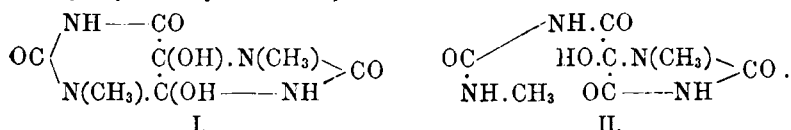


199. Heinrich Biltz und Ernst Topp: Kaffolid-Abbau der 3.7-Dimethyl-harnsäure und des Theobromins.

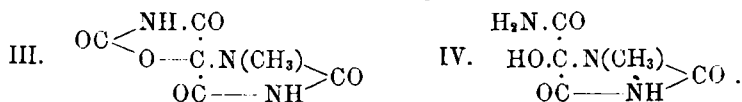
(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Im E. Fischerschen Laboratorium fand Clemm¹⁾, daß Theobromin bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure bei 40–50° zwei Sauerstoffatome und ein Mol. Wasser aufnehmen kann. Der neue Stoff wurde »Oxy-3.7-dimethyl-harnsäure« genannt. Beim Erwärmen mit Wasser ging er in ein leichter in Wasser lösliches Isomeres von etwa gleichem Zersetzungspunkte über. Konstitutionsformeln konnten für beide Stoffe nicht aufgestellt werden.

Nach Auffinden der Harnsäureglykole²⁾ lag es nahe, die »Oxy-3.7-dimethyl-harnsäure« als 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (I.) aufzufassen; die »Isooxydimethylharnsäure« konnte dann 1-Methyl-5-oxy-hydantoyl-9-methylharnstoff (II.) sein.



Ein näheres Studium der Stoffe, besonders der Abbau zu 1-Methyl-kaffolid (III.) und weiter zu 1-Methyl-5-oxy-hydantoylamid (IV.) zeigte die Berechtigung dieser Auffassung.



Da 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol auch aus 8-Chlor-theobromin erhalten werden konnte, dieses aber bei der Chlorierung von 3.7-Dimethylharnsäure glatt entsteht³⁾, so ist mit dem Abbau des Theobromins zugleich der Abbau der entsprechenden 3.7-Dimethyl-harnsäure bewerkstelligt. Dieser Abbau stellt das dritte Beispiel eines vollständigen Kaffolid-Abbaues einer Harnsäure dar und reiht sich somit den Abbauten der 7.9-Dimethyl-harnsäure und der 7.9-Diäthyl-harnsäure an.

Experimenteller Teil.

3.7-Dimethyl-harnsäureglykol.

3.7-Dimethyl-harnsäureglykol entsteht nach der Vorschrift von Clemm nur in geringer Ausbeute. Er selbst gibt etwa 10% vom

¹⁾ H. Clemm, B. **31**, 1450 [1898]. ²⁾ H. Biltz, B. **43**, 1511 [1910].

³⁾ E. Fischer und Fr. Ach, B. **31**, 1980 [1898].

angewandten Theobromin an; wir erhielten bei mehreren Versuchen annähernd 15 %, konnten die Ausbeute aber auf über 20 % steigern, als wir die Umsetzungstemperatur auf 20—25° erniedrigten.

Zahlreiche Versuche führten schließlich zu einer wesentlichen Verbesserung der Darstellungsmethode, wobei uns unsere Kenntnis vom Reaktionsmechanismus leitete.

In ein Gemisch von 10 g Theobromin, 4 g Wasser (1 g mehr als zur Umsetzung erforderlich) und 30 ccm Eisessig wurde ein lebhafter Chlorstrom geleitet. Zunächst verdickte sich die Masse etwas, wohl unter Bildung von Theobromin-acetat¹⁾. Jedenfalls hatte Chlor noch nicht eingewirkt; denn die abgesaugte und gewaschene Masse zeigte nach Krystallisation aus Wasser (Löslichkeit etwa 0.25) die Zusammensetzung des Theobromins. Bei weiterem Einleiten von Chlor stieg die Temperatur etwas und wurde durch Kühlung mit Wasser auf etwa 40° erhalten; doch schien ein Steigen bis auf 50° kaum schädlich zu sein. In etwa 20—30 Minuten ging alles in Lösung. Nun wurde durch einen Gooch-Tiegel oder besser Büchner-Trichter mit Asbestpolster gesaugt und das Filtrat nach Entfernen etwa noch vorhandenen freien Chlors durch einen Luftstrom in einer Krystallisierschale im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und angefeuchtetem Kaliumhydroxyd zur Krystallisation gestellt. Zum Nachspülen wurden etwa 5 ccm Wasser benutzt. Die Krystallabscheidung begann manchmal schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach 1—2 Tagen war sie beendet. Nun wurde die Masse mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Die Ausbeute wechselte etwas, betrug aber im Mittel vieler Darstellungen 50 % vom angewandten Theobromin; gelegentlich stieg sie auf 70 %. Bei der Oxydation ist schnelles Chlorieren zu empfehlen. Wurde unter Kühlung bei Zimmertemperatur oder mit langsamem Chlorstrom oxydiert, so sank die Ausbeute; ebenso, als größere Mengen Theobromin in einer Portion verarbeitet wurden.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in der 10—11-fachen Masse kochenden Wassers gelöst, die Lösung sofort filtriert und das Filtrat schnell abgekühlt. So wurden etwa 90 % Reinprodukt erhalten: sehr kleine, schuppige Blättchen, vielfach mit 6- oder 8-seitigem Umriss, meist undeutlich ausgebildet. Das Auftreten einspringender Winkel und eine starke, bis zur Undurchsichtigkeit steigende Querstreifung deuten auf Zwillingsbildung.

0.1779 g Sbst.: 0.2365 g CO₂, 0.0743 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 25.7 ccm N (19°, 750 mm).

C₇H₁₀O₅N₄. Ber. C 36.5, H 4.4, N 24.4.

Gef. » 36.3, » 4.7, » 24.6.

Ein Vergleich der wie eben beschrieben hergestellten Präparate mit Präparaten, die nach Clemms Vorschrift erhalten waren, zeigte ihre Identität.

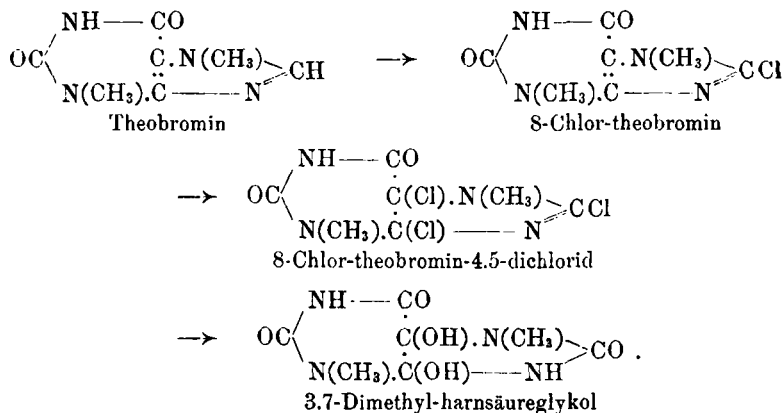
Wie schon Clemm feststellte, löst sich der Stoff in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig, so in Alkohol, Methylalkohol, Essigester,

¹⁾ E. Schmidt und H. Preßler, A. 217, 293 [1883].

Chloroform. Reichlicher löst er sich in Eisessig. Seine Löslichkeit in Wasser von 90° betrug etwa 10. Als Zersetzungstemperatur gab Clemm 201—203° an. Wir fanden in Übereinstimmung damit am Thermometer von gewöhnlicher Länge 199—201°, am abgekürzten Thermometer 203—204°. Bei schneller Temperatursteigerung wurden etwas höhere Werte, z. B. 206—207°, beobachtet. Die Masse schäumt bei der Zersetzung feinblasig stark auf und färbt sich hellbräunlich.

Synthetisch konnte der gleiche Stoff — wenn auch in geringer Ausbeute und nicht als einziges Produkt der Reaktion — aus Methylalloxan und Methyl-harnstoff erhalten werden. Hierüber wird in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Um den Mechanismus der Bildung von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol aus Theobromin aufzuklären, wurden besondere Versuche angestellt. Sie ergaben, daß Chlor zunächst das in Stellung 8 stehende Wasserstoffatom ersetzt. Weiterhin lagert sich ein Mol. Chlor an die Doppelbindung 4.5 an, und das entstehende Trichlorid reagiert nunmehr leicht mit 3 Mol. Wasser, wobei direkt 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol entsteht. Bemerkenswert ist die durch das Eintreten der letzten beiden Chloratome hervorgerufene Lockerung des in Stellung 8 stehenden Chlors, das im 8-Chlor-theobromin so fest gebunden ist, daß es selbst beim Kochen mit Wasser nicht austritt.



8-Chlor-theobromin.

8-Chlor-theobromin¹⁾ konnte bis jetzt durch Chlorieren von Theobromin mit gasförmigem Chlor kaum erhalten werden; dargestellt wurde es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 3.7-Dimethyl-harnsäure. Wir fanden, daß Theobromin in Gegenwart von Chloro-

¹⁾ E. Fischer und Fr. Ach, B. 31, 1980 [1898].

form bei Zimmertemperatur leicht und glatt durch Einleiten von Chlorgas in 8-Chlor-theobromin übergeführt werden kann. Bei Siedetemperatur des Chloroforms geht der Chlorierungsprozeß bekanntlich weiter¹⁾.

Wir verwandten je 10 g fein gepulvertes Theobromin und suspendierten es in 40 ccm wasserfreiem Chloroform. Beim Einleiten eines lebhaften Stromes Chlor wurde nur wenig Wärme frei. Da das Chlorierungsprodukt sich ebenso wenig wie Theobromin in Chloroform löst, ist das Ende der Umsetzung nicht leicht zu erkennen. Zweckmäßig nimmt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen von der Mischung und betrachtet die Krystallmasse nach Befeuchten mit einem Tropfen Eisessig zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskope. Man erkennt, wie nach und nach die durchsichtigen Krystallfragmente von Theobromin verschwinden und statt ihrer ohne wesentliche Änderung der Form fast undurchsichtige Bruchstücke von Chlorthobromin-Krystallen erscheinen. Im allgemeinen ist nach $\frac{3}{4}$ Stunden die Umsetzung zu Ende.

Wird länger Chlor eingeleitet, so beginnt Chlorthobromin in Lösung zu gehen. So fanden wir, daß sich nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein Viertel des gebildeten Chlorthobromins gelöst hat. Vermutlich lagert sich Chlor an die Doppelbindung in Stellung 4.5, und das so entstandene Trichlorid geht in Lösung. Für die präparative Darstellung von Chlorthobromin schadet das kaum; denn wenn man nach beendetem Einleiten von Chlor das Gemisch einige Zeit stehen läßt, so spaltet sich das angelagerte Chlor wieder ab, und fast alles Chlorthobromin fällt aus.

So wurden aus 10 g Theobromin 11.5 g Chlorthobromin-Rohprodukt erhalten (ber. 11.9 g), als sofort nach Verschwinden allen Theobromins abgesaugt wurde. Als bei einem zweiten Versuche noch $\frac{1}{2}$ Stunde länger Chlor eingeleitet wurde, ließen sich durch Filtrieren nur 8.0 g Chlorthobromin gewinnen; aus dem Filtrate schied sich beim Eindunsten noch 2.7 g ab, das nach Aufnehmen des Rückstandes mit etwas Chloroform abgesaugt wurde. Als bei einem dritten, ebenfalls überchlorierten Versuche das Reaktionsgemisch 2 Stunden stehen gelassen wurde, konnte durch Filtrieren direkt 10.5 g rohes Chlor-theobromin erhalten werden.

Die Chloroform-Filtrate enthielten eine sehr geringe Menge eines leichter löslichen, sehr zersetzlichen Chlorderivates von Theobromin, das mit Alkohol in einen schön krystallisierenden, bei 228—229° (Zers.) schmelzenden Stoff überging. Die Untersuchung dieses Stoffes, der auch auf andere Weise erhalten werden konnte, ist noch nicht abgeschlossen.

8-Chlor-theobromin löst sich leicht in Eisessig (Löslichkeit etwa 10) und Nitrobenzol, ziemlich schwer in Xylol, noch weniger in

¹⁾ E. Fischer und Fr. Frank, B. 30, 2604 [1897].

Toluol, sehr wenig in Wasser (Löslichkeit etwa 0.5), Alkohol und Methylalkohol und kaum in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Wäßrige Lösungen von Alkalimetallhydroxyden nehmen es leicht auf.

Das wie beschrieben dargestellte Rohprodukt wurde am besten aus Eisessig umkrystallisiert, wobei 75—80 % Reinprodukt erhalten wurden. Es kamen kleine Krystalle, die Kombinationen von Würfel und Oktaeder zeigten. Bisweilen zeigten sich daneben glänzende, dünne Nadeln, die reichlich oder ausschließlich kamen, wenn zur Eisessiglösung Benzol gesetzt wurde. Reines Chlortheobromin kann aus Eisessig ohne Verlust umkrystallisiert werden. Schmp. 296—297° ohne Zers. (k. Th.) Aus Nitrobenzol kommt Chlortheobromin anscheinend amorph heraus; auch enthält ein solches Präparat hartnäckig etwas Nitrobenzol fest und schmilzt deshalb unter Gelbfärbung schon bei etwa 285—290°.

Zum Vergleiche wurde nach E. Fischers Vorschrift Chlortheobromin aus 3.7-Dimethyl-harnsäure hergestellt. Im Äußeren und im Schmelzpunkte war es mit unserem Präparate völlig gleich; auch zeigte der Schmelzpunkt eines Gemisches keine Depression und konnte mit derselben Probe mehrfach bestimmt werden. Eine Analyse unseres mit Chlorgas erhaltenen Präparates ergab:

0.1550 g Sbst.: 0.2240 g CO₂, 0.0486 g H₂O, 0.1030 g AgCl.

C₇H₇O₂N₄Cl. Ber. C 39.2, H 3.3, Cl 16.5.

Gef. » 39.4, » 3.5, » 16.4.

Aus dem somit leicht zugänglichen Chlortheobromin konnte nach E. Fischers Vorschrift ¹⁾ leicht 3.7-Dimethyl-harnsäure erhalten werden. Die Umsetzung mit Natronlauge ging etwas schneller vor sich als bei Verwendung von Bromtheobromin. Das Rohprodukt mußte in beiden Fällen mit Jodwasserstoff gereinigt werden.

Ein Unterschied von Theobromin und 8-Chlor-theobromin ist der, daß ersteres nach Lösen in wenig verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung lange, dünne, glänzende Nadeln von Theobromin-Silberdoppelnitrat gibt, letzteres aber nicht.

Überführung in 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol. 5 g gepulvertes Chlortheobromin wurden in einem Gemische von 20 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser suspendiert und Chlor eingeleitet. Nach ¹/₂ Stunde war alles gelöst. Die Lösung wurde wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Es krystallisierte 1.4 g Dimethylharnsäureglykol, das nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser rein war. Schmp. 200—202° am langen Thermometer.

¹⁾ E. Fischer, B. 28, 2482 [1895].

1-Methyl-5-oxy-hydantoyl-9-methyl-harnstoff.

Zur Isomerisation des Dimethyl-harnsäureglykols war Erhitzen im Rohre, wie es Clemm benutzt hatte, nicht erforderlich. Wir dampften einfach eine Lösung von 5 g in 50—60 ccm Wasser auf dem Wasserbade ein, bis nach etwa 2 Stunden ein dünnflüssiger Sirup zurückgeblieben war. Dieser schied beim Stehen langsam große Krystalle ab, die nach 3—4 Tagen abgesaugt wurden. Ausbeute 85—90%. Während des Eindampfens entwich ein wenig Methylamin. Das Präparat konnte aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert werden.

Schmelzpunkt am langen Thermometer 198—200°, am abgekürzten — entsprechend Clemms Angabe — 201—202°; bei schnellerer Temperatursteigerung wurde 203—204° gefunden. Dabei zersetzten sich die Proben unter Aufschäumen und Hellbräunlichfärbung.

Zu den von Clemm angegebenen Löslichkeitsverhältnissen ist noch hinzuzufügen, daß der Stoff sich wenig in Aceton und kaum in Essigester, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin löst.

Daß der Stoff in der Tat als 1.9-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff aufzufassen ist, ergab sein Abbau zu 1-Methylkaffolid.

1-Methyl-kaffolid.

Es machte zunächst einige Schwierigkeiten, die Bedingungen zu finden, unter denen Methyl-oxy-hydantoyl-methylharnstoff im Methylkaffolid übergeführt werden kann. Bei Sättigung seiner wäßrigen Lösung mit Chlorwasserstoff entstand nach Eindunsten im Vakuumexsiccator nur ein Sirup, der nicht fest wurde. Auch Alkohol bewährte sich nicht als Lösungsmittel. Schließlich wurde gefunden, daß sich feingepulverter Methyl-oxy-hydantoyl-methylharnstoff beim Einleiten von Chlorwasserstoff in seine mit Chloroform hergestellte Suspension langsam verändert; er wurde klebrig. Nach Abgießen des Chloroforms ging der Rückstand beim Erwärmen mit Essigester zum Teil in Lösung. Das Ungelöste wurde in gleicher Weise nochmals mit Chlorwasserstoff behandelt. Der jetzt verbleibende Rückstand konnte durch Krystallisation aus wenig Alkohol unter Zugabe von etwas Äther leicht gereinigt werden: es war Methylammoniumchlorid. Aus den Essigester-Auszügen kam nach starkem Einengen langsam ein neuer Stoff, der nach Krystallisation aus wenig Wasser bei 215—216° (Zers.) schmolz. Er war das gesuchte 1-Methyl-kaffolid. Aus 0.5 g Methyl-oxy-hydantoyl-methylharnstoff wurden 0.1 g Methylammoniumchlorid und 0.15 g Methylkaffolid erhalten.

Nachdem die Löslichkeit von Methylkaffolid in Essigester erkannt war, wurde Essigester bei der Darstellung als Lösungsmittel verwandt. Eine Mischung von 2 g fein gepulvertem Methyl-oxy-hydantoyl-methylharnstoff und 200 ccm Essigester wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei ging alles in Lösung, was uns zunächst

überraschte, da Methylammoniumchlorid sich in Essigester nicht löst. Es stellte sich aber heraus, daß es in chlorwasserstoffhaltigem Essigester — vielleicht als ein saures Salz — recht leicht löslich ist: 20 ccm davon nahmen 0.5 g Methylammoniumchlorid leicht auf. Die Lösung wurde unter Evakuieren auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand fünfmal mit je 100 ccm Essigester ausgekocht; bequemer wäre es wohl gewesen, Aceton zu nehmen, von dem eine geringere Menge ausgereicht hätte, und den Abdampfungsrückstand des Aceton-Auszuges aus Essigester zu krystallisieren. Dabei blieb 0.45 g Methylammoniumchlorid (ber. 0.59 g) vom Schmp. 231—232° zurück. Die Filtrate wurden unter Evakuieren auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Krystallisation stehen gelassen. Innerhalb 4 Tage krystallisierte langsam 1.1 g Methylkaffolid. Im Durchschnitte wurden bei mehreren solcher Darstellungen 60—70% der berechneten Ausbeute erhalten.

1-Methylkaffolid löst sich etwa in der gleichen Masse Wasser von 90°. Auch in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Eisessig löst es sich sehr leicht; weniger löst es sich in Essigester; in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es so gut wie unlöslich.

Das Rohprodukt wurde aus wenig Wasser krystallisiert, wobei sich langsam lange Prismen ausschieden; ein Verlust bis zu 30% war dabei nicht zu vermeiden. Schmp. 215—216°; bei rascherem Erhitzen 218—219° (Zers., k. Th.).

0.1636 g Sbst.: 0.2155 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 742 mm).

C₆H₅O₅N₃. Ber. C 36.2, H 2.5, N 21.1.

Gef. » 35.9, » 2.7, » 21.4.

Durch Erhitzen von Methylkaffolid ließ sich kein Lactimid erhalten; die Zersetzung ging vielmehr weiter.

Maly und Andreasch¹⁾ beschrieben gelegentlich ein bei Oxydation von Theobromin mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhaltenes Produkt vom Schmp. 185° als »Apotheobromin« und faßten es entsprechend als niederes Homologes des Apokaffeins auf. Zur Analyse reichte ihr Material nicht aus. Nachdem jetzt im 1-Methylkaffolid das wahre »Apotheobromin« bekannt geworden ist, liegt klar, daß, falls ihr Präparat überhaupt einheitlich war, es jedenfalls etwas ganz anderes gewesen sein muß.

Methylierung von 1-Methylkaffolid.

Der Nachweis, daß wirklich ein Kaffolid vorlag, wurde durch Methylieren erbracht, wobei Trimethylkaffolid (Allokaffein) ent-

¹⁾ R. Maly, R. Andreasch, M. 3, 109 [1882].

stand. Zunächst wurde 1-Methyl-kaffolid in ein Silbersalz übergeführt. Dazu wurde 1 g Methylkaffolid mit 3 g heißem Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, bis ein Überschuß Silberoxyd ungelöst blieb. Das Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuumexsiccator eine weiße Masse¹⁾, die nach Trocknen im Wasserdampftrockenschranke 44.2% Silber enthielt. Hiernach lag ein Gemisch vom Monosilbersalze (ber. 35.3% Ag) und Disilbersalze (ber. 52.2% Ag) vor.

1 g von diesem Silbersalzgemische wurde mit etwas trockenem Silberoxyd und 15 ccm Jodmethyl im Rohre 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Öffnen und Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls wurde mehrfach mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, die Auszüge mit Tierkohle geschüttelt und nach Filtration auf etwa 3 ccm eingengt. Langsam kam 0.15 g Allokaffein, das nach erneuter Krystallisation rein war und an seiner typischen Krystallform, dem Schmelzpunkte und dem ihm gleichen Schmelzpunkte eines Gemisches mit reinem Allokaffein identifiziert wurde.

Aus der Mutterlauge kamen nach Zugabe von etwas Wasser und einem Tropfen Salzsäure bei längerem Stehen noch 0.13 g Krystalle, die unscharf bei 138—142° schmolzen und wohl ein Gemisch von Dimethylkaffoliden (1.3-Dimethyl-kaffolid Schmp. 163—164°; 1.7-Dimethyl-kaffolid Schmp. 154—155°) waren. Von ihrer Aufarbeitung wurde Abstand genommen.

1-Methyl-5-oxy-hydantoylamid.

Wie alle Kaffolide verlor 1-Methyl-kaffolid beim Kochen mit Wasser ein Mol Kohlendioxyd und ging unter Aufnahme eines Mols Wasser in methyliertes Oxy-hydantoylamid über.

Eine Lösung von 1.5 g 1-Methyl-kaffolid in 40 ccm Wasser wurde unter Rückfluß gekocht, bis — nach 1½ Stunde — kein Kohlendioxyd mehr entwich. Währenddessen wurde ein von Kohlendioxyd befreiter Luftstrom durchgeleitet. Die abziehenden Gase gingen durch Bariumhydroxydlösung: es fiel 1.6 g Bariumcarbonat aus (ber. 1.5 g) aus. Die umgesetzte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der zunächst amorphe Rückstand erstarrte beim Anreiben mit einem

¹⁾ Man kann dies Silbersalz benutzen, um aus schlecht krystallisierenden Mutterlaugeuren das in ihnen enthaltene Methylkaffolid zu gewinnen. Beim Zersetzen des Silbersalzes mit Chlorwasserstoff und Einengen des Filtrats im Vakuumexsiccator erhält man es in fester Form und kann es durch Umkrystallisieren leicht weiter reinigen.

Tropfen Alkohol allmählich krystallinisch. Schließlich wurde mit etwas Gemisch von Alkohol und Essigester verrieben und abgesaugt. Ausbeute 1.2 g.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser; langsam, aber ebenfalls sehr reichlich in Eisessig, Alkohol, Methylalkohol und Aceton, weniger in Methyläthylketon, sehr wenig in Essigester und kaum in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; in Äther und Ligroin löste er sich anscheinend nicht. Er schied sich in Krystallen aus einer alkoholischen oder besser Aceton-Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Essigester aus. Am besten wurde er jedoch aus Methyläthylketon krystallisiert. Von ihm wurde die hundertfache Masse genommen, und das Filtrat auf etwa $\frac{1}{3}$ eingedampft; beim Abkühlen krystallisierte der Stoff vollkommen rein aus; es kamen sehr kleine, meist undurchsichtige Kryställchen oder Krystallfragmente, daneben kurze Prismen, die manchmal zu Bündeln vereinigt waren. Schmp. 203—205° (k. Th.) unter lebhafter Zersetzung.

0.1698 g Sbst.: 0.2148 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.0846 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 752 mm).

C₅H₇O₄N₃. Ber. C 34.7, H 4.1, N 24.3.

Gef. » 34.5, » 4.2, » 24.2.

Oxydation von

1-Methyl-5-oxy-hydantoylamid zu Methyl-parabansäure.

0.5 g 1-Methyl-5-oxy-hydantoylamid wurde mit 0.5 g Kaliumpyrochromat, 0.7 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung etwas mit Wasser verdünnt und fünf Mal ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieb 0.25 g Methylparabansäure (ber. 0.37 g), die nach Krystallisation aus Wasser bei 152—153° (k. Th.) schmolz und mit einem Vergleichspräparate identisch war.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.