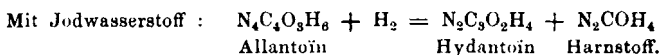
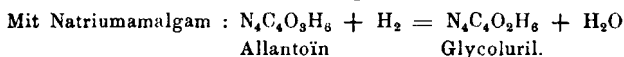


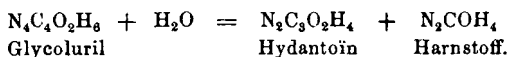
Notiz über die Hydantoinsäure und das Allantoïn ;

von *Adolf Baeyer*.

Rheineck (diese Annalen CXXXIV, 219) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn eine interessante Substanz, das Glycoluril, dargestellt, dabei aber die sehr nahen Beziehungen übersehen, welche zwischen der Einwirkung von diesem Reagens und der Jodwasserstoffsäure auf Allantoïn stattfinden. Der einzige Unterschied besteht nämlich darin, dafs beim Behandeln mit Natriumamalgam der Harnstoff mit dem Hydantoïn verbunden bleibt, mit Jodwasserstoff aber davon abgespalten wird :



Der Austritt von Harnstoff bei letzterer Reaction ist sehr natürlich, da das Glycoluril mit Säuren gekocht in Harnstoff und Hydantoïn zerfällt :



Rheineck hat diese Reaction nicht weiter verfolgt, sondern nur beobachtet, dafs sich beim Kochen mit Salzsäure weisse Nadeln bilden. Ich fand, dafs Glycoluril beim Kochen mit Salzsäure mit grosfer Leichtigkeit in Hydantoïn und Harnstoff gespalten wird. Das so dargestellte Hydantoïn gleicht vollkommen dem aus Allantoïn mit HJ, und dem aus Alloxansäure und Bromacetylharnstoff dargestellten. Es war schwach gelb gefärbt und gab folgende Zahlen :

0,3190 Grm. gaben 0,4254 CO₂ und 0,1255 H₂O.

	berechnet	gefunden
C ₃	36	36,37
H ₄	4	4,37
N ₂	—	—
O ₂	—	—

Diese Spaltung tritt zum Theil auch schon bei der Reduction des Allantoins mit Natrium ein; es wurde Hydantoin in der Mutterlauge nachgewiesen.

Rheineck hat ferner durch Kochen des Glycolurils mit Barytwasser Hydantoin säure erhalten. Es spaltet sich dabei die Substanz in Harnstoff und Hydantoin, und das letztere nimmt zugleich ein At. Wasser auf. Die so erhaltene Hydantoin säure ist vollkommen mit der von mir aus Hydantoin erhaltenen identisch und jedenfalls auch mit der von Heintz aus Harnstoff und Glycocoll dargestellten. Ich hatte bei meiner Untersuchung dieser Substanzen es versäumt, die Säure im reinen Zustande darzustellen, weil meine Aufmerksamkeit auf andere Körper gerichtet war, und habe sie daher nicht im krystallisirten Zustande gesehen (diese Annalen CXXX, 160).

Aus diesem Grunde habe ich Hrn. Herzog veranlaßt, die Hydantoin säure einem näheren Studium zu unterwerfen und derselbe hat gefunden, dafs sie sehr schön krystallisirt und in allen Punkten mit der Rheineck'schen Säure übereinstimmt.

Dafs dieser Chemiker bei der Analyse derselben übrigens 31,27 pC. C anstatt 30,5 pC. gefunden hat, liegt daran, dafs das Glycoluril nicht lange genug mit Barytwasser gekocht wurde; es zeigt sich derselbe Umstand auch beim Hydantoin und rührt von etwas unzersetztem Hydantoin her, welches der Säure hartnäckig anhängt.

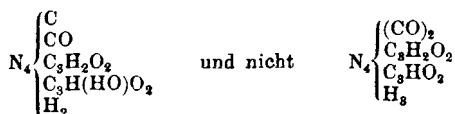
Für die Constitution des Allantoins ist das Glycoluril sehr interessant, da dieser Körper unzweifelhaft ein Glycolyl-

Abkömmling des Dicyandiamidins (der zwischen Harnstoff und Cyanamid intermediären Verbindung $N_4C_2OH_6$) ist, wie auch Rheineck annimmt. Eben so unzweifelhaft ist es aber auch, daß das Allantoin analog zusammengesetzt, also Oxyglycolyl-Dicyandiamidin ist :



und nicht $N_4 \begin{cases} (CO)_2 \\ C_3HO \\ H_5 \end{cases}$, wie ich a. a. O. S. 167 angenommen habe.

Es ist nämlich sehr viel wahrscheinlicher, daß das Natrium die Glyoxyl- zur Glycolylgruppe reducirt, als daß es eine Harnstoffverbindung in einen Abkömmling des Dicyandiamidins verwandeln sollte. Vielleicht gehören auch die anderen Biureide der Harnsäuregruppe in die Klasse der substituirten Dicyandiamidine, so daß z. B. Hydurilsäure die Formel



hätte. Indessen glaube ich, daß zur Beantwortung dieser Frage, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigt hat, noch weitere Untersuchungen gehören.

Ueber die Hydantoïnsäure;

von *Georg Herzog*.

Das Material zur Darstellung dieser Säure war das Hydantoin, welches aus Alloxansäure nach der in diesen