

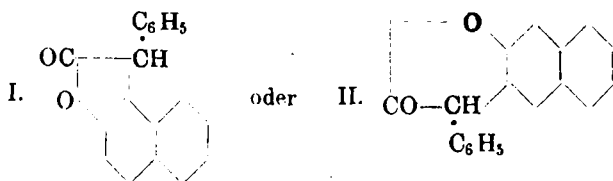
selbst in heissem Alkohol schwer löslich sind, während sie sich in heissem Eisessig ziemlich leicht und noch mehr in heissem Benzol lösen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}O_2$.

Procente: C 83,07, H 4,61.

Gef. » » 82,69, » 4,93.

Es konnte bisher nicht entschieden werden, ob diesem Lacton die Formel



zukommt. Wahrscheinlicher ist I, da bekanntlich ein zweiter Substituent nur sehr selten die Stellung 3 im Naphtalinkern aufsucht, wenn der erste Substituent (OH) die Stellung 2 einnimmt.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind vor etwa Jahresfrist im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Charlottenburg ausgeführt worden.

Freiburg, Schweiz. December 1896.

21. Otto Bromberg: Ueber die Verbindungen des Alloxans und Dimethylalloxans mit dem Semicarbazid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Nachdem die Verwandlung der Pseudoharnsäure in Harnsäure aufgefunden war¹⁾, lag der Gedanke nahe, die gleiche Ringschliessung auf andere Alloxanderivate mit längerer Seitenkette auszudehnen. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Emil Fischer habe ich deshalb das Alloxan und seine Dimethylverbindung mit dem Semicarbazid combinirt, um das bei dieser Reaction zu erwartende Hydrazone durch Wasserentziehung in ein harnsäureähnliches Product überzuführen. Die Versuche haben aber ergeben, dass hier an Stelle der Hydrazone andere, wasserreichere Producte gebildet werden. Zudem zeigen Alloxan und Dimethylalloxan bei dieser Reaction auch noch eine charakteristische Verschiedenheit. Das erstere vereinigt sich mit

¹⁾ E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 2474.

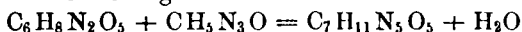
dem Semicarbazid zunächst zu einem Körper $C_5H_9N_5O_6$, welcher nach der Gleichung



entsteht.

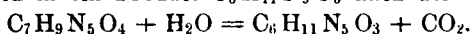
Wird dieses Product mit Mineralsäuren gekocht, so verliert es ein Molekül Wasser und geht in die Verbindung $C_5H_7N_5O_5$ über.

Genau unter denselben Bedingungen reagirt das Dimethylalloxan zuerst nach der Gleichung



und das hierbei entstehende Product verliert dann ebenfalls beim Kochen mit Säuren die Elemente des Wassers und geht in die Verbindung $C_7H_9N_5O_4$ über.

Wird die letzte Substanz mit Natronlauge gelinde erwärmt, so nimmt sie die Elemente des Wassers auf, verliert Kohlensäure und verwandelt sich in ein Product $C_6H_{11}N_5O_3$ nach der Gleichung



Es ist mir nicht gelungen die Structur dieser 5 neuen Verbindungen zu ermitteln. Ich werde deshalb die vier ersten mit den rein empirischen Namen: Alloxansemicarbazid und Anhydroalloxansemicarbazid bezw. Dimethylalloxansemicarbazid und Anhydroverbindung bezeichnen. Die letzte Substanz lasse ich dagegen unbenannt.

Alloxansemicarbazid, $C_5H_9N_5O_6$.

Werden gleiche Theile krystallisirtes Alloxan und salzsaures Semicarbazid getrennt in der fünffachen Menge Wasser gelöst, dann kalt mit einander vermischt, und eine concentrirte Lösung von Natriumacetat zugefügt, so scheidet sich alsbald ein dicker Krystallbrei ab. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wovon ungefähr die zwanzigfache Menge zum Lösen nöthig ist. Für die Analyse diente die im Vacuum getrocknete Substanz.

Analyse: Ber. für $C_5H_9N_5O_6$.

Procente: C 25.53, H 3.83, N 29.79.

Gef. » » 25.49, » 4.01, » 29.37.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in farblosen breiten Nadeln, welche bei 100^0 kaum an Gewicht abnehmen, über 120^0 erhitzt sich unter Rothviolettfärbung zersetzen und bis 260^0 völlig zerstört sind. Von verdünnten Alkalien wird das Product gelöst, aber beim Stehen und besonders beim Erwärmen rasch zersetzt.

Anhydroalloxansemicarbazid, $C_5H_7N_5O_5$.

Dasselbe entsteht aus der vorhergehenden Verbindung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Man löst zu dem Zweck 1 Theil der Verbindung in 20 Theilen Wasser, fügt anderthalb Theile 14-procentiger Salzsäure zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Dabei färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb, und nach kurzer Zeit krystallisirt

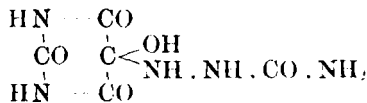
darans die Anhydroverbindung in feinen farblosen Nadeln. Dieselben werden nach 15 Minuten langem Erwärmen heiss filtrirt. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Alloxansemicarbazid; die Mutterlauge giebt beim weiteren Erhitzen eine neue, aber viel geringere Krystallisation. Für die Analyse wurde das Product aus der 300-fachen Menge heissem Wasser unkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_5O_5$.

Procente: C 27.65, H 3.23, N 32.26.

Gef. » » 27.77, » 3.20, » 32.70, 32.82.

Die Verbindung verliert beim Erhitzen bis 150° kein Wasser, färbt sich aber allmählich gelblich. Ueber 180° erhitzt tritt Zersetzung ein, die bis 280° eine vollständige wird. In verdünnten Alkalien löst sie sich beim gelinden Erwärmen mit gelber Farbe und wird beim Kochen damit zerstört; auch in starkem Ammoniak ist sie ziemlich leicht löslich. Sie reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme recht stark. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit nicht zu viel Silbernitrat, so entsteht ein farbloser gallertartiger Niederschlag, welcher sich beim Kochen nur wenig färbt. Hat man dagegen einen Ueberschuss von Silberlösung angewandt, so ist der Niederschlag röthlich gefärbt und wird beim Kochen schwarz. Behandelt man die feingepulverte Substanz bei gelinder Wärme mit Salzsäure und Kaliumchlorat, so entsteht eine Lösung, welche beim Abdampfen ziemlich starke Murexidreäction giebt. Hiernach scheint die Verbindung noch ein Derivat des Alloxans und nicht der Alloxansäure zu sein. Man könnte deshalb vermuthen, dass sie folgendermaassen



constituirt ist, aber ihre Beständigkeit gegen Mineralsäuren macht diese Formel wieder zweifelhaft.

Dimethylalloxansemicarbazid, $C_7H_{11}N_5O_5$.

Die Verbindung wird auf ganz analoge Weise dargestellt wie das Alloxanderivat, unterscheidet sich aber von diesem, wie schon erwähnt, durch die Zusammensetzung. Für die Analyse wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum oder bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}N_5O_5$.

Procente: C 31.29, H 4.49, N 28.57.

Gef. » » 31.23, » 4.82, » 28.23.

Beim Erhitzen über 120° fängt die Substanz an sich zu färben und ist bei 240° vollständig zerstört; sie krystallisirt aus Wasser in sehr kleinen schiefen, zugespitzten Tafeln. Beim Kochen mit Alkalien

wird sie ebenfalls zerstört. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren verliert sie nochmals Wasser und geht über in das

Anhydrodimethylalloxansemicarbazid, $C_7H_9N_5O_4$.

Das letztere kann deshalb auch direct aus Dimethylalloxan und salzsaurem Semicarbazid dargestellt werden. Man löst zu dem Zweck molekulare Mengen der beiden Componenten getrennt in der fünf-fachen Menge Wasser, vermischt die Lösungen und kocht einige Minuten. Dabei fällt das Anhydrodimethylalloxansemicarbazid in feinen, farblosen, sechseckigen Blättchen aus; dieselben wurden aus der 400-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet, wobei übrigens keine wesentliche Gewichtsabnahme stattfand.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_5O_4$.

Procente: C 37.00, H 3.97, N 30.84.

Gef. » » 36.89, » 4.15, « 30.70.

Auch diese Substanz hat keinen Schmelzpunkt; über 190° beginnt sie sich zu verändern und wird gegen 240° unter starker Gasentwicklung völlig zerstört. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat giebt sie auch noch die Murexidreaction, aber nicht besonders stark. Sie löst sich in Alkalien und reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme recht stark. Aber auch von Alkali allein wird sie beim Erwärmen verändert und verwandelt sich dabei, wie schon erwähnt, theilweise in die Verbindung $C_6H_{11}N_5O_3$.

Um diese Reaction auszuführen, löst man 1 g Anhydrodimethylalloxansemicarbazid in 15 ccm Wasser und 1 ccm 33-procentiger Natronlauge durch kurzes Erwärmen auf 60° . Zuerst entsteht bei dieser Operation das krystallisirte Natriumsalz, welches dann mit rothgelber Farbe sich auflöst; schliesslich schlägt die Farbe in Hellgelb über, und es tritt ein schwacher Geruch nach Ammoniak auf. Wird jetzt die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so fällt die neue Verbindung in feinen farblosen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man lange feine Prismen, deren Menge aber nie mehr als 20 pCt. der angewandten Substanz betrug. Für die Analyse diente ein bei 100° getrocknetes Präparat.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}N_5O_3$.

Procente: C 35.82, H 5.47, N 31.88.

Gef. » » 35.93, 5.64, « 34.21.

Die Verbindung entsteht mithin nach der Gleichung:



Im Capillarrohr rasch erhitzt zersetzt sie sich gegen 270° vollständig.