



kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit dünnen, sternförmig gekreuzten Nadeln, die abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen werden.

Aus den Mutterlaugen erhält man bei erneutem Einengen und Erkaltenlassen noch 3—4 Krystallisationen; zuletzt verjagt man die meiste Salzsäure am Wasserbade bei gelinder Erhitzung, setzt dann Wasser zu und erhält so nochmals eine Abscheidung der Säure. Die Dimethylviolursäure bildet feine, weisse, schwach perlmutterglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $141^\circ$  liegt. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, das sie beim Liegen über Schwefelsäure abgeben, wobei sie sich kreideweiss färben.

Analyse:

- I. 0·242 g trockene Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer im Bajonnetrohre verbrannt, gaben 0·3465 g  $\text{CO}_2$  und 0·89 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·0945 g Kohlenstoff und 0·0098 g Wasserstoff.
- II. 0·282 g Substanz gaben 0·4035 g  $\text{CO}_2$  und 0·100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·110 g Kohlenstoff und 0·011 g Wasserstoff.
- III. 0·182 g trockener Substanz gaben  $37\cdot4\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^\circ$  und 745·5 mm Druck, entsprechend 0·0414 g N.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$		I	II	III
$\text{C}_6$ . . . . .	72	38·93	39·05	39·01	—
$\text{H}_7$ . . . . .	7	3·78	4·08	3·90	—
$\text{N}_3$ . . . . .	42	22·70	—	—	22·75
$\text{O}_4$ . . . . .	64	34·59	—	—	—
Mol. . . . .	185	100·00			

Krystallwasserbestimmung:

- I. 0·1984 g verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0·0172 g Wasser.
- II. 0·364 g verloren 0·032 g Wasser.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	I	II
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	8·87%	8·67	8·79

Die übrigen Eigenschaften der Säure sind von Techow angegeben; beizufügen wäre noch, dass sich die Säure auch in heissem Aceton leicht löst und daraus beim Abkühlen in Nadeln krystallisirt.

Zur Darstellung des Dimethylalloxans aus den Oxydationsproducten des Caffëins habe ich theils die seinerzeit von Maly und mir angegebene Methode der Ätherausschüttelung benützt,<sup>1</sup> theils das Verfahren von E. Fischer, das auf der Oxydation der Amalinsäure mit Salpetersäure beruht.

Zu diesem Zwecke wird Caffëin in bekannter Weise mit Salzsäure und chloresurem Kalium oxydirt, die resultirenden Flüssigkeiten mehrerer Oxydationen vereinigt, durch Hindurchleiten von Luft die chlorigen Producte entfernt und nun mit einer concentrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Zinnchlorür versetzt; bei genügender Concentration der Flüssigkeit beginnt, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, die Abscheidung von Amalinsäure, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte vollendet ist. Man saugt dann den Krystallbrei ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und hat eine für die meisten Versuche genügend reine Amalinsäure.

Bei der Darstellung hat man sich nur vor einem Überschusse von Zinnchlorür zu hüten, da dieses die Amalinsäure weiter zu Dimethyldialursäure reducirt und man so eine geringere Ausbeute erhält; man thut deshalb gut, zunächst nur etwa die Hälfte der theoretischen Menge von Zinnchlorür zuzusetzen und von Zeit zu Zeit in einer abgegossenen Probe zu versuchen, ob ein weiterer Zusatz von Zinnsalz noch eine Abscheidung von Amalinsäure bewirkt. Die abgesaugten Flüssigkeiten scheiden übrigens beim Stehen in einer flachen Schale oder auch bei Zusatz einer starken Lösung von übermangansäurem Kalium oft noch nicht unbedeutliche Mengen von Amalinsäure ab, welche offenbar durch die Oxydation der vorhandenen Dimethyldialursäure entstanden ist.<sup>2</sup> Dieses Verfahren der Amalinsäuredarstellung verdient entschieden den

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien, 1882.

<sup>2</sup> Wie Herr Dr. Techow mir mitzuthellen die Freundlichkeit hatte, hat auch er die Amalinsäure aus dem Oxydationsgemische durch Zusatz von (festem) Zinnchlorür abgeschieden.

Vorzug vor dem durch Schwefelwasserstoff nach E. Fischer, weil hier das lästige Umkrystallisiren der Amalinsäure entfällt und die Ausbeute eine günstigere (etwa 50% vom angewandten Caffein) ist.

Zur Überführung der Amalinsäure in Dimethylalloxan wird dieselbe in Mengen von 10 g in einer Glasschale mit 4 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure übergossen und mit einem Glasstabpistille durchgeknetet; bald beginnt die Einwirkung unter Entwicklung rother Dämpfe. Passend erwärmt man die dünnbreiige Masse für einige Augenblicke auf einem mässig warmen Wasserbade und stellt, sobald die Entwicklung der nitrosen Dämpfe nachgelassen hat und die Masse wieder fester wird, über Ätzkali und Schwefelsäure. Das so erhaltene krystallisirte Dimethylalloxan ist trotz seines geringen Gehaltes an Salpetersäure ohne weitere Reinigung für die Darstellung der Dimethylviolursäure zu gebrauchen. Die Gesamtausbeute der letzteren beträgt ungefähr das gleiche Gewicht, wie das der verwandten Amalinsäure.

Die Dimethylviolursäure liefert meist sehr gut krystallisirende und schön gefärbte Salze, die beim Zusammenbringen der Säure mit den freien Basen oder den Carbonaten der betreffenden Metalle entstehen. Mit den Alkalien wurden auch gelbgefärbte saure Salze erhalten.

Die meisten Salze verpuffen beim Erwärmen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure mehr oder minder heftig; man muss sie desshalb behufs der Analyse mit mässig verdünnter Schwefelsäure befeuchten und langsam abrauchen.

#### Neutrales Kaliumsalz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Ich habe dieses auch von Techow dargestellte Salz aus den abgewogenen Mengen von Violursäure und reinem Ätzkali erhalten; setzt man zu der im Wasser suspendirten, fein zerriebenen Violursäure nach und nach die Kalilauge zu, so bemerkt man, dass sich die Säure zunächst in eine gelbe Krystallmasse des sauren Salzes verwandelt, die erst bei Zusatz der ganzen Kalimenge und schwachem Erwärmen verschwindet; beim Erkalten oder noch besser auf Zusatz von Alkohol erhält man dünne, violette, schimmernde Blättchen, etwa von dem

Aussehen des Chromchlorides. In Wasser ist das Salz mit intensiv violetter Farbe löslich; durch überschüssiges Alkali wird es besonders rasch in der Wärme unter Entwicklung des Geruches nach Methylamin zersetzt.

I. 0·280 g Substanz gaben 0·1116 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0·05 g Kalium.

II. 0·219 g gaben 0·087 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0·03906 g Kalium.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
K . . . . .	17·49%	17·86	17·84

Saures Kaliumsalz,  $C_6H_6KN_3O_4 + C_6H_7N_3O_4$ .

Das Salz entsteht, wie schon oben erwähnt, beim Zusammenbringen von Dimethylviolursäure mit einer unzureichenden Kalimenge; am besten erhält man es, wenn man die der Zusammensetzung entsprechenden Mengen von Dimethylviolursäure und Kaliumacetat in heissem Wasser löst und die Flüssigkeit erkalten lässt; es bildet dünne, prächtig orangegelbe Nadeln. Auch aus dem neutralen Salze kann es durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure gebildet werden.

0·2501 g des lufttrockenen Körpers gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0·0531 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0·0238 g Kalium.

	Berechnet	Gefunden
		9·52
K . . . . .	9·58%	

Neutrales Natriumsalz,  $C_6H_6NaN_3O_4$ .

Dasselbe kann in gleicher Weise wie das Kalisalz erhalten werden; auch bildet es sich nach dem von Techow angegebenen Verfahren, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung der Säure mit starker Natronlauge versetzt, in Gestalt von pfirsichblüthroten Nadeln. Auch hiebei bildet sich vorübergehend das unten beschriebene saure Salz.

Die Analyse eines Präparates, das aber eine Spur Natriumcarbonat beigemischt enthält, stimmte annähernd zu einer Formel mit 4 Molekülen Krystallwasser.

0.244 g lufttrockener Substanz verloren bei 105° 0.0610 g Wasser und gaben 0.0658 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 0.0207 g Natrium.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	25.81%	25.00
Na . . . . .	8.24	8.48

Saures Natriumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NaN}_3\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ .

Es wurde in derselben Weise wie das Kaliumsalz dargestellt; da der ersten Krystallisation einige rothe Tafeln des neutralen Salzes beigemischt waren, wurde nochmals unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure umkrystallisirt. Das Salz bildet ebenfalls orangerothe Nadeln, die in der Farbe etwas dunkler sind, wie die des Kaliumsalzes.

0.280 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.0499 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 0.01616 g Natrium.

	Berechnet	Gefunden
Na . . . . .	5.87%	5.77

Ammoniumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_4)\text{N}_3\text{O}_4$ .

Techow erhielt dasselbe aus der alkoholischen Säurelösung und Ammoniak; ich stellte dasselbe seinerzeit dar durch Auflösen von Violursäure in wenig Ammoniakflüssigkeit und Verdunstenlassen über Schwefelsäure. Mit Alkohol angerührt und abgesaugt, bildete es äusserst zarte, rothe Nadeln, die aber bei längerem Liegen über Schwefelsäure theilweise ihr Ammoniak abgaben und stellenweise gelb wurden, offenbar in Folge der Bildung von saurem Salze. Von einer Analyse wurde desshalb abgesehen.

Baryumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ich stellte dieses ebenfalls von Techow beschriebene Salz aus einer heissen, wässerigen Dimethylviolursäurelösung und

aufgeschlemmtem Baryumcarbonat dar; letzteres löst sich unter Kohlensäureentwicklung auf und die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten prächtig granatrothe, vierseitige Täfelchen ab, die aber vier Moleküle Krystallwasser enthalten, während Techow ein Salz mit nur einem Moleküle erhielt; die verschiedene Darstellungsweise mag wohl die Ursache dieser kleinen Differenz sein.

- I. 0·2834 g Substanz verloren beim Trocknen bei 105° bis 110° 0·0343 g Wasser und gaben 0·1127 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0663 g Baryum.
- II. 0·3324 g lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen 0·0419 g Wasser ab und lieferten 0·133 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0782 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H <sub>2</sub> O . . . . .	12·48%	12·10	12·61
Ba . . . . .	23·74	23·38	23·53

Strontiumsalz, (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sr + 2 H<sub>2</sub>O.

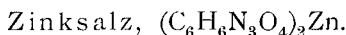
Dasselbe wurde wie das Baryumsalz dargestellt; beim Erkalten der Flüssigkeit bildeten sich kugelige Drusen äusserst zarter, lebhaft rothgefärbter Nadeln, welche sich mit dem Glasstabe wie eine Pilzhaut zusammenrollen und aus der Flüssigkeit herausheben liessen. Getrocknet bildete es eine rothe Masse von dem Aussehen des Thonerdekrapplackes.

- I. 0·420 g lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·030 g Wasser.
- II. 0·411 g Substanz gaben 0·153 g SrSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·07286 g Strontium.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H <sub>2</sub> O . . . . .	7·32%	7·26	—
Sr . . . . .	17·77	—	17·73

## Magnesiumsalz.

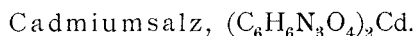
Aus der freien Säure und Magnesiumoxyd bereitet, bildete flache, zu kleinen Drusen vereinigte Nadeln von rosenrother Farbe; es wurde nicht analysirt.



Aus Violursäure und Zinkoxyd dargestellt, ist auch in heissem Wasser schwer löslich. Beim Erkalten der Lösung werden an den Wänden und am Boden des Gefäßes kleine Täfelchen von rothoranger Farbe, fast von dem Aussehen des Platinsalmiaks, erhalten.

0·207 g Substanz gaben 0·0393 g Zinkoxyd, entsprechend 0·03152 g Zink.

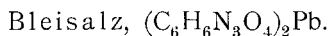
	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Zn . . . . .	15·01%	15·22



Aus der freien Säure und Cadmiumcarbonat erhalten, bildete kleine, vierseitige Täfelchen, etwa von der Farbe des Azobenzols. Das Salz verliert bei 100—105° nichts an Gewicht.

0·305 g lufttrockenen Salzes gaben 0·1306 g CdO, entsprechend 0·07033 g Cadmium.

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Cd . . . . .	23·33%	23·06



Wird ebenfalls durch Erwärmen der wässerigen Säurelösung mit aufgeschlemmtem Bleicarbonat erhalten; beim Erkalten krystallisirt es aus dem Filtrate in hellrothen Warzen oder rosenrothen Nadelbüscheln aus, die abfiltrirt und getrocknet wie Krapplack aussehen.

0·1446 g gaben 0·076 g PbSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·05187 g Blei.

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Pb . . . . .	35·93%	35·87



Silbersalz,  $C_6H_6AgN_3O_4$ .

Man erhält es am besten durch Fällung einer concentrirteren Lösung von dimethylviolursäurem Kalium mit Silbersalpeter als blauvioletten Niederschlag; mitunter bei Verwendung von verdünnteren Lösungen wurden auch kleine, blauviolette Krystallnadeln erhalten. Es ist ziemlich unbeständig und verändert sich insbesondere beim Erwärmen seiner Lösung sehr rasch.

0·211 g der exsiccatorrockenen Substanz gaben 0·0775 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag . . . . .	36·98%	36·73

## Eisenoxydulsalz.

Versetzt man eine Lösung der freien Dimethylviolursäure oder des Kalisalzes mit einer Lösung von Eisenvitriol, so erhält man eine intensiv dunkelblaue Lösung, wohl in Folge der Bildung des betreffenden Salzes. Auch die zum Filtriren von Dimethylviolursäurelösungen benützten Filter färben sich beim Trocknen besonders am Rande in Folge ihres Eisengehaltes intensiv blau.

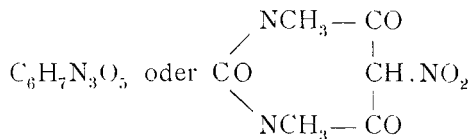
Noch mag erwähnt werden, dass die Bildung von Violursäure aus Alloxan und Hydroxylaminsalz so leicht erfolgt, dass dieselben unter Umständen als Reaction auf Alloxangruppen oder auf Xanthinbasen verwendet werden kann. Wenige Milligramme von Caffëin geben mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und einer Spur Kaliumchlorat im Schälchen erwärmt, auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und neuerlichem kurzen Erwärmen Dimethylviolursäure, welche leicht auf vorsichtigem Zusatz von Natron- oder Kalilauge durch die violette Farbe erkannt werden kann. Setzt man dann Essigsäure bis zur sauren Reaction zu und stellt zur Verdunstung hin, so erhält man die gelben Nadeln des sauren Salzes. Die Violursäurebildung gelingt auch leicht mit Harnsäure, nur erfordert die Reaction immerhin einige Übung; auch ist dieselbe nicht so empfindlich, wie die Murexidprobe. Ob auch andere Xanthin-

basen (Adenin, Theophyllin, Paraxanthin) diese Reaction geben, bin ich nicht im Stande, anzugeben.

Es wurde auch versucht, den Methylester der Dimethylviolursäure darzustellen; zu diesem Zwecke wurde das Kalisalz mit der berechneten Menge Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Rohre auf 95—100° erhitzt. Das eingedampfte Reactionsproduct gab an Äther ein nicht krystallisirendes, gelbes Öl ab, das möglicherweise den Ester darstellte, aber wegen seiner wenig einladenden Eigenschaften nicht näher untersucht wurde.

Es wurde mit der Dimethylviolursäure auch ein Reductionsversuch ausgeführt. Dazu wurde dieselbe in Salzsäure gelöst und Zinnfolie eingetragen, die sich ohne jede Gasentwicklung löste. Die Lösung wurde mittelst Schwefelwasserstoff entzint und das Filtrat eingeeengt. Beim Erkalten wurden kleine, farblose, stark glänzende Krystalle erhalten, welche aber leicht als Amalinsäure erkannt werden konnte. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich aus der Beobachtung Techow's, wonach das bei der Reduction zu erwartende Dimethyluramil beim Erhitzen mit Salzsäure leicht in Ammoniak und Dimethyldialursäure zerfällt, welche durch Oxydation rasch in Amalinsäure übergeht.

#### Dimethyldilutursäure, Dimethylnitrobarbitursäure.



Zur Darstellung dieses Körpers werden je 5 g Dimethylviolursäure in einer Glasschale mit 3 cm<sup>3</sup> concentrirter Salpetersäure übergossen und durchgerührt. Die Masse wird breiig, entwickelt braune Dämpfe und färbt sich grünlich; man stellt auf einige Augenblicke auf ein angewärmtes Wasserbad und knetet die allmählig wieder dicker und krümmlicher werdende Masse so lange durch, bis sie gelblichweiss geworden ist und die Entwicklung der nitrosen Dämpfe fast aufgehört hat. Nun stellt man zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure

über Ätzkali und Schwefelsäure; nach einigen Tagen setzt man Wasser zu, wodurch sich alles leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit löst.

Beim langsamen Einengen der wässerigen Lösung in mässiger Wärme (auf kochendem Wasserbade wird der Körper unter Gasentwicklung theilweise zersetzt) scheidet sich die neue Säure am Rande der Flüssigkeit in dünnen, aus Nadeln bestehenden Krusten ab. Mitunter erhält man auch warzige Krystalle. Durch Abpressen und Umkrystallisiren kann die Dimethyldilitursäure leicht gereinigt werden. Auch in Aceton löst sie sich leicht auf, wie Tschow angegeben, und wird daraus beim Abdestilliren in farblosen, krystallinischen Krusten erhalten. Den Schmelzpunkt habe ich bei wiederholter Bestimmung bei 131—132° gefunden; die Säure schäumt dabei auf und färbt sich gelb.

Die Dimethyldilitursäure löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht auf, noch leichter ist sie in heissem Wasser löslich. Eine genaue Bestimmung der Löslichkeit ergab:

7·5992 g der bei 14° C. gesättigten Lösung hinterliessen 1·0848 g festen, bei 60° getrockneten Rückstand.

Es lösen mithin 100 Theile Wasser bei 14° 16·7 Theile der Säure oder 1 Theil der letzteren bedarf 5·98 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Wird die Oxydation der Dimethylviolursäure mit Salpetersäure bei höherer Temperatur vorgenommen, so dass es zur heftigen Einwirkung kommt, so erhält man beim Erkalten der Lösung oder beim Zugiessen von Wasser eine Abscheidung eines farblosen Einwirkungsproductes, das ebenfalls aus Aceton umkrystallisirt werden kann. Während die salpetersauren Mutterlaugen reichlich Dimethyldilitursäure enthalten, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Übersättigen mit Ammoniak und Eindampfen das unten beschriebene, leicht krystallisirende dimethyldilitursäure Ammonium liefern, hat der schwer lösliche Körper mit unserer Dilitursäure nichts zu thun, mindestens ist es mir nie gelungen, daraus das so charakteristische Ammonsalz zu erhalten. In Ammoniak löst sich die fragliche Substanz mit rothgelber Farbe auf, in der Nuance mit einer verdünnten Eisen-

rhodanidlösung übereinstimmend. Die Analysen dieses Productes gaben mir keine glatt zu einer Formel stimmenden Zahlen, wesshalb der Körper nicht näher untersucht wurde.

Bei der Analyse der Dimethyldilitursäure wurden folgende Werthe erhalten.

- I. 0·2562 g exsiccatorrockener Substanz gaben beim Verbrennen im Bajonnetrohr 0·3362 g Kohlensäure und 0·082 g Wasser, entsprechend 0·0917 g Kohlenstoff und 0·0091 g Wasserstoff.
- II. 0·214 g gaben 41  $cm^3$  Stickstoff bei 22° C. und 745 mm Druck, entsprechend 0·044 g Stickstoff.
- III. 0·2331 g Substanz gaben 0·307 g Kohlensäure und 0·0762 g Wasser, entsprechend 0·08373 g Kohlenstoff und 0·00845 g Wasserstoff.
- IV. 0·2125 g Substanz gaben 38·1  $cm^3$  trockenen Stickstoff bei 15° C. und 754 mm Druck, entsprechend 0·044267 g Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_6H_7N_3O_4$		I	II	III	IV
C <sub>6</sub> . . . . .	72	35·82	35·79	—	35·92	—
H <sub>7</sub> . . . . .	7	3·48	3·55	—	3·63	—
N <sub>3</sub> . . . . .	42	20·90	—	20·68	—	20·83
O <sub>5</sub> . . . . .	80	39·80	—	—	—	—
Mol. . . . .	201	100·00				

Die wässrige Lösung der Säure, sowie die Lösungen der Salze sind gelb gefärbt; die Säure ist einbasisch und zerlegt leicht die Carbonate. Die meisten Salze sind in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger leicht löslich und gut krystallisirbar. Da von den sieben Wasserstoffatomen der Säure nur eines für die Salzbildung in Betracht kommt, so muss bei den Salzen das eine noch übriggebliebene Wasserstoffatom der Methylengruppe durch das Metall substituirt sein, oder es muss das Metallatom direct an das Kohlenstoffatom gebunden sein, wie ähnliche Verhältnisse bereits von der Barbitursäure her bekannt sind. Damit stimmt auch, dass die gewöhnliche, nicht sub-

stituierte Dilitursäure, welche zwei Imidgruppen enthält, als dreibasische Säure erscheint, wenn sie auch vorwiegend einbasische Salze bildet.

Näher untersucht wurden folgende Salze:

Kaliumsalz,  $C_6H_6KN_3O_5$ .

Eine heisse Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge titrierter Kalilauge versetzt, wobei sich die Lösung rothgelb färbte. Beim Einengen und Erkaltenlassen erhielt man äusserst zarte, dicht verfilzte Nadelchen von grünlichgelber Farbe.

0·274 g des exsiccatorgetrockneten Salzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0992 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 0·0445 g Kalium.

	Berechnet	Gefunden
K . . . . .	16·32%	16·23

Natriumsalz,  $C_6H_6NaN_3O_5 + H_2O$ .

Dasselbe wurde wie das Kaliumsalz erhalten und bildete in Wasser ziemlich leicht lösliche, flache, gelbe Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthielten, welches bei 110—120° weggeht. Techow erhielt ein Salz mit vier Molekülen Wasser.

- I. 0·3205 g lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen im Trockenschranke 0·0245 g Wasser ab und lieferten 0·0952 g  $Na_2SO_4$ , entsprechend 0·03084 g Natrium.
- II. 0·250 g Substanz gaben 0·0748 g  $Na_2SO_4$ , entsprechend 0·02423 g Natrium.
- III. 0·292 g Substanz gaben 0·0862 g  $Na_2SO_4$ , entsprechend 0·0279 g Natrium.

	Berechnet für $C_6H_6NaN_3O_5 + H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
$H_2O$ . . . . .	7·44%	7·64	—	—
Na . . . . .	9·54	9·62	9·69	9·56

Ammoniumsalz,  $C_6H_6(NH_4)N_3O_5$ .

Dieses ist wohl das am meisten charakteristische Salz der Dimethyldilitursäure. Man erhält es leicht durch Übersättigen der Säurelösung mit Ammoniak und Eindampfen der Flüssigkeit. Auch die von der Darstellung der Säure herrührenden Mutterlaugen und Waschwässer werden am besten auf dieses Salz verarbeitet. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung bei langsamem Abkühlen in mehreren Centimeter langen, dünnen, lebhaft glänzenden Nadeln, die im trockenen Zustande Seidenglanz zeigen und einen leicht violetten Schimmer besitzen.

0·227 g der lufttrockenen Substanz gaben 0·278 g Kohlensäure und 0·101 g Wasser, entsprechend 0·0758 g Kohlenstoff und 0·01125 g Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C . . . . .	33·03%	33·39
H . . . . .	4·59	4·95

Calciumsalz,  $(C_6H_6N_3O_5)_2Ca$ .

Durch Neutralisation der heissen Säurelösung mit kohlen-saurem Calcium bereitet, scheidet es sich beim Erkalten des Filtrates in dicken, flachen Prismen ab, welche in der Farbe dem Eisenoxydulammoniumsulfat gleichen. Das Salz ist kry-stallwasserfrei und verliert bei 120° nichts an Gewicht.

0·2655 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0755 g  $CaSO_4$ , entsprechend 0·02603 g Calcium.

	Berechnet	Gefunden
Ca . . . . .	9·80%	9·80

Baryumsalz,  $(C_6H_6N_3O_5)_2Ba + 2H_2O$ .

Es wird wie das vorige Salz erhalten und bildet rosen-farbige, zu kleinen Drusen zusammengelegte, flache Nadeln, die abfiltrirt eine schimmernde Masse darstellen. Da die rosen-rothe Farbe des Salzes auffallend war und ich anfangs an eine

Verunreinigung mit einem fremden Metalle dachte, wurde das Salz mehrere Male aus Säurepräparaten verschiedener Darstellung und chemisch reinem Baryumcarbonat dargestellt, stets mit dem gleichen Erfolge, Aussehen und Farbe waren immer dieselben, auch Kochen mit Thierkohle änderte daran nichts.

- I. 0·2718 g lufttrockener Substanz gaben beim Trocknen bei 110° 0·0168 g Wasser und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·114 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·0655 g Baryum.
- II. 0·276 g Substanz gaben, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0·1125 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·06615 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·28 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	6·18	—
Ba . . . . .	23·91	24·00	23·97

#### Strontiumsalz, (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr.

Wird leicht aus kohlensaurem Strontium und der freien Säure erhalten und bildet kurze, dicke, licht kornblumenblaue Krystalle, welche bei 110—115° nichts an Gewicht verlieren.

0·228 g lufttrockener Substanz gaben 0·085 g SrSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·04048 g Strontium.

	Berechnet	Gefunden
Sr . . . . .	17·91 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	17·75

#### Magnesiumsalz, (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg+4H<sub>2</sub>O.

Aus Magnesiumcarbonat und der freien Säure dargestellt, krystallisirt in kurzen, derben oder auch sehr langen, dünnen, gelblichgrünen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·2337 g Substanz verloren bei 105° 0·034 g Wasser und gaben 0·0587 g MgSO<sub>4</sub>, entsprechend 0·01174 g Magnesium.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg+4H <sub>2</sub> O	
H <sub>2</sub> O . . . . .	14·52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14·55
Mg . . . . .	4·84	5·02

Bleisalz,  $C_6H_6N_3O_5 \cdot Pb \cdot OH$ .

Dilutursaures Ammoniak wird von Bleiacetat nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig. Am besten werden heisse Lösungen beider Körper gemischt, wodurch sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag auftritt, der dünne Blättchen bildet und abfiltrirt eine prächtig atlasglänzende, hellgelbe Masse darstellt. Die Erscheinung der Ausfällung erinnert lebhaft an das Umkrystallisiren von Jodblei. Die Zusammensetzung beweist, dass ein basisches Salz vorliegt.

0·3688 g Substanz gaben in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt etc., 0·1926 g PbO, entsprechend 0·17878 g Pb.

	Berechnet für $C_6H_6N_3O_5 \cdot Pb \cdot OH$	Gefunden
Pb . . . . .	48·82%	48·48

Silbersalz,  $C_6H_6AgN_3O_5$ .

Dasselbe wurde ebenfalls aus der freien Säure und aufgeschlemmtem Silbercarbonat dargestellt und bildete grau-violette, glasglänzende Prismen, die krystallwasserfrei waren.

0·1605 g des Salzes gaben beim Glühen 0·056 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag . . . . .	35·07%	34·89

Es wurde auch der Versuch gemacht, aus der Dimethylviolursäure und der Dimethyldilutursäure eine dem Violantin entsprechende Verbindung herzustellen, doch ohne Erfolg; vielleicht ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein einer Imidgruppe nöthig.

Durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden, wie auch Techow beobachtete, sowohl die Dimethylviolursäure, als auch die Dimethyldilutursäure leicht zersetzt; besonders erstere ist unbeständig und entwickelt mit überschüssiger Lauge



bald Methylamingeruch. Durch gemässigte Alkaliwirkung kann leicht eine Spaltung vorgenommen werden, wobei aber nicht, wie man erwarten könnte, Nitrosomalonsäure, respective Nitromalonsäure neben Dimethylharnstoff entstehen, sondern es wird unter Wasseraufnahme Kohlensäure abgespalten und die methylirten Amide der genannten Säuren gebildet, von denen das Dimethylnitromalonamid den Charakter einer Säure hat.

Die nähere Beschreibung dieser Körper, sowie die Versuche, von dem Nitromalonamid zur Nitromalonsäure oder eventuell zur Nitroessigsäure zu kommen, werden Gegenstand einer eigenen Mittheilung sein.

---