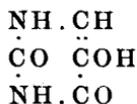


180. Robert Behrend und Oscar Roosen:
Ueber synthetische Versuche in der Harnsäurereihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gefunden¹⁾, dass bei der Reduction des Nitrouracils neben Amidouracil eine der Barbitursäure isomere Verbindung entsteht. Es musste damals noch unentschieden gelassen werden, ob der Körper als das Ureid einer Oxybrenztraubensäure oder einer α - β -Dioxyacrylsäure aufzufassen sei. Neuere Untersuchungen haben für die letztere Annahme entschieden, der zufolge der Isobarbitursäure die Formel



zukommt. Hydroxylamin wirkt nämlich auf die Isobarbitursäure nicht ein, dagegen liefert dieselbe beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Gestalt schwerlöslicher, farbloser, concentrisch gruppirter Prismen erhält. Die Analyse zeigt, dass ein Wasserstoffatom der Isobarbitursäure durch Acetyl ersetzt ist.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	42.4	42.8 pCt.
H	3.5	3.8 „
N	16.5	16.6 „

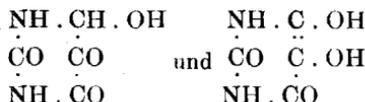
Beim Uebergiessen mit Bromwasser geht die Isobarbitursäure in Lösung; nach Zusatz von 1 Molekül Brom auf 1 Molekül der Säure tritt bleibende Rothfärbung ein. Die Lösung scheidet beim Verdunsten centimeterlange derbe Prismen ab, denen die Zusammensetzung der Dialursäure zukommt. Die neue Säure krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser, von denen eines bei 100° , das zweite erst bei $140 - 150^\circ$ völlig entweicht, nicht ohne dass dabei Rothfärbung und anscheinend geringe Zersetzung eintritt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
C	26.7	26.7	26.6 pCt.
H	4.4	4.9	4.5 „
N	15.6	15.9	— „
1 H_2O	10.0	10.5	— „
2 H_2O	20.0	22.5	21.6 „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 39.

Von der bekannten Dialursäure unterscheidet sich der Körper durch Krystallform und Wassergehalt, Leichtlöslichkeit in Wasser, sowie durch seine Beständigkeit gegen oxydirende Agentien; er sei daher als Isodialursäure bezeichnet. Auch Amidouracil und Hydroxyxanthin werden durch Bromwasser leicht in Isodialursäure verwandelt.

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf die Verbindung ein. Eine eingehendere Untersuchung der dabei entstehenden Körper wird wohl eine Entscheidung zwischen den denkbaren Formeln:



ermöglichen.

Die letztere Formel ist die des Monureides der Trioxyacrylsäure; da nun nach den schönen Untersuchungen von Emil Fischer die Harnsäure als das Diureid der Trioxyacrylsäure erscheint, so dürfte man erwarten, durch Einwirkung von Harnstoff auf Isodialursäure, falls dieser die letztere Formel zukommt, Harnsäure entstehen zu sehen.

Erwärmt man Isodialursäure mit dem gleichen Gewicht Harnstoff und der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit völlige Lösung ein. Beim Ein-giessen in Wasser scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Analysen zu der Formel der Harnsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ führen.

	Berechnet	Gefunden
C	35.7	35.7 pCt.
H	2.4	2.6 »
N	33.3	33.4 »

Der Körper erweist sich als eine Säure; er zersetzt Carbonate. Beim Abdampfen mit Chlorwasser und Betupfen des Rückstandes mit Ammoniak giebt er die Murexidreaction. Bringt man eine verdünnte Lösung des Körpers in Natriumcarbonat auf ein mit Silbernitratlösung getränktes Stück Filtrirpapier, so entsteht augenblicklich ein schwarzer Fleck.

In Fehling'scher Lösung löst sich der Körper zunächst auf; beim Erwärmen entsteht alsbald ein weisser Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen schnell unter Bildung von Kupferoxydul roth wird.

Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in den für die Harnsäure charakteristischen rechtwinkligen Täfelchen.

Eine Löslichkeitsbestimmung wurde in der Weise angestellt, dass eine bestimmte Menge des Körpers in heissem Wasser gelöst wurde. Nach zwei Tagen wurde die abgeschiedene Substanz abfiltrirt und das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene gebracht.

270 ccm von 18° enthielten 0.0301 g des Körpers, woraus sich die Löslichkeit = 1 : 9000 berechnet.

Für Harnsäure fand Bensch¹⁾ die Löslichkeit in Wasser von 20° = 1 : 14000—15000.

Wir möchten dieser Differenz kein entscheidendes Gewicht beimessen, da Bensch seine Lösung volle 8 Tage behufs völliger Abscheidung der Harnsäure stehen liess und wir ferner die Lösung unseres Körpers in Gefässen aus gewöhnlichem Natronglas vornahmen. Es ist aber bekannt, dass die Löslichkeit der Harnsäure durch Alkalien oder Salze beträchtlich erhöht wird.

Das Natronsalz der Säure erhielten wir durch Lösen derselben in einer heissen Lösung von Natriumbicarbonat. Beim Erkalten derselben schied sich ein voluminöser, sehr schwer löslicher Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadelchen bestehend erwies. Dasselbe Salz bildete sich auch beim Lösen der Säure in Natronlauge und Fällern mit Kohlensäure.

Ber. für $C_5H_3N_4O_3Na + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Na 11.56	10.9 pCt.
H ₂ O 4.52	4.8 »

Das Baryumsalz fiel beim Versetzen der heissen Lösung des Natronsalzes als unlöslicher amorpher Niederschlag.

Ber. für $(C_5H_3N_4O_3)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba 27.02	26.33 pCt.

Wir veröffentlichen diese noch unfertige Arbeit, da eine eingehende Vergleichung unserer Harnsäure mit der natürlichen voraussichtlich noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Leipzig, den 14. März 1888. I. Chem. Labor. der Universität.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 191.

Nächste Sitzung: Montag, 26. März 1888, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.