

wird es Alphetoluylsäure und Essigsäure, resp. Benzoesäure, Kohlensäure und Essigsäure geben? Mit der Entscheidung dieser Fragen bin ich im hiesigen Laboratorium augenblicklich beschäftigt und werde demnächst über die erhaltenen Resultate Mittheilung machen.

214. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Resultate der bisherigen Untersuchungen über die Harnsäure waren der Hauptsache nach analytisch. Synthesen sind bis jetzt nur wenige vorhanden. Während wir daher die Constitution der Harnsäurederivate mit 4 und 3 Atomen Kohlenstoff als festgestellt betrachten dürfen, ist die Constitution der Harnsäure selbst noch immer ein Gegenstand neuer Hypothesen.

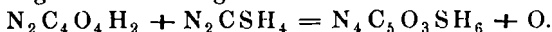
In seiner bekannten Arbeit über die Harnsäure hatte A. Baeyer gerade diesen Punkt zum Gegenstande vieler Versuche gemacht und es gelang Baeyer und Schlieper durch directe Anlagerung der Cyansäure an die Amidogruppe des Uramils eine Harnstoffverbindung der Barbitursäure, die Pseudoharnsäure ($N_2 C_4 O_3 H_3 N H_2 CNOH$) darzustellen. Alle Versuche, aus dieser Harnstoffverbindung die Cyanamidverbindung und dadurch einen mit der Harnsäure identischen oder isomeren Körper darzustellen, scheiterten indessen ebenso, wie es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, den Harnstoff in Cyanamid überzuführen.

Die Ergebnisse der schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Senföle haben es nun wahrscheinlich gemacht, dass, falls es möglich wäre, Sulfobarnstoffe in die Harnsäurederivate mit 4 Atomen Kohlenstoff einzuführen, die Entschwefelung derselben und damit die Synthese der Harnsäure gelingen könnte.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich seit einiger Zeit die Harnsäuregruppe im Laboratorium des Hrn. Prof. A. Baeyer, dessen freundlicher Unterstützung ich sehr Vieles verdanke, zum Gegenstande meines Studiums gemacht und werde in Folgendem eine Reaction beschreiben, die zur Synthese einiger geschwefelter Harnsäuresubstanzen geführt hat, und deren weitere Verfolgung und Verallgemeinerung voraussichtlich Licht über dieses Capitel verbreiten wird.

Wird ein Gemisch von etwa 2—3 Grm. Schwefelharnstoff und der äquivalenten Menge Allozan mit concentrirter alkoholischer Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenem Rohr auf 100° C. im Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich eine Reaction, deren Hauptprodukt die Sulfopseudoharnsäure ist. Nach Verlauf von etwa 5 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Beim Aufschmelzen des Rohrs entweicht neben schwefliger auch Kohlensäure, während der feste-Inhalt haupt-

sächlich aus der neuen Verbindung, vermennt mit Krystallen von Schwefel, besteht. Die Reinigung der so erhaltenen Sulfopseudoharnsäure ist eine umständliche. Durch wiederholte Behandlung mit concentrirtem Ammoniak wird sie vom Uranil befreit. Auflösen in Natronlauge (unter Vermeidung jeder Erwärmung), Filtration und Fällung mit Salmiaklösung entfernen den Schwefel. Rein wird der Körper erhalten durch Aufkochen mit höchst concentrirter Salzsäure oder besser Bromwasserstoffsäure, woraus er sich beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln ausscheidet. — Die so gereinigte Substanz besitzt die Zusammensetzung $N_4C_5O_3SH_6$ und entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Sulfopseudoharnsäure ist im Wasser und Ammoniak unlöslich; schwer löslich in Salzsäure, leichter in Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus gefällt. Sämmtliche Versuche, ihr Schwefel zu entziehen, haben nicht das erwünschte Resultat gegeben. Sie löst sich leicht in den fixen Alkalien, namentlich in Natronlauge schon in der Kälte. Beim Erwärmen nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an, und es bildet sich die Alkaliverbindung eines neuen Körpers, dessen Analysen Zahlen ergaben, die mit der Formel des wasserhaltigen Sulfoalloxantins oder auch der Sulfodialursäure übereinstimmen. (Als Mittel aus mehreren Analysen wurde gefunden: C 25,8, H 3,4, N 15,0, S 17,4%; die Formel $C_8N_4S_2O_7H_8 + 2OH_2$ verlangt: C 25,8, H 3,2, N 15,0, S 17,1%. Die Formel der Sulfodialursäure $C_4N_2SO_3H_4 + 1\frac{1}{2}OH_2$ verlangt: C 25,6, H 3,6, N 14,9, S 17,1%.) Die Zersetzbarkeit der Substanz beim Trocknen bietet Schwierigkeiten für die Krystallwasserbestimmung; jedoch hoffe ich bald darüber ins Klare zu kommen.

Die Bildung des neuen Körpers findet jedenfalls statt unter Abspaltung des Harnstoffs und Aufnahme von Wasser und entspricht dem Zerfallen der Harnsäure in Dialursäure und Harnstoff beim Behandeln derselben mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Darstellung der Sulfodialursäure (die ich vorläufig so nennen will) ist es nicht nöthig die reine Sulfopseudoharnsäure in Arbeit zu nehmen. Der vom Schwefel befreite Röhreninhalt wird mit Natronlauge ausgekocht und durch Einleiten von Kohlensäure das Alkalisalz gefällt. Aus der stark verdünnten alkalischen Lösung fällt dann nach Zusatz von Salzsäure die neue Verbindung in seidégänzenden, mikroskopischen Tafeln, die Krystallwasser enthalten.

Salzsäure wirkt beim Erwärmen darauf ein und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entsteht ein neuer Körper, der bis jetzt nicht weiter untersucht wurde. Dampft man auf einer Porzellanschale die Sulfodialursäure mit wenig Salpetersäure ein, so färbt sich die

Flüssigkeit schön rosenroth, bei weiterem Eindampfen verschwindet die Färbung und es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak schön blau wird (violursaures Salz), durch Alkali aber violett.

Das Silbersalz der Sulfodialursäure ist ein dunkel violetter, amorpher Niederschlag. Wird dieser Niederschlag ausgewaschen und mit Wasser gekocht, so zersetzt sich das Salz und unter Ausscheidung von Schwefelsilber entsteht Hydurilsäure. Ich habe das Studium der oben angedeuteten Reactionen nicht weiter verfolgt, indem die künstliche Darstellung der Harnsäure durch Entziehung von SH_2 aus der Sulfopseudoharnsäure meine Aufmerksamkeit wesentlich fesselte. Es sei daher gestattet, die nach dieser Richtung hin angestellten, wenn auch nicht vollendeten Versuche, in aller Kürze zu erwähnen.

Wird die Sulfopseudoharnsäure mit dem doppelten Gewichte von concentrirter Schwefelsäure im Oelbade erhitzt, so findet schon bei 150°C . eine Entwicklung von schwefliger Saure statt. Man steigert allmählig die Temperatur auf 200°C ., bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Der bräunlich gefärbte Inhalt wird durch Zusatz von Wasser gefällt, ausgewaschen und mit Ammoniak behandelt, wobei sich nahezu Alles auflöst. Auf diese Weise wird das neue Product von der im Ammoniak unlöslichen Sulfopseudoharnsäure getrennt. Thierkohle entzieht der neuen Verbindung leicht den Farbstoff. Aus der ammoniakalischen Lösung wird sie dann durch Salzsäure in amorphen Flocken gefällt:

Die neue, noch schwefelhaltige Verbindung, ist leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, schwieriger in heisser Salzsäure. Sie scheidet sich aus dem letzten Lösungsmittel beim raschen Erkalten in Kugeln ab, bei langsamer Verdunstung bilden sich schöne mikroskopische Krystalle, die dem salzsauren Xanthin sehr ähnlich sind. Ueberhaupt besitzt dieser Körper grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthin. So giebt er mit Ammoniak eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, die jedoch schon durch Kohlensäure zersetzt wird. Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat entsteht ein gelatinöser Niederschlag und beim Eindampfen mit Salpetersäure erhält man nicht mehr die Murexid-, sondern genau die Xanthinreaction. Ein Unterschied aber besteht darin, dass er von Salpetersäure unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen wird, was bekanntlich beim Xanthin nicht der Fall ist. — Die Analyse der bei 100°C . getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen: C 32,3, H 3,2, N 29,6 und 17,5% S. Die Formel $\text{N}_4\text{C}_5\text{SO}_2\text{H}_6$ verlangt C 32,2, H 3,2, N 30,0 und 17,2% S. Bei 180°C . getrocknet verliert die Substanz noch Wasser und es ist danach sehr wahrscheinlich, dass der Körper die dem Xanthin entsprechende Sulfoverbindung ist. Ich bin mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Andererseits hoffe ich durch die Einführung von substituirten Sulfonharnstoffen in das Molecül des Alloxans und nachherige Entschwefelung zu Verbindungen zu gelangen, die nicht allein in chemischer, sondern auch in physiologischer Hinsicht interessant sein dürften.

215. Julian Grabowski: Ueber Naphtolverbindungen.

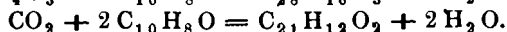
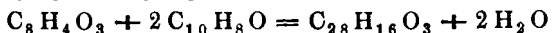
(Vorgetr. von Hrn. A. Baeyer.)

Bei dem weiteren Studium der Verbindungen, welche beim Erhitzen mehrbasischer Säuren mit α -Naphtol entstehen, hat sich die S. 661 dieser Ber. ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass bei dieser Reaction zwei Reihen von Substanzen entstehen, von denen die einen in Kali unlöslich, die anderen darin löslich und dem Phtalein des Phenols entsprechend zusammengesetzt sind.

Oxalsäure und Naphtol.

Erhitzt man ein Gemisch von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure zwei Stunden lang auf $110-115^{\circ}$, so erhält man eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich ist. Mit heissem Benzol digerirt, löst sich die in Alkohol unlösliche Substanz auf und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Warzen heraus, die der Analyse nach ein Gemenge verschiedener Substanzen sind.

Nach 15maligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandelten sich die Warzen in schöne, farblose und glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung mit der Formel $C_{21}H_{12}O_2$ übereinstimmt (ber. C 85,1, H 3,7; gef. C 84,9, H 4,1%). Diese Substanz entsteht also aus der Kohlensäure gerade ebenso wie die l. c. beschriebene Phtalsäureverbindung aus der Phtalsäure:



Das Verhalten beider Körper ist auch dasselbe. Das Anhydrid des Carboneins des Naphtols löst sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte gar nicht, in der Wärme aber ein wenig, indem die Flüssigkeit sich schwach grün färbt. Die neben diesem farblosen Körper entstehenden gefärbten Substanzen wurden noch nicht weiter untersucht.

Phtalsäurechlorid und Naphtol.

Beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf dem Wasserbade entsteht unter reichlicher Salzsäureentwicklung eine grüne Masse, die sich zum Theil in verdünnter, kalter Kalilauge löst. Die gelöste Substanz kann durch wiederholte fractionirte Fällung mit Salzsäure