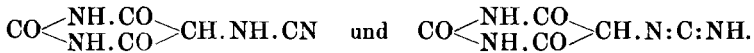


**424. Emil Fischer und Hermann Tüllner: Verwandlung der Isoharnsäure in Harnsäure und Thioxanthin.**

[Aus dem I. chem. Institut der Berliner Universität.]

(Eingegangen am 8. Juli 1902.)

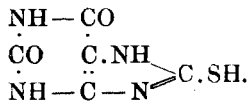
Die aus Alloxantin und Cyanamid entstehende Isoharnsäure ist seit der Entdeckung durch Mulder<sup>1)</sup> nur selten Gegenstand der Untersuchung gewesen. Mulder selbst hat für die Verbindung folgende beiden Formeln discutirt, ohne aber den definitiven Beweis dafür liefern zu können:



Matignon<sup>2)</sup> hält erstere für richtig, und er war auch im Stande, die Säure durch Alkalien in Pseudoharnsäure überzuführen. Nachdem es gelungen war, die Pseudoharnsäure in Harnsäure umzuwandeln, lag es nahe, den gleichen Versuch mit der Isoharnsäure zu wiederholen. Derselbe hat in der That das erwartete Resultat ergeben. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird Isoharnsäure fast quantitativ in Harnsäure verwandelt. Ob dabei zuerst durch Wasseraddition Pseudoharnsäure gebildet wird, haben wir nicht geprüft.

Gegenüber dem Schwefelwasserstoff verhält sich die Isoharnsäure ebenfalls wie ein echtes Cyanamidderivat. In ammoniakalischer Lösung addirt sie ihn ausserordentlich leicht und bildet das Ammoniumsalz einer schwefelhaltigen Säure, dessen Zusammensetzung den Salzen der Pseudoharnsäure entspricht. Die gleiche Verwandlung erfährt die Isoharnsäure beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung der Alkalisulfide. Auffallender Weise ist die neue, schwefelhaltige Säure selbst sehr leicht löslich in Wasser, sodass für ihre Isolirung der Umweg über das Baryumsalz nöthig war. Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Säure gegen Platinchlorid. Sie giebt damit in wässriger Lösung einen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, dann frei von Chlor ist und als eine complexe Platinverbindung der Säure betrachtet werden muss.

Beim Kochen mit Mineralsäuren verhält sich die schwefelhaltige Säure ganz analog der Pseudoharnsäure; denn sie liefert dabei das früher auf anderem Wege gewonnene 2.6-Dioxy-8-thiopurin<sup>3)</sup>,

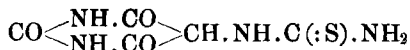


<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 1235 [1873].

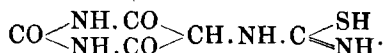
<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 28, 375

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 445 [1898].

Wir halten es demnach für wahrscheinlich, dass sie der Pseudo-harnsäure analog constituirt ist, und dass ihre Structur durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt wird:



oder



Die Verbindung ist ganz verschieden von den beiden bisher unter dem Namen Thiopseudoharnsäure beschriebenen Producten<sup>1)</sup>. Wir nennen sie deshalb zum Unterschiede von diesen  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure.

Da das zuvor erwähnte Dioxythiopurin, wie schon bekannt, leicht in Xanthin verwandelt werden kann, so ist durch obige Reactionen eine neue Synthese des Xanthins verwirklicht, wobei Alloxan, bezw. Alloxantin und Cyanamid als Ausgangsmaterialien dienen.

Für die Darstellung der Isoharnsäure haben wir das Verfahren von Mulder beibehalten. Aber an Stelle des ziemlich theuren Cyanamids verwandten wir das Cyanamidnatrium, welches seit Kurzem von der Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. im Grossen hergestellt wird. Das Präparat, welches 80 pCt. Cyanamidnatrium enthielt, wurde in wenig kaltem Wasser gelöst, bei 0° mit Salzsäure neutralisirt und dann in dem von Mulder angegebenen Verhältniss der kochenden, heissen, möglichst concentrirten, wässrigen Lösung von Alloxantin zugegeben. Die Mischung färbt sich rasch erst braun, dann rothviolet und schliesslich im Laufe von etwa 10 Minuten reingelb. Gleichzeitig fällt Isoharnsäure als hellgelb gefärbtes Pulver aus. Die Ausbeute war etwas grösser, wie Mulder angiebt, sie betrug 38 pCt. des angewandten Alloxanthins oder 73 pCt. der Theorie. Das Product kann für alle weiteren Operationen benutzt werden.

#### Ueberführung der Isoharnsäure in Harnsäure.

Kocht man Isoharnsäure mit der 50-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure, so findet nach einigen Minuten klare Lösung statt. Wird die Flüssigkeit erst über freier Flamme, später auf dem Wasserbade ungefähr auf  $\frac{1}{15}$  des ursprünglichen Volumens verdampft, so fällt die entstandene Harnsäure als krystallinisches und schwach gelb gefärbtes Pulver aus. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Aus 3.9 g Isoharnsäure wurden 3.8 g Harnsäure gewonnen.

<sup>1)</sup> Nencki, diese Berichte 4, 723 [1871] und E. Fischer und L. Ach, Ann. d. Chem. 288, 171 [1895].

Zur Reinigung wird das Rohproduct in sehr verdünnter, heisser Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure wieder abgeschieden. Will man ein ganz farbloses Product erhalten, so ist es nöthig, zur alkalischen Lösung einige Tropfen Permanganatlösung hinzuzufügen. Die Analyse der Harnsäure gab folgende Zahlen:

0.1462 g Sbst.: 0.1902 g CO<sub>2</sub>, 0.0315 g H<sub>2</sub>O. — 0.1165 g Sbst.: 33 ccm N (16.5°, 766 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 35.71, H 2.38, N 33.33.

Gef. » 35.48, » 2.39, » 33.21.

Das Präparat zeigte alle Merkmale der Harnsäure. Zur besonderen Unterscheidung von der so ähnlichen Isoverbindung haben wir noch die Verwandlung in Allantoin mit Permanganat benutzt<sup>1)</sup>. Die Ausbeute an Letzterem betrug 70 pCt. der Theorie. Das Präparat gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Zahlen:

0.0926 g Sbst.: 28.2 ccm N (15.5°, 755 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 35.44. Gef. N 35.36.

Wir haben uns noch durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass die Isoharnsäure unter gleichen Bedingungen kein Allantoin liefert.

#### γ-Thiopseudoharnsäure.

Wegen der schönen Eigenschaften des Ammoniumsalzes stellt man die Säure am besten mit Hülfe von Schwefelammonium dar.

10 g fein gepulverte Isoharnsäure wurden unter Umrühren in 80 ccm einer 45-procentigen, wässrigen Lösung von neutralem Schwefelammonium eingetragen, und die Mischung im verschlossenen Gefäss, anfänglich unter zeitweisem Umschütteln, 5 Stunden auf 100° erhitzt. Es findet dabei keine Lösung statt, denn anfänglich entsteht ziemlich schwer lösliches, isoharnsaurer Ammonium und dieses wandelt sich allmählich in das Salz der γ-Thiopseudoharnsäure, welches zum Schluss die ganze Flüssigkeit in schwach grau gefärbten, glänzenden Nadeln erfüllt. Man lässt erkalten, wobei noch ein kleinerer Theil des Salzes auskrystallisirt, filtrirt und entfernt die Mutterlauge entweder durch starkes Abpressen oder durch Waschen mit wenig eiskaltem Wasser und dann mit Alkohol und Aether. Die Menge des über Schwefelsäure getrockneten Rohproductes betrug durchschnittlich 12 g oder 92 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Salz aus der 12-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt und war dann ganz farblos. Seine Menge betrug jetzt noch 9.6 g oder etwa 74 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde es 2 Mal aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>1)</sup> Vergl. E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 2474 [1895].

0.1569 g Subst.: 0.1571 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.0892 g Subst.: 24.2 ccm N (17°, 757 mm).

0.1216 g Subst.: 0.1219 g CO<sub>2</sub>, 0.0453 g H<sub>2</sub>O. — 0.2028 g Subst. (nach Kjeldahl): 45.25 ccm <sup>10</sup>N-Oxalsäure.

0.212 g Subst.: 0.2123 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Subst.: 46.4 ccm N (19°, 765 mm).

0.2063 g Subst.: 0.2146 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 27.39, H 4.11, N 31.96, S 14.61.

Gef. C 27.31, 27.34, 27.31, H 3.73, 4.14, 4.14, N 31.36, 31.24, 31.3, S 14.29.

Das Salz krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch kleinen, farblosen dünnen Prismen oder Nadeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und in Alkohol und Aether fast unlöslich. Im Capillarrohr zersetzt es sich gegen 255° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Zum Unterschied von isoharnsaurem Ammonium färbt es sich in wässriger Lösung bei Zutritt der Luft nicht purpurroth.

Die Bildung des Salzes erfolgt übrigens auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar ziemlich rasch. Das liess sich am schönsten beobachten, als eine heiss bereitete Lösung von 1 g Isoharnsäure, 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 25 pCt.), nach dem Abkühlen mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Nach einigen Minuten begann dann die Abscheidung des  $\gamma$ -thiopseudoharnsauren Salzes. Die Ausbeute betrug aber, auch nach längerem Stehen, wegen der viel grösseren Verdünnung nur 77 pCt. der Theorie. Endlich ist es für die Bildung des Salzes ziemlich gleichgültig, ob neutrales oder saures Schwefelammonium verwandt wird.

Die Alkalisalze der  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure haben nicht so schöne Eigenschaften wie die Ammoniakverbindung. Sie krystallisiren schlechter, sind leichter löslich und in Folge dessen schwerer zu reinigen. Zur Darstellung des Natriumsalzes wird 1 g Isoharnsäure mit 3 g Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O) und 12 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Beim häufigen Umschütteln entsteht nach etwa 1/2 Stunde eine klare, aber gelb gefärbte Lösung, die beim Ansäuern mit Essigsäure das Natriumsalz abscheidet. Es ist aber vorthellhaft, die alkalische Lösung noch mehrere Stunden im Wasserbade zu erwärmen, weil dann eine vollständigere Umwandlung der Isoharnsäure stattfindet, und in Folge dessen das thiopseudoharnsaure Salz reiner wird. Zum Schluss lässt man die Lösung, welche eine charakteristische Fluorescenz zeigt, erkalten, übersättigt mit Essigsäure und kühlt auf 0° ab. Dabei entsteht ein dicker Brei von äusserst feinen, biegsamen Nadelchen, die schwach grau gefärbt sind. Dieser wurde abgesaugt, scharf abgepresst, in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, von zurückbleibendem Schwefel filtrirt und durch Abkühlen wieder ausgeschieden. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 70—75 pCt. der

Theorie. Beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser unter Zusatz von Thierkohle traten aber starke Verluste ein. Für die Analyse diente ein mehrmal aus Wasser umgelöstes und erst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 109° getrocknetes Präparat. Die Zahlen passen am besten auf die Formel  $C_5H_5N_4O_3SNa + \frac{1}{2}H_2O$ .

0.2287 g Sbst.: 0.2189 g  $CO_2$ , 0.0608 g  $H_2O$ . — 0.3337 g Sbst.: 0.097 g  $Na_2SO_4$ .

$C_5H_5N_4O_3SNa + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 25.75, H 2.58, Na 9.87.  
Gef. » 26.10, » 2.95, » 9.42.

Leider war es uns aber nicht möglich, das angenommene Krystallwasser direct zu bestimmen, weil die Substanz sich bei höherer Temperatur zersetzt, und da die Resultate der Analysen auch nicht scharf mit der Berechnung übereinstimmen, so können wir die obige Formel nur als eine vorläufige ansehen.

Das Kaliumsalz wird genau auf dieselbe Weise gewonnen und bildet noch feinere Nadelchen als die Natriumverbindung, sodass es dem unbewaffneten Auge amorph erscheint. Viel schöner ist das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Baryumsalz. Es fällt aus der Lösung der vorangehenden Salze auf Zusatz von Chlorbaryum. Am besten wird es aus dem Ammoniumsalz bereitet, indem man dessen wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum versetzt, den krystallinischen Niederschlag filtrirt und mit kaltem Wasser wäscht. Aus heissem Wasser, worin es verhältnissmässig leicht löslich ist, krystallisirt es beim Abkühlen in farblosen, mit blossen Auge erkennbaren Prismen, welche häufig zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Für die Analysen wurde das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Präparat über Schwefelsäure getrocknet. Die Zahlen passen am besten auf die Formel  $(C_5H_5N_4O_3S)_2Ba + 3H_2O$ .

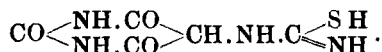
0.3151 g Sbst.: 0.1239 g  $BaSO_4$ . — 0.1973 g Sbst.: 0.1489 g  $CO_2$ , 0.049 g  $H_2O$ . — 0.2086 g Sbst.: 34.1 ccm N (20°, 761 mm).

$(C_5H_5N_4O_3S)_2Ba + 3H_2O$ . Ber. C 20.24, H 2.69, N 18.89, Ba 23.10.  
Gef. » 20.58, » 2.76, » 18.73, » 23.12.

Leider war die directe Bestimmung des Krystallwassers auch hier nicht möglich, weil das Salz schon bei 109° anfängt, sich zu färhen und bei noch höherer Temperatur eine stärkere Zersetzung erfährt, ehe das Wasser ausgetrieben ist.

Zur Bereitung der freien  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure wurde eine abgewogene Menge des Baryumsalzes in heissem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung bei 20 mm Druck rasch verdampft. Dabei bleibt die Säure als weisse krystallinische Masse zurück, die mit eiskaltem Wasser aufgeschlämmt und filtrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Die Analysenzahlen stimmen auf die Formel:



0.1551 g Subst.: 0.1699 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt.

0.1903 g Subst. erforderten 37.5 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Normal-Salzsäure.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 29.70, H 2.97, N 27.72.

Gef. » 29.87, » 3.21, » 27.59.

Die Säure ist in Wasser besonders in der Wärme sehr leicht löslich, reagiert stark sauer und bildet farblose, feine Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich mit Gasentwicklung. In wässriger Lösung zersetzt sie sich bei längerem Stehen, wobei Thioxanthin und nebenher etwas freier Schwefel entstehen.

Platinverbindung der  $\gamma$ -Thio-pseudoharnsäure.

Versetzt man die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Salze mit Platinchlorid, so entsteht zuerst ein rein gelber, amorpher Niederschlag. Ist ein Ueberschuss von Platinchlorid zugegen und die Lösung nicht zu concentrirt, so löst sich dieser Niederschlag beim Erwärmen, und nach einigen Augenblicken fällt ein neues, aus feinen gelben, wetzsteinförmigen Kryställchen bestehender Niederschlag. Für die Darstellung desselben eignet sich am meisten das Natriumsalz. Man löst 1 g desselben in 10 ccm Wasser, fügt einige Cubikcentimeter starker Salzsäure und dann soviel einer 10-procentigen Platinchloridlösung hinzu, bis keine Fällung mehr eintritt. Wird jetzt unter Umschütteln vorsichtig erwärmt, so tritt die eben erwähnte Erscheinung, Auflösung des amorphen Niederschlages und sofortige Abscheidung des krystallinischen Productes, ein. Dasselbe wird filtrirt und mit Wasser gewaschen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, dagegen wird es von kalten verdünnten Alkalien leicht gelöst und beim Uebersättigen mit Salzsäure oder auch schon beim Einleiten von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff wieder krystallinisch abgeschieden. Diese Eigenschaft haben wir für die Reinigung benutzt. Man muss aber bei dem Lösen in Alkalien höhere Temperatur und längeres Stehenlassen vermeiden, weil sonst eine tiefergehende Zersetzung des Körpers eintritt. Man schlämmt deshalb mit der 20-fachen Menge Wasser an, versetzt mit soviel Natronlauge, dass gerade Lösung eintritt, filtrirt, wenn nöthig, rasch und übersättigt sofort mit Salzsäure. Die Platinverbindung fällt dann in schönen, hellgelben, glänzenden Kryställchen aus, welche filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analysen passen am besten auf die Formel:



Zum Vergleich geben wir aber auch die Werthe, welche die um 2 H ärmere Formel verlangt. Man sieht daraus, dass die Analyse keine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln giebt.

0.312 g Sbst.: 0.0984 g Pt. — 0.2017 g Sbst.: 0.1449 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1874 g Sbst.: 28.8 ccm N (15°, 759,5 mm). — 0.1584 g Sbst.: 0.118 g BaSO<sub>4</sub>.

Das Krystallwasser wurde durch dreistündiges Erhitzen im Toluolbade bestimmt, wobei sich die Substanz etwas dunkler färbte.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Pt + H<sub>2</sub>O. Ber. Pt 31.71, C 19.51, H 1.95, N 18.21, S 10.41.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Pt + H<sub>2</sub>O. » » 31.81, » 19.58, » 1.63, » 18.27, » 10.44.

Gef. » 31.54, » 19.59, » 2.13, » 17.98, » 10.23.

0.2234 g Sbst. verloren 0.0056 g H<sub>2</sub>O.

Ber. H<sub>2</sub>O 2.93, 2.94. Gef. 2.51.

Die obigen beiden Formeln der wasserfreien Verbindung lassen sich auflösen in (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Pt, bezw. (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Pt, und die Substanz erscheint mithin als eine Combination von 2 Molekülen der  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure, in welchen 2 bezw. 4 Wasserstoffatome durch das Platin ersetzt sind.

Das Verhalten gegen Alkali macht es aber wahrscheinlich, dass hier nicht ein einfaches Platinsalz der  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure, sondern vielmehr eine complexe Säure vorliegt.

Analoge Verbindungen des Platins scheinen bisher nicht beobachtet zu sein. Der gewöhnliche Sulfoharnstoff liefert bekanntlich in neutraler Lösung mit Platinchlorid eine schwer lösliche rothe Verbindung von der ungewöhnlichen Formel (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>HCl.PtCl<sub>2</sub><sup>1)</sup>, Wir kamen dadurch auf die Vermuthung, dass vielleicht die Aeylderivate des Sulfoharnstoffs, in welchen die basischen Eigenschaften sehr abgeschwächt sind, mit Platinchlorid chlorfreie Platinproducte liefern würden, welche der Platinverbindung der  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure entsprechen könnten. Wir haben deshalb das Verhalten des Benzoylthioharnstoffs gegen Platinchlorid geprüft. Schon Pike<sup>2)</sup> hat angegeben, dass dabei ein krystallisirendes Salz entstehe, dessen Zusammensetzung er aber nicht feststellte. Zur Bereitung desselben haben wir den Benzoylthioharnstoff in der 150-fachen Menge 96-procentigen Alkohols heiss gelöst und zu der Flüssigkeit eine concentrirte, wässrige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure im Ueberschuss zugefügt. Dabei entsteht sofort ein gelber Niederschlag, welcher aus feinen, meist sternförmig gruppirten Nadeln besteht. Er wurde nach dem Filtriren und Waschen mit Alkohol für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltenen Zahlen passen ziemlich gut zu der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.CS.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HCl.PtCl<sub>2</sub>, schliessen aber die um 2 Atome Wasserstoff ärmere Formel nicht mit Sicherheit aus.

<sup>1)</sup> Reynolds, Ann. d. Chem. 150, 233 [1869].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 6, 755 [1873].

0.2243 g Sbst.: 0.0654 g Pt. — 0.1599 g Sbst.: 0.1702 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O. — 0.0972 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 758 mm). — 0.3073 g Sbst.: 0.2096 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2651 g Sbst.: 0.167 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt. Ber. Pt 29.43, C 28.98, H 2.57, N 8.45, S 9.66, Cl 16.07.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt. Ber. » 29.52, » 29.07, » 2.27, » 8.48, » 9.69, » 16.12.

Gef. » 29.16, » 29.03, » 2.56, » 8.02, » 9.37, » 15.58.

Das Salz ist mithin ebenso zusammengesetzt wie die oben erwähnte Verbindung des Sulfoharnstoffs selbst und unterscheidet sich von dem Derivat der  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure ganz scharf durch den Chlorgehalt.

Die Platinverbindung der  $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure repräsentirt also wahrscheinlich einen neuen Typus von organischen Platinverbindungen und verdient aus diesem Grunde ausführlicher studirt zu werden.

#### Verwandlung der $\gamma$ -Thiopseudoharnsäure in Thioxanthin.

Wird das Ammoniumsalz mit der 20-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure zum Kochen erhitzt, so löst es sich erst klar auf und nach wenigen Minuten beginnt schon die Abscheidung des Thioxanthins als schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver. Man erhitzt dann noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und verdampft nun die Flüssigkeit, um die Abscheidung des Thioxanthins zu vervollständigen, bis auf ein kleines Volumen. Zum Schluss wird mit Wasser versetzt, die Krystallmasse abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde das Thioxanthin in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, mit wenig Thierkohle gekocht, und aus dem Filtrat in der Hitze mit Salzsäure wieder gefällt. Die Ausbeute an diesem reinen Präparat betrug 70 pCt. der Theorie, und das Product zeigte völlige Uebereinstimmung mit dem Thioxanthin (2.6-Dioxy-8-thiopurin). So enthielt das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Präparat 1 Molekül Krystallwasser, welches bei siebenstündigem Erhitzen auf 150° entwich.

0.3072 g Sbst.: verloren 0.027 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 8.91. Gef. H<sub>2</sub>O 8.79.

Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.1638 g Sbst.: 0.1956 g CO<sub>2</sub>, 0.0328 g H<sub>2</sub>O. — 0.1122 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 770 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. C 32.61, H 2.17, N 30.43.

Gef. » 32.57, » 2.22, » 30.06.

Die Schwefelbestimmung wurde mit dem krystallwasserhaltigen Product ausgeführt.

0.1814 g Sbst.: 0.2051 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. S 15.84. Gef. S 15.53.

Ebenso wie das Ammoniumsalz kann auch das Natrium- oder Kalium-Salz für die Darstellung des Thioxanthins dienen, und es ist



nicht einmal nöthig, die Alkalisalze zu isoliren, es genügt vielmehr, die Lösung der Isoharnsäure in dem Schwefelkali mit viel Salzsäure zu übersättigen, den abgeschiedenen Schwefel zu filtriren, dann zu kochen und zu verdampfen, wobei sich ebenfalls das Thioxanthin, allerdings stärker verunreinigt, als bei Anwendung des Ammoniumsalzes, abscheidet.

#### 425. Einar Biilmann: Beiträge zur Chemie der organischen Quecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

Es sind früher durch Untersuchungen von Hofmann und Sand<sup>1)</sup> und von mir<sup>2)</sup> eine Reihe Quecksilberverbindungen durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Olefine und Allylkohol dargestellt worden. In der nun mitzutheilenden Arbeit wird die Einwirkung auf eine Reihe ungesättigter Säuren untersucht, und zwar Acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimmtsäure, Fumarsäure und Mesaconsäure, von welchen jedoch nur die fünf ersten die Fähigkeit zeigen, mit Mercurisalzen Verbindungen zu bilden, worin das Quecksilber als an Kohlenstoff gebunden aufzufassen ist. Fumarsäure und Mesaconsäure gaben zwar Quecksilberverbindungen, dieselben waren aber nur die normalen Quecksilbersalze der genannten Säuren. Die mit ungesättigten Säuren erhaltenen Quecksilberverbindungen sind als Hydroxy-Mercuri-Additionsproducte aufzufassen und gehören somit zu derselben Art, wie die Aethanol- und Propylenglykol-Verbindungen von Hofmann und Sand, enthalten also die Gruppe  $\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{Hg})\cdot$ , worin das Quecksilber mit einem Säurerest verbunden ist, welcher natürlich sehr wohl von dem in Reaction getretenen Molekül der ungesättigten Säure herrühren kann. Die Stellung des Quecksilbers und der Hydroxylgruppe im Molekül liess sich leider bisher nicht feststellen. Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass diejenigen untersuchten Säuren, welche nicht reagirten, sämmtlich zwei elektronegative Radicale in *trans*-Stellung enthalten, und dass dieser Umstand somit das eigentliche Hinderniss für das Eintreten der Reaction zu sein scheint. Es ist daher zu erwarten, dass die Alloximsäure mit Mercurisalzen reagiren wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1340, 1353, 1358, 2698 [1900]; **34**, 1385, 2906, 2910 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 1641 [1900].