5.0
Stickstoff	32.2

Die Quantität des Körpers, welchen ich beschrieben habe, war zu gering zur Umkrystallisation und um zu bestimmen, ob er ist: Triglycolamidosaurediuramid: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \text{N}$, oder das Ammoniumhydroxyd: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \text{HN} \cdot \text{HO}$ oder vielleicht eine andere Struktur besitzt. Es wurde darum auf's Neue Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak zersetzt, und als wahrscheinlich angenommen, dass Triglycolamidosaurediuramid in grösster Quantität entstehen würde, wenn viel Bromacetylharnstoff und wenig Ammoniak auf einander einwirken. Dazu wurde Bromacetylharnstoff mit Alkohol in einem offenen Kolben im Wasserbad erhitzt bei 70—80° und trocknes Ammoniakgas hindurch geleitet. Es dauert lange, ehe einige Einwirkung wahrzunehmen ist; hat jedoch diese angefangen, so geht sie ziemlich schnell fort. Der Bromacetylharnstoff wird allmählig aufgelöst, und es setzt sich ein anderer Körper ab. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche es so gut wie ganz auflöst, und der Körper, welchen wir in grösserer Quantität machen wollten, wird also in äusserst geringer Quantität gebildet. Die Salzsäure-Auflösung wurde filtrirt, mit Am-

moniak gefällt, der Niederschlag nach Waschen mit Wasser und Trocknen abermals in Salzsäure aufgelöst und diese Auflösung unter einen Exsiccator gesetzt. Es setzte sich ein krystallinischer Körper ab, wofür die Analyse die Zahlen gab:

$$(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}$$

		fordert.
Kohlenstoff	28.4	28.4
Wasserstoff	4.8	4.7

Bei einer zweiten Bereitung wurde das rohe Produkt nach Waschen mit Alkohol und Trocknen, aufgelöst in verdünnter Salzsäure (beinahe nichts blieb zurück) und das Filtrat zur Krystallisation sich selbst überlassen. Das Salz, undeutlich krystallisirt, wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser aufgelöst, worin es schwer löslich ist und mit Ammoniak gefällt. Die Zusammensetzung war:

$$(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$$

		fordert.
Kohlenstoff	33.0	33.1
Wasserstoff	5.3	5.0

Der Körper, Diglycolamidosaurediuramid, schmilzt bei 195–200°, ist wenig auflöslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem Wasser und krystallisirt in feinen Nadeln. Sowohl beim Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß, wie in einem offenen, besteht also Neigung zur Bildung von Diglycolamidosaurediuramid:

Es war von Interesse, die Mutterlauge dieses Salzes näher zu untersuchen. Anfangs setzte sich noch ein wenig:

ab, hernach ein Körper in Blättchen. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	33.5
Wasserstoff	4.9

Diese Zahlen stimmen nicht überein mit:

Eine Quantität von 6 Grm. Bromacetylharnstoff gab ungefähr 1.7 Grm. rohes Produkt, 0.8 Grm. reines salzsaures Diglycolamidosaurediuramid und 0.3 Grm. des letzten Körpers, welcher näher zu bestimmen ist.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass viel Bromacetylharnstoff verarbeitet werden muss, um die zur Analyse nöthige Quantität Triglycolamidosauretriuramid: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}$ und Amidocetylharnstoff: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2$ zu bekommen, falls diese entstehen möchten. Das Studium dieser Körper ist von grossem In-

teresse, auch weil sie sich anschliessen an die schönen Untersuchungen von Heintz über Derivate der Glycolsäure, und davon wahrscheinlich andere Körper abgeleitet werden können, so vielleicht mit Baryt z. B. die folgenden:

Die Combination $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (unbekannt) ist isomer mit Oxacetylharnstoff und Hydantoinsäure:

Mit wässrigem Ammoniak giebt Bromacetylharnstoff andere Körper wie mit alkoholischem Ammoniak. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt wässriges Ammoniak allmählig auf Bromacetylharnstoff ein, schneller beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach Verdampfen, Auflösen der syrupartigen Masse, Präcipitation mit Silberacetat, des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, und theilweisem Eindampfen des Filtrats, gab Alkohol einen Niederschlag, der durch Wiederauflösen und Fällen mit Alkohol gereinigt, eine schöne glänzende Masse, sehr auflöslich in Wasser, bildete (eine Analyse gab für Kohlenstoff 32.3 pCt.). Die Quantität des Körpers, welche sich bildet, ist jedoch sehr gering (von 2 Grm. Bromacetylharnstoff wurde ungefähr 0.1 Grm. erhalten). Dieser Körper ist keine Hydantoinsäure, wie auch kein Hydantoïn entsteht bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

Wie alkoholisches Ammoniak hauptsächlich Diglycolamidosäurediamid giebt: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$, sollte wässriges Ammoniak vielleicht überall geben:

welche Körper zu einander stehen wie: $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$ Diglycolamidosäure und $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{O}$ Diglycolsäure.

Versuche in dieser Richtung mit Bromacetylharnstoff sind im Gange.

Utrecht, den 22. Juli 1873.