

und so erhalten, bis kein Kohlendioxyd mehr entwich. Beim Abkühlen erstarre die klare Schmelze zu einer Krystallmasse, die durch Krystallisieren aus wenig Alkohol leicht zu reinigen war. Ausbeute 0.1 g, ber. 0.14 g. Der erhaltene Stoff erwies sich durch Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, 185°, und den gleichen Schmelzpunkt eines Gemisches mit 3-Methyl-hydantoin als dieses.

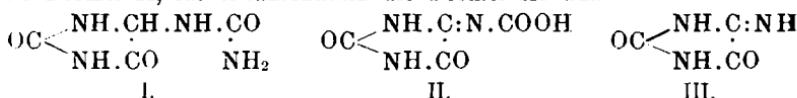
Die vorstehende Untersuchung gibt ein besonders deutliches Beispiel für den Satz, daß man mit Schluessen auf die Konstitution von Purinderivaten auf Grund ihrer Umsetzungen besonders vorsichtig sein muß. In manchen Fällen kann man auf die Stellung der Alkyle in einem Purinderivate sicher schließen, wenn es gelingt, aus ihm das entsprechende Kaffolid zu erhalten. Daß eine solche Überlegung aber auch zu Irrtümern führen kann, wenn Isoapokaffein entsteht, zeigt seine Bildung aus Kaffein.

Chem. Universitätsinstitute Kiel und Breslau.

**487. Heinrich Biltz und Erhard Giesler:  
Über den Abbau des Allantoins zu Hydroxonsäure und über  
eine neue Synthese des Allantoins.**

(Eingegangen am 17. Oktober 1913.)

Aus zweierlei Gründen interessierte ein in seinem Anfange schon vor langer Zeit gefundener, eingehend aber erst von Ponomarew<sup>1)</sup> studierter Abbau des Allantoins (I). Allantoin, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, geht in alkalischer Lösung bei Oxydation mit Kaliumferricyanid<sup>2)</sup> oder besser mit Kaliumpermanganat<sup>3)</sup> in die einbasische Allantoxansäure, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, über. Allantoxansäure ist nur in Gestalt ihrer Salze beständig. Versucht man sie daraus frei zu machen, so verliert sie Kohlendioxyd und liefert Allantoxaidin, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Durch Reduktion wird Allantoxansäure in Hydroxonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, übergeführt. Für Hydroxonsäure ist bislang noch keine Konstitutionsformel aufgestellt worden; für Allantoxansäure stellte Ponomarew die Formel II, für Allantoxaidin die Formel III auf.



<sup>1)</sup> J. Ponomarew, B. 11, 2156 [1878]; JK. 11, 46 [1879].

<sup>2)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 39 [1873].

<sup>3)</sup> E. Mulder, B. 8, 1292 [1875].

Wenn diese Formeln richtig sind, mußte Allantoxaidin in nahen Beziehungen zum Acekaffin stehen, das vor einiger Zeit als 1,3-Dimethyl-5-methylamino-hydantoin<sup>1)</sup> erkannt war. Es erschien deshalb möglich, Allantoxaidin durch Reduktion in 5-Amino-hydantoin überzuführen. Ein solcher Stoff wäre an und für sich und als Ausgangsmaterial für die Synthese einiger substituierter Allantoiné von Interesse gewesen. Zugleich hätte die Aufdeckung einer solchen Beziehung — und das war der zweite Punkt unseres Interesses — einen Beweis für die durchaus noch nicht genügend gestützten Formeln von Allantoxansäure und Allantoxaidin gegeben.

Unsere Versuche führten zunächst nicht zum Ziele. Es gelang nicht, Allantoxaidin zu 5-Amino-hydantoin zu reduzieren. Vielmehr zeigte sich, daß es außerordentlich leicht an der Kohlenstoffbindung 4,5 aufspaltet und in Biuret oder Biuret-Derivate übergeht. Darüber ist im experimentellen Teile berichtet.

Deshalb wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Es erschien möglich, an die Doppelbindung der Allantoxansäure zwei Atome Wasserstoff anzulagern und aus der Dihydro-allantoxansäure Kohlendioxyd abzuspalten: so hätte 5-Amino-hydantoin erhalten werden können. Sehr aussichtsreich erschien das zwar nicht. Denn Ponomarew hatte bei Reduktion von allantoxansaurem Kalium mit Natriumamalgam oder auch mit Natronlauge und Zinkstaub eine Säure von der Bruttoformel  $C_8H_{10}O_7N_6$  erhalten, die er Hydroxonsäure nannte; ihre Bildung ist durch folgende Gleichung wiederzugeben:

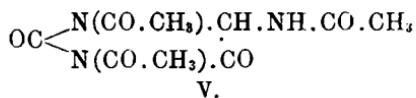
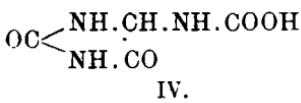


Ponomarew hat die Formel durch eine große Zahl von Analysen der freien Hydroxonsäure und ihrer Salze erhärtet, so daß kein Zweifel zu bestehen schien. Trotzdem nahmen wir die Untersuchung der Hydroxonsäure auf und kamen zu überraschenden Resultaten.

Nach Ponomarews Vorschrift erhielten wir zunächst Präparate von Hydroxonsäure, die in ihren Eigenschaften und einigermaßen auch in der Zusammensetzung den Angaben Ponomarews entsprachen, die aber selbst nach eingehender Reinigung nie scharf auf die Formel  $C_8H_{10}O_7N_6$  stimmende Analysenzahlen gaben. Aus der Zusammensetzung ließ sich aber auch keine andere Formel ableiten. Schließlich zeigte sich, daß die von Ponomarew und zunächst auch von uns angewandte Reinigung der Säure, nämlich Überführung in das gut krystallisierende Ammoniumsalz, nicht zweckmäßig war. Wir hatten inzwischen einige Ester der Hydroxonsäure hergestellt, und aus ihnen

<sup>1)</sup> H. Biltz, B. 44, 300 [1911].

erhielten wir endlich reine Hydroxonsäure. Ihre Analyse zeigte scharf, daß die Säure nach der Formel  $C_4H_5O_4N_1$  zusammengesetzt ist. Hydroxonsäure ist eine einbasische Säure und zwar die gesuchte Di-hydro-allantoxansäure. Dem entspricht die Formel IV. Bald wurden auch einfachere Wege zur bequemeren Herstellung reiner Hydroxonsäure gefunden.



Es gelang, die eben vermutungsweise aufgestellte Konstitutionsformel IV und damit zugleich die Konstitutionsformel der Allantoxansäure zu beweisen. Hydroxonsäure verlor nämlich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Mol Kohlendioxyd und wurde an allen drei Stickstoffatomen acetyliert. Das Triacetyl-5-amino-hydantoin (V) verlor beim Kochen seiner alkoholischen Lösung das in Stellung 3 stehende Acetyl und gab 1,6-Diacetyl-5-amino-hydantoin. Beim Abrauchen mit starker Salzsäure wurden alle Acetyle abgespalten, und das salzsaure Salz vom 5-Amino-hydantoin erhalten. Damit kamen wir auf einem anderen Wege, als ursprünglich geplant war, doch noch zu dem gesuchten Stoffe. Seine Konstitution ergab sich mit Sicherheit aus seinem Verhalten gegen Kaliumcyanat: es entstand dabei glatt Allantoin. Somit war ein Kreis geschlossen vom Allantoin über Allantoxansäure, Hydroxonsäure, 5-Amino-hydantoin zum Allantoin zurück, und zugleich die Konstitution aller dieser Stoffe erwiesen.

Nicht mit gleicher Sicherheit steht die Formel des Allantoxaidins III fest. Seine außerordentlich glatte Bildung aus Allantoxansäure kommt in ihr am besten zum Ausdrucke; weniger die merkwürdige Aufspaltbarkeit zu Biuret und Biuretderivaten, für die vielleicht die benachbarte Doppelbindung 5—6 die Veranlassung ist. Auffallend ist auch, daß bisher auf keine Weise Parabansäure aus Allantoxaidin erhalten werden konnte. In Betracht käme deshalb noch die Formel eines Formyl-cyan-harnstoffs,  $NC \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CHO^1$ ). Da aber Tatsachen noch nicht bekannt sind, die diese Formulierung stützen könnten, sei bis auf weiteres an der Ponomarewschen Formel III festgehalten, die das für sich hat, daß sie die am leichtesten erfolgende Umsetzung des Allantoxaidins, nämlich seine Bildung aus Allantoxansäure am besten wiedergibt. Weitere Versuche mit Allantoxaidin sind geplant.

<sup>1</sup>) Cyan-harnstoff wird leicht zu Biuret verseift. E. Baumann, B. 8, 709 [1875].

## Experimenteller Teil.

## Allantoxansaures Kalium.

Als Ausgangsmaterial diente die zum Preise von 8 Mk. für das Kilogramm erhältliche rohe Harnsäure. Sie wurde nach der vortrefflichen Vorschrift von Sundwik<sup>1)</sup> in Portionen von je 100 g in verdünnter, wäßrig-alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Allantoin oxydiert. Die Ausbeute betrug rund 62 g. Durch Umkristallisieren aus der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle wurden leicht völlig farblose Präparate erhalten. Proben, die mehrfach umkristallisiert waren, zeigten einen etwas höheren Schmelzpunkt, als bisher angegeben<sup>2)</sup> wurde, nämlich 238—240° (k. Th.) unter Zersetzung. Es erwies sich nicht als nötig, für die weiteren Umsetzungen entfärbtes Allantoin zu verwenden.

Zur Überführung in allantoxansaures Kalium wurde eine eiskalte Lösung von 100 g Allantoin in 500 ccm 12-prozentiger Kalilauge nach und nach mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 64 g Kaliumpermanganat (etwas weniger als 1 Atom Sauerstoff) in 1 l Wasser, die durch Zugabe von 350 ccm 12-prozentiger Kalilauge stark alkalisch gemacht war, versetzt. Nach drei Stunden wurden einige Tropfen Alkohol zugegeben, und das Mangandioxydhydrat mittels Durchsäugens eines kräftigen Stromes Luft zur völligen Abscheidung gebracht. Das durch Absaugen erhaltenen, klare Filtrat wurde mit starker Essigsäure angesäuert, worauf allantoxansaures Kalium in Form einer verfilzten Masse seideglänzender Nadelchen ausfiel; unter dem Mikroskope erschienen die Nadelchen vierseitig und meist zugespitzt. Ausbeute 77 g, d. h. 62% der berechneten Menge. Durch Lösen in der 17-fachen Menge kochenden Wassers und Abkühlen des Filtrats konnte das Salz leicht umkristallisiert werden. Die Löslichkeit in kochendem Wasser beträgt nach unseren Beobachtungen etwa 6; bei Zimmertemperatur nach van Embden<sup>3)</sup> 0.86. In Alkohol und den sonstigen üblichen Lösungsmitteln löste sich das Salz nicht merklich. Es färbte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren von etwa 260° ab gelblich, von etwa 290° ab braun und zersetzte sich wenig oberhalb 360°.

0.1376 g Sbst.: 0.1226 g CO<sub>2</sub>. 0.0150 g H<sub>2</sub>O. — 0.1299 g Sbst.: 24.2 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1835 g Sbst.: 0.0814 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>K. Ber. C 24.6, H 1.0, N 21.5, K 20.0.  
Gef. » 24.3, » 1.2, » 21.5, » 19.9.

<sup>1)</sup> E. E. Sundwik, H. 41, 343 [1904].

<sup>2)</sup> H. Biltz, B. 43, 2000 [1910].

<sup>3)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 43 [1873].

### Allantoxaidin.

Beim Versuche, freie Allantoxansäure aus ihren Salzen herzustellen, hatte van Embden<sup>1)</sup> einen um Kohlendioxyd ärmeren Stoff erhalten. Ponomarew<sup>2)</sup> untersuchte diese Reaktion näher und stellte für das Umsetzungsprodukt, das er Allantoxaidin nannte, die in der Einleitung angeführte Brutto- und Konstitutionsformel auf. Als beste Methode zur Darstellung empfahl er die schon von van Embden benutzte Zerlegung von allantoxansaurem Blei mit Schwefelwasserstoff. Verwendung starker Säuren verwarf er, da Allantoxaidin durch sie leicht zerlegt wird.

Wir haben nach dieser Vorschrift wiederholt Allantoxaidin dargestellt und annähernd 90% der berechneten Ausbeute erhalten. Da die Zerlegung eines Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in größerem Maßstabe aber wenig bequem ist, griffen wir zu den von Ponomarew verworfenen Methoden zurück und suchten das Silbersalz mit Salzsäure, das Bleisalz mit Schwefelsäure umzusetzen. Solange wir dabei einen Überschuß an Säure verwandten, hatten wir die gleichen Mißerfolge wie er, zumal mit Salzsäure. Erfolg hatten wir erst, als wir weniger<sup>3)</sup> denn die berechnete Menge Säure nahmen; und ganz besonders, als wir gelöste, allantoxansaure Salze umsetzten, weil so die Umsetzung schnell erfolgt, und Einwirkung noch nicht in Reaktion getretener Säure auf schon gebildetes Allantoxaidin vermieden wird. Die Einzelheiten unserer Versuche sind in der Dissertation Giesler (Breslau 1913) angeführt. Am besten erschien uns folgende Vorschrift, die wir oftmals anwandten und als gut empfehlen.

Eine Lösung von 5.85 g allantoxansaurem Kalium (0.03 Mol.) in 150 ccm heißem Wasser wurde mit 29.3 ccm *n*-Schwefelsäure gemischt, kurze Zeit auf dem Wasserbade warm erhalten und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade vollkommen eingekocht. Der Rückstand wurde im Klausnitzerschen Extraktionsapparate mit Alkohol ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung ging. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte das Allantoxaidin und konnte durch Umkristallisieren aus Wasser leicht gereinigt werden. Längeres Kochen der Lösung ist zu vermeiden. Ausbeute 90—95% der berechneten Menge.

Allantoxaidin krystallisiert aus Wasser in kurzen, derben, sechseitigen Prismen mit schräger Endfläche. Die Krystalle enthalten ein Mol. Krystallwasser, das schon an der Luft fortzugehen beginnt. Die

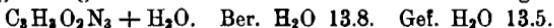
<sup>1)</sup> F. C. E. van Embden, A. 167, 43—44 [1873].

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

<sup>3)</sup> Schon van Embden hatte allantoxansaures Blei mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure umgesetzt und nach der Beschreibung des erhaltenen Präparates und einer Stickstoff-Bestimmung Allantoxaidin erhalten.

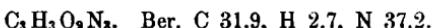
wäßrige Lösung reagiert sauer. Allantoxaidin löst sich leicht in Eisessig und kochendem Wasser; schwerer in kaltem Wasser; wenig in Alkohol, Aceton, Essigester; und nicht in Chloroform, Benzol, Äther. Es schmolz unter Zersetzung bei 282° (k. Th.).

0.1810 g Sbst. gaben bei 110° und 20 mm Druck 0.0245 g H<sub>2</sub>O ab.



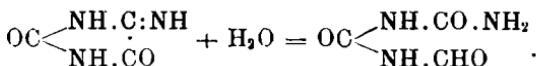
Die Analyse des wasserfreien Stoffes gab folgende Werte:

0.1565 g Sbst.: 0.1831 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1269 g Sbst.: 41.5 ccm N (20°, 744 mm).



Gef. » 31.9, » 3.0, » 37.3.

**Verhalten von Allantoxaidin gegen verdünnte Säuren.** Ponomarew fand, daß Allantoxaidin beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung für sich oder mit Säuren in Biuret und Ameisensäure übergeht. Wir konnten diese auffallende Angabe vollauf bestätigen. Biuret wurde am Schmp. 192—194° (k. Th.), an seiner Krystallform, der Biuretreaktion und durch die Analyse erkannt; Ameisensäure wurde im Destillate nachgewiesen. Der Umsetzung entspricht folgende Gleichung:



Das zunächst gebildete — noch unbekannte — Formyl-biuret wird gleich weiter in Ameisensäure und Biuret gespalten.

Bestätigung fand auch die weitere Angabe von Ponomarew, daß sich aus Allantoxaidin unter dem Einflusse von Säuren nicht Parabansäure bildet. Zur Prüfung auf Parabansäure benutzten wir die neuerdings gemessene Löslichkeit in Äther (Löslichkeit 0.72)<sup>1)</sup>. 2 g Allantoxaidin wurde mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Der trockne Rückstand wurde im Extraktionsapparate wenigstens 5 Stunden mit Äther ausgezogen, gab aber an ihn nichts ab; etwa die Hälfte Allantoxaidin ließ sich wiedergewinnen.

**Formyl-acetyl-biuret.** Allantoxaidin erleidet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls Biuretspaltung und liefert Formyl-acetyl-biuret.

2 g Allantoxaidin wurde mit 60 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Nach 1/2 Stunde war alles gelöst. Nach einer weiteren 1/4 Stunde Kochens wurde die Lösung in einer flachen Krystallisierschale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, und der Rückstand mehrfach aus Essigester und dann aus Chloroform krystallisiert.

Es kamen perlmutterartig glänzende Blättchen von rhombischem Umrisse, die im Schmelzpunkttröhrchen bei 176° zu sintern begannen

<sup>1)</sup> H. Biltz und E. Topp, B. 46, 1393 [1913].

und bei 184—185° (k. Th.) zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmolzen; wenige Grade höher setzte Zersetzung ein. Bei der ersten Krystallisation kam aus der Mutterlauge eine geringe Menge lanzettlicher Blättchen oder auch Nadelchen eines anderen Stoffes, der nicht zu isolieren war. Ausbeute 1.9 g; d. h. 62% der berechneten Menge.

0.1255 g Sbst.: 0.1586 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1050 g Sbst.: 22.4 ccm N (20°, 761 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 34.7, H 4.1, N 24.3.  
Gef. » 34.5, » 4.1, » 24.4.

Formyl-acetyl-biuret löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester; schwer in Chloroform, Benzol; sehr schwer in Äther. Es gab die Biuretreaktion nicht, ebensowenig wie Acetyl-biuret<sup>1)</sup>. Zur weiteren Charakterisierung wurde 0.2 g mit 25 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure zehn Minuten unter Rückfluß gekocht; dann wurde die Hälfte der Lösung abdestilliert. Die zurückbleibende Lösung gab nunmehr die Biuretreaktion; im Destillate ließ sich mit Mercurichlorid Ameisensäure und mit der Kakodylreaktion Essigsäure sicher nachweisen.

Die Stelle, an der das Acetyl in die Molekel eingetreten ist, wurde nicht mit Sicherheit ermittelt. Sehr wahrscheinlich ist die Formel HOC.NH.CO.NH.CO.NH.CO.CH<sub>3</sub>.

#### Reduktion von Allantoxaidin.

Die Aussicht, Allantoxaidin zu 5-Amino-hydantoin zu reduzieren, war durch seine im Vorstehenden geschilderte Unbeständigkeit Säuren gegenüber sehr gesunken. Daß es sich auch in alkalischer Lösung leicht zersetzt, hatte Ponomarew festgestellt. In der Tat fanden wir bei einigen Versuchen, es mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder mit Salzsäure und Zinn zu reduzieren, nur Produkte einer weitgehenden Zersetzung, namentlich Ammoniumsalze. Auf keinen Fall gelang es, das gesuchte 5-Amino-hydantoin auf diesem Wege zu fassen.

#### Hydroxonsäure.

Zur Herstellung von Hydroxonsäure wurden 5.85 g allantoxansäures Kalium (0.03 Mol.) in einer Reibschale mit 250 ccm Wasser verrieben und nach und nach mit 100 g dreiprozentigem Natriumamalgam versetzt. Nach drei Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert, und das Filtrat mit 30 g heißer, konzentrierter Salzsäure gefällt. Nach einigen Stunden wurde das feine Krystallpulver, das sich unter dem Mikroskope als längliche, sechsseitige Blättchen erwies, abgesaugt. Ausbeute 4.5 g, d. h. 94% der berech-

<sup>1)</sup> A. Ostrogovich, A. 291, 377 [1896]; G. 26, II, 587 [1896].

neten Menge. Bei Verarbeitung größerer Massen — wir nahmen vielfach 50 g auf einmal — sank die Ausbeute nur unbedeutend und betrug rund 90% der berechneten.

Zur Reinigung hatte Ponomarew das Rohprodukt in verdünnter Ammoniaklösung gelöst und durch Ansäuern mit Essigsäure das Ammoniumsalz gefällt. Durch Fällen der wäßrigen Lösung dieses Salzes mit Salzsäure hatte er eine gereinigte Säure erhalten wollen. Wir verfuhren zunächst ebenso, konnten aber keine Präparate erhalten, deren Analyse auf irgend eine glaubhafte Formel stimmte: selbst nicht als wir die Reinigung über das Ammoniumsalz wiederholten und die Säure schließlich aus Wasser umkristallisierten. Die Analysen sind in der Dissertation des Hrn. Dr. Giesler aufgeführt. Die Werte lagen zwischen denen der Ponomarewschen Formel  $C_8H_{10}O_7N_6$  und denen einer Dihydro-allantoxansäure  $C_4H_5O_4N_3$ . Ähnliche Werte gaben Präparate, die zunächst über das Ammoniumsalz und dann über das Kaliumsalz gereinigt waren. Offenbar genügte die Reinigung der Rohsäure über die Salze nicht.

Als aber im weiteren Verlaufe der Untersuchung die Ester der Hydroxonsäure dargestellt waren, gelang es aus ihnen durch Verseifung mit verdünnter Ammoniaklösung und Zerlegung des Ammoniumsalzes mit Salzsäure eine reine Hydroxonsäure herzustellen, die scharfe Werte auf die Formel  $C_4H_5O_4N_3$  gab (Analyse I).

I. 0.1120 g Sbst.: 0.1244 g  $CO_2$ , 0.0313 g  $H_2O$ . — 0.1158 g Sbst.: 27.1 ccm N (21°, 752 mm). — II. 0.1676 g Sbst.: 0.1857 g  $CO_2$ , 0.0483 g  $H_2O$ . — 0.1510 g Sbst.: 0.1670 g  $CO_2$ , 0.0445 g  $H_2O$ . — 0.1445 g Sbst.: 33.3 ccm N (20°, 758 mm). — III. 0.1805 g Sbst.: 0.1994 g  $CO_2$ , 0.0506 g  $H_2O$ .

$C_4H_5O_4N_3$ . Ber. C 30.2,

Gef. » I. 30.3, II. 30.2, III. 30.1,

Ber. H 3.2, N 26.4.

Gef. » I. 3.1, II. 3.2, 3.3, III. 3.1, » I. 26.3, II. 26.3.

### Hydroxonsäure ist also Dihydro-allantoxansäure.

Weiterhin gelang es, die Rohsäure durch Kochen ihrer wäßrigen Lösung mit Tierkohle und darauf über das Ammoniumsalz wirksam zu reinigen (Analyse II).

Schließlich zeigte sich, daß man auf einfachstem Wege eine reine Präparate von Hydroxonsäure erhält, wenn man eine wäßrige Lösung des Rohproduktes mit Tierkohle kocht, und das Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure, wodurch es aschefrei wird, auskristallisiert läßt; zweckmäßig wird dann noch einmal aus Wasser krystallisiert (Analyse III).

Reine Hydroxonsäure ist vollkommen farblos. Sie löst sich in kochendem Wasser mit der Löslichkeit 1; in kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich. In Alkohol löst sie sich kaum; und garnicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen im Schmelz-

punktsröhren bräunte sie sich von etwa 270°, wurde dunkel bei etwa 280°; wurde die Temperatur langsam weiter gesteigert, so fand bis 380° keine sichtbare Zersetzung statt; dagegen konnte bei schneller Temperatursteigerung gegen 310° Zersetzung beobachtet werden.

Gegen Jodwasserstoffsäure war Hydroxonsäure recht beständig. Erst bei Verwendung von rauchender Jodwasserstoffsäure trat bei 130—140° Reaktion ein. Dabei wurde die Hydroxonsäure weitgehend gespalten; aus dem Umsetzungsgemische konnte nur reichlich Ammoniumjodid herausgearbeitet werden.

### Salze der Hydroxonsäure.

Ponomarew hatte seine Formel für die Hydroxonsäure durch die Analyse zahlreicher Salze gestützt. In Betracht kommen hierfür die Salze, von denen Vollanalysen ausgeführt sind, nicht aber die Salze, von denen nur Metallbestimmungen vorliegen. Denn im Metallwerte ist der Unterschied der Ponomarewschen Formel einer zweibasischen Säure  $H_2[C_8H_8O_7N_6]$  und unserer Formel einer einbasischen Säure  $H[C_4H_4O_4N_3]$  meist nur gering.

Nun haben die oben angeführten Erfahrungen gelehrt, daß die Verunreinigung der Roh-Hydroxonsäure in die Salze übergeht. Daher können die Ponomarewschen Analysen der Salze nicht maßgebend sein. Aus diesem Grunde haben wir eine Reihe von Salzen aus reiner Hydroxonsäure hergestellt und analysiert; die Analysen bestätigen eindeutig unsere Formel.

**Kaliumsalz.** Eine heiße Lösung von 10 g reiner Hydroxonsäure in 1 l Wasser wurde mit einer Lösung von 10 g Kaliumacetat in 20 ccm Wasser versetzt. Bald schied sich das Kaliumsalz in Gestalt kleiner, vierseitiger Prismen aus. Es wurde mit Wasser, dann mit 50-prozentigem Alkohol und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 6 g. Da es uns vornehmlich auf Gewinnung eines reinen Präparates ankan, wurde die Mutterlauge nicht aufgearbeitet. Das Salz enthielt kein Krystallwasser. Beim Erhitzen färbte es sich von 290° ab gelb, war bei etwa 310° schwarz und zersetzte sich lebhaft gegen 330°.

0.1560 g Sbst.: 0.1385 g  $CO_2$ , 0.0330 g  $H_2O$ . — 0.2195 g Sbst.: 41.2 ccm N (20°, 751 mm). — 0.1767 g Sbst.: 0.0784 g  $K_2SO_4$ .

$C_8H_8O_7N_6K_2$ . Ber. C 25.4, H 2.1, N 22.2, K 20.7.

$C_4H_4O_4N_3K$ .   »   » 24.4,   » 2.0,   » 21.3,   » 19.8.

Gef.   » 24.2,   » 2.4,   » 21.2,   » 19.9.

**Ammoniumsalz.** Das Salz wurde, wie im Vorhergehenden angegeben ist, aus reiner Hydroxonsäure hergestellt. Es krystallisierte ohne Krystallwasser in sehr kleinen farblosen Nadelchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktstöhrchen bräunte es sich von etwa 280°, wurde gegen 290° braunschwarz, sinternte weiterhin, blieb aber bis gegen 340° ungeschmolzen. In heißem Wasser löste es sich recht reichlich, schwer in kaltem.

0.1477 g Sbst.: 0.1486 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.1543 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O. — 0.1649 g Sbst.: 45.6 ccm (19°, 754 mm). — 0.1288 g Sbst.: 35.8 ccm N (23°, 765 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	Ber. C 28.6,	H 4.8,	N 33.3,
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ).	» 27.3.	» 4.6,	» 31.8.
	Gef. » 27.4, 27.3,	» 4.6, 4.8,	» 31.5, 31.5.

Die zweite Analyse röhrt von einem aus Hydroxonsäure-methylester gewonnenen Präparate her.

**Silbersalz.** Ponomarew fand bei Analyse von hydroxonsaurem Silber 38.0 und 38.1% Silber und schloß daraus auf die Formel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O, die 37.9% Silber verlangt. Unsere Untersuchung führt zu der Formel C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Ag + H<sub>2</sub>O.

Wir stellten das Silbersalz her durch Fällen einer Lösung von 2 g reinem hydroxonsaurem Ammonium in 80 ccm Wasser mit einer Lösung von 2 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser bei Zimmertemperatur unter Umrühren. Nach zweistündigem Stehen im Dunkeln wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; getrocknet wurde 24 Stunden im Vakuumexsiccator unter Lichtabschluß. Ausbeute 2.95 g. Am Lichte färbte sich das Silbersalz bald gelb und weiterhin dunkler; ebenso beim Erhitzen von etwa 90° ab.

0.1712 g Sbst.: 0.1071 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1517 g Sbst.: 0.0574 g Ag. — 0.1941 g Sbst.: 0.0740 g Ag.

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N <sub>6</sub> Ag <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O.	Ber. C 16.8, H 2.5, N 14.7, Ag 37.6.
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Ag + H <sub>2</sub> O.	» 16.9, » 2.1, » 14.8, » 38.0.
	Gef. » 17.1, » 2.2, » 14.9, » 37.9, 38.1.

Ein Vergleich der Zahlen zeigt, daß beide Formeln in der prozentualen Zusammensetzung fast gleich sind. Da eine Krystallwasserbestimmung wegen der leichten Zersetzung der Salze nicht möglich ist, kann das Silbersalz zur Erhöhung einer Formel nicht herangezogen werden. Mit unserer Formel steht übrigens der Wasserstoff- und Silberwert besser im Einklange als mit der älteren Formel.

**Magnesiumsalz.** Wir haben dieses Salz nicht dargestellt. Die von Ponomarew erhaltenen Analysenwerte erlauben eine Umänderung seiner Formel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Mg + 4H<sub>2</sub>O in die unserer Hydroxonsäure-Formel entsprechende Formel (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg + 4H<sub>2</sub>O.

(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg · 4H <sub>2</sub> O.	Ber. H <sub>2</sub> O 17.5. Mg 5.9.
	Gef. » 18.2, » 5.7.
(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg.	Ber. Mg 7.1. Gef. Mg 7.0.

Ebenfalls aus Ponomarews Daten leiten wir für das Natriumsalz die Formel C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Na (ber. Na 12.7, gef. Na 13.0) für das Bariumsalz die Formel (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + H<sub>2</sub>O (ber. Ba 29.1, gef. Ba 28.7) und für das Bleisalz die Formel (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb + 1/2H<sub>2</sub>O

(ber. Pb 38.9, gef. Pb 38.8, 39.0) ab; vielleicht enthält das Bleisalz kein Wasser (ber. Pb 39.6).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die durchanalysierten Salze für unsere Formel der Hydroxonsäure sprechen, daß die nur zum Teil analysierten Salze mit ihr im Einklang stehen.

### Ester der Hydroxonsäure.

**Methylester.** Hydroxonsäure-methylester ließ sich aus hydroxonsaurem Silber gewinnen.

3 g Silbersalz wurden mit 8 g Methyljodid im Rohre drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Abdunsten des überschüssigen Methyljodids wurde der Rückstand im Extraktionsapparate mit Alkohol ausgezogen. Die aus dem alkoholischen Auszuge erhaltenen Krystalle wurden mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Die Krystallform ist nicht charakteristisch: meist Blättchen von rhombischem Umriss, die vielfach durch Zwillingsbildung im Aussehen verändert sind; mitunter fast rechteckige Täfelchen. Ebenso wie bei dem gleich zu beschreibenden Äthylester gehen die Krystallformen beim Umkristallisieren gegenseitig in einander über. Ausbeute 1.7 g, d. h. 93% der berechneten Menge.

Der Methylester löste sich leicht in Wasser; wenig in Alkohol und Aceton; sehr wenig in Essigester; und so gut wie garnicht in Benzol, Chloroform und Äther. Im Schmelzpunkttröhrchen wurde er oberhalb 270° dunkler, fing bei 273° (k. Th.) an zu sintern und schmolz bei 275° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1164 g Sbst.: 0.1469 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O, — 0.1293 g Sbst.: 27.0 ccm N (21°, 765 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 34.7, H 4.1, N 24.3.

Gef. » 34.4, » 4.1, » 23.9.

Durch Erwärmen mit verdünnter Ammoniaklösung wurde der Ester leicht verseift; beim Abkühlen krystallisierte das Ammoniumsalz der Hydroxonsäure aus.

Derselbe Ester ließ sich aus Hydroxonsäure mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol gewinnen. In ein Gemisch von 2 g Hydroxonsäure und 150 ccm Methylalkohol, das auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochte, wurde Chlorwasserstoff geleitet. Nach einer Stunde war die Umsetzung beendet, ohne daß sichtbar Lösung eingetreten wäre. Krystallisation aus Alkohol gab 2.0 g reinen Hydroxonsäure-methylester, der mit dem eben beschriebenen Präparate völlig gleich war. Ausbeute 92% der berechneten.

### Äthylester.

Beim Sättigen eines unter Rückfluß kochenden Gemisches von 2 g Hydroxonsäure und 450 ccm wasserfreiem Äthylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoff trat langsam Lösung ein. Nach 1½ Stunden wurde eingeeengt,

und die beim Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Es kamen fast rechteckige Täfelchen, deren Ecken gelegentlich abgeschrägt wären, so daß zuweilen langgezogene, sechseckige Blättchen vorlagen. In Alkohol löste sich der Äthylester schwer, doch erheblich leichter als der Methylester. Schmp. 277° (k. Th.) unter Zersetzung. Ausbeute 2.1 g, d. h. 89% der berechneten.

0.1348 g Sbst.: 0.1907 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.0911 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 38.5. H 4.8, N 22.5.  
Gef. » 38.6, » 4.8, » 22.5.

### Hydroxonsäure und Allantoin.

In den vorigen Abschnitten wurde Hydroxonsäure als Dihydro-allantoxansäure erwiesen. Die Richtigkeit der Ponomarewschen Formel für Allantoxansäure vorausgesetzt, wäre sie als Hydantoin-amino-carbonsäure aufzufassen. Allantoin wäre dann ihr Säureamid. Zum Beweise der Formel mußte die Beziehung beider zu einander festgelegt werden.

Es gelang aber auf keine der üblichen Weisen, nach denen eine Säure in ihr Säureamid übergeführt wird, Hydroxonsäure in Allantoin zu verwandeln. Hydroxonsäureester werden durch wäßrige Ammoniaklösung schon bei Zimmertemperatur verseift, durch alkoholische Ammoniaklösung aber bei Zimmertemperatur nicht verändert; ebensowenig änderten sie sich beim Erhitzen im Ammoniakgas-Strome auf 220°. Auch Hydroxonsäure gab bei dem gleichen Versuche kein Allantoin.

Andrerseits gelang es auch nicht, Allantoin direkt in Hydroxonsäure überzuführen: weder durch Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure, noch mit alkoholischer Salzsäure, noch durch Einwirkung von salpetriger Säure. Die Einzelheiten der Versuche sind in der Dissertation des Hrn. Dr. Giesler angeführt.

Schließlich gelang es doch, die vermutete Beziehung zwischen Hydroxonsäure und Allantoin, und zwar auf einem Umwege, nachzuweisen: aus Hydroxonsäure konnte Kohlendioxyd abgespalten werden; und das dabei entstehende 5-Amino-hydantoin gab mit Cyansäure glatt Allantoin.

### 1,3,6-Triacetyl-5-amino-hydantoin.

20 g Hydroxonsäure wurde mit 600 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Stunden trat Lösung ein. Nach 8 Stunden Kochens wurde die jetzt schwach gelblich gefärbte Lösung filtriert und bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingekocht. Der zurückbleibende Sirup gab beim Verreiben mit

Essigester eine farblose Krystallmasse von Triacetyl-amino-hydantoin. Ausbeute 9 g. Der Stoff ließ sich durch Versetzen seiner Lösung in Aceton mit Äther umkristallisieren: fast rechteckige Täfelchen mit teilweise oder völlig abgeschrägten Ecken, so daß sie häufig rhombischen Umriß zeigten. Aus Benzol kamen längliche Prismen mit dachförmigem Ende, die vielfach zu Büscheln vereinigt waren. Im Schmelzpunkttröhrchen war von 173° ab Sintern und bei 184—185° (k. Th.) Schmelzen zu beobachten; die klare Schmelze bräunte sich bei etwa 230° und zersetzte sich gegen 245°. Der Stoff löste sich leicht in Aceton; weniger in Essigester; schwer in Chloroform und in Alkohol, wobei er sich veränderte; und sehr schwer in Benzol oder Äther.

0.1481 g Sbst.: 0.2432 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1040 g Sbst.: 16.0 ccm N (22°, 761 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 44.8, H 4.6, N 17.4.

Gef. » 44.8, » 4.4, » 17.5.

Aus der Rohmutterlauge von den 9 g Triacetyl-amino-hydantoin ließ sich durch Einengen im Vakuum und erneutes Verreiben mit Essigester noch 6 g minder reines Produkt gewinnen. Da seine Reinigung durch Umkristallisieren Schwierigkeiten bereitet, wird es besser nach der unten beschriebenen Weise in Diacetyl-amino-hydantoin übergeführt, und dieses eventuell wieder acetyliert.

Weitere Versuche führten zu einer Änderung der Darstellungs-vorschrift für Triacetyl-amino-hydantoin, nach der das Rohprodukt zunächst durch Erwärmen mit Alkohol größtenteils zu Diacetyl-amino-hydantoin verseift wird. Dies wird gereinigt und dann zur Triacetylverbindung acetyliert. So ließ sich 54 % der berechneten Menge Triacetyl-amino-hydantoin gewinnen:

Der Abdampfrückstand einer, wie oben beschrieben ist, ausgeführten Acetylierung wurde im Destillierkolben zweimal mit Alkohol abgeraucht, und der Rückstand mit etwas Alkohol oder Essigester verrieben. Die dabei entstandene Krystallmasse wurde abgesaugt, und das Filtrat wieder einige Male mit Alkohol abgeraucht, wobei zuletzt im Chlorcalcium-Bade 1/2 Stunde auf 130° erhitzt wurde. Jetzt wurde wieder mit wenig wasserfreiem Alkohol verrieben und abgesaugt. So wurden insgesamt 19.5 g gelbliches Krystallgemisch erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle kam 17.1 g farbloses Produkt, das sich durch 2-stündiges Kochen mit 150 g Essigsäure-anhydrid zur Triacetylverbindung acetyliert ließ. Durch Einengen der Lösung bei Unterdruck, Verreiben des sirupösen Rückstandes mit Essigester usw. wurde unter Aufarbeiten der Mutterlauge 16.3 g reines Triacetyl-amino-hydantoin (54 % der berechneten Ausbeute) gewonnen.

### 1.6-Diacetyl-5-amino-hydantoin.

Im Amino-hydantoin hält das in Stellung 3 zwischen zwei Carbonylen stehende Imin das Acetyl weniger fest; ebenso wie beim Hydantoin selbst. Durch Erhitzen mit Alkohol kann es abgespalten werden. Zu diesem Zwecke wird die Triacetylverbindung mehrfach mit Alkohol abgeraucht, und der Rückstand aus Alkohol oder Aceton kristallisiert. Blättchen von rhombischem Umrisse. Der Schmelzpunkt war nicht ganz scharf: wir fanden schwaches Sintern von 227° ab, das bei 235° stärker wurde; bei 240—241° (k. Th.) schmolz das Präparat zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit zusammen. Der Stoff löste sich sehr leicht in Aceton; weniger in Alkohol und Essigester; wenig in Benzol, Chloroform; und kaum in Äther.

0.1035 g Sbst.: 0.1609 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.2, H 4.6, N 21.1.

Gef. » 42.4, » 4.9, » 21.1.

Bei halbstündigem Kochen mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid ging die Diacetylverbindung in die Triacetylverbindung über. Ausbeute fast 90% der Theorie.

Zur Darstellung von Diacetyl-amino-hydantoin kann auch die Mutterlauge von der zuerst beschriebenen Darstellung der Triacetylverbindung benutzt werden.

Sie wird zu diesem Zwecke mehrfach mit Alkohol abgeraucht und zuletzt im Vakuum auf dem Wasserbade erhitzt; zweckmäßig steigert man zum Schlusse die Temperatur auf 130°. Der hinterbleibende Sirup gibt beim Verreiben mit Essigester Krystalle, die bei mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol reines Diacetyl-amino-hydantoin liefern, während eine geringe Menge einer leichter löslichen, im Äußersten aber ähnlichen Verbindung in der Mutterlauge bleibt. Die völlige Reinigung solcher Präparate ist nicht ganz leicht, weswegen man zur Gewinnung von Reinprodukten besser von reiner Triacetylverbindung, die schneller rein zu erhalten ist, ausgeht.

### Salzsaurer 5-Amino-hydantoin.

5 g reines Triacetyl-amino-hydantoin wurde auf einem Wasserbade in einer Abdampfschale mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure eingedampft. Dabei blieb eine farblose Krystallmasse, die bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade und Reiben in ein staubtrocknes Pulver überging. Das Umkristallisieren machte einige Schwierigkeit, da der Stoff große Neigung hatte, sich aus seinen Lösungen als Gallerte abzuscheiden; so, wenn Äthylalkohol oder Aceton als Lösungsmittel verwandt wurden. Krystalle bekamen wir nach folgenden Methoden:

1. Eine konzentrierte Lösung in entwässertem Methylalkohol wurde mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt.

2. Eine konzentrierte Lösung in entwässertem Methylalkohol wurde mit wasserfreiem Äther versetzt, bis eben Trübung zu kommen begann, und dann mit etwas Chlorwasserstoffgas angesäuert.

3. Eine Lösung in entwässertem Methylalkohol wurde mit chlorwasserstoffhaltigem, wasserfreiem Essigester versetzt, etwas eingekocht und auskristallisieren gelassen.

Die erhaltenen Krystalle wurden mit Essigester und Äther gewaschen. Sie waren meist nicht sehr deutlich ausgebildet. Aus chlorwasserstoffhaltiger Lösung kamen gewöhnlich achteckige Blättchen; aus Alkohol rechteckige; aus Gemischen von Alkohol und Aceton auch sechseckige Blättchen. Ausbeute 2.8 g, d. h. 90 % der berechneten Menge.

Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser; leicht in Methylalkohol; etwas schwerer in Äthylalkohol; schwer in Eisessig, Essigester; kaum in Chloroform; und nicht in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Äther. Im Schmelzpunkttröhrchen trat bei 218—222° (k. Tb.) Aufschäumen ein; die entstandene Schmelze bräunte sich gegen 240° und wurde gegen 290° unter erneuter Gasentwicklung dunkel.

0.1389 g Sbst.: 0.1239 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O. — 0.1198 g Sbst.: 29.2 ccm N über 50-proz. KOH (24°, 748 mm). — 0.1156 g Sbst.: 0.1070 g AgCl. — 0.1281 g Sbst.: 0.1180 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 23.8, H 4.0, N 27.6, Cl 23.4.  
Gef. » 24.3, » 4.4, » 22.9, 22.8.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz des 5-Amino-hydantoin löste sich in Wasser äußerst leicht. Man kann das benutzen, um weniger reine Präparate auf einen Gehalt an Ammoniumchlorid, der gelegentlich vorkommt, zu prüfen. Das beigemengte Ammoniumchlorid kann durch wiederholtes Umkristallisieren entfernt werden.

Die freie Base ließ sich bisher aus dem salzauren Salze nicht gewinnen. Bei Einwirkung von Silberoxyd wurde zwar Chlorwasserstoff abgespalten; zugleich trat aber Silber in Stellung 3 ein, so daß unlösliches 3-Silber-5-amino-hydantoin entstand. Dies ließ sich vom Silberchlorid nicht trennen. Ebensowenig hatten wir mit Magnesiumoxyd oder Natriummethylat Erfolg. Die Einzelheiten dieser Versuche sind in der mehrfach erwähnten Dissertation Giesler enthalten.

#### Allantoin aus 5-Amino-hydantoin.

Beim Mischen einer Lösung von 1 g salzaurem 5-Amino-hydantoin in 2 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.1 g reinem Kaliumcyanat (2 Mol.) in 3 ccm Wasser trat Gasentwicklung ein, und bald schieden sich kleine Prismen ab. Ausbeute 0.85 g, d. h. 80 % der berechneten Menge. Sie glichen in der Form völlig den Krystallen reinen Allantoins, schmolzen wie dieses und besaßen seine Zusammensetzung.

0.1114 g Sbst.: 0.1244 g CO<sub>2</sub> 0.0411 g H<sub>2</sub>O. -- 0.0947 g Sbst.: 29.9 ccm N über 50-proz. KOH (22°, 739 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 30.4, H 3.8, N 35.5.  
Gef. » 30.5, » 4.1, » 35.5.

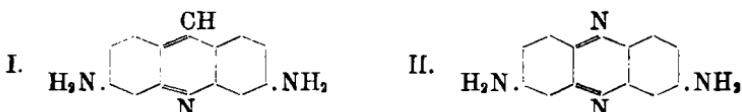
Es gelang nicht, salzaures Amino-hydantoin mit Rhodankalium oder mit Phenylisocyanat umzusetzen.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

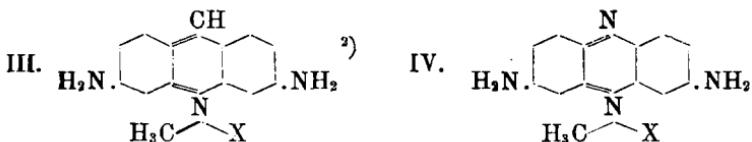
**438. E. Grandmougin und K. Smirous:**  
**Zur Kenntnis des 3,6-Diamino-acridins. Beziehungen zwischen**  
**Acridin-Derivaten und analogen Phenazin-Verbindungen.**

(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

Das 3,6-Diamino-acridin ist erst in der jüngsten Zeit durch die Arbeiten von L. Benda<sup>1)</sup> ein leicht zugängliches Produkt geworden und von dem genannten Verfasser bereits sehr ausführlich studiert worden. In seinem molekularen Bau besitzt dieser Körper (I) eine



weitgehende Ähnlichkeit mit dem 3,6-Diamino-phenazin (II), und seine Derivate sind den Phenazin-Abkömmlingen in Struktur ebenfalls sehr ähnlich. So entspricht sein methyliertes Produkt (III) den Methyl-



phenazoniumsalzen (IV) bzw. dem Phenosafranin, und es war demnach von Interesse, experimentell festzustellen, wie weit die aus der Formulierung abzuleitende Analogie auch im Verhalten der beiden Körper vorhanden ist.

Im Folgenden teilen wir nun die Resultate dieser Untersuchungen mit, die sich hauptsächlich auf die Salzbildung und Diazotierbarkeit des 3,6-Diamino-acridins beziehen und gleichzeitig einige

<sup>1)</sup> D. R.-P. 230412; L. Benda, B. 45, 1787 [1912].

<sup>2)</sup> Trypaflavin benannt, vergl. P. Ehrlich und L. Benda, B. 46, 1931 [1913].