

lange löst sie zu einer braunen Flüssigkeit, aus der Salzsäure eine braune Substanz fällt.

Die Analyse des Körpers I gab Zahlen, die der Formel des Naphtochinons entsprechen:

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₂	Gefunden
C	75.95	75.05 pCt.
H	3.80	4.05 -

Die bei der Verbrennung des Körpers III erhaltenen Zahlen stimmen, was Wasserstoff anbetrifft, gut für Naphtochinon, während der Kohlenstoff zu niedrig gefunden wurde.

α -Naphtol für sich, auf oben angeführte Weise oxydirt, liefert neben kleiner Menge gewöhnlichen Naphtochinons von Schmelzpunkt 124° eine dunkelgefärbte Substanz, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und von sehr complicirter Natur zu sein scheint. Auch die Oxydation des β -Naphtols und dessen Acetylverbindung¹⁾ habe ich in meinen Untersuchungskreis gezogen.

Moskau, Universitäts-Laborat., den 28. Juni 1881.
9. Juli

295. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Allantoin im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wenn man mit Knospen besetzte Zweige von Holzgewächsen abschneidet und in Wasser stellt, bis die Knospen sich entfaltet haben, so werden die jungen Triebe und Blätter — wie Borodin²⁾ durch mikrochemische Untersuchungen nachgewiesen hat — reich an Asparagin, welches hier höchstwahrscheinlich durch Zerfall von Eiweissstoffen entsteht. Die Vermuthung, dass in solchem Falle neben dem genannten Amide noch andere stickstoffhaltige Stoffe sich bilden würden, veranlasste uns zu einigen Versuchen. Aus Knospen der gewöhnlichen Platane (*Platanus orientalis*), welche in der angegebenen Weise behandelt worden waren, erhielten wir neben Asparagin einen durch hohen Stickstoffreichtum ausgezeichneten Körper, welcher in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften eine solche

¹⁾ Das Acetyl- β -naphtol bereite ich durch 8 stündiges Erhitzen bis zum gelinden Sieden von 1 Theil β -Naphtol mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid und Auffüllen des Esters mit Wasser. Er besitzt übereinstimmend mit Schäffer einen schwachen anisartigen Geruch, krystallisiert aus Alkohol in langen Spiessen und kann auch aus Wasser unzersetzt umkrystallisiert werden. Er schmilzt bei 70°, nach Schäffer bei 60°.

²⁾ Botanische Zeitung 1878, S. 802.

Uebereinstimmung mit Allantoin zeigt, dass wir ihn für identisch mit letzterem erklären müssen.

Die Darstellung dieses Körpers war einfach. Die jungen Platanentriebe (Blättchen und Stengeltheile) wurden getrocknet und mit heissem Wasser extrahirt, der Extrakt mit Bleiessig versetzt, das vom Bleiniederschlage ablaufende Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach 12—24 stündigem Stehen krystallisierte der fragliche Körper aus, in der Regel gemengt mit Asparagin. Das letztere lässt sich durch fraktionirte Krystallisation beseitigen, sowie auch dadurch, dass man es in die, selbst in heissem Wasser bekanntlich sehr schwer lösliche Kupferverbindung verwandelt¹⁾, dieselbe abfiltrirt und mit heissem Wasser auswäsch't, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und wieder zur Krystallisation bringt; die geringe Asparaginmenge, welche in der so behandelten Flüssigkeit noch vorhanden ist, bleibt in der Mutterlauge, während der andere Körper auskrystallisiert.

Die in solcher Weise gewonnene Substanz, welche in ihrem Aussehen sich nicht wesentlich von einem in unserer Sammlung befindlichen Allantoinpräparat unterschied, krystallisierte in kleinen, glasglänzenden Prismen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Sie lösen sich sehr schwer in kaltem Wasser (1 Theil bedurfte zur Lösung 186 Theile Wasser von 22°)²⁾, leicht in kochendem Wasser, wenig in Weingeist³⁾. Kali- oder Natronlauge löst sie leicht; auf Zusatz von Essigsäure scheiden sie sich aus dieser Lösung wieder aus.

Charakteristisch für das Allantoin ist sein Verhalten gegen Quecksilbersolutionen und gegen ammoniakalische Silberlösung. Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt es noch in stark verdünnter Lösung einen weissen, voluminösen Niederschlag, während es durch Sublimat nicht gefällt wird; seine heiss gesättigte wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak einen weissen, schweren Niederschlag von Allantoin Silber. Genau das gleiche Verhalten zeigte die aus Platanenknoten von uns abgeschiedene Substanz. Der Niederschlag, welchen dieselbe mit ammoniakalischer Silberlösung gab, erschien unter dem Mikroskop in kleinen Kugeln, also in der-

¹⁾ Indem die wässrige Lösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde.

²⁾ Nach zwei, in ihreu Resultaten übereinstimmenden Löslichkeitsbestimmungen, welche unter Befolgung der von V. Meyer (diese Zeitschr. VIII, 998) gegebenen Vorschriften von uns ausgeführt wurden. In Gmelin's Handb. d. Chem. wird angegeben, dass 1 Theil Allantoin zur Lösung 160 Theile Wasser von 20° bedarf.

³⁾ Nach Vanquelin und Buniva (Gmelin's Handbuch V, S. 377) soll sich Allantoin leichter in Weingeist als in Wasser lösen; diese Angabe ist jedoch, wie ein Versuch uns zeigte, nicht richtig; auch finden sich schon in verschiedenen Handbüchern, so z. B. in der Zoochemie von K. B. Hofmann (S. 505) entgegengesetzte Angaben.

jenigen Form, welche als charakteristisch für Allantoinsilber angegeben wird.

Durch Bleizucker, Bleiessig und Phosphorwolframsäure wurde unsere Verbindung eben so wenig gefällt, wie Allantoin anderer Herkunft. Mit bromirter Natronlauge entwickelte sie langsam Stickstoff. 0.150 g Substanz gaben bei wiederholtem Durchschütteln mit dem genannten Reagens im Knop'schen Azotometer 20.5 ccm Gas bei 17° und 725 mm Bar. (= 0.02267 g oder 15.1 pCt. N). Das gleiche Verhalten zeigte das Allantoinpräparat unserer Sammlung; 0.150 g davon gaben mit bromirter Natronlange 21.2 ccm Gas bei 22° und 724 mm Bar. (= 0.02289 g oder 15.3 pCt. N).

Zur Elementaranalyse dienten Krystalle, welche durch wiederholtes Umkristallisiren gereinigt worden waren. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer, die unter 3 aufgeführte Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas, die beiden anderen nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

	Gefunden					Die Formel des Allantoins $C_6H_4N_4O_3$ verlangt
	1	2	3	4	5	
C	30.47	30.75	—	—	—	30.38
H	4.62	4.16	—	—	—	3.80
N	—	—	35.69	35.39	35.50	35.44
O	—	—	—	—	—	30.38.

Wenn man Allantoin anhaltend mit Barytwasser erhitzt, so entstehen nach den Untersuchungen Baeyer's als Endprodukte Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Hydantoinssäure. Bei gleicher Behandlung entwickelte unsere Verbindung langsam Ammoniak, während in der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag sich ausschied. Derselbe enthielt neben Baryumcarbonat das Baryumsalz einer Säure, deren Kalkverbindung die Eigenschaften des oxalsauren Calciums besass. Als die Zersetzungslösigkeit nach längerem Erhitzen vermittelst Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und dann eingedunstet wurde, blieb ein Rückstand, welcher ein in Wasser sehr leicht lösliches Baryumsalz enthielt. Durch Alkohol wurde dasselbe aus seiner Lösung in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer zähen, den Gefäßwänden anhaftenden Masse zusammenballten (ein Verhalten, welches den für das hydantoinssäure Baryum gemachten Angaben entspricht).

Wenn man Allantoin mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zerfällt es nach Baeyer's Versuchen in Hydantoin und Harnstoff. Aus der in geeigneter Weise behandelten Zersetzungslösigkeit krystallisiert das erstere aus, während der Harnstoff in der Mutterlauge bleibt, gemengt mit einer unkristallinischen Säure (Allantursäure). Als wir unsere Verbindung mit Jodwasserstoffsäure erhitzten, die Zersetzungslösig-

keit unter Befolgung der von Baeyer¹⁾ gegebenen Vorschriften vom Jod und von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreiten und sodann auf ein geringes Volumen eindunsteten, krystallisierte in kleinen, in Wasser schwer löslichen Nadeln ein Körper aus, welcher in seinem Aussehen vollständig mit einem aus gewöhnlichem Allantoin von uns dargestellten Hydantoinpräparat übereinstimmte. Aus der Mutterlauge, welche den Harnstoff enthalten musste, schieden sich auf Zusatz von Salpetersäure und von Oxalsäure krystallinische Niederschläge aus, welche die Eigenschaften der entsprechenden Harnstoffverbindungen besaßen; insbesondere zeigte die salpetersaure Verbindung unter dem Mikroskop vollkommen die charakteristischen Formen des Harnstoffnitrats. Als die oxalsäure Verbindung mit Kalk zerlegt wurde, resultierte ein in Wasser und Weingeist leicht löslicher Körper, welcher in dünnen Prismen krystallisierte, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag gab, durch bromirte Natronlauge unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt wurde, also in seinem Verhalten mit Harnstoff übereinstimmte.

Die vorstehenden Mittheilungen lassen kaum einen Zweifel daran übrig, dass der in den jungen Platanentreiben von uns aufgefundene Körper identisch mit Allantoin ist; und es dürfte das Vorkommen dieses Harnsäurederivats im Pflanzenorganismus vielleicht in mehrfacher Hinsicht Interesse beanspruchen können.

Die Quantität, in welcher wir das Allantoin aus den Platanentreiben erhielten, war keine ganz unerhebliche; sie betrug 0.5 bis zu 1 pCt. des lufttrocknen Untersuchungsmaterials. Alle in der früher beschriebenen Weise behandelten Platanenknospen, welche wir bis jetzt untersucht haben, lieferten uns Allantoin, sodass wir dasselbe also für einen constanten Bestandtheil solcher Knospen erklären können. Aus jungen, vom Baume abgeschnittenen Blättern erhielten wir in einem Falle gleichfalls eine, freilich sehr geringe Quantität des genannten Stoffs; ein zweiter Versuch lieferte ein negatives Resultat.

Zürich, agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

296. Jul. Post und Chr. G. Meyer: Ueber Metachlornitro- und Metachloramidobenzolsulfosäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Der im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Aufsatz von R. Allert über Abkömmlinge des Metachlornitrobenzols und der Orthochlorbenzolsulfonsäure (diese Berichte XIV, 1434) veranlasst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., 180, 168.