Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure;

von

Richard Möhlau und Hans Litter.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik
der Technischen Hochschule zu Dresden.]

Die vorliegende Arbeit bildet die Ergänzung einer Mitteilung, welche vor zwei Jahren in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurde.¹⁾ Besonderer Umstände halber sind wir erst jetzt in der Lage, über dieselbe zu berichten.

Die Ansichten der verschiedenen Forscher über die Konstitution des Murexids spiegeln sich in folgenden Formeln wieder:

I.

II.

III.

¹⁾ Ber. **37**, 2686 (1904).

Reaktionsflüssigkeit Aufschluß zu erlangen. Die Bildung des Murexids erfolgte somit nach der Gleichung:

Wenn es durch vorstehende Arbeiten somit unwahrscheinlich erschien, daß das den Ureidringen und dem Ammonium nicht angehörende sechste Stickstoffatom sekundär gebunden ist, so konnte man eine Bestätigung dieser Auffassung auch in der Erfolglosigkeit der Bemühungen erblicken, die in der folgenden Mitteilung zu schildernden Dibarbityralkylamine mit der Gruppe

durch oxydative Verkettung in Alkylpurpursäuren

überzuführen.

Für die tertiäre Bindung dieses Stickstoffatoms spricht ferner der Umstand, daß die Substitution der Ammoniumsalze durch die entsprechenden Alkylaminsalze bei der Murexid-darstellung mit Alloxantin, Alloxan und Ammonkarbonat, bezw. aus Alloxan, Ammoniumkarbonat und Ammoniumacetat nicht die Entstehung substituierter Murexide, sondern von Alkylaminpurpuraten zur Folge hat.

Die Matignonsche Formel wird somit dem Verhalten des Murexids in keiner Weise gerecht und erklärt vor allem nicht seinen Farbstoffcharakter, wie auch Piloty hervorhebt. Letzterer hält die Formel II, nach welcher das Murexid der Klasse der Oxazine angehört, wegen dessen relativer Beständigkeit für die wahrscheinlichste. Er vertritt den Standpunkt, die Beständigkeit der Oxazine hänge zum kleinsten Teil mit dem Oxazinring zusammen, sie sei vielmehr abhängig von der Art der Ringe, die an ihn angelagert sind.

Wir lassen es dahingestellt, ob das zur Begründung dieser Ansicht herangezogene Methylnorpholon und Methylphenmorpholon als laktonartige Verbindungen ohne weiteres den

Oxazinkörpern an die Seite gestellt werden können. Viel bedeutungsvoller für die Frage der Konstitution des Murexids erscheint uns die Tatsache, daß die rotorange Purpursäure so außerordentlich unbeständig ist, daß sie durch die geringste Spur Wasser sofort und glatt in Uramil und Alloxan gespalten wird.

Dieses Verhalten steht in bestem Einklang mit den auch von Slimmer und Stieglitz diskutierten Formeln:

V.

und

VI.

nach welchen die Purpursäure die Konstitution eines Ketonimids oder Chinonimids besitzt. Von Ketonimiden bzw. Chinonimiden ist bekannt, daß sie durch gewöhnliches bzw. aktives Wasser (Säuren, Alkalien) leicht in ihre Komponenten zerlegt werden.

Ob eine Purpursäure von derjenigen Konstitution, wie sie sich aus Pilotys Murexidformel II ableitet, ein analoges Verhalten zeigen würde, entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis, da zurzeit derartige rein aliphatische Oxazinverbindungen nicht existieren.

Eine allen Eigenschaften gerecht werdende Strukturformel für das Murexid muß auch die ausgeprägte Farbstoffnatur desselben erklärlich machen.

Piloty führt letztere auf den chinoïden Charakter des Alloxans zurück, welchen er aus den Eigenschaften der Kondensationsprodukte mit p-Amidodimethylanilin und p-Amidophenol folgert. Diese sind in der Tat denjenigen bekannter Chinonimidfarbstoffe analog, und es zeigt sich, daß Verbindungen, wie Phenolblau und Dimethylureïdindanilin, ähnlich konstituiert sind. Da bei der Entstehung des ersteren aus p-Amidodimethylanilin und Phenol der Benzolkern des Phenols in einen Chinonkern verwandelt wird, so liegt es bei den gleichgearteten Eigenschaften des

Dimethylureidindooanilins allerdings nahe, auf einen chinoïden Charakter des Alloxankernes zu schließen.]

Es fragte sich, ob die farbstoff erzeugende Fähigkeit des Alloxans nicht schon durch die Anordnung mehrerer Carbonylgruppen in direkter Bindung in seinem Molekül erklärlich ist. Unter diesem Gesichtspunkt prüften wir das Verhalten verschiedener, in entsprechender Weise konstituierter, die Reste des p-Amidodimethylanilins und p-Amidophenols enthaltender Azomethinkörper.

Nach Sachs und Barschall¹⁾ bildet das in Triketopentan und p-Amidodimethylanilin spaltbare Diacetyl-4-dimethylamidophenylazomethin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, orangegelbe Kristalle.

Bei der Einwirkung des Triketopentans auf p-Amidophenol in alkoholisch-wässriger Lösung erhielten wir eine tiefrote Reaktionsflüssigkeit, jedoch gelang es uns nicht, das Diacetyl-4-oxyphenylazomethin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, im reinen Zustande zu erhalten.

Des weiteren haben wir das nach A. von Bayer²⁾ dem Alloxan in seinen Reaktionen ähnliche Isatin mit p-Amidophenol und p-Amidodimethylanilin kondensiert. Wir erhielten das

als metallglänzende, gelbrote bzw. rubinrote Körper, letzteres als eine dem Murexid sehr ähnliche Verbindung.]

Aus Benzil und p-Amidodimethylanilin erhielt Vogtherr³⁾ den rubinroten Körper,

Vergleicht man die vorstehend erwähnten Kondensationsprodukte, welche durch verdünnte Säuren beim Erwärmen

¹⁾ Ber. **34**, 3051 (1901).

²⁾ Ber. **33**, Sonderheft LII (1900).

³⁾ Ber. **25**, 635 (1892).

leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen, mit den sich in diesem Punkte gleichartig verhaltenden Ureidindooanilinen (und Ureidindophenolen) Pilotys, so zeigt sich, daß letztere einen zweifellos weit ausgeprägteren Farbstoffcharakter besitzen.

Die farbstoff erzeugende Fähigkeit des Alloxans ist daher wohl im wesentlichen auf die für die Parachinone charakteristische 1,4-Stellung zweier Carbonyle zurückzuführen.

Wir stimmen somit Piloty bei, wenn er dem Alloxan einen Charakter zuschreibt, welcher seinen Kondensationsprodukten mit durch auxochrome Gruppen parasubstituierten primären Aminen die Natur von Parachinonimidfarbstoffen verleiht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Murexid und Purpursäure ihre starke Eigenfarbe dem Umstande verdanken, daß in ihrem Molekül ein Stickstoffatom zwei Ureidringe miteinander verknüpft, von welchen der eine chinoiden Charakter hat, während der andere eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält (Formel IV und VI).

Slimmer und Stieglitz begründen die Formel IV für das Murexid mit der Existenz eines Purpursäuremethylesters von der Zusammensetzung

welcher nach ihren Angaben durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberpurpurat entsteht. Sie konnten jedoch diese Verbindung ihrer Zersetzlichkeit halber nicht in reinem Zustande erhalten und folgern sein Vorliegen nur aus der Bildung von Chlormethyl, welches sie bei der Wechselwirkung mit Chlorwasserstoff beobachteten.

Die Wiederholung dieses Versuches (an Stelle des Jodmethyls wurde Jodäthyl angewendet) ließ uns die Angaben jener Forscher bestätigen. Auch der uns vorliegende Körper, welcher in Äther mit intensiv roter Farbe löslich ist, erwies sich als eine sehr veränderliche Substanz; wir mußten uns daher auf den Nachweis von Chloräthyl beschränken. Wenn nun die Reingewinnung des Methyl- und Äthylesters der Purpursäure auch nicht gelungen ist, so läßt das Auftreten von Chloralkyl immerhin mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit

auf die Existenz dieser Verbindungen schließen. Das Alkyl mußte in ihnen an Sauerstoff gebunden sein.

Unter der Voraussetzung, daß Silberpurpurat und Ammoniumpurpurat Salze derselben Purpursäure sind, erklärt unserer Meinung nach Formel IV einwandfrei sowohl die chemischen wie physikalischen Eigenschaften des Murexids und Formel VI diejenigen der Purpursäure.

Experimenteller Teil.

Entstehung und Spaltung des Murexids.

Die Entstehung des Murexids aus Alloxan, Alloxantin und kohlensaurem Ammon haben Liebig und Wöhler wohl einwandfrei erklärt. Sie nehmen an, daß derselben die Entstehung von Uramil vorausgeht und daß das Uramil mit Alloxan Murexid bildet. Man kann den Vorgang jetzt in die Gleichung fassen:

Liebig und Wöhler haben ihre Erklärung begründet, indem sie zeigten, daß Uramil, in wenig Ammoniak gelöst, auf Zugabe von Alloxan Murexid bildet. Piloty¹⁾ führt hiergegen an:

„Wäre das Uramil das primäre Produkt, so müßte es sich, da es viel schwerer löslich ist als das Murexid, vor oder gleichzeitig mit diesem abscheiden. Wenn aber hier Uramil überhaupt erscheint, so tritt seine Abscheidung erst nach Beendigung der Bildung des Murexids, und zwar ganz allmählich ein. Es muß also dann das Uramil seine Entstehung erst einer sekundären Zersetzung des Murexids zu verdanken haben.“

Diese Ansicht Pilotys erscheint nicht ganz zutreffend. Man beobachtet beim Ansäuern der vom Murexid getrennten,

¹⁾ Ann. Chem. 333, 28 (1904).

nur noch schwach roten Reaktionsflüssigkeit reichliche Abscheidung von Uramil. Dieses Uramil ist offenbar durch Umsetzung von Dialursäure mit Ammoniak entstanden und befindet sich als Ammoniumverbindung in Lösung, denn es löst sich beim gelinden Erwärmen in wäßrigem Ammoniumkarbonat leicht auf und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Wenn nun das noch farbige Filtrat bei längerem Stehen dennoch geringe Mengen Uramil absetzt, so ist dessen Bildung wohl in Pilotys Sinne zu deuten, da die Lösung fast ganz entfärbt wird.

Als Spaltungsprodukte des Murexids durch Säuren fanden Liebig und Wöhler Ammoniak, Murexan (Uramil), Alloxan, Alloxantin und Harnstoff. Bei einem anderen Versuch fanden sie neben Ammoniak lediglich Uramil und Alloxan, und zwar 46 statt 47 Teile Uramil aus 100 Teilen angewendetem Murexid, wenn diese Spaltung nach der von Beilstein gegebenen Gleichung

verläuft.

Piloty fand bei der Zersetzung des Murexids in der Wärme neben Ammoniak in wechselnden Mengen Alloxan, Alloxantin und Uramil. Die Menge des letzteren betrug 43 Teile aus 100 Teilen Murexid. Die Zerlegung von 100 Teilen purpursaurom Kalium in der Kälte lieferte ihm 21 Teile Uramil, 45 Teile Alloxan und 25 Teile Alloxantin. Nach Beilsteins Zersetzungsgleichung hätten 45 Teile Uramil entstehen müssen.

Er zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß die auftretenden Zersetzungsprodukte nach Art und Menge von der Temperatur wesentlich beeinflusst werden. Primär gebildetes Alloxantin bleibe in der Kälte erhalten, während es in der Wärme sich mit Salmiak zum größten Teil in Uramil und Alloxan umsetzt.

Um selbst einen Einblick in die Art der Spaltung des Murexids unter verschiedenen Bedingungen zu gewinnen, haben wir drei Versuchsreihen angestellt. Da wir beobachtet hatten, daß das Murexid beim Kochen seiner wäßrigen Lösung verändert wird, so versuchten wir zunächst dessen Spaltungs-

produkte nach Art und Menge unter diesen Verhältnissen zu ermitteln. Sodann führten wir Parallelversuche mit verdünnter Salzsäure in der Wärme und in der Kälte durch.

1. Spaltung des Murexids durch kochendes Wasser.

1 g reines, feinstens pulverisiertes Murexid wurde $\frac{3}{4}$ Stunde lang mit 100 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die rotviolette Farbe der Lösung verschwand allmählich und ging in eine weingelbe über. Beim Erkalten, ja selbst bei längerem Stehen schied sich nichts aus, ein Beweis, daß Uramil nicht vorhanden war. Auch war es nicht möglich, auch nur Spuren von Alloxan und Alloxantin in dieser Lösung nachzuweisen. Zur Identifizierung der Spaltungsprodukte wurde die Lösung eingedampft. Man erhielt 0,9 g eines zähen, braunen Rückstandes, der in organischen Solventien unlöslich war, sich jedoch in verdünnter Salzsäure und in viel heißem Wasser löste. In Natronlauge war er leicht löslich und entwickelte beim Erhitzen viel Ammoniak. Es lag also die Vermutung nahe, daß hier das Ammonsalz einer Säure vorlag. Um die Natur dieser Säure zu bestimmen, wurde aus der wäßrigen Lösung des Rückstandes mit Baryumoxydhydrat das Baryumsalz in weißen Flocken gefällt, der Niederschlag gut mit Wasser von dem überschüssigen Fällungsmittel getrennt und dann in heißem Wasser gelöst. Die freie Säure konnte man hoffen zu erhalten, wenn man das Baryumsalz durch Kohlensäure zerlegte und vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat trennte. Ein diesbezüglicher Versuch ergab jedoch, daß hier das Salz einer stärkeren Säure als Kohlensäure vorlag, da kein Baryumkarbonat ausgeschieden wurde. Auch auf anderem Wege konnte man keinen kristallisierenden Körper erhalten.

Kochte man 1 g reines Murexid mit 100 ccm Wasser nur 10 Minuten lang, so schieden sich aus der noch intensiv rot gefärbten Lösung reichliche Mengen Uramil in seiden-glänzenden Nadelchen aus, und zwar 0,13 g. Im Filtrat konnten sowohl Alloxan, als auch Alloxantin nachgewiesen werden. Bei längerem Kochen nahm die Intensität der Lösungsfarbe immer mehr ab, wobei sowohl die Mengen von Uramil, als auch von Alloxan und Alloxantin sich langsam

verringerten, bis endlich die weingelbe Farbe der Lösung eine vollständige Zersetzung in nicht zu fassende Spaltungsprodukte anzeigte.

2. Spaltung des Murexids durch heiße verdünnte Salzsäure.

Eine gewogene Menge bei 110° getrockneten Murexids wurde in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Es schied sich in glänzenden Nadelchen Uramil ab, welches von beigemengtem Alloxantin durch Auswaschen mit viel kochendem Wasser befreit wurde. 0,94 g Murexid lieferten 0,46 g Uramil. Ein Kontrollversuch ergab aus 1,14 g Murexid 0,42 g Uramil. Die Reinheit des Uramils wurde durch die Analyse festgestellt.

0,1347 g Substanz gaben 0,1640 g CO₂ und 0,0388 g H₂O.

0,1632 g Substanz gaben 41,7 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
C	33,57	33,21 %
H	3,50	3,20 „
N	29,36	28,92 „

Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wurde auf etwa 40 ccm eingeengt. Beim Erkalten kristallisierte schwerlösliches Alloxantin aus, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Dessen Menge betrug in einem Falle 0,1 g, im anderen Falle 0,22 g. Das im Filtrat befindliche leichtlösliche Alloxan wurde mittels Schwefelwasserstoff in Alloxantin übergeführt. Es wog, nachdem es durch Umkristallisieren aus Wasser vom Schwefel getrennt worden war, 0,40 g bzw. 0,51 g. Auf 100 Teile wasserfreies Murexid bezogen, wurden somit erhalten:

48,9 Teile Uramil — 42,3 Teile Alloxan — 10,6 Teile Alloxantin bzw.
36,8 „ „ — 44,4 „ „ — 19,3 „ „

Hieraus geht hervor, daß die Spaltung des Murexids nicht ausschließlich im Sinne der Beilsteinschen Gleichung

verlaufen war, denn diese würde verlangen, daß sich aus 100 Teilen wasserfreiem Murexid 50,35 Teile Uramil und 50,00 Teile Alloxan bilden. Aus dem Umstande, daß die

Quantität des Alloxantins mit abnehmender Uramilmenge wächst, läßt sich der Schluß ziehen, daß die Zerlegung des Murexids, wenn auch zum kleinen Teile, nach der Gleichung

vor sich geht.

3. Spaltung des Murexids durch kalte verdünnte Salzsäure.

Durch feinstes Seidensieb gebeuteltes wasserfreies Murexid wurde mit 60 ccm Wasser geschüttelt und zu der kalten Lösung 40 ccm verdünnte Salzsäure gefügt. Nach einigen Minuten wurde die rote Flüssigkeit heller und bald war die rotviolette Farbe ganz verschwunden. Es entstand in reichlichen Mengen ein Niederschlag, welcher sich als ziegelrote Masse zu Boden setzte, während die überstehende Flüssigkeit farblos war. Er wurde abgesaugt, mit viel kochendem Wasser gewaschen und getrocknet. 1,10 g Murexid lieferten 0,29 g Uramil. Ein Kontrollversuch ergab 0,39 g Uramil aus 1,23 g Murexid. Das Filtrat wurde auf 40 ccm eingeeengt. Beim Erkalten kristallisierte Alloxantin aus. Die Menge desselben betrug in dem einem Falle 0,40 g, in dem anderen Falle 0,39 g. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das darin enthaltene Alloxan zu Alloxantin zu reduzieren, welches von dem mit ausgeschiedenen Schwefel durch Umkristallisieren befreit wurde. Es wog 0,25 bzw. 0,34 g.

Auf 100 Teile wasserfreies Murexid bezogen, wurden somit erhalten:

26,4 Teile Uramil — 22,5 Teile Alloxan — 36,4 Teile Alloxantin bzw.
31,7 „ „ — 27,4 „ „ — 31,7 „ „

Die Beilsteinsche Gleichung verlangt 50,35 Teile Uramil und 50,00 Teile Alloxan aus 100 Teilen wasserfreiem Murexid.

Aus dem Resultate dieser drei Spaltungsversuche ergibt sich, daß die Zerlegung des Murexids im Sinne der beiden vorstehenden Gleichungen verläuft. Es ist hervorzuheben, daß das Murexid ziemlich unbeständig gegen Wasser ist, denn schon nach 10 Minuten langem Kochen hatten sich 13% vom Gewicht desselben an Uramil abgeschieden. Sehr merkwürdig ist das Ver-

halten des Murexids beim längeren Kochen seiner wäßrigen Lösung. Es konnte festgestellt werden, daß die Mengen von Uramil, Alloxan und Alloxantin nach einer bestimmten Einwirkungs-dauer des Wassers auf Murexid beständig abnahmen, bis es schließlich nicht mehr möglich war, diese drei Spaltungs-produkte auch nur in Spuren nachzuweisen. Ihre Mengen waren also Funktionen der Zeit, während welcher das kochende Wasser auf das Murexid einwirkte.

Die Versuche 2 und 3 führten zu Resultaten, die von-einander sehr verschieden waren. Es ist wohl anzunehmen, daß Versuch 3, die Einwirkung von kalter verdünnter Salz-säure auf Murexid, das genauere Bild eines primären Vorgangs gibt, als Versuch 2. Eine Bestätigung dieser Annahme folgt ohne weiteres aus den Alloxantinnengen. Während Alloxantin in der Kälte gar nicht oder nur wenig von Chlorammonium angegriffen wird, geht es in der Wärme bekanntlich leicht in Uramid und Alloxan über.

Da nun bei der Spaltung von Murexid mit Salzsäure auch Chlorammonium entsteht, so sind die großen Mengen Uramil und Alloxan einerseits und die kleine Menge Alloxantin anderseits bei Versuch 2 auf obige Einwirkung des Chlor-ammoniums zurückzuführen.

Bildung von Murexid aus 7-Äthyluramil, Alloxan und kohlensaurem Ammon.

Anhangsweise sei hier auf die interessante Murexidbildung näher eingegangen, welche Piloty bei der Wechselwirkung von kohlensaurem Ammon, Alloxan und 7-Äthyluramil beobachtete, während Slimmer und Stieglitz dabei äthyl-purpursaures Ammon erhalten haben wollen.

Nach Pilotys¹⁾ Angaben wurde 1 g reines 7-Äthyluramil in 50 ccm Wasser gelöst, dazu bei 80° eine konzentrierte Lösung von 1,25 g Alloxan und so viel gewöhnliches, mit Kohlensäure gesättigtes Ammoniak (ca. 3 ccm) gegeben, bis die Flüssigkeit dauernd darnach roch. Die Mischung färbte

¹⁾ Ann. Chem. 333, 66 (1904).

sich tiefrot und beim Erkalten fielen reichliche Mengen roter Kristalle vom Habitus des Murexids aus. Läßt man das Filtrat einige Zeit stehen, so kristallisieren charakteristische sechsseitige Tafeln von unverändertem Äthyluramil aus; erwärmt man es dagegen von neuem auf etwa 80°, gibt wieder 1 g Alloxan und so viel Ammoniak zu, daß der Geruch bestehen bleibt, so findet beim Abkühlen neuerdings eine Abscheidung von roten Kristallen statt. Diese Operation läßt sich noch etwa viermal wiederholen, dann erst tritt keine Murexidbildung mehr ein; auffallenderweise ist dann im Filtrat Äthyluramil nicht mehr aufzufinden; es ist verschwunden, aber ohne daß es sich im Murexidmolekül wiederfände.

Wir konnten Pilotys Angaben durchaus bestätigen. Ausbeute 1,6 g. Die Analyse des Produktes ergab folgende, auf Murexid stimmende Zahlen.

0,1306 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1613 g CO₂ und 0,0350 g H₂O.

0,0932 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₆ N ₆ :	Gefunden:
C	33,80	33,68 %
H	2,82	2,98 „
N	23,58	29,77 „.

Über das Schicksal der Äthylgruppe, welche bei dieser Reaktion aus der Uramilverbindung abgespalten werden muß und für das Piloty keine Erklärung gibt, gelang es uns, Aufschluß zu erlangen. Sie findet sich als Äthylalkohol in der Reaktionsflüssigkeit.

Werden nämlich die vereinigten Filtrate, welche bei obigem Verfahren gewonnen werden, bei 80° destilliert, so ist im Destillat schon durch den Geruch Äthylalkohol nachzuweisen. Versetzt man das Destillat mit etwas Jodlösung und Natronlauge, so scheiden sich charakteristische sechsseitige gelbe Tafeln von Jodoform ab. Die Bildung des Murexids erfolgt somit nach der Gleichung:

Zur Prüfung der Angaben von Slimmer und Stieglitz¹⁾ wurden 6,7 g 7-Äthyluramil in 80 ccm heißem Wasser gelöst, worauf die 70° warme Lösung mit 5 g Alloxan und 10 g Ammoniumkarbonat versetzt wurde. Beim Erkalten schieden sich rote Kristalle in der Menge von 5,2 g ab, welche von Slimmer und Stieglitz als äthylpurpursaures Ammon angesprochen wurden, durch die Analyse und durch ihr Verhalten bei der Spaltung durch Salzsäure aber als Murexid sich erwiesen.

0,1453 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1808 g CO₂ und 0,0391 g H₂O.

0,1021 g Substanz gaben 26,6 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₆ N ₆ :	Gefunden:
C	33,80	33,94 %
H	2,82	2,99 „
N	29,58	29,41 „

Auch hier konnte im Filtrat durch die Jodoformreaktion Äthylalkohol nachgewiesen werden, welcher in erheblich größerer Menge entstanden war, als bei dem Verfahren von Piloty.

Die Spaltung des Murexids wurde in folgender Weise durchgeführt. Das Murexid wurde in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es fielen glänzende Nadelchen aus, die zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, nach dem Filtrieren mit Salzsäure wieder gefällt und mit heißem Wasser gewaschen wurden. Die Analyse bestätigte das Vorliegen von Uramil.

0,1357 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1672 g CO₂ und 0,0390 g H₂O.

	Berechnet für C ₄ H ₅ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
C	33,57	33,61 %
H	3,50	3,19 „

Das Filtrat enthielt nach der intensiven Blaurärbung auf Zugabe von Eisenvitriollösung reichliche Mengen von Alloxan Baryumoxydhydrat zeigte durch das Entstehen eines geringen violetten Niederschlags die Anwesenheit von Alloxantin an.

¹⁾ Amer. chem. J. 31, 676 (1904).

Purpursäure.

Über die Isolierung einer salmiakhaltigen Purpursäure durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Suspension durch feinstes Seidensieb gebeutelten Murexids in wasserfreier Essigsäure ist früher schon berichtet worden.¹⁾

Wir geben nachstehend die vollständige Analyse des im Wasserstoffstrom bei 60° getrockneten Produktes.

0,1546 g Substanz gaben 0,1338 g AgCl, entsprechend 0,0427 g NH₄Cl oder 27,62 %.

0,1670 g Substanz, bestehend aus 0,0461 g NH₄Cl und 0,1209 g Purpursäure, gaben 0,1591 g CO₂ und 0,0499 g — 0,0310 g = 0,0189 g H₂O.

N-Bestimmung nach Kjeldahl.

Angewandte Substanz 0,1537 g (bestehend aus 0,0424 g NH₄Cl und 0,1113 g Purpursäure).

Vorgelegt wurden 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H₂SO₄ = 0,2450 g.

Zum Zurücktitrieren wurden gebraucht:

21,3 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH entsprechend 0,1044 g H₂SO₄.

Demnach zur Neutralisation des entwässerten NH₃ verwendet:

0,2450 g — 0,1044 g = 0,1406 g H₂SO₄.

Diese entsprechen 0,0402 g N.

0,0424 g NH₄Cl entwickeln 0,0111 g N.

0,1113 g Purpursäure entwickeln demnach 0,0402 — 0,0111 = 0,0291 g N.

	Berechnet für C ₈ H ₅ O ₆ N ₅ :	Gefunden:
C	35,96	35,89 %
H	1,87	1,74 „
N	26,23	26,14 „

Die freie Purpursäure stellt ein rotorangefarbenes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen schon bei 110° dunkel färbt. In Eisessig ist sie schwer, in absolutem Alkohol etwas leichter mit gelber Farbe löslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton unlöslich. Mit organischen Basen wie Methylamin, Äthylamin, Pyridin, Chinolin, Anilin vereinigt sie sich zu wasserlöslichen Salzen, deren Isolierung so lange mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist, als die Purpursäure nicht frei von Chlorammon erhalten werden kann.

¹⁾ Ber. 37, 2686 (1904).

Übergießt man die chlorammonhaltige Purpursäure mit Wasser, so löst sie sich zu einem sehr kleinen Teile mit violettroter Farbe unter geringer Bildung von purpursauem Ammon. Nach kurzem Stehen verschwindet dieselbe und es ist neben Salmiak lediglich Alloxan und Uramil nachweisbar.

Die Menge dieser Spaltungsprodukte wurde in folgender Weise ermittelt. 1 g der mit Chlorammon gemischten, bei 60° getrockneten 72,38 prozent. Purpursäure wurde mit 20 cem Wasser einige Zeit stehen gelassen. Die rotorange Farbe verschwand sofort, zugleich traten an die Stelle der Purpursäure farblose, seidenglänzende Nadelchen von Uramil. Dieselben wurden abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ihre Menge betrug 0,3801 g. Im Filtrat wurde mittels Schwefelwasserstoff das Alloxan zu Alloxantin reduziert und vom ausgeschiedenen Schwefel durch Umkristallisieren befreit. Die Menge des Alloxantins betrug 0,3912 g. In der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit war Alloxantin auch nicht in Spuren nachweisbar.

100 Teile reiner Purpursäure wurden somit gespalten in
52,51 Teile Uramil und 53,69 Teile Alloxan.

Nach der Gleichung:

liefern 100 Teile Purpursäure

53,56 Teile Uramil und 53,18 Teile Alloxan.

Hiermit ist die glatte Spaltung der Purpursäure in gleiche Moleküle Uramil und Alloxan erwiesen.

Wie aus obigem hervorgeht, ist es uns nicht gelungen, aus Murexid reine Purpursäure zu erhalten. Mit Berücksichtigung der Tatsache, daß salzsaures Äthylamin in absolutem Alkohol leicht löslich ist, haben wir versucht, aus dem im folgenden zu schildernden purpursaueren Äthylamin, welches im Eisessig suspendiert wurde, durch Zerlegung mit trockenem Salzsäuregas und Weglösen des gebildeten salzsauren Äthylamins aus dem rotorangefarbenen Niederschlag mittels absolutem Alkohol bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit reine Purpursäure zu erhalten. Obgleich dieser Versuch mehrfach wiederholt und das Auswaschen mit großen Mengen wasserfreiem Alkohol vorgenommen wurde, ist es uns dennoch nicht gelungen, ein chlorfreies Produkt zu erhalten, so daß das Problem der Isolierung reiner Purpursäure als noch nicht gelöst zu betrachten ist.

Alkylaminpurpurate.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, festzustellen, welche Verbindungen sich bilden würden, wenn man bei der Murexiddarstellung aus Alloxantin, Alloxan und Ammonkarbonat bezw. aus Alloxan, Ammoniumacetat und Ammoniumkarbonat, die Ammoniumsalze durch die entsprechenden Alkylaminsalze ersetzte. Es zeigte sich, daß in diesem Falle Alkylaminsalze der Purpursäure entstehen. Ihre Bildung aus Alloxan, Alloxantin und kohlensaurem Alkylamin kann in der Weise erklärt werden, daß man annimmt, Dialursäure (aus Alloxantin) setze sich mit Alkylamin zu 7-Alkyluramil um, welches mit Alloxan nach der Gleichung

zu purpursauem Alkylamin zusammentrete. Freilich müsste in diesem Falle Alkylalkohol auftreten, den nachzuweisen uns aber nicht möglich war. Nach Abspaltung des Alkyls würde der mit diesem im 7-Alkyluramil verbundene Stickstoff die Verkettung mit dem Alloxanrest übernehmen.

Purpursaures Methylamin.

Werden 1 g Alloxantin und 1,7 g Alloxan in einer Reibschale mit wenig Wasser fein zerrieben und dann mit so viel Wasser erhitzt, daß gerade Lösung eingetreten ist, wozu 25 ccm nötig sind, so entsteht auf Zugabe von 5 ccm einer mit Kohlensäure in der Kälte gesättigten 33 prozent. Methylaminlösung eine tiefrote Färbung. Beim längeren Stehenlassen schieden sich zuerst kleine, mikroskopische, rhombische Kristalle von roter Farbe ab. Später kristallisierten größere, grünschimmernde, an das Murexid erinnernde Rhomben aus. Ein

Umkristallisieren derselben gelang nicht. Durch Wasser, in welchem die Substanz löslich ist, wird sie beim Erhitzen zersetzt. Sammelt man die zuletzt auftretenden größeren Kristalle und wäscht sie mit Alkohol und Äther aus, so erhält man ein analysenreines Produkt. Ausbeute 0,4 g. Diese Verbindung ist purpursaures Methylamin.

Es hat lufttrocken die Zusammensetzung

Beim Erhitzen auf 110° verliert es die einem Molekül entsprechende Menge Kristallwasser.

0,1365 g Substanz verloren 0,0081 g.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,70	5,93 %.

Die Verbrennung der entwässerten Substanz lieferte auf die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6$ stimmende Werte.

0,2237 g Substanz gaben 0,2954 g CO_2 und 0,0736 g H_2O .

0,1436 g Substanz gaben 35,8 ccm N bei 19° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6$:	Gefunden:
C	36,24	36,01 %
H	3,36	3,66 „
N	28,19	28,42 „.

Zu demselben Körper gelangt man, wenn man analog der Darstellung des Murexids nach Piloty arbeitet.

Hiernach wurden in einer Schale 25 g Methylaminacetat mit 100 ccm Wasser versetzt und auf 70° erwärmt, dazu wurden 15 ccm mit Kohlensäure gesättigte, 10 prozent. Methylaminlösung gefügt. Andererseits wurden 5 g Alloxantin in 200 ccm siedendem Wasser gelöst, worauf die etwa 80° heiße Lösung unter kräftigem Umrühren in die Lösung der Methylaminsalze gegossen wurde. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung färbte sich das Gemisch tief violett, und nach einigem Stehen kristallisierte das Methylaminsalz in kleinen, sich zu Boden setzenden Kristallen aus. Sie wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Produkt ist nicht einheitlich, es ist mit farblosen Nadelchen durchsetzt, welche wahrscheinlich 7-Methyluramil sind. Dies würde auch das unbefriedigende Ergebnis der Analyse erklären. Die Ausbeute betrug 2,4 g = 56 % der Theorie.

0,1921 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2607 g CO₂ und 0,0688 g H₂O.

0,1315 g Substanz gaben 32,1 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₆ N ₆ :	Gefunden:
C	36,24	37,02 %
H	3,36	3,93 „
N	28,19	27,75 „

Bei dieser Methode muß peinlich darauf gesehen werden, daß das Methylaminacetat neutral reagiert, denn die Bildung von purpursaurem Methylamin wird ebensowohl durch die Gegenwart freier Säuren, wie durch diejenige überschüssigen Ammoniaks verhindert. Sie liefert eine bessere Ausbeute, aber ein weniger reines Produkt, während die zuerst geschilderte Methode bei geringerer Ausbeute sicher zu einem reinen Produkt führt.

Das reine purpursaure Methylamin stellt grünlich schimmernde Rhomben dar, welche in Pyridin und Methylalkohol schwer löslich, in Äther, Alkohol, Benzol unlöslich sind. In Wasser ist es leichter löslich als das Murexid und zersetzt sich beim Kochen der Lösung viel schneller. Mit Natronlauge entwickelt es in der Kälte Methylamin, beim Kochen der alkalischen Lösung verschwindet die blaue Farbe allmählich. Beim Erhitzen auf 210° zersetzt es sich.

Die Spaltung des purpursaueren Methylamins durch Wasser oder Säuren vollzieht sich viel schneller als bei dem Murexid. Erhitzt man das reine Produkt nur kurze Zeit mit Wasser, so kristallisiert beim Erkalten neben unverändertem Purpurat ein farbloser Körper aus. Schneller vollzieht sich die Zersetzung, wenn man die heiße Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Aus der farblosen Lösung scheiden sich dann bald Nadelchen ab. Beim Auswaschen derselben mit heißem Wasser und Alkohol nahm deren Menge wesentlich ab. Nach der Analyse liegt 7-Methyluramil vor.

0,1473 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2053 g CO₂ und 0,0610 g H₂O.

0,1324 g Substanz gaben 31,3 ccm N bei 21° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₅ H ₇ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
C	38,22	38,02 %
H	4,46	4,60 „
N	26,75	26,61 „

In der Mutterlauge konnte mit Baryumoxydhydrat Alloxantin, mit Ferrosalzlösung Alloxan nachgewiesen werden. Auf Zusatz von Natronlauge entwickelte sich Methylamin. Der Versuch, diese Spaltung quantitativ durchzuführen, scheiterte an der Schwierigkeit der Trennung des Alloxantins und 7-Methyluramils, die beide ungefähr gleiche Löslichkeitsverhältnisse haben. Es darf aber als erwiesen gelten, daß das purpursaurer Methylamin eine dem Murexid analoge Spaltung erleidet, nämlich in 7-Methyluramil, Alloxan, Methylamin und Alloxantin.

Purpursaurer Äthylamin.

Das purpursaurer Äthylamin entsteht wie das Methylaminsalz durch Mischen einer konzentrierten Lösung von 1 g Alloxantin und 1,7 g Alloxan mit 5 ccm einer mit Kohlensäure gesättigten 33prozent. Äthylaminlösung bei 80°. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich tiefrot und scheidet bei mehrstündigem Stehen das Purpurat in roten Prismen aus. Dasselbe ist nach dem Waschen mit Alkohol und Äther analysenrein. Ausbeute 1,2 g = 30 % der Theorie. Es kristallisiert ebenfalls mit einem Molekül Wasser, welches es beim Erhitzen auf 110° verliert.

0,1373 g Substanz gaben 0,0080 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₆ N ₆ + H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O	5,45	5,82 %.

0,1781 g Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0,2419 g CO₂ und 0,0580 g H₂O.

0,1293 g Substanz gaben 30,7 ccm N bei 19° und 756 mm Druck..

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₆ N ₆ :	Gefunden:
C	38,46	38,11 %
H	3,85	3,72 „
N	26,92	27,12 „.

Dasselbe Salz entsteht beim Vermischen einer 70° warmen Lösung von 25 g neutralem essigsaurem Äthylamin und 15 ccm 10prozent. Kohlensäurem Äthylamin in 100 ccm Wasser mit einer 80° warmen Lösung von 5 g Alloxantin in 200 ccm Wasser. Das Purpurat kristallisiert allmählich in roten Prismen aus. Die Ausbeute beträgt 3 g = 63 % der Theorie.

Das reine purpursaurer Äthylamin bildet grünschimmernde Prismen. In Pyridin ist es schwer löslich, in Äther, Alkohol,

Aceton unlöslich. Von kaltem Wasser wird es schwer, von heißem leicht gelöst. Mit Natronlauge entwickelt es Äthylamin. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 205°. Die Spaltung durch Wasser und Säuren vollzieht sich analog derjenigen des Methylaminpurpurats. Beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure entsteht 7-Äthyluramil, Alloxan, Äthylamin und wenig Alloxantin. Ersteres scheidet sich in sechsseitigen Tafeln, frei von Alloxantin, aus und kann durch Waschen mit heißem Wasser, Alkohol und Äther in reinem Zustande erhalten werden.

0,1412 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2188 g CO₂ und 0,0637 g H₂O.

0,1735 g Substanz gaben 37,8 ccm N bei 22° und 755 mm Druck.

Berechnet für C ₈ H ₉ O ₃ N ₃ :		Gefunden:
C	42,11	42,26 %
H	5,26	5,01 "
N	24,56	24,51 "

Die Identifizierung der anderen Spaltungsprodukte geschah wie beim Methylaminsalz.

Ein Versuch, das purpursaure Benzylamin nach obigen Methoden herzustellen, mißlang. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich zwar tiefrot, doch konnte ein farbiges kristallinisches Produkt daraus nicht gewonnen werden.

Kondensationsprodukte des Isatins mit p-Amidophenol, p-Amidodimethylanilin und p-Phenylendiamin.

Die durch Wechselwirkung des Isatins mit obigen drei Basen entstehenden Imesatine sind metallglänzende, gelbrote bzw. rubinrote Körper.

p-Oxyphenylimesatin,

Zu dessen Darstellung wurden äquimolekulare Mengen Isatin (2 g) und salzsaures p-Amidophenol (2 g) in siedendem

Alkohol gelöst und mit 1,9 g kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Als bald schieden sich rote Prismen aus, welche in einer Gesamtausbeute von 2,7 g = 75 % der theoretischen erhalten wurden. Dieselben wurden aus Alkohol umkristallisiert und zur Analyse bei 110° getrocknet. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

0,1347 g Substanz gaben 0,3472 g CO₂ und 0,0502 g H₂O.

0,1634 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 18° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₂ N ₂ :	Gefunden:
C	70,60	70,30 %
H	4,20	4,14 „
N	11,77	11,54 „

In Wasser ist das Oxyphenylimesatin unlöslich, in Pyridin leicht, in Toluol, Methylalkohol, Chloroform, Essigäther schwerlöslich, in Benzol unlöslich. In Alkalien löst es sich mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es leicht in Isatin und p-Amidophenol gespalten, wofür ersteres auskristallisiert.

0,1437 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,3449 g CO₂ und 0,0457 g H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₅ O ₂ N:	Gefunden:
C	65,31	65,46 %
H	3,40	3,53 „

Dimethyl-p-amidophenylimesatin,

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung von 2 g Isatin (1 Mol.) mit der alkoholisch-wässrigen Lösung von 2,3 g schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin (1 Mol.) bei Siedehitze und Hinzufügen von 2,8 g kristallisiertem Natriumacetat schied sich momentan schwefelsaures Natrium aus, von welchem abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat kristallisierten beim langsamen Erkalten metallglänzende Nadeln, die lebhaft an das Murexid erinnern. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt wog 3,3 g. Dies entspricht einer Ausbeute von 90 % der theoretischen. Schmelzp. 215°.

0,1437 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,3807 g CO₂ und 0,0741 g H₂O.

0,1615 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 22° und 755 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ ON ₃ :	Gefunden:
C	72,45	72,26 %
H	5,66	5,73 „
N	15,85	16,09 „

Das Dimethyl-p-amidophenylimesatin ist unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich leicht, in Pyridin und Methylalkohol schwer, in Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther ist es unlöslich. Von kalter Natronlauge wird es nicht verändert, beim Erwärmen zersetzt es sich in p-Amidodimethylanilin und Isatin. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet es sich in dieselben Komponenten.

p-Amidophenylimesatin,

Je ein Moleküllgewicht Isatin und salzsaures p-Phenylen-diamin, z. B. 2 und 2,4 g, wurden in verdünntem Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung 3,9 g Natriumacetat gefügt. Es trat sofort intensive Rotfärbung ein und nach einiger Zeit schieden sich rotbraune Nadeln aus. Ausbeute 1,6 g = 50% der Theorie. Dieser Körper wurde aus Pyridin umkristallisiert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

0,1147 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2986 g CO₂ und 0,0446 g H₂O.

0,1734 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 20° und 161 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₃ :	Gefunden:
C	70,89	71,00 %
H	4,64	4,32 „
N	17,72	17,80 „

In Wasser ist das p-Amidophenylimesatin unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton sehr schwer löslich, in Pyridin leicht löslich. In Natronlauge löst es sich mit roter,

in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt es sich in Isatin und salzsaures p-Phenylendiamin.

Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Isatin auf ein Molekül salzsaures p-Phenylendiamin entstand ebenfalls ausschließlich p-Amidophenylmesatin.

Über die Einwirkung primärer Amine auf Alloxantin;

von

Richard Möhlau und Hans Litter.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

A. Primäre Monamine und Alloxantin.

1. Dibarbiturylalkylamine.

Die Dibarbiturylalkylamine gehören einer Gruppe von Körpern an, in deren Molekül der Stickstoff zwei seiner Affinitäten gegen zwei Barbitursäurereste, die dritte gegen ein Alkyl oder ein Aryl absättigt. Ihre Bildung vollzieht sich durch Wechselwirkung von Alloxantin oder Dialursäure mit den salzsauren Salzen primärer Monamine.

Sie erklärt sich folgendermaßen: Zunächst reagieren gleiche Moleküle Dialursäure und Amidoverbindung miteinander, um ein Alkyluramil entstehen zu lassen.

Ist dieses bei der Reaktionstemperatur löslich, so wirkt es auf ein zweites Molekül Dialursäure ein, um ein Dibarbiturylalkylamin zu bilden.

Das neben Dialursäure bei der Spaltung des Alloxantins entstehende Alloxan nimmt an der Reaktion nicht teil.