Nitrosoparanitrobenzoylessigäther.

Um diesen Körper darzustellen, wurde reiner Paranitrobenzoylessigäther in trockenem Aether gelöst und mit den Dämpfen von salpetriger Säure gesättigt.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt eine fast farblose krystallinische Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

für $C_6H_4(NO_2)---CO---CNOH---COOC_2H_5$	Berechnet	Gefunden
C	49.51	49.37 pCt.
H	3.70	3.40 »

Er ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol und Ligroin.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in langen fast farblosen Nadeln, die bei 220° schmelzen.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers sind wir noch beschäftigt.

---

89. Emil Fischer: Ueber die Harnsäure. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Vor längerer Zeit hat A. Strecker in einer kurzen brieflichen Mittheilung an die Redaktion der Annalen [1]) die Angabe gemacht, dass nach den Versuchen von Rheineck die Harnsäure durch Natriumamalgam in Xanthin und Sarkin umgewandelt werde. Strecker ist niemals auf diese Notiz zurückgekommen und hat selbst in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, wie schon Medicus [2]) bemerkt, keinen Gebrauch davon gemacht. Trotz diesem offenbaren Zweifel von Strecker an der Richtigkeit des Versuches ist die Angabe, weil niemals widerrufen, in die meisten neueren Lehrbücher übergegangen.

Nachdem es mir gelungen war, die Beziehungen des Xanthins zum Caffeïn [3]) und die Constitution beider Basen aufzuklären, habe ich mich vielfach bemüht, einen Uebergang vom Xanthin zur Harnsäure zu finden, um daraus einen Rückschluss auf die Constitution der letzteren machen zu können.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 131, 121.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 175, 247.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 215, 311 ff.

Bisher sind die Versuche erfolglos gewesen.

Bei der Behandlung der Harnsäure mit Natriumamalgam erhielt ich kein Xanthin. Vielmehr blieb die Säure, wenn die Luft von der alkalischen Lösung abgehalten wurde, selbst bei monatelanger Einwirkung des Reduktionsmittels unverändert.

Ebenso unrichtig ist nach den neueren Beobachtungen von A. Kossel[1], welche ich bestätigen kann, die Angabe von Strecker, dass Sarkin durch Behandlung mit Salpetersäure in Xanthin verwandelt werden könne. Es fehlt demnach bis jetzt jeder experimentelle Beweis, dass zwischen den so ähnlich zusammengesetzten und als gleichzeitige Produkte des thierischen Stoffwechsels beobachteten drei Körpern Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$, Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ und Sarkin $C_5H_4N_4O$ ein direkter Zusammenhang bestehe.

Ich habe deshalb versucht, zur Lösung jener Frage, der Harnsäure mit Hülfe von Chlorphosphor Sauerstoff zu entziehen, bin jedoch erst zu Resultaten gelangt, als ich statt der Säure selbst ihre Methylderivate als Ausgangsmaterial benutzte.

Unter den später beschriebenen Bedingungen gelingt es leicht, aus der Monomethylharnsäure zwei Wasserstoff und zwei Sauerstoff herauszunehmen und durch zwei Chlor zu ersetzen:

$$CH_3.C_5N_4H_3O_3 + 2PCl_5 = 2HCl + 2POCl_3 + CH_3.C_5N_4HOCl_2.$$

In diesem Chlorid kann man das eine Wasserstoffatom durch Methyl, ferner die beiden Chlor durch Wasserstoff, durch Aethoxyl und andere Gruppen substituiren. Bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorphosphor verliert ferner die Verbindung $CH_3.C_5N_4HOCl_2$ nochmals Wasserstoff und Sauerstoff und verwandelt sich in das Trichlorid $CH_3.C_5N_4Cl_3$. In dem letzteren lassen sich wiederum die einzelnen Chloratome in mannichfaltiger Weise durch Aethoxyl, Amido oder Sauerstoff und Wasserstoff ersetzen.

Um eine rationelle Nomenklatur der so entstehenden zahlreichen Substanzen zu ermöglichen, betrachte ich dieselben als Abkömmlinge der noch unbekannten Wasserstoffverbindung $CH_3.C_5N_4H_3$ und nenne die letztere Methylpurin. Der Uebersicht halber stelle ich zunächst die analysirten Produkte mit der Formel und dem später gebrauchten Namen zusammen:

$CH_3.C_5N_4Cl_3$ . . . . . Trichlormethylpurin,
$CH_3.C_5N_4Cl(OC_2H_5)_2$. Diäthoxychlormethylpurin,
$CH_3.C_5N_4H_3O$ . . . . . Oxymethylpurin,
$CH_3.C_5N_4H_3O_3$ . . . . . Trioxymethylpurin (Methylharnsäure),
$CH_3.C_5N_4HOCl_2$ . . . . Dichloroxymethylpurin,

[1] Zeitschrift für physiolog. Chemie VI. Band, 428.

$(CH_3)_2 . C_5N_4OCl_2$ . . . . Dichloroxydimethylpurin,
$(CH_3)_2 . C_5N_4H_2O$ . . . . . Oxydimethylpurin,
$(CH_3)_2 . C_5N_4H_2O_2$ . . . . Dioxydimethylpurin,
$(CH_3)_2 . C_5N_4H_2O_3$ . . . . Trioxydimethylpurin (Dimethylharnsäure),
$(CH_3)_2 . C_5N_4OCl(OC_2H_5)$ Aethoxychloroxydimethylpurin,
$(CH_3)_2 . C_5N_4O(OC_2H_5)_2$ Diäthoxyoxydimethylpurin.

Methylirung der Harnsäure.

Durch die Untersuchungen von Hill[1]) kennt man eine Monomethyl- und eine Dimethylharnsäure, welche durch Erhitzen von saurem beziehungsweise neutralem harnsaurem Blei mit Jodmethyl auf 160° erhalten wurden. Für die nachfolgenden Versuche habe ich ein anderes Produkt benutzt, welches aus neutralem harnsaurem Blei und Jodmethyl bei 100° gebildet wird. Die Möglichkeit, grössere Mengen dieses Präparates zu gewinnen, wurde mir in sehr zuvorkommender Weise von der Direktion der badischen Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen geboten. Mit den Hilfsmitteln der Fabrik hat Hr. Dr. Magnus Bösler im vorigen Herbst für mich 3 Kilo Harnsäure nach folgendem Verfahren methylirt. Scharf getrocknetes neutrales harnsaures Blei wurde in Autoclaven mit 2 Molekülen Jodmethyl 30 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war nur geringer Druck in den Apparaten. Das rothgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit sehr grossen Mengen Wassers längere Zeit ausgekocht, mit Schwefelwasserstoff entbleit, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak eingekocht, und die concentrirte Lösung durch Ansäuern gefällt. So erhielt ich fast 2 Kilo eines weissen Präparates, welches ein Gemenge von Dimethylharnsäure und wahrscheinlich zwei Monomethylharnsäuren war. Auf die Trennung derselben habe ich verzichtet und zu den nachfolgenden Versuchen das Rohprodukt benutzt.

Dichloroxymethylpurin.

10 Theile der rohen Methylharnsäure wurden mit 13 Theilen Phosphorpentachlorid und 50 Theilen Phosphoroxychlorid 8—9 Stunden im Luftbad auf 130° erhitzt, der Röhreninhalt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids im Oelbad abdestillirt, dann mit Wasser zersetzt und in Schalen eingedampft. Beim Aufnehmen mit Wasser bleibt jetzt ein dunkelbrauner, zum Theil krystallisirter Rückstand, welcher neben anderen Produkten, die ich erst in einer zweiten Mittheilung beschreiben werde, sämmtliches Dichloroxymethylpurin enthält. Zur Isolirung des letzteren wird das Produkt mit gewöhnlicher Salpetersäure erhitzt;

[1]) Diese Berichte XI, 1329 und IX, 370.

unter lebhafter Reaktion löst sich die Masse. Mit Ausnahme des Dichloroxymethylpurins werden alle Bestandtheile des Gemenges durch die Salpetersäure in leicht lösliche Körper verwandelt, und aus der stark eingedampften Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser das Dichloroxymethylpurin fast rein heraus. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 274°. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel vom Gewichte des Rohproduktes. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4N_4Cl_2O$
C	32.57	32.9 pCt.
H	1.93	1.82 »
N	25.26	25.57 »
Cl	32.95	32.41 »

Die Verbindung entsteht aus einer Monomethylharnsäure nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_5H_3N_4O_3 + 2PCl_5 = CH_3C_5HN_4OCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Von der Harnsäure unterscheidet sie sich durch ihre grosse Beständigkeit. Sie ist unzersetzt flüchtig und wird selbst von rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali beim Kochen nicht verändert.

In Alkalien löst sie sich leicht und kann damit ohne Veränderung gekocht werden. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, verliert sie ihr Chlor und liefert das später beschriebene Oxymethylpurin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160° verwandelt sie sich in das sauerstofffreie

Trichlormethylpurin.

1 Theil Dichlormethylpurin wird mit $1^1/_4$ Theilen Phosphorpentachlorid und 5 Theilen Phosphoroxychlorid im verschlossenen Rohr 8 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Verdampfen des Röhreninhaltes bleibt eine schwach gelbgefärbte krystallinische Masse, welche erst mit Wasser und dann in der Kälte mit verdünntem Alkali behandelt wird. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol das Trichlormethylpurin in farblosen kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 174° und der Zusammensetzung $CH_3 . C_5N_4Cl_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3N_4Cl_3$
C	29.85	30.31 pCt.
H	1.38	1.26 »
N	23.31	23.5 »
Cl	44.9	44.84 »

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und kann zum Unterschiede von dem Dichlormethylpurin leicht in Methylharnsäure zurück-

verwandelt werden. Erhitzt man das Trichlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich Kochsalz ab und auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser voluminöser Körper aus. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln und hat die Zusammensetzung eines Diäthoxychlormethylpurins. Bei längerer Einwirkung der alkoholischen Natronlösung verliert diese Verbindung auch das letzte Chloratom und verwandelt sich in ein schon unter siedendem Wasser schmelzendes Produkt, welches vielleicht die Triäthoxyverbindung ist.

In rauchender Salzsäure löst sich Diäthoxychlormethylpurin leicht und ohne Veränderung, wird aber beim Erhitzen auf 130° durch die Säure vollständig zerlegt. Die beiden Aethyl werden als Chloräthyl abgespalten und das Chlor gegen Sauerstoff und Wasserstoff ausgetauscht. Das gebildete Produkt hat die Zusammensetzung des Trioxymethylpurins $CH_3 . C_5N_4H_3O_3$ und ist nach seinem Verhalten unzweifelhaft eine Monomethylharnsäure. Die Verbindung scheidet sich direkt aus der salzsauren Lösung in Krystallen ab. Sie ist leicht löslich in Alkali und wird daraus durch Säuren in feinen, der Harnsäure ähnlichen Kryställchen abgeschieden. Sie liefert in ausgezeichneter Weise die Murexidreaktion und ebenso die für die Harnsäure bekannte Silberprobe.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6N_4O_3$
C	38.98	39.56 pCt.
H	3.45	3.3 »
N	30.50	30.77 »

Die Säure ist in Wasser fast ebenso schwer löslich wie die Harnsäure. Sie bedarf von kochendem Wasser zur völligen Lösung mehr als 2000 Gewichtstheile. Sie scheint hiernach verschieden zu sein von der durch Hill[1]) beschriebenen Monomethylharnsäure, welche sich in ungefähr 250 Theilen kochenden Wassers lösen soll. Ich werde diese Frage später durch direkte Vergleichung beider Produkte zu entscheiden suchen.

Die Rückverwandlung des Trichlormethylpurins in Methylharnsäure scheint mir der beste Beweis zu sein, dass alle zuvor zusammengestellten Körper Derivate des in der Harnsäure enthaltenen Atomcomplexes C_5N_4 sind.

Oxymethylpurin.

Die Reduktion des Dichloroxymethylpurins gelingt am leichtesten mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Man erwärmt das Chlorid mit 20 Gewichtstheilen der Säure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium anfangs auf dem Wasserbade, später über freier Flamme, bis

[1]) Diese Berichte IX, 370.

eine klare farblose Lösung entstanden ist. Beim Verdampfen bleibt das Oxymethylpurin als jodwasserstoffsaures Salz zurück, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen schönen Blättchen erhalten wird. Das Salz hat die Zusammensetzung $CH_3 . C_5N_4H_3O . HJ$.

	Gefunden	Berechnet
J	45.68	45.5 pCt.
N	19.93	20.14 «

Zur Isolirung der Base wurde das Jodhydrat in verdünnter schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silber versetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Dabei schied sich das in Wasser fast unlösliche Oxymethylpurinsilber als weisser krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wurde mit farblosem Schwefelammonium in der Wärme zerlegt. Aus dem stark eingeengten Filtrate krystallisirt die Base in prächtigen farblosen Prismen, welche für die Analyse aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6N_4O$
C	48.07	48.00 pCt.
H	4.06	4.00 »

Die Base schmilzt bei 233°, löst sich leicht in Wasser und reagirt alkalisch.

Das Hydrochlorat ist in Wasser ebenfalls leicht, in Alkohol aber schwer löslich.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in prächtigen gelben dünnen Platten. Ebenso charakteristisch ist das Platinsalz. Dasselbe löst sich in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich leicht und krystallisirt daraus in prachtvollen rothgelben Prismen mit schiefer Endfläche.

Das Oxymethylpurin besitzt die Zusammensetzung eines methylirten Sarkins und zeigt in der That mit dieser Base manche Aehnlichkeit. Ich habe deshalb versucht, das Sarkin zu methyliren. Erhitzt man Sarkinsilber $C_5H_2N_4OAg_2$ mit 2 Molekülen Jodmethyl mehrere Stunden auf 100°, so erhält man durch Auslaugen mit Wasser das Jodid einer Base, welche nach der Entfernung des Jods mit Goldchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz liefert. Nach der Analyse des Salzes scheint die Base die Zusammensetzung eines dimethylirten Sarkins zu haben; sie ist aber verschieden von dem Oxymethylpurin und dem später beschriebenen Oxydimethylpurin und scheint in die Klasse der quaternirten Ammoniumverbindungen zu gehören.

Dichloroxydimethylpurin.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Bleisalz der Monomethylverbindung. Die letztere wird in ver-

dünnter Natronlauge, welche zweckmässig doppelt so viel Metall enthält, als für die Bildung des einfachen Salzes nöthig ist, gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Blei gefällt. Der bei 120° getrocknete Niederschlag wird dann mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Auskochen des gelbrothen Reaktionsproduktes mit siedendem Alkohol geht das Dichloroxydimethylpurin in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen, schwach gefärbten Nadeln ab. Die reine Verbindung ist farblos, schmilzt bei 183° und hat die Zusammensetzung $(CH_3)_2 C_4 N_4 Cl_2 O$.

	Gefunden	Berechnet
C	35.85	36.05
H	2.68	2.57

Sie ist zum Unterschied von der Monomethylverbindung in Alkalien unlöslich. Aber gerade wegen der Unfähigkeit Salze zu bilden, ist die Verbindung gegen wässeriges und noch mehr gegen alkoholisches Alkali sehr empfindlich. Von siedendem wässerigen Alkali wird sie langsam gelöst; aber total zersetzt. Mit alkoholischem Kali behandelt, tauscht sie schon bei Zimmertemperatur ein Chloratom und beim Kochen auch das zweite Chloratom gegen Aethoxyl aus. Unter den gleichen Bedingungen bleibt das saure Dichloroxymethylpurin als Kalisalz gänzlich unverändert. Einen ähnlichen Unterschied zeigen trotz sonst gleicher Constitution das neutrale Bromcaffein und das saure Bromtheobromin.

Durch Jodwasserstoffsäure wird das Dichloroxydimethylpurin ebenso leicht wie die Monomethylverbindung in die chlorfreie Base $(CH_3)_2 C_5 N_4 H_2 O$ verwandelt.

Oxydimethylpurin.

1 Theil des Chlorids wird mit 10 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die klare Lösung sich nicht mehr durch Freiwerden von Jod bräunt. Aus der stark auf dem Wasserbade concentrirten Lösung fällt auf Zusatz von starker Kalilauge das Oxydimethylpurin als farblose krystallinische Masse aus, welche am bequemsten mit Aether aufgenommen wird. Aus der eingedampften ätherischen Lösung krystallisirt die Base in feinen Nadeln, welche bei 112° schmelzen und die Zusammensetzung $(CH_3)_2 C_5 N_4 H_2 O$ haben. (Gefunden: 50.93 C, 4.95 H, berechnet: 51.2 C, 4.9 H.) Die Base löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht und reagirt stark alkalisch. In Aether ist sie ziemlich schwer löslich und in Alkali fast unlöslich. Charakteristich ist das Golddoppelsalz, welches aus heissem Wasser sehr leicht in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Die Base besitzt die

Zusammensetzung eines Dimethylsarkins. Ob sie aber als solches zu betrachten ist, muss ich unentschieden lassen; denn das oben erwähnte Methylirungsprodukt des Sarkins ist in Alkalien löslich; dagegen habe ich durch Behandlung von Sarkinsilber mit Bromäthyl eine Aethylbase erhalten, welche in Alkali unlöslich ist und welche grosse Aehnlichkeit mit dem Oxydimethylpurin zeigt. Ich werde versuchen, die gleiche Base aus der Aethylharnsäure zu gewinnen und den Zusammenhang zwischen Harnsäure und Sarkin experimentell festzustellen.

Aethoxychloroxydimethylpurin.

Bei der Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge tauscht das Dichloroxydimethylpurin je nach den Bedingungen ein oder zwei Chloratome gegen Aethoxyl aus. Zur Darstellung der Monäthoxyverbindung übergiesst man das fein gepulverte Chlorid mit einem Ueberschuss von 50procentiger alkoholischer Natronlösung und erwärmt, wenn nöthig, unter Umschütteln nicht über 40°. Das Dichlorid geht dabei zum grössten Theil in Lösung; aber nach kurzer Zeit scheidet sich neben Kochsalz die Aethoxychlorverbindung als weisser Krystallbrei ab. Sobald durch öfteres Umschütteln die leicht kenntlichen Körnchen des Dichlorids verschwunden sind, kühlt man die Flüssigkeit ab, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn zur völligen Reinigung in siedendem Alkohol. Beim Abkühlen scheidet sich das Aethoxychloroxydimethylpurin häufig in sehr feinen verfilzten Nadeln ab, welche sich aber nach kurzer Zeit von selbst in schwerere körnige Krystalle umwandeln. Die letzteren schmelzen bei 160° und haben die Zusammensetzung $C_9H_{11}N_4O_2Cl$. (Gefunden: 45.1 pCt. C, 4.71 H, 22.79 N; berechnet: 44.53 C, 4.53 H, 23.09 N.)

Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Natron verwandelt sich die Verbindung in das Diäthoxydimethylpurin. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° verliert sie gleichzeitig Aethyl und Chlor und liefert das später beschriebene Trioxydimethylpurin.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt verliert sie ebenfalls Chlor und Aethyl, erleidet aber gleichzeitig eine Reduktion und verwandelt sich in das mit dem Theobromin isomere

Dioxydimethylpurin.

Beim Erhitzen mit der 10fachen Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade löst sich das Aethoxychloroxydimethylpurin ziemlich rasch und die Flüssigkeit färbt sich durch Freiwerden von Jod tief braun. Das letztere wird zweckmässig durch zeitweisen Zusatz von Jodphosphonium wieder reducirt. Sobald die Lösung dauernd farblos bleibt, ist die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wird jetzt auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit Wasser

versetzt. Dabei scheidet sich das in der Kälte schwer lösliche Reduktionsprodukt krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden. Die Verbindung schmilzt und destillirt unzersetzt. Sie hat die Formel $C_7H_8N_4O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_4O_2$
C	46.5	46.6 pCt.
H	4.54	4.4 »
N	30.75	31.1 »

Von dem gleich zusammengesetzen Theobromin unterscheidet sich die Verbindung sehr scharf durch die Krystallform, durch die grössere Löslichkeit in Wasser und besonders durch ihr Verhalten gegen Chlor. Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali in salzsaurer Lösung liefert sie keine Spur eines Alloxanabkömmlings. Sie giebt also nicht die für Caffeïn, Theobromin, Xanthin, ferner für die Harnsäure und ihre Methylabkömmlinge so charakteristische Murexidreaktion. In dieser Beziehung gleicht sie also dem Sarkin und den meisten zuvor beschriebenen Abkömmlingen des Methylpurins.

Durch die gleiche Reaktion unterscheidet es sich ferner von dem interessanten Körper, welchen kürzlich G. Salomon[1]) unter dem Namen Paraxanthin als normalen Bestandtheil des menschlichen Harns beschrieben hat und welcher ebenfalls die Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_2$ zu haben scheint[2]).

Diäthoxydimethylpurin.

Um diese Verbindung direkt aus dem Dichloroxydimethylpurin darzustellen, kocht man das letztere mit überschüssiger, alkoholischer Natronlösung kurze Zeit, bis eine Probe beim Erkalten nicht mehr das als Zwischenprodukt entstehende und in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Aethoxychloroxydimethylpurin abscheidet. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt die Aethoxyverbindung als braunes Oel zurück, welches beim Uebergiessen mit Wasser sofort krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in Alkohol leicht und in Wasser schwer

---

[1]) Diese Berichte XVI, 195.

[2]) Salomon berechnet zwar aus seinen analytischen Resultaten vorläufig die complizirte Formel $C_{15}H_{17}N_9O_4$. Die Zahlen passen indessen ebenso gut, wenn nicht besser, zu der einfachen Formel $C_7H_8N_4O_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden (Salomon)	Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_9O_4$
C	46.62	46.66	46.51 pCt.
H	4.97	4.44	4.4 »
N	31.70	31.1	32.55 »

löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen Blättchen, welche bei 126—127° schmelzen. (Gefunden: 51.79 pCt. C, 6.33 pCt. H; berechnet für $C_{11}H_{16}N_4O_3$: 52.4 pCt. C, 6.3 pCt. H.)

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, löst sich aber leicht in concentrirter Salzsäure und kann damit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im verschlossenen Rohr auf 130° verliert sie dagegen beide Aethyle und verwandelt sich in das Trioxydimethylpurin. Die gleiche Umwandlung erfährt sie viel rascher mit concentrirter Schwefelsäure bei 140°.

Trioxydimethylpurin.

Erhitzt man die Diäthoxyverbindung mit $2^1/_2$ Theilen concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 140° und giesst dann die Lösung in Wasser, so scheidet sich das Trioxydimethylpurin als sehr feines, fast farbloses Krystallpulver ab. Zur Analyse wurde die Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_4O_3$
C	42.6	42.86 pCt.
H	4.16	4.08 »
N	28.49	28.56 »

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung erst bei sehr hoher Temperatur. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

In Aether und Alkohol ist sie ebenfalls äusserst schwer, in Alkalien und Ammoniak dagegen leicht löslich.

Nach ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise betrachte ich die Verbindung als eine Dimethylharnsäure. Sie ist aber ganz verschieden von der Dimethylharnsäure, welche Hill durch Einwirkung von Jodmethyl auf harnsaures Blei erhielt. Besonders deutlich tritt diese Verschiedenheit zu Tage in dem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Hill'sche Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Kochen und liefert, mit Chlor behandelt, Methylalloxan. Genau die gleiche Reaktion zeigt die zuvor als Trioxymethylpurin beschriebene Monomethylharnsäure. Dagegen wird das Trioxydimethylpurin beim Kochen mit verdünnter, ammoniakalischer Silberlösung nicht oxydirt. Beim Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks scheidet sich vielmehr ein gallertartiges, schwach gelb gefärbtes Silbersalz ab. Durch Chlor oder chlorsaures Kali und Salzsäure wird die Verbindung allerdings rasch verändert und in leicht lösliche Produkte verwandelt; aber es entsteht dabei nur eine sehr kleine Menge eines alloxanähnlichen Körpers. Als Hauptprodukt wird eine in Wasser leicht lös-

liche, prachtvoll krystallisirende Verbindung gebildet, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind noch zu lückenhaft, um ein sicheres Urtheil über die Constitution der Harnsäure zu gestatten. Ich hoffe jedoch, auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen und verschiebe bis dahin die weitere Discussion der Thatsachen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. H. Reisenegger für die werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

---

90. Peter Griess: Ueber die Einführung der Diazogruppe in s. g. aromatische Para-Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Februar.)

In zwei in der letzten Nummer dieser Berichte erschienenen Abhandlungen, nämlich in einer von Liebermann und St. v. Kostanecki: »Ueber *p*-Azokresol« (S. 130), und in einer anderen von Emilio Nölting und Otto N. Witt: »Ueber Orthoamidoazoverbindungen« (S. 77), befinden sich einige Angaben über obigen Gegenstand, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen. In der zuerst erwähnten Abhandlung sagen die Herren Liebermann und v. Kostanecki »dass der eine von Ihnen, (Herr Liebermann), schon vor mehreren Monaten darauf aufmerksam gemacht habe, wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Azogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die Parastellung zum Phenylhydroxyl aufsuche.« Ich möchte darauf hinweisen, dass auch ich die Irrigkeit dieser Ansicht, und zwar schon viel früher, nicht allein ausgesprochen, sondern auch experimentell bewiesen habe (diese Berichte XV, S. 2190).[1] In der That habe ich derselben niemals beipflichten können. Gleich nachdem ich mich überzeugt hatte, dass von den drei isomeren Diamidobenzolen, und ihren Homologen, nur die Meta-Verbindungen fähig sind, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, fand ich mich naturgemäss dazu veranlasst, auch das Verhalten von solchen bisubstituirten Benzolen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, gegen verschiedene Diazoverbindungen zu untersuchen, um zu erfahren, ob auch hier eine ähnliche Gesetzmässigkeit statt findet. Ich überzeugte mich bald, dass dieses nicht der Fall ist, denn obwohl sich die erwähnte Regel beim Resorcin, Hydrochinon und Brenzkatechin noch geltend machte, zeigte sie sich als durchaus unanwendbar bei mehreren disub-

[1]) Ich verweise auch auf diesbezügliche Angaben von Richard Meyer (diese Berichte XVI, 1331).