



Die Identität dieser beiden Formeln steht aber in directem Widerspruch mit den Postulaten des Hrn. Hübner.

103. H. Hill: Ueber die Aether der Harnsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Herrn A. W. Hofmann.)

Die Aether der Harnsäure scheinen bis jetzt wenig die Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben. 1864 hat Drygin¹⁾ den Di- und Triäthyläther dargestellt. Leider ist mir die Originalabhandlung nicht zugänglich, aber nach dem in dem Handbuch von Gmelin²⁾ und dem Jahresbericht für 1864³⁾ gegebenen Auszug will es mir scheinen, dass er diese Verbindungen keiner sehr eingehenden Untersuchung unterworfen hat. Ich habe daher das Studium der Harnsäureäther in der Hoffnung aufgenommen, dass ihre Derivate und Zersetzungprodukte einiges Licht auf die Constitution der Harnsäure werfen werden. Ich erlaube mir der Gesellschaft die wenigen Resultate, die ich erhalten habe, vorzulegen.

Methylharnsäure $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$. Trocknes, harnsaures Blei wurde im zugeschmolzenen Rohr mit einem Molekül Jodmethyl, welches mit dem doppelten Gewichte Aether verdünnt war, 12 bis 16 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das Produkt wurde, nachdem der Aether verjagt war, mit kochendem Wasser behandelt, vom unzersetzten Bleisalz abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff entbleit und heiss vom Bleisulfid abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet das Filtrat Krystalle des neuen Körpers ab, welche in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und mehrmals aus siedendem Wasser umkristallisiert werden.

Die bei 100° getrocknete Substanz verliert, auf 150° erhitzt, 5.57 pCt. Wasser, $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O erfordert 4.71 pCt.

¹⁾ Russ. Zeitschr. Pharm. II, 3, 28, 49, 113, 121.

²⁾ Gmelin, Suppl. II, 1026.

³⁾ Jahresbericht 1864, 629.

Die bei 150° getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Gefunden.	Berechnet für C ₆ H ₆ N ₄ O ₃ .
C 39.67	39.56
H 3.42	3.30
N 30.35	30.77.

Eigenschaften. Kleine, dünne Prismen, wahrscheinlich des orthorhombischen Systems, oft an dem einen Ende zugespitzt oder auch spindelförmig. Der Körper wird nicht in den Grenzen des Quecksilberthermometers flüssig, aber bei höherer Temperatur schmilzt er unter vollständiger Zersetzung und ohne bemerkbare Sublimation. Er ist in ungefähr 250 Theilen siedenden Wassers löslich, beinahe unlöslich in kaltem Wasser oder siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Seine wässrige Lösung röthet Lackmus schwach. Er löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge und wird durch Salzsäure aus kalten, concentrirten Lösungen als gelatinöser, aus heissen oder verdünnten Lösungen als krystallinischer Niederschlag wieder ausgefällt. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht und lässt ihn scheinbar unverändert beim Verdünnen auskrystallisiren; er giebt die Muroxidreaction.

Aus alkalischen Lösungen scheidet Alkohol einen schweren Niederschlag des betreffenden Alkalosalzes aus, dessen wässrige Lösung verschiedene Metallsalze fällt. Diese Salze werden jetzt im hiesigen Laboratorium untersucht.

Methylharnäsäure und Salzsäure. Obschon Emmerling¹⁾ bei seiner Synthese des Glycocolls aus Cyangas und Jodwasserstoff-säure es möglich gemacht hat Strecker's²⁾ gut bekannte Reaction neu zu interpretiren, so schien es mir von Wichtigkeit, die Zersetzungprodukte der Methylharnäsäure zu bestimmen, wenn ich an Stelle der Jodwasserstoffsäure bei 0° gesättigte Salzsäure anwandte. Oeffnet man die Röhren, nachdem man sie eine Zeit lang auf 170° erhitzt hat, so entweicht ein Gas, welches ich als Kohlensäure erkannte. Die flüssige Säure wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Bleihydrat im Dampfstrom so lange gekocht, als das Destillat noch alkalisch reagirte. Das ammoniakalische Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die zurückbleibende Salzmasse mit kleinen Mengen von kaltem, absoluten Alkohol behandelt. Diese alkoholische Lösung wurde von dem ungelösten Ammoniumchlorid abfiltrirt und hinterliess beim Verdampfen eine weisse Krystallmasse, die die Isocyanürreaction gab.

¹⁾ Diese Ber. VI, 1851.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, S. 142.

Das aus heissem Wasser umkristallisierte Platinsalz zeigte sich bei der Analyse als Methylaminplatinchlorid.

Gefunden.	Berechnet.
Pt 41.82	41.61.

Aus dem Rückstande konnte man leicht Glycocoll mit seinen charakteristischen Eigenschaften auf dem gewöhnlichen Wege isoliren.

Das daraus bereitete Kupfersalz gab bei 125—130° getrocknet

Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O 7.66	7.85.

Die Analyse der trocknen Substanz gab:

Gefunden.	Berechnet.
CuO 37.43	37.55.

Unter denselben Bedingungen also, wo Harnsäure Ammoniak und Glycocoll giebt, entsteht aus der Methylharnsäure Methylamin, Ammoniak und Glycocoll.

Ich bin jetzt mit dem Studium dieser Verbindungen und anderer Harnsäureäther beschäftigt und hoffe der Gesellschaft nächstens weitere Mittheilungen machen zu können.

Cambridge, Mass., 3. Februar 1876.

Organ. Laborat., Harvard University.

104. Br. Radziszewski: Ueber normalen Phenyläethylalkohol.
(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich gezeigt habe (diese Berichte), dass man aus Phenylbromäthyl, Phenylisoäthylalkohol, C₆H₅—CH(OH)CH₃, erhält, beschloss ich, den normalen Phenyläethylalkohol aus dem Aldehyd der Phenylessigsäure darzustellen. Zu dem Zwecke unterwarf ich Phenylessigsäures Calcium mit ameisensaurem Calcium gemengt der trockenen Destillation. Aus dem Destillat, einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit, sonderte sich nach dreimaliger Rectification ein zwischen 203—207° C. siedender Theil ab, der sich beinahe vollständig mit saurem schwefligsauren Natrium verband. Eine genauere Ermittlung des Siedepunkts war unmöglich, weil dieser Aldehyd, wie es schon Cannizzaro beobachtet hatte, bei jedesmaliger Destillation theilweise zersetzt wird, indem sich anfangs etwas Wasser bildet, und im Kolben bleibt eine dicke, braune Flüssigkeit, die einen sehr hohen Siedepunkt besitzt, zurück. Der auf diese Weise mehr oder weniger gereinigte Phenylessigsäurealdehyd, besonders der zwischen 205—207° C. siedende Theil bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von 1.085 spec. Gew. und einem durchdringenden, charakteristischen Geruche, reducirt die Silbersalze und bildet mit saurem schwefligsauren Natrium eine