

Silbersalz; weisser aus Nadeln bestehender Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich dunkel färbt.

Beim Erhitzen der Säure mit Kalihydrat tritt bei  $112^{\circ}$  schmelzendes Tribromtoluidin auf.

Beim Einleiten salpetriger Säure in mit Eis abgekühlten Alkohol (95 pCt.), in welchem die zerriebene Sulfo-Orthotoluidinsäure suspendirt ist, bildet sich eine Diazoverbindung  $C_7 H_6 N_2 SO_3$ . Sie ist ein weisses Pulver, das beim Erhitzen und Darauerschlagen verpufft, sich nicht in Weingeist, leicht in Wasser löst. Aus ihr wurden nach den durch Griess Untersuchungen bekannten Methoden eine Sulfotoluolsäure, eine Sulfobromtoluolsäure und eine Sulfokresolsäure dargestellt, welche sich wesentlich verschieden von den schon bekannten gleich zusammengesetzten Säuren zeigten.

Die Sulfotoluolsäure bildet sich beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter (um 400 Mm. Quecksilbersäule) erhöhtem Druck. Ihre syrupdicke Lösung erstarrte auch nach längerem Stehen im Vacuum nicht, ebensowenig konnte ihr Chlorür zum Krystallisiren gebracht werden und das aus diesem dargestellte Amid bildete schöne säulenförmige Krystalle, die bei  $148^{\circ}$  schmolzen.

Die Sulfobromtoluolsäure, bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Diazoverbindung entstehend, konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Ihr Bariumsalz  $(C_7 H_6 BrSO_3)_2 Ba, 3 H_2O$ , schied sich in weissen warzenförmigen Krystallen ab; auch das Bleisalz krystallisirte schlecht. Das Chlorür war syrupförmig und das Amid bestand aus mikroskopischen wetzsteinförmigen Krystallen, die bei  $156-157^{\circ}$  schmolzen.

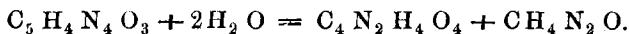
Die Sulfokresolsäure bildete sich beim Erhitzen der Diazoverbindung mit Wasser. Sie schiesst in äusserst zerfliesslichen Krystallen an und bildet ein Bariumsalz  $(C_7 H_7 OSO_3)_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2O$ , das in sehr leicht löslichen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt und ein Bleisalz  $(C_7 H_7 OSO_3)_2 Pb, 2\frac{3}{4} H_2O$ , das gleichfalls leicht löslich ist und ähnliche Krystallform besitzt.

Greifswald, den 22. Juli 1873.

### 277. E. Mulder: Ueber von Harnsäure abgeleitete Körper.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Dialursaurer Harnstoff. Mit verdünnter Salpetersäure giebt Harnsäure Dialursäure (übergehend in Alloxantin oder Alloxan) und Harnstoff:



Es war darum nicht ohne Interesse, Eigenschaften von dialur-

saurem Harnstoff kennen zu lernen. Um die Verbindung zu erlangen, wurde Dialursäure, bereitet durch Zinnchlorid und 7 Gewichtstheilen Alloxan, unter Erwärmung in Wasser aufgelöst, mit 3 Gewichtstheilen Harnstoff versetzt und die Auflösung in einer Flasche stehen gelassen, angefüllt mit Wasser und luftdicht geschlossen. Bald wurde ein sternförmig krystallisirter Körper abgesetzt. Unter einem Exsiccator getrocknet, führte er analysirt zu der Formel:  $C_4 N_2 H_4 O_4 \cdot CH_4 N_2 O$ :

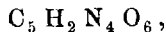
	Versuch.	Theorie.
Kohlenstoff	29.9	29.4
Wasserstoff	4.3	3.0
Stickstoff	27.4	27.4

Dialursaurer Harnstoff ist wenig auflöslich in Wasser, aber auflöslicher wie dialursaures Ammoniak, wie daraus folgt, dass eine kalte Auflösung von dialursauerm Harnstoff mit kohlen-sauerm Ammoniak einen Niederschlag giebt von dialursauerm Ammoniak. Ein Ueberschuss von kohlen-sauerm Ammoniak giebt unter Erwärmung kaum eine rothe Färbung, woraus folgt, dass unsere Verbindung so gut wie (vielleicht vollkommen) frei war von Alloxantin. Dialursaurer Harnstoff wurde dann auch viele Monate in einer nicht zugeschmolzenen Röhre mit Luft bewahrt, ohne mehr Reaction auf Alloxantin zu geben, so dass man darin ein Mittel hat, um Dialursäure in Luft zu bewahren. Die wässrige Lösung der Verbindung reagirt sauer, und giebt eine schön blaue Färbung mit Ferridchlorid und Ammoniak (siehe später). Beim Erhitzen auf ungefähr  $160^\circ$  wird Wasser frei, die Masse wird roth gefärbt; Harnsäure jedoch wurde nicht gefunden.

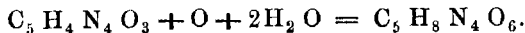
Dialursaurer Harnstoff besitzt die nämliche Formel wie Harnsäure, wenn man die 2 aq., womit letztere krystallisiren kann, mit-rechnet.

Wie aus dem Mitgetheilten folgt, findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Umlagerung statt zu Harnsäure. Alloxantin scheint mit Harnstoff keine Verbindung zu bilden.

Uroxansäure und Alluransäure. Uroxansäure wird leicht bereitet nach der Methode von Strecker<sup>1)</sup>, welche ich in soweit modificirte, als nicht abgekühlt, aber bei dem Produkt der Einwirkung von Harnsäure und Potasche, Essigsäure allmählig in Ueberschuss zugesetzt wurde, hernach etwas Alkohol, wobei uroxansaures Kalium sich recht schön als silberglänzende Masse absetzte. Nach Strecker<sup>1)</sup> ist die Formel der Uroxansäure von Städeler

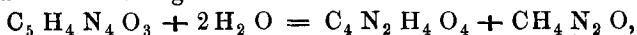


und entsteht bei Oxydation und Hydratation von Harnsäure:

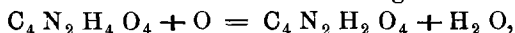


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 177

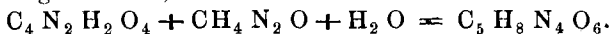
Da Harnsäure umgesetzt werden kann in Dialursäure und Harnstoff:



und Dialursäure durch Sauerstoffaufnahme übergehen kann in Alloxan:



war die Möglichkeit da, dass Alloxan und Harnstoff Uroxansäure geben:



Zu 4 Gewichtstheilen Alloxan wurden 4 Gewichtstheile Harnstoff, beide in wässriger Auflösung, hinzugefügt und die Auflösung unter einen Exsiccator gesetzt. Nach wenigen Tagen hatte sich ein schön sternförmiger, farbloser, krystallisirter Körper abgesetzt, der gewaschen werden kann, da er in kaltem Wasser wenig auflöslich ist. Von vielen Bereitungen dieses Körpers wurden Analysen gemacht, welche zu den Zahlen leiteten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	29.2	29.0	28.7	28.8	29.0
Wasserstoff	3.7	3.6	3.5	3.6	3.6
Stickstoff	—	27.0	27.2	—	—

Berechnet für:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$      $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$      $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$

Kohlenstoff	28.4	27.3	29.7
Wasserstoff	3.3	3.6	2.9
Stickstoff	26.5	25.4	27.7.

I und II. Die Krystallmasse war mit Wasser gewaschen.

III und IV. War aus vielem Wasser auskrystallisirt bei 50—60°.

V. War aufgelöst in verdünnter Potasche und mit Salzsäure gefällt, woraus folgt, dass Alloxan und Harnstoff bei Einwirkung nicht bestehen bleiben.

Die neue Verbindung, welche schwach saure Reaction zeigt, will ich Alluransäure nennen. Alluransäure giebt keine Reaction auf Alloxan mit Ferrosulfat und Ammoniak; mit Ammoniak giebt sie beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine Mycomelinsäure (wie Alloxan); sie giebt auch nicht die Murexid-Reaction. Beim Stehen unter einem Exsiccator verliert sie nicht an Gewicht, auch nicht bei 118°. Bei 150° wird sie roth gefärbt ohne anfangs zu schmelzen. Im warmen Wasser ist sie ziemlich auflöslich. Die Auflösung kann gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintreten scheint. Alluransäure ist sehr auflöslich in verdünnter Potasche, und wird aus der Auflösung durch Salzsäure im Ueberschuss niedergeschlagen, wenn die alkalische Auflösung kurze Zeit gestanden hat. Aus kohlensauren Alkalien macht sie keine Kohlensäure frei. Die wässrige Auflösung wird nicht niedergeschlagen durch Silbernitrat, jedoch nach Hinzufügung von etwas Ammoniak, worin der Niederschlag auflöslich ist. Die Auflösung wird nicht gefällt durch Bleizucker, wohl durch Bleiessig (auflöslich in einem Ueberschuss), so auch durch Mercuridnitrat

und Baryt. Beim Erhitzen von Alluransäure mit Barytwasser wird viel Ammoniak frei, der anfangs gebildete Niederschlag wird nicht aufgelöst (Bildung von Baryumcarbonat).

Zur Analyse alluransäuren Silbers wurde 1 Gewichtstheil Alluransäure in Wasser aufgelöst, 1 Gewichtstheil Silbernitrat hinzugefügt, hernach etwas Ammoniak, bis eine bleibende Trübung eintrat, und jetzt die Flüssigkeit einen Tag sich selbst überlassen beim Abschluss von Licht. Auf diese Weise lässt sich eine krystallisirte Verbindung erhalten. Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	18.5	—	—
Wasserstoff	2.0	—	—
Stickstoff	—	17.7	—
Silber	—	—	33.4

	$C_5 H_5 Ag N_4 O_5 + \frac{1}{2} H_2 O$	$C_5 H_5 Ag N_4 O_5 + H_2 O$	$C_5 H_5 Ag N_4 O_5$
Kohlenstoff	18.8	18.3	19.4
Wasserstoff	1.8	2.1	1.6
Stickstoff	17.9	17.1	18.1
Silber	33.9	33.0	34.9.

Um die Formel der Alluransäure näher zu bestimmen, wurde auch ein Bleisalz gemacht. Alluransäure wurde mit Bleiessig niedergeschlagen und die Verbindung in einem Strom trockener Luft anfangs bei  $100^\circ$ , später bis  $110^\circ$  erhitzt. Die Analyse ergab die Zahlen:

Kohlenstoff 9.2  
Wasserstoff 0.9.

Bei einer anderen Bereitung wurde das Salz im Exsiccator getrocknet und gefunden:

Kohlenstoff 8.6  
Wasserstoff 0.9  
Stickstoff 4.8.

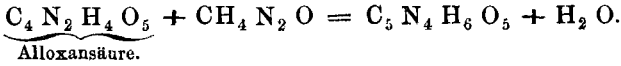
Hieraus folgt, dass das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff nicht mehr ist wie  $C_5$  zu  $N_4$ , sondern wie  $C_4$  zu  $N_2$ , welches auf 8.6 Kohlenstoff 5.0 Stickstoff fordert. Die Alluransäure muss also in eine andere Säure umgesetzt sein und wohl wahrscheinlich in Alloxansäure, welche mit Bleiessig eine Verbindung giebt, nach Trocknen bei  $100^\circ$  von der Zusammensetzung (Schlieper):

Kohlenstoff 9.7  
Wasserstoff 0.9,

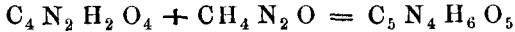
was ungefähr übereinstimmt mit der Analyse des bei  $110^\circ$  getrockneten Niederschlages. Das Bleisalz wurde in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft; zuletzt krystallisirte ein Körper, welcher wie Alloxansäure krystallisirt und die Eigenschaften dieser Säure besitzt, so z. B. mit

Silbernitrat und Ammoniak eine gelatinöse Verbindung giebt, welche beim Erhitzen Silber abscheidet.

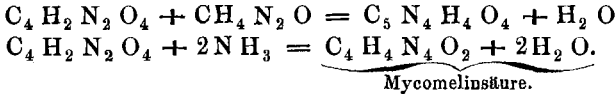
Alluransäure giebt auch mit JH-Wasser Hydantoin, wie Alloxansäure. Zur Vergleichung wurde alloxansaurer Harnstoff gemacht, der in kaltem Wasser sehr löslich ist, und also abweicht von Alluransäure, der er sich übrigens in der Zusammensetzung nähern muss, denn:



Bei Einwirkung von Alloxan auf Harnstoff:



wird, wie aus dem Mitgetheilten folgt, das Alloxan umgesetzt, aber keine Alloxansäure gebildet, sondern Alluransäure, welche frei von Krystallwasser vielleicht die Formel  $C_5 N_4 H_4 O_4$  ( $= C_5 N_4 H_6 O_5 - H_2 O$ ) besitzt, so dass Harnstoff ähnlich einwirkt auf Alloxan, wie Ammoniak:



Die Bildung von Alloxansäure ist dann auch deutlich, denn:



Alluransäure ist leicht auflöslich in verdünnten Alkalien, so auch in Ammoniak. Die Auflösung in Ammoniak giebt frisch bereitet mit einer Säure wieder Alluransäure (nach einiger Zeit nicht mehr, wie mit Alkalien), nach Eindampfen unter einem Exsiccator eine syrupige Masse, worin keine Alloxansäure zu finden war; also muss hier eine andere Zersetzung, vielleicht Addition von  $H_2 O$ , stattgefunden haben. Beim Stehen der syrupartigen Masse findet jedoch Gasentwicklung statt, weshalb der Process nicht näher verfolgt wurde. Auch mit Potasche konnte keine krystallisirte Verbindung erhalten werden.

Mit verdünnter Essigsäure kann Alluransäure erhitzt werden ohne merkbare Zersetzung, nicht so mit verdünnter Salzsäure. Mit rother Salpetersäure giebt Alluransäure kein Alloxan, aber Parabansäure. Schwefelwasserstoff übt keinen Einfluss aus auf Alluransäure.

Die Mutterlauge der Bereitung von Alluransäure giebt mit Silbernitrat und Ammoniak einen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, enthält also vielleicht Alloxansäure. Es ist von physiologischem Interesse, dass Alloxan und Harnstoff lange Zeit neben einander nicht bestehen können. Wo Harnstoff vorkommt, so in Blut und Harn, ist daher kein Alloxan zu erwarten.

Alloxansilber. Zu 1 Gewichtstheil Alloxan in wässriger Auflösung wurde 2.5 Gr. Silbernitrat hinzugefügt, sodann ein wenig Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaction. Der Niederschlag gab nach Waschen und Trocknen im Exsiccator 61.2 pCt. Silber

( $C_4 Ag_2 N_2 O_4$  fordert 60.6 pCt.). In Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt gab das Filtrat die Reaction auf Alloxantin mit Ferridchlorid und Ammoniak; die Silberverbindung scheint demnach Alloxansilber zu sein. Mit Methyljodid konnte bis jetzt kein krystallisirtes Substitutionsprodukt erhalten werden, mit welcher Reaction wir jedoch noch beschäftigt sind.

Reduction von Alloxan und Parabansäure mit Jodwasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur findet Reduction statt zu Alloxantin, in einem Wasserbad bis Dialursäure; bis Barbitursäure scheint die Reduction nicht gehen zu können. Parabansäure gab Oxalsäure, also kein Reduktionsprodukt.

Oxydation von Mycomelinsäure. Diese Säure giebt mit rother Salpetersäure einen krystallisirten Körper, der kein Alloxan und auch keine Parabansäure ist. Die Mycomelinsäure scheint also ein ziemlich weit entferntes Zersetzungsprodukt von Alloxan zu sein.

Reaction auf Alloxantin und Dialursäure. Alloxantin giebt mit Ferridchlorid und Ammoniak eine schön blaue Färbung, welche ziemlich stabil ist, jedoch bei längerem Erhitzen, und selbst Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, verschwindet. Dialursäure giebt die nämliche Reaction, wobei wohl durch Ferridchlorid anfangs Alloxantin entstehen wird. Die blaue Verbindung, welche mit Ferrosulfat und wenig Ammoniak Alloxan bildet, konnte, wie die obengenannte, eine Verbindung sein von Alloxantin und Ferridoxyd, oder, und so auch die andere, von Alloxan und Ferrooxyd. Wahrscheinlich scheint wohl, dass man es hier mit einer Verbindung von Alloxantin und Ferridoxyd zu thun hat; so bildet Alloxantin, wie bekannt, mit Baryt eine violettblaue Verbindung.

Utrecht, den 22. Juli 1873.

### 278. E. Mulder: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff in einem geschlossenen Gefäß im Wasserbade, wird ein farbloses Produkt erhalten, unauflöslich in Alkohol. Wird dieses behandelt mit verdünnter Salzsäure, so löst sich Diglycolamidosaureiduramid auf (siehe diese Berichte V, 1011) und es bleibt ein Gemenge zurück von etwas Bromacetylharnstoff (an seinen Krystallen leicht zu erkennen) und einem andern Körper. Dass etwas Bromacetylharnstoff zurück blieb, liegt nicht etwa daran, dass Ammoniak nicht im Ueberschuss vorhanden war, denn nach der Reaction war der Alkohol stark ammoniakalisch, aber es wird ein wenig Bromacetylharnstoff ein-