

Allgemeine Eigenschaften: Die Hydrosäuren werden von Permanganat sofort in der Kälte oxydirt. Die stabilen Säuren sind weniger löslich als die labilen; die Tetrahydrosäuren sind am leichtesten löslich. Dasselbe gilt im Allgemeinen von den Salzen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

377. O. Kühling: Ueber Azine der Harnsäuregruppe.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Vor einigen Jahren hat Hinsberg ¹⁾ bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Chinoxaline die Einwirkung von *m-p*-Toluyldiamin auf Alloxan studirt. Als Reactionsproduct der beiden zusammenwirkenden Substanzen erhielt er das Ureid der Oxychinoxalincarbonensäure, eine Verbindung, die durch Aufspaltung des Alloxan's unter Aufnahme der Elemente des Wassers und Condensation des Spaltungsproductes mit dem Diamin entstanden war, also ein Azin der Alloxansäure darstellte. Es schien mir von Interesse, das bei dieser Reaction nicht erhaltene Azin des Alloxan's selbst herzustellen, hauptsächlich deshalb, weil diese Verbindung und ihre Homologen ihrer Constitution nach der Harnsäure nahe stehen und vielleicht auch in ihrem chemischen Verhalten derselben ähneln würden. Ich bin zu meinem Ziel in sehr einfacher Weise gelangt, habe die leicht auszuführende Operation auch auf einige andere Diamine ausgedehnt, habe dann das Alloxantin und dessen Substitutionsproducte in den Kreis der Untersuchung gezogen und denke dieselbe auch auf andere geeignet erscheinende Körper der Harnsäuregruppe, wie Parabansäure, Allantoïn und ähnliche auszudehnen. Ferner habe ich, da die von Hinsberg aus seinem Ureid durch Kochen mit Alkalien leicht erhaltene Carbonensäure des Oxytoluchinoxalin's aus meiner Substanz nur sehr schwer und kaum rein zu erhalten war, diese Säure und ihre Homologen auf synthetischem Wege und zwar durch Einwirkung der betreffenden Diamine auf Mesoxalsäure dargestellt.

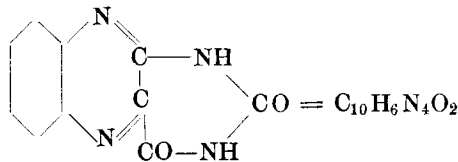
Ich lasse die Beschreibung der bisher gewonnenen Resultate hier folgen.

Es ist bekannt, dass Alloxan gegen Basen äusserst empfindlich ist und durch Alkalien, Kalk- und Barytwasser schon in der Kälte in Alloxansäure verwandelt wird. Es war daher sehr wahrscheinlich,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2130.

dass auch in den Hinsberg'schen Versuchen das stark basische Toluylendiamin die Aufspaltung veranlasst hatte, und die Möglichkeit lag vor, durch Arbeiten in neutraler oder schwach saurer Lösung diesen Uebelstand zu beseitigen. In der That bestätigte der Versuch diese Annahme. Durch Vereinigung wässriger Lösungen von Alloxan und salzsauren Diaminen entstanden glatt die gewünschten Reactionsproducte. Dieselben zeichnen sich durch grosse Schwerlöslichkeit, schwach saure Eigenschaften und ungemene Schwerverbrennlichkeit aus. Leidliche Analysenzahlen konnten nur durch anhaltendes Glühen im Sauerstoffstrom erhalten werden. Die Verbindungen zeigen auch in dieser Hinsicht eine gewisse Aehnlichkeit mit der Harnsäure, mit der sie, wie vorhin bemerkt, ihrer Constitution nach in sofern Verwandtschaft zeigen, als beiden der Alloxanrest gemeinsam ist, während der in der Harnsäure enthaltene Harnstoffrest hier durch die Gruppe

$$\text{R} \begin{cases} \text{N} = \text{N}^1) \\ \text{N} = \end{cases}$$
 vertreten ist. Ich habe den aus salzsaurem *o*-Phenylendiamin und Alloxan entstehenden Körper der Formel:

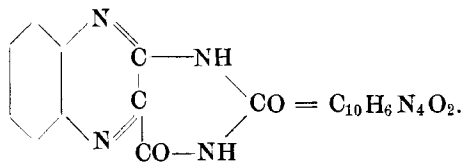


Alloxazin genannt und dementsprechend die mit Toluylen- und Naphtylendiamin erhaltenen Säuren als Tolu- und Naphtalloxazin bezeichnet.

Was die bisher gewonnenen Resultate betrifft, so erwähne ich davon kurz Folgendes:

I. Einwirkung der salzsauren *o*-Diamine auf Alloxan.

a) Alloxazin.



Vermischt man wässrige oder alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von Alloxan und salzsaurem *o*-Phenylendiamin und erwärmt kurze Zeit, so färbt sich die Flüssigkeit lebhaft gelb und es beginnt die Abscheidung eines gelben dichten Niederschlages. Derselbe wird abgetrennt und mit Wasser mehrmals ausgekocht, wo-

¹⁾ R = Phenylen, Toluylen, Naphtylen u. s. w.

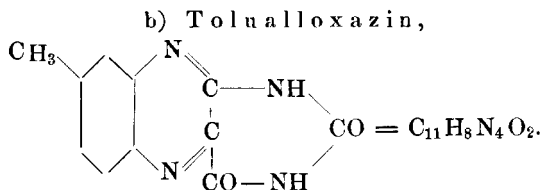
durch er als gelbes Pulver erhalten wird, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist. Der neue Körper ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. In wässerigen kohlensauren Alkalien löst er sich auf (nach dem Trocknen geht er erst beim Erwärmen in Lösung). Durch Mineralsäuren wird er aus dieser Lösung gefällt. Ein Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen. Bei hoher Temperatur (über 300°) tritt allmählich Zersetzung ein. Zur Analyse wurde er durch Lösen in kohlensauren Alkalien und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Die Salze der Säure sind wenig charakteristisch. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, werden aber schon durch Kohlensäure theilweise zersetzt. Das Barytsalz lässt sich aus den Lösungen der Alkalisalze durch Chlorbaryumlösung ausfällen. Es bildet einen gelben, flockigen Niederschlag, der indessen keine constante Zusammensetzung zu haben scheint. Wenigstens liessen sich gute Analysenzahlen nicht erhalten.

Die Zersetzung mit Alkalien, welche bei dem Hinsberg'schen Ureid glatt zur Bildung der entsprechenden Oxychinoxalincarbonensäuren führte, geht hier ausserordentlich langsam vor sich. Etwa ein halbes Gramm der Säure habe ich gegen 9 Stunden mit überschüssiger Kalilauge gekocht, und selbst nach dieser Zeit hatte die (schwache) Ammoniakentwicklung nicht aufgehört und der mit Chlorbaryumlösung erhaltene Niederschlag zeigte noch nicht die rein weisse Farbe des oxychinoxalincarbonensäuren Baryts. Andererseits konnte weder in Freiheit gesetztes Diamin noch Zersetzungsproducte desselben auch nur spurenweise nachgewiesen werden.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz gaben der Formel $C_{10}H_6N_4O_2$ entsprechende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		
C	56.07	55.75	55.76	— pCt.
H	2.80	3.12	3.15	— »
N	26.17	—	—	25.99 »



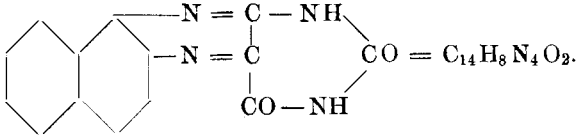
In ganz analoger Weise reagirt das *m-p*-Toluyldiaminchlorhydrat mit Alloxan. Beim Erhitzen wässriger Lösungen der genannten Reagentien scheidet sich eine gelbe mikrokrystallinische Ver-

bindung ab, welche der eben beschriebenen in Form, Löslichkeitsverhältnissen und chemischem Verhalten in jeder Beziehung ganz ähnlich ist.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden	
C	57.89	57.58	57.60 pCt.
H	3.51	3.91	3.89 »

c) Naphthalloxazin,



Die Verbindung wird, wie oben, aus salzsaurem 1.2 Naphtylendiamin und Alloxan dargestellt. Sie bildet ein gelbes mikroskopisches Pulver. Die Substanz ist nicht mehr in kohle-sauren Alkalien löslich, löst sich aber leicht in wässrigen Aetzalkalien und kann durch Ausfällen aus diesen Lösungen gereinigt werden. Ein Barytsalz wird, wie vorher, aus den alkalischen Lösungen durch Chlorbaryum gewonnen. Es scheidet sich als gelber Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist, sich aber bereits beim Trocknen im Exsiccator unter Regenerirung der Säure zersetzt. Die Löslichkeit der letzteren in Wasser ist minimal, in Alkohol ist sie nur wenig leichter löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich erst über 300°.

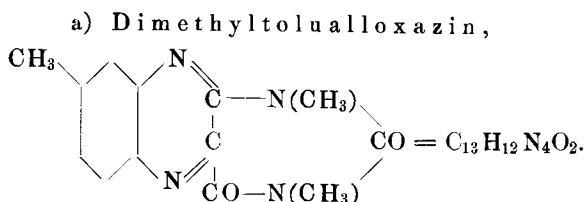
II. Einwirkung der salzsauren *o*-Diamine auf Alloxantin und substituirte Alloxantine.

Die Einwirkung der salzsauren Diamine auf Alloxantin geht in ganz analoger Weise vor sich wie bei den vorher beschriebenen Versuchen. Heisse wässrige Lösungen der erwäbnten Reagentien wurden vereinigt und schieden nach kurzer Zeit gelbe Niederschläge ab. Das Reactionsproduct vom salzsauren *m-p*-Toluylendiamin wurde näher untersucht. Es zeigte genau gleiche Löslichkeitsverhältnisse und dasselbe chemische Verhalten wie das Tolualloxazin. Eine zum Ueberfluss ausgeführte Verbrennung bestätigte die Identität der beiden Körper.

	Berechnet	Gefunden
C	57.89	57.50 pCt.
H	3.51	3.62 »

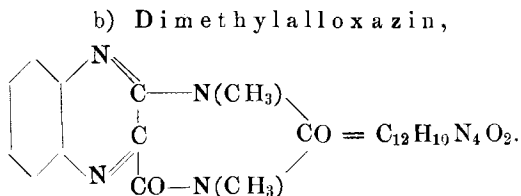
Ich bin deshalb, um zu den substituirten Alloxazinen zu gelangen, von den leichter zugänglichen substituirten Alloxantinen ausgegangen. Ich habe bisher die Verbindungen aus Tetramethylalloxantin einerseits und salzsaurem *o*-Phenyl- und *m-p*-Toluylen-

diamin andererseits hergestellt. Ueber das Product desselben substituirten Alloxantins mit Naphtylendiamin, sowie über die aus Dimethylalloxantin und Diaminen erhaltenen Substanzen werde ich später berichten.



Eine kochende wässrige Lösung von Tetramethylalloxantin wird mit einem Ueberschuss von salzsaurem *m-p*-Toluyldiamin in wässriger Lösung versetzt und noch einige Zeit im Sieden erhalten. Das substituirte Alloxazin scheidet sich dann allmählich in gelben deutlich krystallinischen Nadeln ab. Die Verbindung hat keine sauren Eigenschaften mehr. Sie löst sich weder in kohlen-sauren Alkalien noch in Aetzalkalien in der Kälte auf. Zur Analyse wurde sie aus heissem Wasser, in dem sie übrigens sehr schwer löslich ist (0.5 g brauchten zur Lösung etwa 2 L kochenden Wassers), umkrystallisirt und in feinen gelblich weissen Nadeln erhalten. Zum Umkrystallisiren eignet sich übrigens, wie ich später gesehen habe, heisser Alkohol weit besser. Die Substanz ist in demselben leichter löslich als in Wasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast quantitativ als gelbliches Krystallpulver ab. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 205 und 210°. Eine Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	60.94	60.63 pCt.
H	4.69	4.90 »



Wird in ganz analoger Weise erhalten. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Aus letzterem wird sie in Form eines gelblich-weißen, sandigen Krystallpulvers erhalten. Sie schmilzt bei 236°.

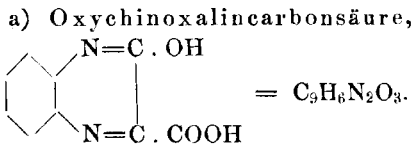
Eine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	59.50	59.18 pCt.
H	4.13	4.08 »

III. Einwirkung von *o*-Diaminen auf Mesoxalsäure.

Die Synthesen wurden mit den oben erwähnten salzsauren Diaminen und wässrigen Lösungen von Mesoxalsäure ausgeführt, welche durch Zersetzen von in Wasser suspendirtem mesoxalsaurem Baryt mit verdünnter Schwefelsäure bereitet worden waren.

Die Condensation verläuft in ganz ähnlicher Weise wie beim Alloxan. Die Producte sind Oxychinoxalincarbonsäuren. Dieselben sind wohl charakterisirte, gelb gefärbte, krystallinische Körper, welche sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und mit Basen beständige Salze bilden. Das aus Toluylendiamin entstehende Product ist bereits von Hinsberg durch Zersetzung seines Ureids mittelst Alkalien erhalten und loc. cit. beschrieben worden.



Beim Erwärmen wässriger Lösungen von salzsaurem *o*-Phenyldiamin und Mesoxalsäure färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag ab. Die Abscheidung ist jedoch nicht vollständig. Auch durch Eindampfen lässt sich die Ausbeute nicht wesentlich verbessern. Man verfährt deshalb zweckmässig so, dass man die noch heisse Lösung mit Chlorbaryum versetzt und mit Ammoniak alkalisch macht. Es scheidet sich dann ein Gemenge von oxychinoxalincarbonsaurem und schwefelsaurem Baryt aus. (Ein Ueberschuss von Schwefelsäure wurde, als der Reaction nicht hinderlich, beim Zersetzen des mesoxalsauren Baryts nicht vermieden.) Dies Gemisch wurde durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, in der das Barytsalz der Carbonsäure unter Zersetzung in Chlorbaryum und die freie Säure löslich ist, getrennt und durch Versetzen der heissen Lösung mit Ammoniak das Salz in schönen Krystallnadeln erhalten. Zur Analyse wurde dasselbe bei 125° getrocknet und gab folgendes Resultat:

Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba 26.60	26.23 pCt.

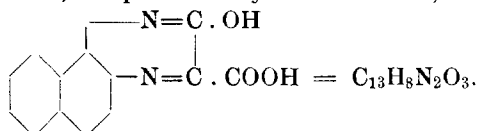
Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die freie Säure, die aus heissem Wasser in feinen gelben

Nadeln erhalten wird. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzt sie sich gegen 200°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	56.84	56.55 pCt.
H	3.16	3.45 »

b) Naphtazinoxycarbonsäure,



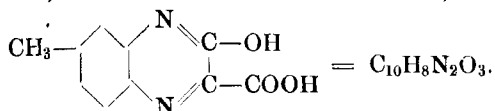
Entsteht in gleicher Weise wie die eben beschriebene. In Folge der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser ist der Umweg über das Barytsalz hier überflüssig. Die Verbindung scheidet sich fast quantitativ aus und wird durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
N	11.66	— 11.44 pCt.
C	65.00	64.71 — »
H	3.33	3.84 — »

Das Barytsalz wird aus der alkalischen Lösung als gelblich gefärbter flockiger Niederschlag gefällt.

c) Toluchinoxalincarbonsäure,



Die Verbindung ist bereits von Hinsberg (loc. cit.) dargestellt und beschrieben worden. Aus Mesoxalsäure entsteht sie in ganz ähnlicher Weiser wie die vorher beschriebenen. Sie ist in Wasser schwerer löslich als die nicht substituirte, leichter als die Naphtazinoxycarbonsäure.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.