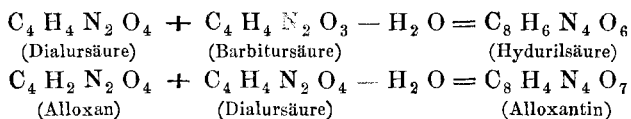


matische orcinartige Verbindung als möglich erscheint. Selbstverständlich fehlt dieser Formel noch die synthetische Begründung, und sie kann für nichts anderes angesehen werden, als für einen ungefähren vorläufigen Ausdruck der bisher gewonnenen Anschauungen.

### 293. John Murdoch und Oscar Doebner: Ueber Hydurilsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCI; verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

Unter dem Namen Hydurilsäure hat zuerst Schlieper<sup>1)</sup> ein bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure neben Alloxan entstehendes Oxydationsprodukt beschrieben. Baeyer<sup>2)</sup> fand später im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, dass dieselbe Säure oder vielmehr ihr saures Ammoniaksalz sich beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150<sup>0</sup> neben Ameisensäure und Kohlensäure bildet, und dass dies eine geeignetere Darstellungsmethode ist. Er stellte zuerst ihre empirische Zusammensetzung C<sub>8</sub> H<sub>6</sub> N<sub>4</sub> O<sub>6</sub> fest und untersuchte in eingehender Weise ihre Derivate. Baeyer wies darauf hin, dass die Hydurilsäure in derselben Beziehung zur Dialursäure und Barbitursäure steht, wie das Alloxantin zum Alloxan und der Dialursäure, nämlich:



Versuche, die das Alloxantin zum Ausgangspunkte hatten, führten zu der Beobachtung, dass die Hydurilsäure sich mit Leichtigkeit sowohl aus Alloxantin wie aus Alloxan bildet, und dass ihre Bildung aus Alloxantin bei weitem die einfachste Darstellungsmethode der Säure ist.

Das Alloxantin wurde in bekannter Weise dargestellt. Harnsäure wurde in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung allmählig eingetragen, nach 24stündigem Stehen das abgeschiedene Alloxan abfiltrirt, durch Abpressen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Salpetersäure befreit, sodann direct in Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gebildete Alloxantin wurde sodann durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt.

Wird lufttrockenes Alloxantin für sich in einem zugeschmolzenen Rohr einige Stunden (3—4) auf 170<sup>0</sup> erhitzt, so zeigt sich beim

<sup>1)</sup> Schlieper, Ann. Chem. Pharm. LVI, 1.

<sup>2)</sup> Baeyer ibid. CXIX, 178, CXXVII, 1, 199, CXXXI, 29.

Oeffnen ein starker Druck, es entweichen Ströme von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und das Alloxantin ist in das Ammoniaksalz der Hydurilsäure verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure.

Das durch Erhitzen des Alloxantins erhaltene Reactionsprodukt wurde in Wasser gelöst, die Lösung, mit Salzsäure angesäuert, fractionirt eingedampft. Die sich abscheidenden ersten Krystallisationen bestanden sämmtlich aus charakteristischen, dünnen Prismen einer schwer löslichen Säure, die sich zunächst durch ihre Eigenschaft, in Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbe zu geben, als Hydurilsäure zu erkennen gab. Verschiedene Analysen der mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Säure gaben indess ganz abweichende Zahlen. Die nähere Prüfung zeigte, dass die Säure, obwohl mehrmals umkrystallisirt, immer noch Ammoniak hartnäckig zurückhielt. Dasselbe Verhalten beobachtete auch Baeyer; nach der von ihm angegebenen Methode, durch Eintragen in einen Ueberschuss concentrirter Salzsäure, wiederholtes Auswaschen mit Salzsäure und schliessliches Krystallisiren aus Wasser wurde die Säure rein erhalten.

Die Analyse der bei 150° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

Theorie für $C_8H_6N_4O_6$ .	Versuch.
C = 37.8	38.0
H = 2.4	2.6
N = 22.0	22.1
O = 17.8	—
100.0	

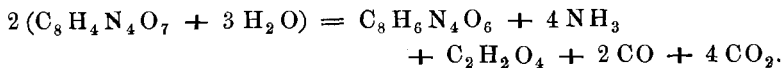
Das zur weiteren Charakterisirung der Säure dargestellte Bariumsalz ergab, bei 150° getrocknet, folgende Zahlen:

Theorie für	Versuch		
$C_8H_4N_4O_6Ba + 2H_2O$ .	I.	II.	III.
Ba = 33.6	33.65	33.43	33.54.

Aus der weiter eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten grosse farblose Prismen von Oxalsäure ab. Weitere Produkte der Reaction waren nicht nachzuweisen.

Zur Prüfung der bei dieser Zersetzung auftretenden Gase wurde in einem zweiten Versuch Alloxantin in einem offenen Apparate auf 170° erhitzt und die Gase aufgefangen. Durch Kalilauge wurden  $\frac{2}{3}$  des Gasgemisches (Kohlensäure) absorbirt, der nicht absorbirte Theil ( $\frac{1}{3}$ ) erwies sich als Kohlenoxyd.

Der Process der Zersetzung des Alloxantins durch Erhitzung findet demnach in folgender Gleichung seinen Ausdruck:



Es entspricht dieser Reaction eine Ausbeute an Hydurilsäure von 40 pCt., die auch in der That der Versuch ergab.

Mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die Darstellung der Dialursäure durch weitere Reduction des Alloxantins eine ziemlich umständliche ist, dürfte wohl ohne Zweifel diese Bereitung der Hydurillsäure aus Alloxantin direct bei weitem die zweckmässigste sein.

Wird Alloxantin anstatt im abgeschlossenen Raume bei freiem Luftzutritt auf 170° erhitzt, so geht es ebenfalls in Hydurilsäure über; das zur Reaction nothwendige Krystallwasser entweicht demnach noch nicht bei der Temperatur, welche die Umwandlung in Hydurilsäure bewirkt. Die übrigen Produkte der Reaction sind in diesem Falle die den gegebenen Bedingungen entsprechenden. Anstatt der Oxalsäure treten deren Zersetzungsprodukte, Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, das Ammoniak entweicht zum grössten Theil und es bleibt die Hydurilsäure wesentlich als solche zurück, namentlich bei längerer Dauer des Erhitzens.

Wird Alloxantin mit einem Ueberschuss von Wasser auf dieselbe Temperatur erhitzt, so kommt die Bildung der Hydurilsäure nicht zu Stande, indem diese selbst beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 170° sich zersetzt. In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der Alloxan beim Kochen seiner wässerigen Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Parabansäure in Alloxantin übergeht, liess sich *a priori* vermuthen, dass auch das Alloxan der Umwandlung in Hydurilsäure fähig sei. Der Versuch bestätigte in der That diese Voraussetzung.

Wird lufttrockenes, aus Wasser krystallisirtes Alloxan in einem verschlossenen Rohr auf 170° einige Stunden erhitzt, so liefert es dieselben Zersetzungsprodukte wie das Alloxantin, nämlich die Ammoniaksalze der Hydurilsäure und Oxalsäure, sowie Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Dass das Krystallwasser ein zu diesem Verlaufe der Reaction nothwendiges Agens ist, geht mit Evidenz aus der Thatsache hervor, dass Alloxan frei von Krystallwasser, wie es direct aus Harnsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhalten wird, auf dieselbe Temperatur im verschlossenen Rohre erhitzt, keine Hydurilsäure liefert.

Auch wenn das aus Wasser krystallisirte Alloxan bei Luftzutritt auf 170° erhitzt wird, bildet sich nicht Hydurilsäure, indem das Krystallwasser schon vorher entweicht, also ein wesentlicher Unterschied von Alloxantin.

Die Bildung der Hydurilsäure aus krystallisirtem Alloxan ist offenbar das Produkt einer complicirter verlaufenden Reaction.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass in der ersten Phase des Processes eine Umwandlung des Alloxans in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure erfolgt, und dass ersteres schon im Moment seines

Entstehens unter Mitwirkung des Wassers dem Uebergang in Hydurilsäure unterliegt, während auch die Parabansäure ihrerseits in Gestalt ihrer Zersetzungsprodukte auftritt. Zur Bestätigung dieser Auffassung unternommene Versuche, den Punkt des Uebergangs in Alloxantin zu fixiren, hatten einen negativen Erfolg.

Ihren einfachsten Ausdruck findet die Zersetzung in der Gleichung:

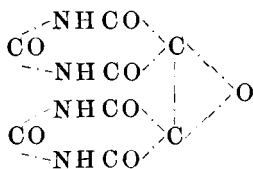
$$6 \text{C}_4 \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_4 + 10 \text{H}_2 \text{O} = \text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O}_6 + \text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 \\ + 10 \text{CO}_2 + 4 \text{CO} + 8 \text{NH}_3.$$

Die procentische Ausbeute an Hydurilsäure aus Alloxan ist demnach eine geringere wie aus Alloxantin.

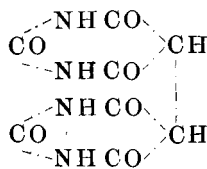
Die Hydurilsäure  $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O}_6$  ist ihrer empirischen Zusammensetzung nach als ein Reductionsprodukt des Alloxans und Alloxantins aufzufassen. Dass sie bei der Oxydation mit Salpetersäure Alloxan liefert, wurde bereits von Baeyer gezeigt. Durch die vorliegenden Versuche ist nun direct die Bildung aus Alloxan und Alloxantin mittelst eines eigenthümlichen Reductionsprocesses bewerkstelligt. Die Reduction des Alloxantins zu Hydurilsäure geht hier nach demselben Princip vor sich, nach welchem die Bildung von Alloxantin aus Alloxan beim Kochen der wässrigen Lösung desselben erfolgt, indem von zwei Molekülen das eine Sauerstoff abgibt, welcher in Form von Kohlensäure unter Zersetzung des zweiten Moleküls auftritt.

Nachdem diese eigenthümliche Reaction zu einer leichten Darstellungsweise der Hydurilsäure aus Alloxantin geführt hatte, schien es von nicht geringem theoretischen Interesse zu sein, eine Bildung der Hydurilsäure aus Alloxantin durch Einwirkung eines directen Reductionsmittels zu bewerkstelligen. In der That gelang es, nach mehrstündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine siedende wässrige Lösung von Alloxantin neben den sonstigen Reductionsprodukten (namentlich Dialursäure) qualitativ mittelst der charakteristischen Eisenreaction deutlich die Bildung von Hydurilsäure nachzuweisen.

Zur Feststellung der Constitution der Hydurilsäure, dieses vor den übrigen Harnsäurederivaten durch seinen hohen Grad der Beständigkeit ausgezeichneten Körpers, fehlen zur Zeit noch die genügenden Thatsachen, indess würden ihre Beziehungen zum Alloxan und Alloxantin einerseits, zur Dialursäure und Barbitursäure andererseits wohl ihren einfachsten Ausdruck finden in den Formeln:



Alloxantin



Hydurilsäure