

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXX. Bandes zweites Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbeinstitutes in Berlin.

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe;
von *Adolf Baeyer*.

Zweite Abhandlung.

In der ersten Abhandlung über die Harnsäure (diese Annalen CXXVII, 1 u. 199) habe ich mehrere zur Alloxanreihe gehörige Abkömmlinge derselben beschrieben, und gezeigt, dafs die Barbitursäure ihrer Zusammensetzung nach als der natürliche Mittelpunkt dieser ganzen Gruppe betrachtet werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden die experimentelle Bestätigung dieser Ansicht bringen und darthun, dafs man nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden mit Leichtigkeit aus der Barbitursäure alle Glieder der Alloxangruppe erhalten kann. Da nun die Barbitursäure eine Harnstoffverbindung der Malonsäure ist, so lassen sich die Derivate derselben auch von dieser letzteren Säure ableiten, und es sind z. B. die Dialursäure und das Alloxan nichts anderes als Harnstoffverbindungen der Oxy- und der Dioxy-

malonsäure, d. h. der Tartron- und der Mesoxalsäure, wie dieses Gerhardt schon vom Alloxan vermuthet hat.

Die zweite Gruppe der Harnsäureabkömmlinge leitet man bekanntlich von der Parabansäure ab, an die sich einige weniger bekannte Körper, wie die Allantursäure und das Hydantoin, anschließen. Die Parabansäure ist nach ihrem ganzen Verhalten mit Bestimmtheit als Oxalylharnstoff anzusehen, und ihre Beziehungen zu den anderen Substanzen werden jetzt ebenfalls durch das Verhalten der Barbitursäure vollkommen verständlich werden. Dieser Körper zerlegt sich nämlich bald in Oxalyl-, bald in Acetylharnstoff, also in Verbindungen der oxydirtesten und der reducirtesten Säure mit 2 Atomen Kohlenstoff, die den Anfang und das Ende der Parabanreihe bilden. Die dazwischen liegenden Glieder sind der Glyoxyl- und der Glycolylharnstoff, d. h. die Allantursäure und das Hydantoin. Diesen Zusammenhang habe ich endlich auch durch die Synthese bestätigt und direct aus Essigsäure und Harnstoff das Hydantoin dargestellt.

Da hiermit der Nachweis geführt ist, dafs die Alloxan- und die Parabangruppe aus den Harnstoffverbindungen der Säuren zwischen der Mesoxal- und der Malonsäure einerseits und der Oxal- und Essigsäure andererseits bestehen, so kann die Frage nach der Constitution der Harnsäurederivate im Grofsen und Ganzen als erledigt betrachtet werden, und es bedürfen nur noch einige weniger wesentliche Punkte der Untersuchung, auf die ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen werde.

§ I. Alloxangruppe.

Bibrombarbitursäure (Alloxanbromid) $N_2C_4O_3Br_2H_2$.

Die Darstellung dieser Substanz ist schon beschrieben worden (a. a. O. S. 230) und es sind auch schon Analysen

derselben mitgetheilt. Ich füge hier noch einige Bestimmungen bei, die mit einer aus Salpetersäure umkrystallisirten Probe angestellt sind.

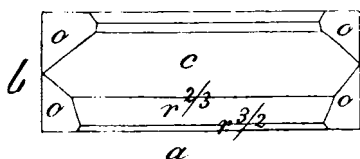
I. 0,5084 Grm. gaben 0,3148 CO_2 und 0,0290 H_2O .

II. 0,4030 Grm. gaben 0,6190 Platinsalmiak.

Die Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{Br}_2\text{H}_2$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_4	16,8	16,9	—
H_2	0,7	0,8	—
Br_2	56,0	—	—
N_2	9,8	—	9,6
O_3	—	—	—

Die Bibrombarbitursäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen, es entsteht Alloxan und es entweicht eine flüchtige Substanz, die die Schleimhäute des Auges und der Nase stark angreift. Zum Umkrystallisiren wählt man am Besten verdünnte Salpetersäure, welche die Substanz nicht angreift und bei schnellem Erkalten Blätter, bei langsamem prismatische Krystalle von mehreren Linien Länge liefert. Herr Professor Rammelsberg hat die Güte gehabt, mir beifolgende Messung derselben mitzutheilen.



Die Bibrombarbitursäure krystallisirt im zweigliedrigen System. Die Messungen sind nur approximativ. Die Flächen o und r fehlen öfter oder sind sehr klein, die Fläche a ist gekrümmt und matt (s. d. Figur).

$$a : b : c = 0,7916 : 1 : 0,9318.$$

		Berechnet	Beobachtet
}	2 A = Winkel in der stumpfen Endkante	117°48'	117°
	2 B = " " " schärferen "	98°32'	
	2 C = " " " Seitenkante		*112°40'
	$o : a =$	130°44'	131°
	$b =$		*121° 6'
	$c =$	123°40'	123°
	$r^{2/3} : c =$	141°53'	141°30'
	$a =$	128° 7'	
	$r^{3/2} : c =$	119°32'	120°
	$a =$	150°28'	
	$r^{2/3} =$	157°39'	158°

$$\begin{aligned}
 o &= a : b : c \\
 r^{2/3} &= a : \frac{2}{3}c : \infty b \\
 r^{3/2} &= a : \frac{3}{2}c : \infty b \\
 a &= a : \infty b : \infty c \\
 b &= b : \infty a : \infty c \\
 c &= c : \infty a : \infty b.
 \end{aligned}$$

Die Bibrombarbitursäure ist in Aether leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus unverändert in grossen, oft über einen halben Zoll langen glasglänzenden Prismen von der eben beschriebenen Form. Die Krystalle unterscheiden sich jedoch von den aus Salpetersäure erhaltenen durch Vorherrschen der Octaëderflächen und Verschwinden der Flächen c und r , sowie durch das Auftreten eines zweiten Octaëders. An der Luft werden sie in ganz kurzer Zeit weiss und undurchsichtig. Ebenso wird sie von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung aufgenommen und durch Wasser wieder in Krystallen gefällt. Wasserfreie Blausäure löst sie auch mit Leichtigkeit ohne Veränderung, wässrige dagegen giebt beim Erwärmen Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Ueberhaupt wird das eine At. Brom sehr viel leichter durch Wasserstoff ersetzt wie das andere, und es bedarf kräftiger Reductionsmittel, um auch das zweite

mit diesem Elemente zu vertauschen. So giebt Natriumamalgam zuerst monobrombarbitursaures Natron, und erst nach längerem Einwirken in der Wärme barbitursaures. Jodwasserstoff wirkt unter Erwärmung und Abscheidung von viel Jod auf die Substanz ein, und giebt im Ueberschusse angewendet Barbitursäure, in geringerer Menge Hydurilsäure. Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung giebt Dialursäure, in alkoholischer ein gelbes, schwefelhaltiges Pulver. Ebenso wirken alkoholische Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelammonium. Wässriges Schwefelammon giebt ein Gemenge von barbitursaurem und dialursaurem Ammoniak. Chlor und Brom zersetzen die wässrige Lösung und geben Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff. Letztere Substanz bildet sich auch zuerst bei der Einwirkung von Alkalien neben Brombarbitursäure und Kohlensäure, und veranlaßt die Entstehung von Bromoform beim Erwärmen mit denselben. Wir werden auf diese complicirte Reaction weiter unten noch näher eingehen müssen.

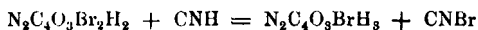
Das Verhalten der Bibrombarbitursäure beim Erhitzen ist characteristisch. Sie schmilzt nämlich unter Entwicklung von sehr viel Bromdämpfen zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und bei weiterem Erhitzen unter starker Gasentwicklung braun wird und eine schwarze Masse hinterläßt. Hierdurch und durch die Bildung von Bromoform beim Erwärmen mit Alkalien erkennt man sie am Besten.

Es gelingt nicht, Cyan oder Aethyl an die Stelle des Broms zu bringen, da Blausäure wie schon angegeben Bromcyan und Brombarbitursäure giebt und Zinkäthyl in anderer Weise einwirkt. Läßt man nämlich Zinkäthyl allmählig in eine ätherische Lösung von Bibrombarbitursäure treten, so bildet sich ein amorpher gelblich-weißer Niederschlag, der sich wie eine directe Addition von Zinkäthyl und Bibrombarbitursäure verhält. Mit Wasser in Berührung gebracht

entwickelt diese Substanz Aethylwasserstoff und es scheidet sich Zinkoxydhydrat ab, welches beim Erwärmen auf die Bibrombarbitursäure zersetzend einwirkt und Bromoform und brombarbitursaures Zink giebt.

Monobrombarbitursäure $N_2C_4O_3BrH_3$.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von wässriger Blausäure auf Bibrombarbitursäure, indem Bromcyan entweicht :



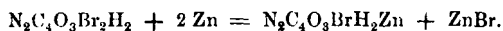
und scheidet sich beim Abdampfen in weissen Rinden ab, welche aus kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln bestehen. Es gelang nicht, diese Substanz ganz rein zu erhalten, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht :

0,5118 Grm gaben 0,4275 CO_2 und 0,0840 H_2O .

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_3$ verlangt :

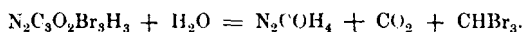
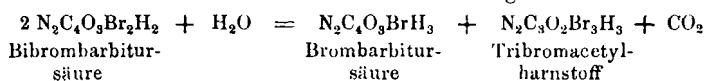
	Berechnet	Gefunden
C	23,2	22,8
H	1,5	1,8.

Die Salze der Monobrombarbitursäure können durch Einwirkung von Metallen, Oxyhydraten oder essigsauren Salzen auf Bibrombarbitursäure erhalten werden. So giebt Natriumamalgam mit letzterer Substanz das Natronsalz; Zink löst sich ohne Gasentwicklung in der wässrigen Lösung derselben und giebt das Zinksalz neben Bromzink :



Ammoniak löst die Bibrombarbitursäure mit Leichtigkeit und giebt beim Erwärmen einen krystallinischen Niederschlag von monobrombarbitursaurem Ammoniak nebst Oeltropfen von Bromoform. Die hierbei stattfindende complicirte Reaction läßt sich am Besten bei der Einwirkung von Barytwasser studiren. Versetzt man nämlich eine kalte wässrige oder alkoholische Lösung von Bibrombarbitursäure mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Barytwasser, so findet man nach einiger Zeit neben kohlsaurem

Baryt weisse, harte, undurchsichtige Warzen von monobrombarbitursaurem Baryt und grosse durchsichtige Blätter von Tribromacetylharnstoff. Dieser letztere Körper zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Kohlensäure, Harnstoff und Bromoform; es werden also die schliesslichen Zersetzungsproducte der Bibrombarbitursäure beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser sein: brombarbitursaurer und kohlen-saurer Baryt, Harnstoff und Bromoform. Die Reaction verläuft demnach in zwei auf einander folgenden Perioden:



Ammoniak verhält sich ganz ähnlich, nur dafs die Zersetzung des Tribromacetylharnstoffes schon in der Kälte erfolgt und neben Harnstoff noch Isobiuret (siehe dieses) gebildet wird.

Die Brombarbitursäure scheint einbasisch zu sein, wenigstens wurden nur Salze mit einem At. Metall erhalten.

Brombarbitursaures Ammoniak scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Bibrombarbitursäure in Ammoniak in mikroskopischen rhombischen Nadeln ab, die ziemlich schwerlöslich sind. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,3961 Grm. gaben 0,3127 CO₂ und 0,1101 H₂O.

II. 0,2451 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,7250 Platinsalmiak.

	Berechnet	I.	II.
C ₄	21,4	21,5	—
H ₆	2,7	3,1	—
N ₃	18,7	—	18,5
Br	—	—	—
O ₃	—	—	—

Brombarbitursaures Zink wird am Besten durch Einwirkung von Zink auf Bibrombarbitursäure erhalten. Dieses Metall löst sich nämlich sehr leicht und ohne Gasentwickelung

lung in einer erwärmten Lösung der letzteren und giebt beim Erkalten Krystalle des Zinksalzes. Das hier untersuchte Salz war aus der Verbindung der Bibrombarbitursäure mit Zinkäthyl erhalten, nachdem diese Substanz mit Wasser gekocht und das überschüssige Zinkoxydhydrat durch Essigsäure gelöst war, indem das Zinkoxydhydrat die Bibrombarbitursäure in derselben Weise wie Barythydrat zersetzt. Das Salz krystallisirt in ziemlich grossen deutlich ausgebildeten prismatischen Krystallen und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es enthält acht At. Krystallwasser, von denen sechs bei mehrstündigem Trocknen bei 130° fortgehen.

3,5736 Grm. gaben bei 130° getrocknet 0,6188 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_2Zn + 8 \text{ aq.}$ verlangt für einen Verlust von 6 aq.

	Berechnet	Gefunden
6 aq.	17,4	17,3.

0,793 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1246 Zn_2O .

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_2Zn + 2 \text{ aq.}$ verlangt :

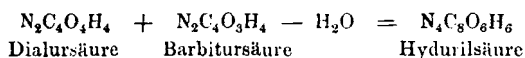
	Berechnet	Gefunden
Zn	12,5	12,6.

Barbitursäure (Malonylharnstoff) $N_2C_4O_3H_4$.

Man erhält die Barbitursäure aus dem Bibromsubstitutionsproduct durch Einführung von Wasserstoff; indessen gelingt diefs nur mit Natriumamalgam und Jodwasserstoff, da andere Reagentien nur das eine At. Brom reduciren und das zweite nicht angreifen oder durch HO ersetzen. Es finden im Ganzen vier verschiedene Arten der Reduction statt :

Bibrombarbitursäure	Brombarbitursäure
1) $N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2$	$= N_2C_4O_3BrH_3 + HBr$ Dialursäure
2) $N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2 + H_2O$	$= N_2C_4O_3(HO)H_3 + 2 HBr$ Hydurilsäure
3) $2 N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2$	$= N_4C_8O_6H_6 + 4 HBr$ Barbitursäure
4) $N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_4$	$= N_2C_4O_3H_4 + 2 HBr$

Metallisches Zink wirkt nach der ersten Gleichung auf Bibrombarbitursäure ein, Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung nach der zweiten, Jodwasserstoff in geringerer oder größerer Menge nach der dritten oder der vierten. Die Bildung der Dialursäure auf diesem Wege ist leicht verständlich, da hierzu in der jedenfalls zuerst gebildeten Brombarbitursäure nur Brom durch HO ersetzt zu werden braucht, und eben so einfach ist die Bildung der Hydurilsäure durch eine unvollkommene Reduction mittelst Jodwasserstoff zu erklären. Dieselbe geht dabei nämlich weiter wie beim Schwefelwasserstoff und bleibt zwischen der Dialur- und Barbitursäure stehen. Es ist hiernit synthetisch die alloxantinartige Natur der Hydurilsäure nachgewiesen, und die aus den Zersetzungen derselben hergeleitete Bildungsgleichung (a. a. O. S. 233) :



wonach sie als eine mit Wasseraustritt verbundene Addition von Dialursäure und Barbitursäure zu betrachten ist, bestätigt. Da endlich die Dialursäure wie bekannt mit Leichtigkeit Sauerstoff aufnimmt und Alloxantin und Alloxan giebt, so kann jetzt die ganze in der folgenden Tabelle zusammengestellte Reihe des Alloxans aus der Bibrombarbitursäure dargestellt werden.

$\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{Br}_2\text{H}_2$ Bibrombarbitursäure	}	Br ₂ durch O ersetzt	N ₂ C ₄ O ₄ H ₂ Alloxan
			N ₄ C ₈ O ₇ H ₄ Alloxantin
			N ₂ C ₄ O ₄ H ₄ Dialursäure
			N ₄ C ₈ O ₆ H ₆ Hydurilsäure
		Br ₂ durch H ₂ ersetzt	N ₂ C ₄ O ₃ H ₄ Barbitursäure.

Je nachdem man also in der Bibrombarbitursäure das Brom durch O oder H₂ ersetzt, erhält man das oxydirteste oder das reducirteste Glied der Alloxanreihe, zwischen denen die übrigen Glieder in der Mitte liegen. Und es ist diese Reihe nicht nur den Formeln nach zusammenhängend, man kann sie auch experimentell von jedem Endgliede ausgehend

Schritt für Schritt durchlaufen. Die Darstellung der Barbitursäure geschah ja aus dem Alloxan durch die Dialur- und Hydurilsäure hindurch, und aus der Barbitursäure erhält man, wie wir weiter unten sehen werden, mit Leichtigkeit die Dibrombarbitursäure, aus der wir eben die ganze Reihe haben stufenweise entstehen sehen.

Zur Darstellung der Barbitursäure mittelst Natriumamalgam trägt man die Bibromsäure in kleinen Portionen in mit wenig Wasser übergossenes Amalgam ein. Es scheiden sich hierbei unter Erwärmung, die durch Abkühlen vermindert werden muß, Krystalle von monobrombarbitursaurem Natron aus, die erst durch längeres Behandeln mit überschüssigem Amalgam im Wasserbade in barbitursaures Natron übergeführt werden. Nach Beendigung der Operation wird die Salzmasse in Wasser gelöst, filtrirt, mit Essigsäure neutralisirt, und das in Krystallen abgeschiedene barbitursaure Natron in starke Salzsäure eingetragen, aus der die Säure in kleinen prismatischen oder blätterigen Krystallen auskrystallisirt. Die Zersetzung ist schwer vollständig zu bewirken, so daß das barbitursaure Natron in der Regel noch Brom enthält, und da außerdem eine nebenherlaufende tiefere Zersetzung unter Bildung von Bromoform nicht ganz vermieden werden kann, so ist es zweckmäßiger, Jodwasserstoff anzuwenden. Hierbei verfährt man am Zweckmäßigsten so, daß etwa 50 Grm. Dibrombarbitursäure mit ungefähr dem doppelten Gewicht concentrirtester Jodwasserstoffsäure übergossen und dann eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt werden. Die Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, das ausgeschiedene Jod abfiltrirt und das noch gelöste durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Erkalten der wenn nöthig noch eingedampften Flüssigkeit erhält man schöne große prismatische Krystalle, von denen Herr Professor Rammelsberg die Güte gehabt hat folgende Messung anzustellen.

„Die Barbitursäure ist zweigliedrig :

$$a : b : c = 0,69718 : 1 : 1,4106.$$

Prismatische Combinationen eines rhombischen Prisma's p , der Abstumpfung der stumpfen Kanten a' , der Endfläche c und einer auf die scharfen Kanten von p aufgesetzten Zuschärfung q :

$p = a : b : \infty c$	$a = a : \infty b : \infty c$
$q = b : c : \infty a$	$c = c : \infty a : \infty b$
	Berechnet
$p : p \text{ an } a =$	Beobachtet
$b = 69^{\circ}46'$	*110°14'
$p : a = 145 \quad 7$	145 \quad 0
$q : q \text{ an } c = 70 \quad 40$	
$b = 109 \quad 20$	
$q : c =$	*125 \quad 20
$p : q = 117 \quad 49.$	

Die Krystalle sind nicht scharf meßbar, weil die Flächen nicht glänzend genug. q ist oft am einen Ende auf der einen Seite sehr groß, auf der anderen ganz klein.“

Außer in der eben beschriebenen Form erhält man die Säure beim Abscheiden aus den Salzen häufig noch in Blättern, und endlich in Nadeln beim Abkühlen einer mit Jod erwärmten wässerigen Lösung. Die Barbitursäure enthält Krystallwasser, welches sie unter dem Exsiccator schon in kurzer Zeit vollständig verliert. Die mit Jodwasserstoff dargestellten prismatischen Krystalle zeigten, nachdem sie $1\frac{1}{2}$ Stunden im Exsiccator gelegen hatten, folgenden Wassergehalt :

2,2850 Grm. gaben bei 110° getrocknet 0,4923 Wasser.

Die Formel $N_2C_4O_3H_4 + 4 \text{ aq.}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	21,9	21,5.

Die getrocknete Säure gab folgende Zahlen :

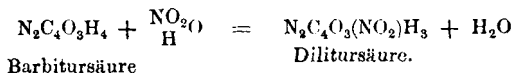
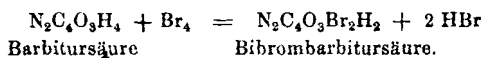
I. 0,2745 Grm. mit Natriumamalgam dargestellt gaben 0,3789 CO_2 und 0,0855 H_2O .

- II. 0,4711 Grm. mit Jodwasserstoff dargestellt gaben 0,6493 CO₂ und 0,1412 H₂O.
- III. 0,4239 Grm. aus einer mit Jod versetzten heissen wässrigen Lösung in Nadeln auskrystallisirt gaben 0,5813 CO₂ und 0,1238 H₂O.
- IV. 0,2887 Grm. der ersten Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 1,0188 Platinsalmiak.
- V. 0,3725 Grm. der zweiten Substanz gaben 1,2864 Platinsalmiak.

Die Formel N₂C₄O₃H₄ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₄	37,5	37,6	37,6	37,4	—	—
H ₄	3,1	3,5	3,3	3,2	—	—
N ₂	21,9	—	—	—	22,1	21,6
O ₃	—	—	—	—	—	—

Die Barbitursäure löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim schnellen Erkalten daraus in kleinen glänzenden alloxantinähnlichen Prismen, beim langsamen in gröfseren Krystallen. Salzsäure und verdünnte Salpetersäure lösen sie ebenfalls ohne Veränderung. Chlor zersetzt die wässrige Lösung und giebt Krystalle, die durch einen Ueberschufs wieder zersetzt werden. Jod löst sich beim Erwärmen etwas in der Lösung auf, beim Erkalten krystallisirt aber die unveränderte Säure in Nadeln aus. Brom und rauchende Salpetersäure geben direct die Substitutionsproducte, ersteres die Bibromsäure, letzteres die Nitrosäure, d. h. Dilitursäure :



Salpetrigsaures Kali giebt Nitrosobarbitursäure (Violursäure). Schwefligsaures Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Die Barbitursäure schmilzt unter Zersetzung und verwandelt sich dabei in eine feste gelbe Masse, die wahrscheinlich aus Bibarbitursäure (s. d.) besteht, und sich bei weiterem

Erhitzen bräunt. Sie ist zweibasisch und liefert Salze mit einem und zwei At. Metall, und zwar vorzugsweise saure. Letztere erhält man mit essigsauren Salzen, das neutrale Bleisalz mit Bleizucker und das Natronsalz durch Fällen der alkalischen Lösung mit Alkohol :

Barbitursaures Ammoniak scheidet sich beim Vermischen von Barbitursäurelösung mit essigsaurem Ammoniak in langen, glänzend weissen Nadeln ab, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

0,3045 Grm. gaben 0,3699 CO_2 und 0,1416 H_2O .

Die Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_3(\text{NH}_4)$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C_4	33,1	33,1
H_7	4,84	5,16
N_3	—	—
O_3	—	—

Barbitursaures Kali erhält man beim Vermischen einer Lösung von Barbitursäure und essigsaurem Kali in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem noch leichter löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

0,3242 Grm. gaben 0,1680 schwefelsaures Kali.

Die Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_3\text{K}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
K	23,5	23,2.

Saures barbitursaures Natron erhält man in kleinen Krystallen auf Zusatz von Essigsäure zu der stark alkalischen Lösung, die sich beim Behandeln von Dibrombarbitursäure mit Natriumamalgam bildet. Es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daher beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natron und der Säure nicht ab.

Neutrales barbitursaures Natron fällt beim Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung von Barbitursäure in reiner

Natronlauge in weissen amorphen Flocken, die sehr bald roth werden und Krystallwasser enthalten.

0,9768 Grm gaben bei 110° getrocknet 0,1774 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Na_2 + 4 \text{ aq.}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	17,3	18,1.

0,3026 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,2818 schwefelsaures Natron.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Na_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Na ₂	26,7	26,5.

Barbitursaurer Baryt fällt in farblosen mikroskopischen Prismen, die in kaltem und heissem Wasser schwer löslich sind, bei Zusatz von essigsaurem Baryt zu einer Lösung von Barbitursäure. Das Salz enthält Krystallwasser, welches selbst nach mehrstündigem Trocknen bei 150° nur zur Hälfte fortging.

0,9160 Grm. verloren bei 150° 0,0380 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Ba + 2 \text{ aq.}$ verlangt für den Verlust von 1 aq. :

	Berechnet	Gefunden
aq.	4,4	4,2.

I. 0,3302 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1856 schwefelsauren Baryt.

II. 0,3392 Grm. aus dem Natronsalz dargestellt und getrocknet gaben 0,1906 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Ba + \text{aq.}$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
Ba	33,49	33,35	33,04.

Barbitursaures Kupfer kann erhalten werden durch Fällen einer Lösung von Barbitursäure mit essigsaurem Kupfer. oder von barbitursaurem Natron mit Kupfervitriol, und bildet kleine, schön grün gefärbte prismatische Krystalle, die bei 110° ihr Wasser verlieren und braun werden, indem sie anfangen sich zu zersetzen. Das zur Analyse verwendete

Salz war mit barbitursaurem Natron dargestellt und unter dem Exsiccator getrocknet.

- I. 0,2737 Grm. gaben 0,2569 CO_2 und 0,0840 H_2O .
 II. 0,3654 Grm. gaben 0,3422 CO_2 und 0,1156 H_2O .
 III. 0,2919 Grm. gaben 0,0624 Kupferoxyd.
 IV. 0,2540 Grm. aus Barbitursäure und essigsaurem Kupferoxyd gaben 0,0550 Kupferoxyd.

Die Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_3\text{Cu} + 3 \text{ aq.}$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_4	25,8	25,6	25,5	—	—
H_6	3,2	3,4	3,5	—	—
Cu	17,1	—	—	17,1	17,3.

Neutrales barbitursaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung von Barbitursäure oder barbitursaurem Natron mit Bleiessig als ein weißer krystallinischer Niederschlag, der wasserfrei ist.

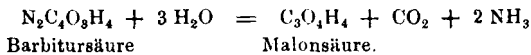
0,3357 Grm. gaben 0,3073 schwefelsaures Blei.

Die Formel $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_2\text{Pb}_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Pb_2	62,2	62,9.

Barbitursaures Silber ist ein weißer amorpher Niederschlag.

Die Barbitursäure zersetzt sich beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge und zerfällt unter Wasseraufnahme in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak :



Zur Darstellung der Malonsäure wurden 5 Grm. Barbitursäure mit Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler 2 Stunden lang gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen wurde eine sehr saure Flüssigkeit erhalten, die einen Anfang von Krystallisation zeigte, keinen Stickstoff enthielt und mit der von Dessaignes aus Aepfelsäure erhaltenen Malonsäure in ihrem Verhalten übereinstimmte.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden einige Tropfen salpetersaure Silberlösung hinzugefügt, abfiltrirt und die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silber versetzt. Es bildete sich dabei ein vollkommen weißer krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop eigenthümlich zerfressene Prismen zeigte. Die darüber stehende Flüssigkeit gab auf Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak noch einen reichlichen amorphen Niederschlag, der sich zuerst in voluminöse feine Nadeln und dann in einen schweren, aus denselben zerfressenen Krystallen bestehenden Niederschlag verwandelte.

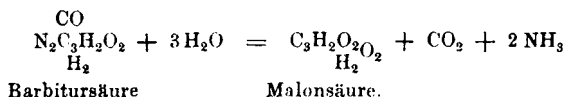
I. 0,3123 Grm. gaben 0,1318 CO₂ und 0,0260 H₂O.

II. 0,3783 Grm. gaben mit Schwefelsäure erhitzt 0,3680 schwefelsaures Silber.

Die Formel des *neutralen malonsauren Silbers* C₃O₄H₂Ag₂ verlangt :

	Berechnet	I.
C ₃	11,3	11,5
H ₂	0,6	0,9
Ag ₂	67,9	67,35
O ₄	—	—

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Barbitursäure ein Amid der Kohlensäure und der Malonsäure, d. h. Malonylharnstoff ist, und es wird ihre Zersetzung durch folgende Gleichung erklärt :



Dieses Resultat ist besonders deswegen von Interesse, weil, wie wir gesehen haben, die Barbitursäure den directen Ausgangspunkt für die Darstellung aller zur Alloxangruppe gehörigen Derivate bildet und die Constitution der letzteren somit auch nachgewiesen ist.

Bibarbitursäure $N_4C_8O_5H_6$.

Die Barbitursäure verwandelt sich beim Erhitzen in eine gelbe unlösliche Masse, die vermuthlich aus dem Ammoniak-salz der Bibarbitursäure besteht. Die Zersetzung findet weit regelmässiger statt, wenn man die Säure in concentrirtem Glycerin erhitzt. Erwärmt man nämlich ein Gemenge von gleichen Theilen Glycerin und trockener Barbitursäure auf 150° , so bemerkt man eine schwache Gasentwicklung und nach Beendigung derselben hat sich die Masse in einen Brei von gelben prismatischen Krystallen eines neuen Ammoniak-salzes verwandelt. Zur Reinigung erwärmt man die Krystalle mit Kalilauge bis zur Entfernung des Ammoniaks, und filtrirt die heisse Lösung in überschüssige heisse Salzsäure. Man erhält so einen weissen amorphen Niederschlag, der aber noch kalihaltig ist und sich nicht filtriren läßt. Man digerirt denselben daher nach dem Abpressen noch so lange im Wasserbade mit neuer Salzsäure, bis er krystallinisch geworden und sich zu Boden gesetzt hat, und wascht ihn endlich zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus. Das erhaltene weisse, in Wasser fast unlösliche Pulver ist *Bibarbitursäure* und enthält kein Krystallwasser.

I. 0,2829 Grm. gaben 0,4192 CO_2 und 0,0710 H_2O .

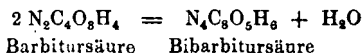
II. 0,2786 Grm. gaben 0,4132 CO_2 und 0,0709 H_2O .

III. 0,3071 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 1,1287 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_5H_6$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.
C_8	40,4	40,4	40,4	—
H_6	2,5	2,8	2,8	—
N_4	23,2	—	—	23,0
O_5	—	—	—	—

Die Bibarbitursäure entsteht durch Vereinigung zweier Molecule Barbitursäure und Austritt von Wasser :



und das entstandene Wasser zersetzt wahrscheinlich einen Theil der Barbitursäure und giebt so zu dem Auftreten von Kohlensäure und Ammoniak Veranlassung. Die Ausbeute ist übrigens sehr reichlich. — Die Bibarbitursäure verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen, ist zweibasisch und giebt Salze mit einem und mit zwei Metall. Die sauren sind in Wasser schwer löslich und größtentheils amorph. Die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol gefällt.

Bibarbitursäures Ammoniak erhält man wie eben beschrieben beim Erhitzen von Barbitursäure mit Glycerin. Zur Reinigung wurde dasselbe in viel heißem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Essigsäure versetzt, worauf sich farblose feine mikroskopische Nadeln dieses Salzes abschieden. Es enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich.

0,2474 Grm. gaben 0,3384 CO₂ und 0,0868 H₂O.

Die Formel N₄C₈O₅H₅(NH₄) verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C ₈	37,6	37,5
H ₉	3,5	3,9
N ₅	—	—
O ₅	—	—

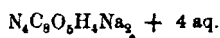
Bibarbitursäures Kali entsteht auf Zusatz von Essigsäure zu einer Lösung der Säure in Kali. Es scheidet sich als gelatinöse kleisterähnliche Masse ab, so daß die ganze Flüssigkeit selbst bei ziemlicher Verdünnung erstarrt. Nach dem Trocknen bildet es ein weißes amorphes, in Wasser beinahe unlösliches Pulver. Das Salz verlor beim Trocknen bei 120° 8,1 pC. Wasser, eine Zahl, welche keinem bestimmten Wassergehalte entspricht.

0,2554 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,0813 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5K$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
K	14,13	14,27.

Neutrales bibarbitursaures Natron wurde durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes in Natronlauge mit Alkohol erhalten, gab aber nur annähernd mit der Formel



übereinstimmende Zahlen.

Einwirkung von Brom auf Bibarbitursäure.

Beim Behandeln mit Wasser und Brom verwandelt sich die Bibarbitursäure in kurzer Zeit in gelbe prismatische Krystalle, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind. Läßt man diese mit Wasser stehen, oder behandelt man sie mit heißem Wasser oder Alkohol, so verlieren sie Bromwasserstoff, indem sie weiß werden und geben Bibrombibarbitursäure.

Bromwasserstoff-Bibrombibarbitursäure $N_4C_8O_5H_5Br_3$. — Die eben beschriebenen gelben Krystalle, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, gaben folgende Zahlen :

- I. 0,3523 Grm. gaben 0,2610 CO_2 und 0,0382 H_2O .
 II. 0,3320 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3962 AgBr.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5Br_3$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C_8	20,1	20,2	—
H_5	1,05	1,2	—
Br_3	50,3	—	50,8
N_4	—	—	—
O_5	—	—	—

Bibrombibarbitursäure $N_4C_8O_5H_4Br_2$. — Das gelbe Bromid verliert schon beim Stehen mit Wasser Bromwasserstoff und verwandelt sich in weiße Krystalle von Bibrombibarbitursäure nach der Gleichung :



Wird dasselbe mit vielem Wasser schnell zum Kochen erhitzt, so löst es sich mit gelber Farbe, die aber gleich wieder verschwindet. Beim Erkalten erhält man dann grofse, farblose, glänzende Prismen, welche aus Bibrombibarbitursäure bestehen und Krystallwasser enthalten.

I. 2,4637 Grm. gaben bei 110° getrocknet 0,0939 aq.

II. 1,4322 Grm. gaben bei 110° getrocknet 0,0530 aq.

Die Formel $N_4C_8O_5H_4Br_2 + 2 \text{ aq.}$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
2 aq.	4,3	3,8	3,7.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,3747 Grm. gaben 0,3304 CO_2 und 0,0466 H_2O .

II. 0,2830 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,2674 Bromsilber.

Die Formel $N_4C_8O_5H_4Br_2$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C_8	24,2	24,0	—
H_4	1,0	1,38	—
Br_2	40,4	—	40,2
N_4	—	—	—
O_5	—	—	—

Das gelbe Bromid scheint übrigens nur eine einfache Addition von Bromwasserstoff zu dem weissen zu sein, da dieses im getrockneten Zustande mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergossen sogleich gelb wird und sich in ersteres verwandelt. Dafs man es mit Substitutionsproducten der Bibarbitursäure zu thun hat, zeigt das Verhalten beider Bromide gegen Jodwasserstoffsäure, mit der sie unter Abscheidung von Jod Bibarbitursäure geben.

Dampft man die Lösung des gelben oder weissen Bromids weiter ein, so wird die Bibrombarbitursäure zersetzt und man erhält beim Erkalten Krystalle, die aber wenigstens zwei verschiedenen Körpern angehören. Es scheinen ebenfalls Bromide zu sein, sie stehen aber nicht mehr in dem einfachen Zusammenhange mit der Bibarbitursäure wie die bei-

den eben beschriebenen, da mit Jodwasserstoff verschiedene Producte entstehen. Ich habe diese Krystalle nicht weiter untersucht wegen der Umständlichkeit und Kostbarkeit der Darstellung, die nicht gering erscheinen kann, wenn man die außerordentlich lange Reihe aufeinanderfolgender Operationen bedenkt, welche von der Harnsäure bis zu diesen Bromiden führt. Aus demselben Grunde sehe ich mich auch verhindert, das Studium der Barbitursäure weiter fortzusetzen, obgleich dasselbe noch viele interessante Resultate zu versprechen scheint.

§ II. Parabangruppe.

Tribromacetylharnstoff $N_2C_3O_2H_3Br_3$.

Läfst man eine warm gesättigte und erkaltete Lösung von Bibrombarbitursäure mit Brom stehen, so bilden sich nach etwa 12 stündiger Ruhe unter langsamer Entwicklung von Kohlensäure oft zolllange, farblose, prismatische Nadeln; schüttelt man dagegen die Flüssigkeit, so entsteht die Substanz schneller, scheidet sich dann aber in feineren und kürzeren Nadeln ab. Ist ein Ueberschufs von Brom vorhanden, so besitzen die Krystalle eine rothe Farbe, ähnlich wie die des sauren chromsauren Kali's; es rührt diefs von einer Verbindung der Substanz mit Brom her, die übrigens so locker ist, daß die rothen Krystalle im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt sehr bald weiß werden und alles Brom verlieren. Trocken halten sie dasselbe dagegen lange zurück. Es ist diefs offenbar eine ähnliche Erscheinung wie die kürzlich von Berend beschriebene Addition von Brom zu den Trisulfo-kohlensäureäthern. Chlor wirkt ganz ähnlich wie Brom und giebt nicht ein Chlor-, sondern ein Bromproduct. Leitet man dasselbe in eine Lösung von Bibrombarbitursäure, so scheiden sich voluminöse feine Nadeln von Tribromacetylharnstoff ab,

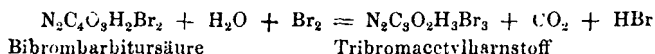
die kein Chlor enthalten. Ueberhaupt ist das Verhalten des Broms zu den Körpern dieser Gruppe sehr viel glatter wie das des Chlors. Zur Analyse wurde die mit Brom dargestellte Substanz aus Alkohol umkrystallisirt und gab folgende Zahlen :

- I. 0,5320 Grm. gaben 0,2113 CO_2 und 0,0500 H_2O .
 II. 0,6374 Grm. gaben 0,2515 CO_2 und 0,0610 H_2O .
 III. 0,6463 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,8432 Platinsalmiak.
 IV. 0,5090 Grm. gaben 0,6646 Platinsalmiak.
 V. 0,5891 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,9836 Bromsilber.

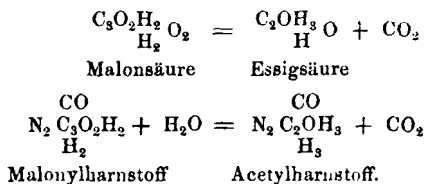
Die Formel $\text{N}_2\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_3\text{Br}_3$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	10,6	10,8	10,76	—	—	—
H_3	0,9	1,04	1,06	—	—	—
N_2	8,26	—	—	8,17	8,17	—
Br_3	70,8	—	—	—	—	71,06
O_2	—	—	—	—	—	—

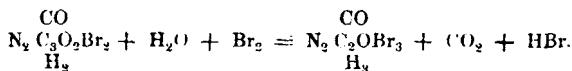
Die Entstehung des Tribromacetylharnstoffes aus der Bibrombarbitursäure findet nach folgender Gleichung statt :



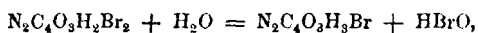
und ist so zu erklären, daß die Gruppe der Malonsäure in der Barbitursäure ebenso in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, wie dieses die freie Malonsäure beim Erhitzen thut :



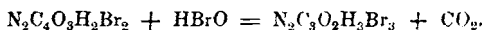
In unserem Falle, wo nicht Malonyl- sondern Bibrommalonylharnstoff angewendet ist, wirkt dann noch ein Molecul Brom ein, so daß Tribromacetylharnstoff entsteht :



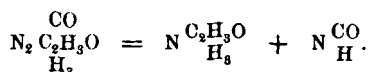
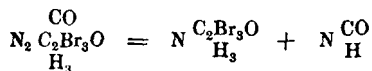
In ähnlicher Weise bildet sich diese Substanz in der ersten Periode der Einwirkung von Alkalien auf Bibrombarbitursäure. Versetzt man nämlich eine Lösung der letzteren mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Barytwasser, so entstehen Warzen von brombarbitursaurem Baryt und Blätter von Tribromacetylharnstoff (siehe unter Brombarbitursäure). Es treten hierbei zwei Moleküle Bibrombarbitursäure in die Reaction ein; man kann diese des leichteren Verständnisses halber in zwei Theile zerlegen. Zuerst wirkt ein At. Bibromsäure auf ein At. Wasser und giebt Monobromsäure und HBrO :



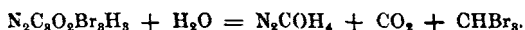
welches dann mit einem zweiten At. Bibromsäure Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff giebt :



Der Tribromacetylharnstoff krystallisirt in Nadeln und wurde nur nach der zuletzt beschriebenen Methodé in Blättern erhalten. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln. Beim Kochen damit zersetzt er sich unter Bildung von Bromoform und Entwicklung eines stechenden Geruches, der von einer theilweisen Verflüchtigung der Substanz herrührt. Ebenso reizt auch der Staub derselben die Schleimhäute der Nase und des Auges sehr heftig. In heißem Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in sehr schönen, sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 148° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 123° krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erwärmen geht ein krystallinisch erstarrendes Oel über, das vermuthlich Tribromacetamid ist, und es bleiben Krystalle zurück, welche sich wie Cyanursäure verhalten. Es ist dieß durchaus dem Zerfallen des Acetylharnstoffes in Acetamid und Cyanursäure entsprechend :



Schwefelwasserstoff zersetzt die Substanz nicht. In Schwefelammonium eingetragen findet heftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Erwärmung statt, es entsteht viel Schwefel, Bromammonium und eine Substanz, die nicht näher untersucht wurde. — Jodwasserstoff greift den Tribromacetylharnstoff nur wenig an und giebt eine dem Bromgehalte bei weitem nicht entsprechende Menge Jod. Was dabei entsteht wurde nicht weiter verfolgt. — Besonderes Interesse verdient die Einwirkung der Alkalien. Erwärmt man nämlich die Substanz mit Alkalien oder den essigsauren Salzen derselben, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform :



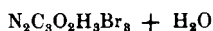
Dieser Zersetzung geht übrigens die Bildung eines wenig beständigen Salzes voraus, welches beim Erhitzen in die eben genannten einfachen Bestandtheile zerfällt. So löst sich z. B. die Substanz mit Leichtigkeit in Barytwasser und wird bei sofortigem Zusatz einer Säure unverändert in Nadeln gefällt. Läßt man die Lösung indessen einige Zeit stehen, so wird sie nicht mehr gefällt und giebt dann beim Verdunsten im Vacuum eine durchsichtige amorphe Masse, die an der Luft unter Wasseraufnahme krystallinisch wird. Dieses Barytsalz löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol, aus dem es beim Verdunsten an der Luft als krystallinische, aus ziemlich starken Nadeln bestehende Masse erhalten wird. Diese Nadeln enthalten Krystallwasser, welches unter dem Exsiccator fortgeht. Das Salz ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig und riecht immer

nach Bromoform; man kann daher auf die Analyse nicht viel Gewicht legen.

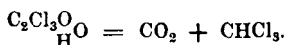
0,5208 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,1580 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht 18,6 pC., während ein Salz durch Addition von Barythydrat zu Tribromacetylharnstoff von der Zusammensetzung $N_2C_3O_2H_3Br_3 + BaHO$ 16,1 pC. Baryum verlangt. Dafs keine tiefere Zersetzung stattgefunden, erkennt man leicht an der Bildung von Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform beim Erhitzen mit Wasser; das Salz mufs also diese Elemente noch enthalten.

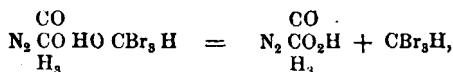
Versetzt man die Lösung des Barytsalzes vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Säure, welche beim Erhitzen dieselben Producte liefert, wie das Barytsalz und demnach wahrscheinlich die Zusammensetzung



besitzt. Mit Ammoniak neutralisirt giebt die Säure das Ammoniaksalz, welches beim Erhitzen ebenfalls nur Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform liefert. Die Bildung dieser drei Substanzen bei der Einwirkung von Alkalien auf Tribromacetylharnstoff stimmt ganz mit der Zersetzung der Trichloressigsäure unter diesen Verhältnissen überein. Diese Säure zerlegt sich nämlich beim Erwärmen mit Alkalien in Kohlensäure und Chloroform:



Dieselbe Zersetzung erleidet das Tribromacetyl im Harnstoff:



indem CBr_3 sich mit dem einen At. Wasserstoff des Wassers

vereinigt, während die Gruppe $N_2 \overset{CO}{CO_2} \underset{H_3}{H}$ in $CO_2 + N_2 \overset{CO}{H_4}$ zerfällt.

Dafs diese Reaction wirklich so von Statten geht,

beweist das Verhalten des Tribromacetylharnstoffes zu Ammoniak. Diese Substanz löst sich nämlich mit Leichtigkeit darin auf und trübt sich nach einigem Stehen, oder beim Kochen sogleich, durch Abscheidung von Bromoform. Die Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen lange Nadeln eines neuen Körpers, der die Zusammensetzung und fast alle Eigenschaften des Biurets besitzt, aber doch davon verschieden ist.

Isobiuret $N_3C_2O_2H_5$.

Das Isobiuret krystallisirt in langen Nadeln, welche den eigenthümlichen Glanz des Harnstoffs besitzen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten auch bei kleinen Mengen in langen Nadeln aus. Die Substanz enthält zwei At. Krystallwasser, wie das Biuret, die schon unter dem Exsiccator zum Theil weggehen.

1,3426 Grm. verloren bei 110° 0,1475 aq.

Die Formel $N_3C_2O_2H_5 + 2$ aq. verlangt :

	Berechnet	Gefunden
2 aq.	14,9	11,0.

Getrocknet gab sie folgende Zahlen :

I. 0,8531 Grm. gaben 0,3032 CO_2 und 0,1615 H_2O .

II. 0,2850 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 1,8350 Platinsalmiak.

Die Formel $N_3C_2O_2H_5$ verlangt :

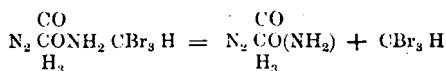
	Berechnet	I.	II.
C_2	23,3	23,4	—
H_5	4,85	5,08	—
N_3	40,77	—	40,3
O_2	—	—	—

Das Isobiuret unterscheidet sich von dem Biuret aus Harnstoff nur durch seine Krystallform *) und den Schmelz-

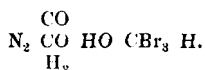
*) Hierbei will ich bemerken, daß nach der Wiedemann'schen Vorschrift bereitetes Biuret nicht wie angegeben in Warzen, sondern in glänzenden, undeutlich ausgebildeten zusammengewachsenen Krystallen erhalten wurde. Nur eine geringe aus der Mutterlauge erhaltene Menge zeigte die angegebene Form.

punkt. Es schmilzt nämlich bei 185°, während Biuret bei 177° schmilzt und zerfällt dann wie letzteres in Ammoniak und Cyanursäure. Sonst sind beide Körper nicht zu unterscheiden. Ihre Lösungen werden weder durch Bleiessig, noch durch salpetersaures Silber gefällt. Auf vorsichtigen Zusatz von wenig Ammoniak giebt letzteres Reagens einen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure sehr leicht löslich ist. Die rothe Färbung, welche Kupfervitriol und Kali mit Biuret hervorbringen, zeigt Isobiuret in derselben Weise. Man muß übrigens bei dieser Reaction nur sehr wenig Kupfervitriollösung anwenden, weil die rothe Farbe bei weiterem Zusatz durch alle Nüancen hindurch in ein reines Blau übergeht. Beim Erhitzen setzt die rothe Lösung ein braunes Pulver ab.

Die Entstehung des Isobiurets aus Tribromacetylharnstoff und Ammoniak findet offenbar nach folgender Gleichung statt :



und entspricht durchaus der Einwirkung des Wassers auf die Harnstoffverbindung, die wir weiter oben betrachtet haben :



Letztere Reaction läuft übrigens bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak immer neben der Bildung von Isobiuret her, so dafs in der Mutterlauge sich auch Harnstoff befindet. — Was die Constitution des Isobiurets betrifft, so hat dasselbe nach der Entstehung die Formel eines Amidofornylharnstoffes. Es ist indessen schwierig, den Grund einer Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Biuret einzusehen*),

*) Vielleicht wird die von Poensgen (diese Annalen CXXVIII, 339) entdeckte Dicyansäure diese Frage aufklären, indem das

da man sich nach den gebräuchlichen Ansichten nicht recht vorstellen kann, dafs 3 Ammoniak durch 2 Kohlenoxyd anders als auf eine einzige Weise zusammengehalten werden können, d. h. dafs folgende Formeln identisch sind :



Eine ähnliche Isomerie zeigt übrigens auch die Cyanilsäure, von der Liebig gezeigt hat, dafs sie denselben Krystallwassergehalt und dieselben Eigenschaften besitzt wie die Cyanursäure, in die sie auch durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure übergeführt werden kann.

Triäthylamin wirkt auch zersetzend auf Tribromacetylharnstoff bei Gegenwart von Wasser, giebt aber kein äthylirtes Biuret, sondern nur Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform, indem es selbst unverändert bleibt.

Die Zersetzungen des Tribromacetylharnstoffes lassen, wie man sieht, keinen Zweifel über die Constitution desselben. Indessen versuchte ich doch auch durch Synthese dieselbe zu bestätigen und habe zunächst den Bromacetylharnstoff dargestellt.



Die Darstellung dieser Substanz gelingt auf dieselbe Weise wie die des Acetylharnstoffes. Man gießt 5 Theile gebromtes Acetyl bromür in einen Stehkolben, so dafs der Boden nur eben davon bedeckt ist, und fügt 3 Theile Harnstoff hinzu. Nach einigen Augenblicken fängt der Harnstoff an zu schmelzen und es tritt eine starke Erwärmung ein,

Biuret die Formel des dicyansauren Ammoniaks besitzt. Erleidet das dicyansaure Ammoniak vielleicht eine ähnliche Veränderung wie das cyansaure, und giebt es dann Biuret oder Isobiuret ?

die man durch Eintauchen in kaltes Wasser mäfsigen mufs. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man dann den Kolben noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und löst die erhaltene halb feste Masse in siedendem verdünntem Weingeist. Beim Erkalten scheidet sich der Bromacetylharnstoff in schönen nadelförmigen Krystallen aus, die zur Analyse noch zweimal umkrystallisirt wurden.

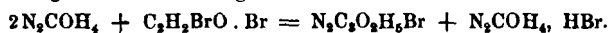
I. 0,2868 Grm. gaben 0,2117 CO_2 und 0,0792 H_2O .

II. 0,5515 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,5753 AgBr.

Die Formel $\text{N}_2\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_5\text{Br}$ verlangt :

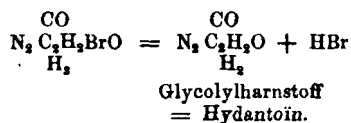
	Berechnet	I.	II.
C_3	19,9	20,1	—
H_5	2,8	3,1	—
Br	44,2	—	44,4
N_2	—	—	—
O_2	—	—	—

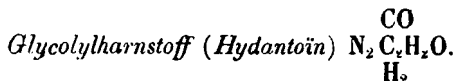
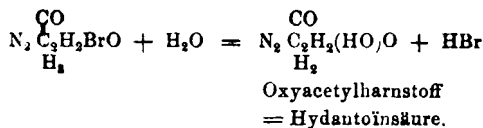
Der Bromacetylharnstoff krystallisirt in Nadeln, welche dem Tribromacetylharnstoff ähnlich sehen, und wirkt wie dieser sehr reizend auf die Schleimhäute. In kaltem Wasser ist er schwer, in heifsem leichter löslich, zersetzt sich aber dabei und kann nicht wohl daraus umkrystallisirt werden. Von verdünnten Säuren wird er leichter gelöst wie von Wasser, Alkalien zersetzen ihn. Seine Bildung findet nach folgender Gleichung statt :



Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

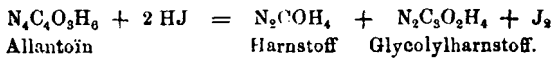
Ammoniak führt die Acetylgruppe des Bromacetylharnstoffs in die Glycolylgruppe über, indem es entweder Bromwasserstoff entzieht, oder Br durch HO ersetzt :



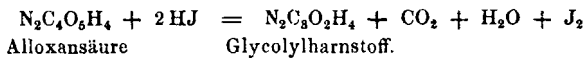


Man erhält den Glycolylharnstoff am Besten durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakalkohol in einem verschlossenen Gefäß im Wasserbade. Ist alles gelöst, dampft man die gelbliche Flüssigkeit ein und entfernt aus dem Rückstande das gebildete Bromammonium durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, kocht die gelb gefärbten Krystalle von Glycolylharnstoff mit Wasser und Bleioxydhydrat bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft bis zur Bildung von Krystallen ein. Beim Erkalten erhält man vollständig farblose, zusammengewachsene spießförmige Krystalle von Glycolylharnstoff. Diese Substanz ist identisch mit dem Hydantoin, welches ich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allantoin (diese Ann. CXVII, 178) und auf Alloxansäure (diese Ann. CXIX, 126) dargestellt habe. Zur Darstellung des Glycolylharnstoffes aus Allantoin erwärmt man dasselbe mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade, verdünnt nach beendigter Einwirkung mit Wasser, zersetzt das gebildete Jod mit Schwefelwasserstoff, entfernt die Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Blei und dampft im Wasserbade bis zur Syrupdicke ein. Nach einigem Stehen krystallisirt das Hydantoin in warzenförmig gruppirten Krystallen aus, die man von der syrupartigen, aus Harnstoff und einer unkrystallisirbaren Säure (wahrscheinlich Allantursäure) bestehenden Mutterlauge abpfeft und nach der eben

beschriebenen Methode durch Behandeln mit Bleioxydhydrat reinigt. Die Reaction findet folgendermassen statt :



Zur Bereitung dieser Substanz aus Alloxansäure erwärmt man diese ebenfalls mit einem Ueberschufs concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade, bis die dabei eintretende Kohlensäureentwicklung aufhört. Die viel freies Jod enthaltende Flüssigkeit wird ebenso behandelt wie angegeben, und liefert nach dem Eindampfen neben einer geringen Menge einer syrupartigen Säure viel gelbgefärbten Glycolylharnstoff, der durch Behandeln mit Bleioxydhydrat vollständig farblos erhalten werden kann. Der Vorgang hierbei ist folgender :



Die Analyse gab folgende Zahlen :

- I. 0,3749 Grm. aus Allantoin nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt gaben 0,4902 CO₂ und 0,1414 H₂O.
- II. 0,3121 Grm. derselben Substanz gaben 1,3930 Platinsalmiak.
- III. 0,4306 Grm. aus Alloxansäure nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt gaben 0,5760 CO₂ und 0,1619 H₂O.
- IV. 0,3432 Grm. derselben Substanz gaben 1,5172 Platinsalmiak.
- V. 0,4584 Grm. aus Bromacetylharnstoff erhalten und ganz farblos gaben 0,6104 CO₂ und 0,1735 H₂O.

Die Formel N₂C₃O₂H₄ verlangt :

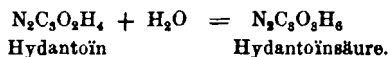
	Berechnet	I.	III.	V.	II.	IV.
C ₃	36	35,6	36,5	36,3	—	—
H ₄	4	4,2	4,2	4,2	—	—
N ₂	28	—	—	—	27,9	28,0
O ₂	—	—	—	—	—	—

Das Hydantoin krystallisirt in farblosen, undeutlich ausgebildeten Krystallen, die kein Wasser enthalten und in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich sind. Es schmeckt schwach süß, wirkt nicht auf Lackmuspapier und ist ein indifferenten Körper. Es schmilzt bei ungefähr 206°

zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 157° krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung dicker, nach Blausäure riechender Dämpfe, bleibt dabei aber geschmolzen und krystallisirt immer wieder beim Erkalten bis beinahe alles verflüchtigt ist. Mit Bleiessig giebt sie keinen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen schwachen, der auf Ammoniakzusatz zunimmt und in diesem sowie in Salpetersäure löslich ist. Dieser Niederschlag ist Hydantoin Silber, bildet nach dem Trocknen ein weißes Pulver und enthält 47,6 pC. Ag. Die Formel $N_2C_3O_2H_3Ag + H_2O$ verlangt 48 pC. Salzsäure scheidet das Hydantoin aus dieser Verbindung unverändert ab. Salzsäure sowie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Hydantoin, concentrirte zersetzt es dagegen unter Bildung von rothen Dämpfen und einer syrupartigen Säure, welche nicht näher untersucht, aber vielleicht Allantursäure $N_2C_3O_3H_4$ ist. Ammoniak ist ohne Einfluss darauf, wie auch aus der Darstellung hervorgeht; Barytwasser verwandelt es dagegen beim Kochen in Hydantoin Säure.

Hydantoin Säure $N_2C_3O_3H_4$.

Beim Kochen mit Barytwasser nimmt das Hydantoin Wasser auf und giebt das Barytsalz dieser Säure :



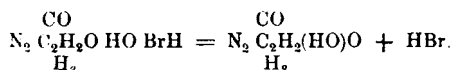
Dieses Salz ist in Wasser außerordentlich leicht löslich und wird aus der concentrirten Lösung von Alkohol in weißen zusammenballenden Flocken gefällt, die an der Luft sehr schnell zerfließen, im Exsiccator dagegen zu einer weißen bröckeligen Masse eintrocknen. Aus einer verdünnten Lösung wird das Salz in Oeltropfen gefällt, welche nach dem Trocknen eine durchsichtige, spröde, gummiartige Masse bilden. Wenn das Salz unter dem Exsiccator getrocknet ist, schmilzt

es nicht mehr beim Erhitzen im Wasserbade und bei etwas höherer Temperatur. Bei 110° getrocknet erlitt es einen Wasserverlust von 7,2 pC. und das so getrocknete Salz gab 36,1 pC. Baryum. Die Formel $N_2C_3O_3H_3Ba + 2aq.$ verlangt 8,8 pC. Es war also nicht alles Wasser entwichen. Berechnet man den gefundenen Baryumgehalt auf 8,8 pC. aq., so erhält man :

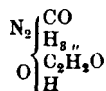
	Berechnet	Gefunden
Ba	36,9	36,8.

Jeder Zweifel über die Constitution dieser Säure wird übrigens durch die Bildung derselben aus Bromacetylharnstoff gehoben.

Behandelt man diesen letzteren Körper nämlich mit wässerigem Ammoniak in der Wärme, so entsteht nur wenig Glycolylharnstoff, dagegen viel von einer syrupartigen Säure, die durchaus alle Eigenschaften der Hydantoinsäure besitzt. Die Reaction findet offenbar wie schon oben angegeben nach folgender Gleichung statt :



Man kann die entstandene Substanz als Oxyacetylharnstoff betrachten oder auch als abgeleitet von $2NH_3 + H_2O$ unter Eintritt von CO und Glycolyl :



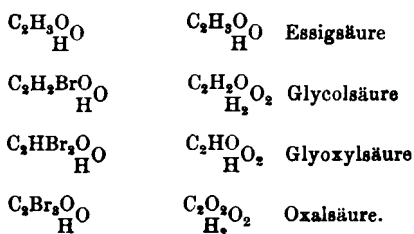
d. h. Harnstoff + Wasser, die durch Glycolyl zusammengehalten werden.

§ III. Theoretisches.

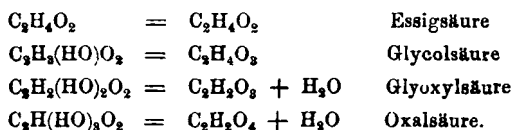
Von den beiden großen Gruppen der Harnsäurederivate ist die Parabangruppe einfacher als die Alloxangruppe, weil ihre Verbindungen ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten.

Wir wollen daher unsere Betrachtungen mit der Parabansäure beginnen.

Die Parabansäure ist nach den Untersuchungen von Liebig und Wöhler als ein substituierter Harnstoff, als Oxalylharnstoff anzusehen. Vom Hydantoin habe ich im Vorigen gezeigt, dafs es eben so aus Acetylharnstoff entsteht, wie die Glycolsäure aus Essigsäure, also nichts anderes ist als Glycolylharnstoff. Der Tribromacetylharnstoff ist endlich ein einfaches Substitutionsproduct des Acetylharnstoffes. Wir haben es hier also mit substituirten Harnstoffen der Oxal-Essigsäurereihe zu thun und müssen deshalb zunächst einen Blick auf dieselbe werfen. Man kann die dahin gehörigen Säuren bekanntlich von den Substitutionsproducten der Essigsäure ableiten und bekommt so zwei correspondirende Reihen :



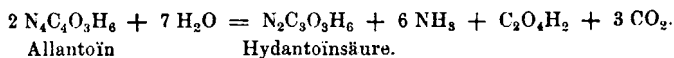
Die Säuren entstehen nicht alle auf gleiche Weise aus den gebromten Essigsäuren, indem theils Br durch HO ersetzt wird, theils HBr austritt oder Br₂ durch O vertreten wird. Diese Unregelmäßigkeiten sind aber nur scheinbar und beruhen auf einem gleichzeitigen Wasseraustritt, so dafs man die Säuren doch als eine aufeinanderfolgende Reihe von HO-Substitutionsproducten der Essigsäure betrachten kann, wie folgende Tabelle zeigt :



Diese Substanzen sind alle ausführlich untersucht bis auf die Glyoxylsäure, von der man noch zu wenig Derivate kennt, um sich ein bestimmtes Bild von ihrer Natur zu machen. Da sie eine einbasische Säure ist, so kann man sie mit einem ein- oder einem dreiatomigen Radical in folgender Weise formuliren :

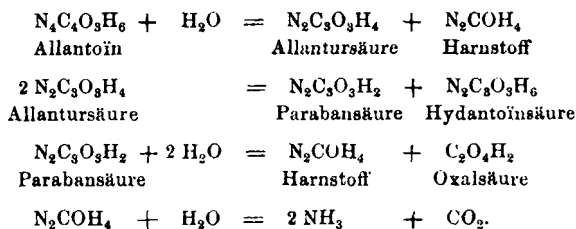


Es existirt nun unter den Körpern der Parabangruppe eine Substanz von der Zusammensetzung des Glyoxylharnstoffes, die Allantursäure. Diese Harnstoffverbindung ist ebenso wie die Säure noch nicht hinreichend untersucht, um sich mit völliger Bestimmtheit über ihre Constitution aussprechen zu können; indessen liegen doch Thatsachen genug vor, welche ihr einen Platz zwischen dem Oxalyl- und Glycolylharnstoff anweisen. So erhält man durch Reduction mittelst Jodwasserstoff aus dem Allantoin (der Harnstoffverbindung der Allantursäure) Glycolylharnstoff, und andererseits giebt das Allantoin beim Kochen mit Alkalien Oxalsäure und Hydantoinsäure. Kocht man nämlich Allantoin mit überschüssigem Barytwasser bis kein Ammoniak mehr entweicht, so erhält man einen Niederschlag von oxalsaurem und kohlensaurem Baryt, und es bleibt ein unkrystallisirbares, sehr leicht lösliches Barytsalz in der Mutterlauge, welches durch Alkohol aus der concentrirten Lösung in Flocken, aus der verdünnten in Oeltropfen gefällt wird. Dieses Salz ist nichts Anderes als hydantoinsaurer Baryt, und es findet die Zersetzung des Allantoins nach folgender Gleichung statt :

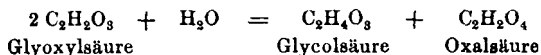


Die Reaction findet in zwei Absätzen statt, indem zuerst das Allantoin in Harnstoff und Allantursäure zerfällt, und dann 2 At. Allantursäure einerseits Oxalylharnstoff, andererseits

Hydantoinsäure geben. Der Oxalylharnstoff zerfällt unter den vorhandenen Bedingungen sogleich in Oxalsäure und Harnstoff, die Hydantoinsäure dagegen wird beim Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt. Es löst sich danach obige Gleichung in folgende auf :



Man sieht, die Zersetzung der Allantursäure stimmt durchaus mit dem Verhalten der Glyoxylsäure überein, welche beim Kochen mit Kalk Glycolsäure und Oxalsäure liefert :



und die Entstehung der Hydantoinsäure entspricht durchaus der Bildung von Hydantoin beim Behandeln von Allantoin mit Jodwasserstoff, indem in unserem Falle die Neigung, Oxalsäure zu bilden, die Wirkung dieses Reductionsmittels ersetzt.

Betrachtet man hiernach die Allantursäure als Glyoxylharnstoff, so bleibt noch übrig zu erörtern, welche Formel der Glyoxylsäure benutzt werden muß. Wählt man die Formel $(\text{C}_2\overset{\cdot}{\text{O}}_2\text{H})_{\text{O}}$, so stellt sich die Allantursäure als ein

einfach substituierter Harnstoff $\text{N}_2\overset{\text{CO}}{\text{C}_2\overset{\cdot}{\text{O}}_2\text{H}}_{\text{H}_3}$ dar, bei Anwendung

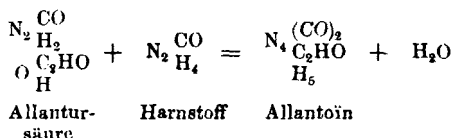
der Formel $(\text{C}_2\overset{\text{OH}}{\text{O}})_2$ dagegen als eine complicirtere, aus Harnstoff und Wasser bestehende Verbindung :



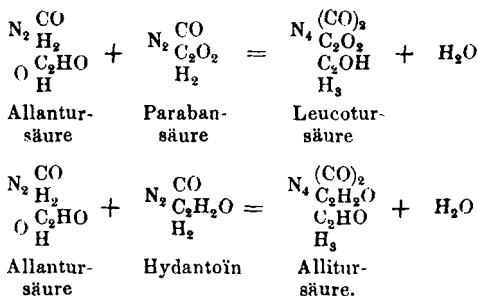
Ich möchte mich aus verschiedenen Gründen für die letztere Ansicht entscheiden. Zunächst zeigt die Allantursäure gar keine Aehnlichkeit mit den einfach substituirten Harnstoffen: der Parabansäure, dem Hydantoin und dem Acetylharnstoff, sie ist dagegen der Hydantoinensäure zum Verwechseln ähnlich. Die Hydantoinensäure hat nun aber gerade die Zusammensetzung Harnstoff + Wasser, zusammengehalten

durch Glycolyl :
$$\begin{array}{c} \text{N}_2 \text{CO} \\ \text{H}_2 \text{H}_3 \\ \text{H} \text{C}_2 \text{H}_2 \text{O} \\ \text{O} \end{array}$$

Ferner kennt man mehrere Verbindungen der Allantursäure: das Allantoin, die Leucotur- und Allitursäure, mit deren Bildung immer Wasseraustritt verbunden ist. Allantoin ist z. B. folgendermaßen zusammengesetzt:

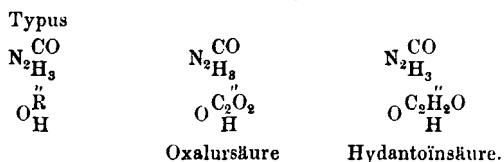


und ebenso Leucotur- und Allitursäure:



Wenn diese Formeln auch noch nicht mit Bestimmtheit als richtig nachgewiesen sind, so haben sie doch wegen ihrer Uebereinstimmung mit entsprechenden Verhältnissen in der Alloxangruppe viel für sich und machen die Annahme eines Wasserrestes in der Allantursäure in hohem Grade plausibel. Es gehört dann die Allantursäure in dieselbe Klasse

von Körpern wie die Oxalur- und Hydantoinsäure, die beide vom Typus Harnstoff + Wasser abgeleitet werden können :

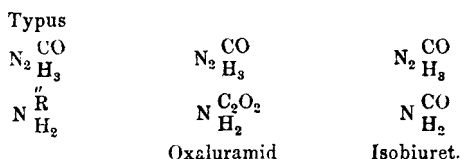


Da solche Verbindungen in der Harnsäuregruppe noch häufig vorkommen, schlage ich dafür den Namen Uraminsäuren vor; es würde danach die Oxalursäure Oxaluramin- und die Hydantoinsäure Glycolyluraminsäure zu nennen sein.

Als einfachste Uraminsäure ist vielleicht die Allophan-säure zu betrachten, indem das allophan-saure Aethyl die Zusammensetzung des carburaminsauren Aethyls besitzt :



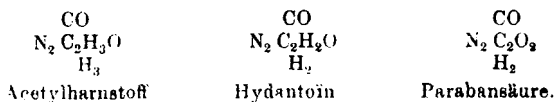
Ebenso wie Wasser kann übrigens auch Ammoniak durch ein mehratomiges Radical an den Harnstoff gebunden werden. Solche Körper sind das Oxaluramid und das Isobiuret :



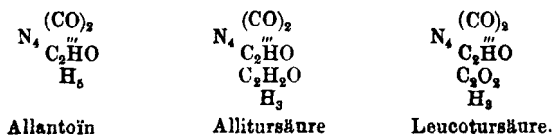
Ich werde dieselben Uramide nennen. In der folgenden Uebersicht der Parabangruppe werde ich außerdem die substituirtten Harnstoffe mit dem Namen Ureide und die von 2 At. Harnstoff abgeleiteten Verbindungen Biureide nennen.

Parabangruppe.

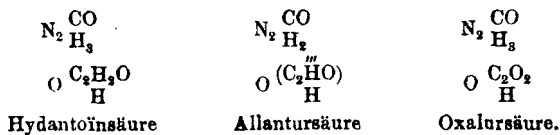
Ureide.



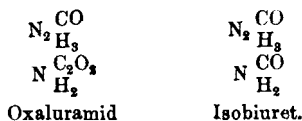
Biureide.



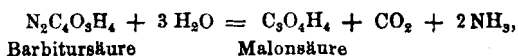
Uraminsäuren.



Uramide.



Bei der Betrachtung der *Alloxangruppe* geht man am Besten von der Barbitursäure aus, welche, wie wir oben gesehen haben, beim Kochen mit Kalilauge in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt :



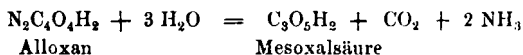
also Malonylharnstoff $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$ ist.

Die Barbitursäure giebt bei der Oxydation folgende Reihe von Substanzen :

- $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_4$ Barbitursäure
- $\text{N}_4\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_6$ Hydurilsäure
- $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$ Dialursäure
- $\text{N}_4\text{C}_8\text{O}_7\text{H}_4$ Alloxantin
- $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$ Alloxan,

die also auch Harnstoffverbindungen sein und sich von den Oxydationsproducten der Malonsäure ableiten müssen. Von dem Alloxan ist dieses schon von Liebig und Wöhler

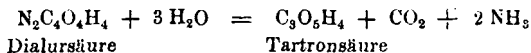
nachgewiesen, welche fanden, dafs sich dasselbe beim Kochen mit Baryt oder essigsauerm Blei in Kohlensäure, Ammoniak und Mesoxalsäure spaltet :



wonach dieser Körper auch schon von Gerhardt als Me-

soxalharstoff betrachtet worden ist : $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_3\text{O}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$ Da diese Zer-

setzung lange nicht so glatt ist wie die entsprechende der Barbitursäure, und in der Regel tiefer gehende Spaltung unter Bildung von Oxalsäure stattfindet, so bezweifelten manche Chemiker die Richtigkeit derselben und betrachteten die Constitution des Alloxans als eine offene Frage. Jetzt darf dieselbe als erledigt angesehen werden, da man vom Alloxan durch stufenweise Reduction zum Malonylharstoff und durch Oxydation von diesem zu jenem gelangen kann. — Die Dialursäure, welche in der Mitte dieser beiden Substanzen steht, verhält sich beim Kochen mit Alkalien ähnlich wie Alloxan und giebt viel Oxalsäure, indem eine tiefere Zersetzung stattfindet. Wäre dieselbe so einfach wie bei der Barbitursäure, so würde man offenbar Tartronsäure, Kohlensäure und Ammoniak erhalten :



aber die Tartronsäure scheint unter diesen Umständen wenig beständig zu sein. Die Untersuchung dieser Reaction ist übrigens noch nicht beendigt.

Wir haben es demnach offenbar mit den Harnstoffverbindungen der Malonsäure und ihrer Oxydationsproducte zu thun und wollen deshalb zunächst diese in's Auge fassen. Die Malonsäure und die Tartronsäure sind von Dessaignes durch Oxydation aus der Aepfel- und der Weinsäure, d. h. der Oxy- und der Dioxybernsteinsäure erhalten, und stehen

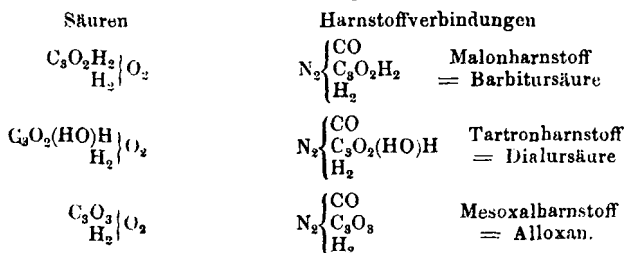
demnach jedenfalls in derselben Beziehung zu einander wie diese letzteren Säuren. Es muß dann die Tartronsäure als Oxymalonsäure angesehen werden, wie dieses auch schon von Kolbe in seinem Lehrbuch geschehen ist :



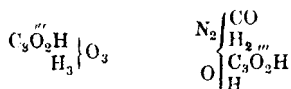
Die Mesoxalsäure leitet sich endlich von der Tartronsäure durch Oxydation unter Wasseraustritt ab und bildet das letzte Glied einer Reihe, welche der Glycol-Oxalsäurereihe entspricht und CO mehr enthält :



Diese drei Säuren sind zweibasisch, die Tartronsäure enthält aber noch einen Wasserrest, der alkoholisch zu sein scheint und in die Harnstoffverbindung derselben mit übergeht :



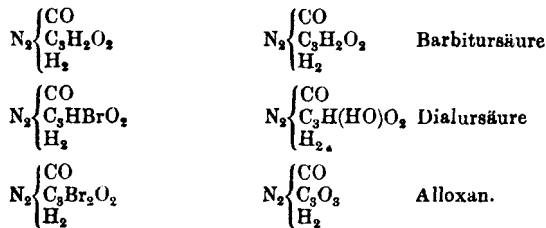
Die Tartronsäure und ihre Harnstoffverbindung können auch so geschrieben werden :



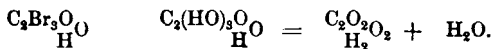
man darf dann aber nicht vergessen, daß das eine At. Wasserstoff anderer Natur ist wie die beiden anderen.

Bei der mangelhaften Kenntniß dieser drei Säuren weiß man noch nicht, ob es möglich ist, von der einen zur anderen überzugehen, wie es in der Essig-Oxalsäurereihe der Fall

ist. Bei den Harnstoffverbindungen dagegen waren wir im Stande diese Ueberführung vorzunehmen, und zwar durch Vermittelung von Brom, genau wie bei der Entstehung der Glycol- aus der Essigsäure. Wir haben nämlich eine Brom- und eine Bibrombarbitursäure kennen gelernt, von denen sich die Dialursäure und das Alloxan in folgender Weise ableiten :



Man kann hiernach also die Brombarbitursäure auch als Bromür der Dialursäure, und die Bibrombarbitursäure als Bibromid des Alloxans betrachten, wie dieses schon S. 232 der ersten Abhandlung geschehen ist. Es braucht dabei übrigens nicht die Zusammensetzung des Alloxans um 1 At. Wasser vermehrt zu werden, da bei dem Eintritt von HO an Stelle von Br häufig zugleich ein Wasseraustritt stattfindet; so z. B. bei der Bildung von Oxalsäure aus Tribromessigsäure :

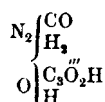


Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, dafs wir vom Mesoxalarnstoff durch Reduction zum Malonharnstoff gelangt sind, und es ist wahrscheinlich, dafs man durch weitere Reduction zum Lactyl- und endlich zum Propionylharnstoff kommen würde; indessen verbietet sich die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung durch die Schwierigkeit, eine gröfsere Menge von Barbitursäure darzustellen. Vielleicht gelingt es dagegen von der anderen Seite der Reihe, von dem Lactylharnstoff aus, durch Oxydation bis zum Malonharnstoff hinaufzusteigen und so der vorliegenden Versuchsreihe entgegenzukommen; eine Aufgabe, die weiter verfolgt werden soll.

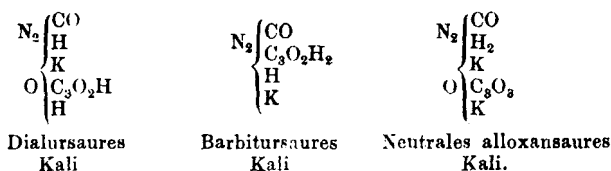
Von Uraminsäuren kennt man in dieser Gruppe eigentlich nur die Mesoxaluraminsäure oder Alloxansäure, welche durch Vereinigung von Alloxan und Wasser entsteht :



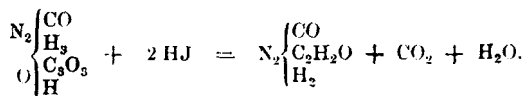
Die Alloxansäure ist zweibasisch und enthält also bei Anwendung dieser Formel 1 At. Metallwasserstoff im Harnstoffe, eine Erscheinung, die wir bei dem Malonylharnstoff und dem Nitromalonylharnstoff (Dilursäure) u. s. w. schon mehrfach kennen gelernt haben, und die bei der Formulierung der Uraminsäuren besonders berücksichtigt werden muß. Schreiben wir z. B. die Dialursäure als Tartronuraminsäure :



so ist der Wasserstoff zu unterst Alkoholwasserstoff aus der Tartronsäure, dagegen wird das eine der oberen Wasserstoffatome eben so leicht durch Metalle ersetzt werden, wie 1 At. Wasserstoff in dem Malonylharnstoff :



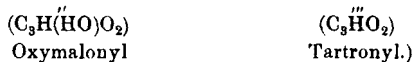
Die Mesoxalgruppe in der Alloxansäure verhält sich bei Einwirkung von Jodwasserstoff wie die Tartronsäure beim Erhitzen, sie zerfällt in CO_2 und Glycolyl und giebt also Hydantoin, wie wir oben gesehen haben :



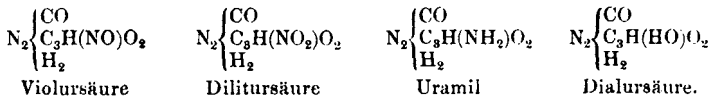
Das Uramil ist das einzige Uramid in dieser Gruppe und



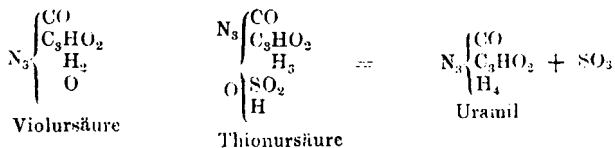
(Um Verwechslungen zu vermeiden will ich das zweiatomige Radical in der Tartronsäure Oxymalonyl nennen, das dreiatomige Tartronyl :



Das Uramil entsteht durch Reduction aus den Nitroderivaten der Barbitursäure, der Violur- und der Dilitursäure, so dafs es auch als Amidobarbitursäure betrachtet werden kann :

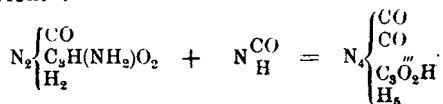


Und es ist diese Bildungsweise des Uramils zugleich der beste Beweis für die Richtigkeit unserer Formel und die Existenz der Gruppe Tartronyl $\text{C}_3\text{H}'''\text{O}_2$ darin, da die Reaction auf keine andere Weise interpretirt werden kann. Man sieht hieraus übrigens, wie man auch schon früher vermuthet hatte, dafs das Uramil nicht das Amid der Dialursäure ist, indem nicht das saure HO der Dialursäure durch die Amidogruppe ersetzt ist, sondern das HO im Malonyl, so dafs das Uramil zur Dialursäure in derselben Beziehung steht, wie das Glycocol zur Glycolsäure. — Bei der Behandlung des Nitrosomalonylharnstoffes (Violursäure) mit schwefligsaurem Ammoniak entsteht thionursaures Ammoniak. Es kann dabei die Violursäure als ein sauerstoffhaltiges Uramid angesehen werden :

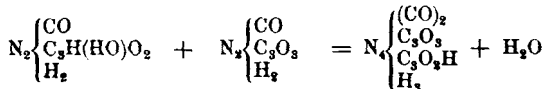


und die Thionursäure als eine Art von Sulfaminsäure von $3 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ abgeleitet. Beim Erwärmen zerlegt sich diese Sulfaminsäure wie die Carbaminsäure, es entsteht Uramil und Schwefelsäure.

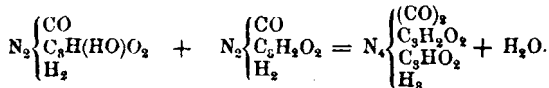
Von Biureiden kennt man drei: die Pseudoharnsäure, das Alloxantin und die Hydurilsäure, welche sich merkwürdigerweise alle von der Dialursäure ableiten, wie die Biureide der Parabangruppe von der Allantursäure. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die den Harnsäureabkömmlingen eigenthümliche Neigung, alloxantinartige Derivate zu geben, auf der Natur dieser intermediären Säuren beruht. Das einfachste Biureid ist die Pseudoharnsäure, welche durch directe Addition von Uramil und Cyansäure entsteht und dem Allantoin entspricht:



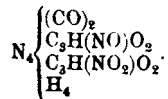
Die Cyansäure lagert sich hierbei offenbar an die Amidogruppe in dem Uramil an, so daß man recht deutlich sehen kann, wie der Zusammenhang der beiden Harnstoffe durch das dreiatomige Tartronyl vermittelt wird. Das Alloxantin entsteht durch Vereinigung von Dialursäure mit Alloxan:



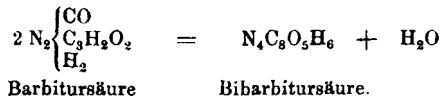
und die Hydurilsäure aus Dialursäure und Barbitursäure:



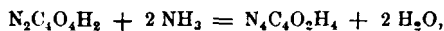
Alle diese Biureide haben die Eigenschaft, sich leicht unter Wasseraufnahme wieder in die ursprünglichen Elemente oder in Derivate derselben zu spalten. Das Violantin gehört vielleicht auch hierher, es bildet sich aber ohne Wasseraustritt aus Violursäure und Dilitursäure:



Während man bei den besprochenen Biureiden, gestützt auf den Vorgang bei der Bildung der Pseudoharnsäure, mit Sicherheit behaupten kann, daß das austretende Wasser von dem Wasserreste der Oxymalonsäure in der Dialursäure herrührt, so ist dies bei der Bibarbitursäure, welche ebenfalls aus 2 At. Harnstoff unter Wasserverlust entsteht, noch ungewiß :



Und es kann die Frage, ob der Sauerstoff des austretenden Wassers von einem At. CO oder einem At. C₃H₂O₂ herrührt, nach dem vorliegenden Material nicht beantwortet werden. Eine ähnliche Schwierigkeit findet sich beim Murexid, welches aus Alloxantin unter Wasseraustritt und Addition von Ammoniak entsteht, indem das Alloxantin drei verschiedene sauerstoffhaltige Radicale einschließt. Nach der Bildung der Mycomelinsäure aus Alloxan und Ammoniak :



wo das Mesoxalyl jedenfalls und das Carbonyl vielleicht Sauerstoff hergibt, kann man folgende 2 Formeln für die Purpursäure aufstellen, je nachdem man voraussetzt, daß das CO oder das C₃O₃ den Sauerstoff zum Wasser hergibt :



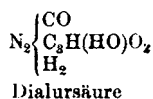
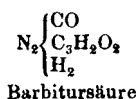
Es bleiben schliesslich also von sämtlichen Derivaten der Harnsäure nur noch die Bibarbitur-, die Mycomelin- und die Purpursäure im Unklaren und außerdem noch die Ur-

oxansäure. Die letztere will ich hier noch nicht besprechen, da ihre Natur nur durch das Studium der Constitution der Harnsäure selbst aufgeklärt werden kann und ich mit diesem Gegenstand noch beschäftigt bin.

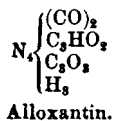
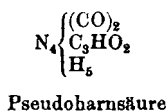
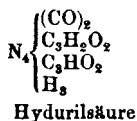
Im Folgenden will ich noch eine Uebersicht der einfachsten Verbindungen der Alloxangruppe geben :

Alloxangruppe.

Ureide.



Biureide.

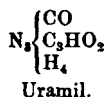


Uraminsäuren.



Alloxansäure.

Uramide.



Endlich sage ich Herrn Deichsel, welcher mich auch bei dieser zweiten Arbeit unterstützt hat, und ohne dessen Geschick und ausdauernden Eifer es mir nicht möglich gewesen sein würde, diese mühevollen und zeitraubende Untersuchung so schnell zu Ende zu führen, meinen aufrichtigsten Dank.