

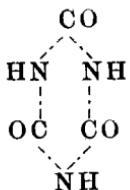
alkalischer Chlorbariumlösung 1 CC. $\frac{1}{10}$ Normalsäure. Es war nun offenbar das nächstliegende, die Säurebildung auf die Anwesenseit von Allantoin im Harn zu beziehen. In der That krystallisierte beim Einengen des Harns auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ des Volumens im Lauf eines Tages Allantoin heraus, ja bei einem 2. Hunde trat an einigen Tagen sogar Allantoin in Form eines Sedimentes auf. Wie beträchtlich die aus der Harnsäure gebildeten Mengen sind, geht aus folgender Angabe hervor. Aus dem Harn eines Hundes, der an 2 Tagen jedesmal 4 Grm. Harnsäure erhielt, konnte 1.42 Grm. Allantoin (einmal umkrystallisiert) dargestellt werden. Dasselbe ist durch Elementaranalysen — sowie durch krystallographische Messungen, die mein Bruder die Güte hatte, anzustellen — als mit dem aus Harnsäure dargestellten identisch erwiesen. Im Ganzen ist die Darstellung des Allantoins an etwa 20 Tagen vorgenommen, so dass sie als völlig feststehend und regelmässig angesehen werden kann. — Oxalsäure fand sich nur in sehr geringer Menge im Harn, Harnsäure in Spuren. — Ob neben dem Allantoin noch Harnstoff gebildet wird, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Berechnet man aus der gebildeten Säuremenge die Menge des Allantoins, so bleibt diese Zahl allerdings nicht unbedeutlich hinter der aus der Bunsen'schen Bestimmung abgeleiteten Stickstoffmenge zurück, indessen ist die Differenz doch nicht gross genug, um einen sicheren Schluss darauf zu bauen. Auch die directe Ausfällung von salpetersaurem Harnstoff gab keine entscheidende Resultate. Versuche an Menschen und Pflanzenfressern sind noch im Gange. Zum Schluss weise ich noch darauf hin, dass mir diese modifizierte Methode ein Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein scheint, um zu untersuchen, ob bei Allgemeinerkrankungen oder experimentellen Eingriffen abnorme Stoffwechselprodukte im Harn oder in den Geweben auftreten — Untersuchungen, die systematisch bisher nicht vorgenommen sind und die ich, soweit die Anwendung dieser Methode dabei in Betracht kommt, einstweilen noch mir zu überlassen bitte.

198. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

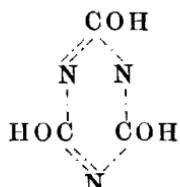
XXXV. Ueber die Struktur der Cyansäure und Cyanursäure.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Bei der Erklärung seiner schönen Untersuchungen über die Guanamine und deren Derivate gelangt Hr. Nencki zu dem Schluss (oder geht auch vielleicht von der Voraussetzung aus), dass die Cyanursäure nicht als die Trihydroxylverbindung der Prussiangruppe aufzufassen ist, sondern dass ihr die Strukturformel:

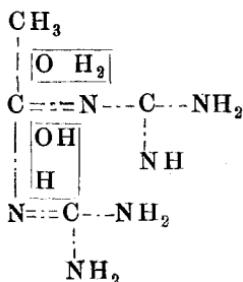


zukomme; auch von anderer Seite (vergl. Hr. Weith, diese Ber. IX, 461) wird die letztere Formel „als durch die von Hrn. Nencki entdeckten Reactionen sehr wahrscheinlich gemacht“ bezeichnet. Ich bin weit davon entfernt, eine Controverse über die grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Formel im Allgemeinen zu beginnen, aber ich glaube es doch nicht unterlassen zu sollen, darauf aufmerksam zu machen, dass ich in den von Hrn. Nencki entdeckten Reactionen durchaus keinen Beleg für die grössere Wahrscheinlichkeit der Imidnatur der Cyanursäure erblicken kann, dass dieselben vielmehr ebenso einfach auch auf die Cyansäureformel:

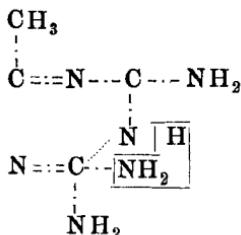


zurückgeführt werden können.

In Betreff der Entstehung der Guanamine theile ich die von Hrn. Weith (diese Ber. IX, 458) entwickelte Ansicht, nur denke ich mir die Wasserstoff- und Ammoniakabgabe der beiden Guanidinmoleküle z. B. für die Acetoguanaminbildung in etwas anderer Weise. Aus dem einen Guanidinmolekül nämlich treten aus einer Amidgruppe die 2 Wasserstoffatome mit dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Essigsäure aus dem anderen Guanidinmolekül aber aus der Amidgruppe 1 Wasserstoffatom mit dem Hydroxylrest zusammen, wie es das folgende Schema zeigt:

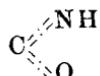


Indem nun aus dem einen hier zu unterst geschriebenen Guanidinrest die eine NH_2 -Gruppe mit dem Wasserstoffatom der Imidgruppe des anderen Guanidinrestes zu Ammoniak zusammentritt, entsteht:

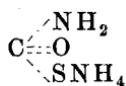


das Acetoguanamin als ein Diamidoderivat der acetylirten Prussiangruppe, gewissermaassen Melamin (Cyanurtriamin), in welchem eine Methyl- statt einer Amidgruppe vorhanden ist. — Die Ableitung des Guanids als Monohydroxyl-, des Guanamids als Dihydroxyl- und der bei Oxydation entstehenden Cyanursäure als Trihydroxylverbindung ergiebt sich dann von selbst.

Für die Cyansäure hatte vor kurzer Zeit (diese Ber. IX, 436) Hr. Fleischer versucht, einen experimentellen Beleg beizubringen, welcher die Strukturformel:



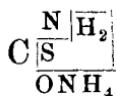
beweisen soll. Ich muss gestehen, dass ich auch diesen nicht als solchen anerkennen kann. Hr. Fleischer geht dabei von oxysulfo-carbaminsaurem Ammoniak aus und zieht aus der Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper entschwefeln lässt den Schluss, dass demselben die Formel:



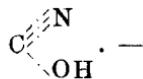
und nicht die Formel:



zukomme. Mir scheint der umgekehrte Schluss zu Gunsten der letzteren Formel mindestens ebenso gerechtfertigt: wie beim Entschwefeln Sulphobarnstoff in Cyanamid: $\text{C} \diagup \diagdown \text{N}$ geht unsere Verbindung in:



über, und nach dieser Auffassung ergiebt sich dann für cyansaures Ammoniak gerade die von Hrn. Fleischer verworfene Formel, und, wenn man daraus weiter schliessen will, für die Cyansäure die Formel:



Freiburg, 11. Mai 1876.

Correspondenzen.

199. A. Henninger, aus Paris, 9. Mai 1876.

Akademie, Sitzung vom 10. April.

Hr. Boussingault beschreibt Versuche über die Vegetation des Mais in einer kohlensäurefreien Atmosphäre. Die Pflanzen entwickeln sich dabei im Anfange ziemlich gut, treiben grüne Blätter, sterben jedoch bald ab; ihr Gesamtgewicht ist etwas kleiner als das Gewicht der gesäten Maiskörner. Die Differenz wird durch einen Verlust an Kohlenstoff und Sauerstoff bedingt, welche als Kohlensäure in der Atmosphäre enthalten waren. Die zur Entwicklung der Blätter erforderliche Kohlensäure wird daher, in ursprünglich kohlensäurefreier Atmosphäre durch Zerstörung eines anderen Theiles der Pflanze gebildet.

Die HH. P. Champion und H. Pellet berichten über das Drehungsvermögen des Asparagins und über den Einfluss dieses Körpers auf die optische Zuckerprobe. In wässriger Lösung besitzt das Asparagin das Drehungsvermögen — $6^{\circ} 14'$ für die gelbe Natriumlinie; in ammoniakalischer Lösung, welche 10 Volumprocente Ammoniak enthält, findet man das Rotationsvermögen — $10^{\circ} 47'$; diese Zahl nimmt mit dem Ammoniakgehalt zu. Endlich, bei Gegenwart von Mineralsäuren schlägt die Drehung nach rechts um; so beträgt das Rotationsvermögen in salzsaurer Lösung (10 Volumprocente Salzsäure enthaltend) + $37^{\circ} 27'$.

Versetzt man gleiche Volumina Rübensaft, einerseits mit Bleiessig und andererseits mit Bleiessig und Asparagin, so besitzt die letztere Flüssigkeit, obschon alkalisch, ein höheres Drehungsvermögen als die asparaginfreie Lösung.

Da die Zuckerrübe 2—3 pCt. Asparagin enthalten kann (Dubreuinaut), so finden sich im Saft häufig beträchtliche Mengen dieses Körpers vor, und die optische Zuckerprobe ergiebt alsdann zu hohe Resultate. In einigen Fällen kann der Fehler 0.7 Grm. auf 100 CC. Flüssigkeit betragen. Es ist jedoch sehr leicht, den Fehler zu besei-