C_6H_5 und Toly! C_7H_7 unter dem Einflusse Wasserstoff entziehender Agentien entstanden, könnte dieses Atomencomplex die bivalenten Radicale Phenylen C_6H_4 und Tolylen C_7H_6 enthalten,

und wir hätten alsdann :

Allein man darf nicht vergessen, daß dies eine einfache Hypothese ist und daß die Elementaratome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein können.

Zersetzungsproducte des thionursauen Ammoniaks ;

von C. Finck.

Es ist eine Beobachtung des Herrn Prof. v. Liebig, daß sich das thionursauere Ammoniak beim Erhitzen zunächst röthet, dann, ehe es anfängt zu verkohlen, vorübergehend eine gelbe Farbe annimmt.

Herr v. Liebig hat mir die Untersuchung der hierbei stattfindenden Zersetzung übertragen und ich habe die folgenden Resultate bis jetzt erhalten können. Wird das genannte Salz längere Zeit auf 200° erhitzt, so beobachtet man dabei die oben erwähnten Erscheinungen ; die Substanz röthet sich zunächst, es nimmt diese Farbe bis zu einem gewissen

Punkte an Intensität zu, um späterhin einer schmutzig-gelben Farbe Platz zu machen. Beim Auskochen dieser Masse mit Wasser hinterbleibt ein braungelbes Pulver, das Hauptproduct der Zersetzung; die Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Zur Abscheidung von etwa unzersetztem thionursaurem Ammoniak habe ich die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei ihre Farbe etwas heller gelb wird, und abgedampft. Dabei scheidet sich Uramil neben kleinen Quantitäten des erwähnten schwerlöslichen Productes ab, und aus der Flüssigkeit werden kleine Mengen eines in harten Krusten krystallisirenden gelben Ammoniaksalzes erhalten. Ferner erhält man aus der Mutterlauge geringe Mengen einer schwerlöslichen Substanz, die aus der mit Essigsäure übersättigten Lösung in Kali in schönen blätterigen Krystallen erhalten wird.

Um die Zersetzung des thionursauren Ammoniaks einigermaßen vollständig zu machen, ist es nöthig, das Salz mehrere Tage bei der erwähnten Temperatur zu erhalten; ich habe daher später vorgezogen, in einer flachen Schale unter Umrühren über freiem Feuer zu erhitzen. Die Producte sind dieselben und es läßt sich der in Wasser unlösliche Stoff von beigemengten verkohlten Theilen leicht reinigen. Es löst sich derselbe leicht in verdünnter Kalilauge oder Ammoniak und kann durch Säuren wieder gefällt werden.

Der so gereinigte Körper ist noch dunkelgelb gefärbt; er kann reiner erhalten werden durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure, wobei er sich nicht löst und keine Zersetzung zu erleiden scheint. Ich werde darauf zurückkommen, in welcher Weise es gelingt, den Körper rein, von weißer Farbe zu erhalten.

Seine Löslichkeit in Wasser ist eine sehr geringe; er bedarf nahezu 4000 Theile kochenden und über 40,000 Theile kalten Wassers zur Lösung, die eine hellblaue Schillerfarbe besitzt. Beim Vermischen derselben mit verschiedenen Me-

tallsalzen erhält man Fällungen : mit Sublimatlösung eine weisse flockige Fällung ; mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich ist und durch starke Salpetersäure unter Ausscheidung der ursprünglichen Substanz zersetzt wird.

Die Analyse der Substanz hat keine völlig übereinstimmenden Resultate gegeben, was vielleicht darin seinen Grund hat, daß die Substanz schwer völlig auszuwaschen ist. Gegen Ende des Auswaschens geht sie zum Theil durch das Filter und verstopft dasselbe.

Durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt :

- I. 0,302 Grm. gaben 0,0576 Wasser und 0,423 Kohlensäure.
 II. 0,317 " " 0,051 " " 0,432 "
 III. 0,304 " " 0,045 " " 0,2785 "
 I. 0,317 " " 0,734 Platin.
 II. 0,283 " " 0,677 "

Die Formel $C_4H_3N_3O_2$ verlangt :

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
C_4	38,4	38,2	37,8	37,2
H_3	2,4	2,1	1,8	2,45
N_3	33,6	32,8	33,8	—
O_2	—	—	—	—

Vergleicht man diese Formel mit der des thionursauen Ammoniaks, so ergibt sich folgende Bildungsgleichung für die Substanz :

Beim Erhitzen für sich liefert der Körper nach Cyan und Blausäure riechende gasförmige Producte, ein weisses Sublimat und es hinterbleibt schwer verbrennliche Kohle. In concentrirter Salzsäure löst sich derselbe wenig reichlicher als in Wasser und scheidet sich in krystallinischen Blättchen beim Erkalten ab ; eben so verhält er sich gegen starke Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich

beim Erhitzen reichlich auf; die dunkelbraune Lösung der Rohsubstanz kann durch Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure zum Theil entfärbt werden, so daß man eine tiefgelbe Flüssigkeit erhält, aus der blätterige Krystalle einer Verbindung des Körpers mit Schwefelsäure beim Erkalten sich abscheiden. Diese Schwefelsäureverbindung hat so wenig Beständigkeit, daß man sie nicht aus der Flüssigkeit herausnehmen kann, ohne daß sie ihr Ansehen verändert. Läßt man die Flüssigkeit, die die Krystalle umgiebt, von Thon ansaugen, so hinterbleibt eine weiße Masse, die nach einem Versuche 13 pC. Schwefelsäure enthielt, was keine Formel liefert. Dieser Schwefelsäuregehalt läßt sich leicht durch Auskochen völlig entfernen. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird der Körper beim Verdünnen mit Wasser als weißes Pulver ausgefällt.

Die Löslichkeit des Körpers in verdünnten ätzenden Alkalien habe ich schon angegeben; aus der Lösung in Kali wird durch Kohlensäure, wie es scheint, die unveränderte Verbindung gefällt; nach dem Auswaschen enthält der durch Kohlensäure gefällte Körper nur geringe Mengen von Kali.

Die Lösung in Ammoniak besitzt eine gelbliche, ähnlich schillernde Farbe, wie die wässerige Auflösung. Wird die Substanz mit concentrirtem Ammoniak übergossen, so färbt sie sich strohgelb. Diese gelbe Ammoniakverbindung läßt sich auswaschen und trocknen, enthält aber das Ammoniak so lose gebunden, daß sich dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen austreiben läßt, unter Hinterlassung der ursprünglichen weißen Substanz.

Aehnliche gelbe Verbindungen entstehen beim Uebergießen mit Baryt- oder Kalkwasser, worin die Substanz unlöslich ist. Diese Verbindungen brausen nach dem Trocknen mit Säuren auf. — Läßt man die verdünnte ammoniakalische Lösung des Körpers in im Ueberschusse vorhandene Silber-

lösung fließen, so entsteht sogleich ein flockiger gelber Niederschlag, der unlöslich ist in Ammoniaküberschuss und Wasser. Diese Silberverbindung ist äußerst voluminös, schwindet daher beim Trocknen außerordentlich und stellt getrocknet eine harte brüchige, in dünnen Bruchstücken braunroth durchscheinende Masse dar, die sich zu einem dunkelorange gelben Pulver zerreibt; bei längerem Aufbewahren schwärzt sich dieses unter Zersetzung.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Zahlen :

- I. 0,499 Grm. gaben 0,300 Silber.
 II. 0,296 Grm. gaben 0,177 Silber.
 II. 0,5017 Grm. gaben 0,038 Wasser und 0,260 Kohlensäure.

Die Formel $C_4H_3N_3O_2 + Ag_2O$ verlangt :

berechnet		gefunden	
		I.	II.
C ₄	13,4	—	14,1
H ₃	0,8	—	0,6
Ag ₂	60,5	60,1	59,8.

Hatte man bei der Darstellung der Silberverbindung keinen Silberüberschuss, so werden Silberverbindungen von sehr veränderlichem Silbergehalte erhalten. Eine solche habe ich mit verdünnter Salpetersäure übergossen, wobei sich ihr Silbergehalt von 56,3 pC. auf 36,4 erniedrigte.

Der Formel $C_4H_3N_3O_2 + AgNO_3$ entspricht ein Silbergehalt von 36,6 pC.

Eine Platindoppelverbindung scheint zu existiren, konnte aber wegen der geringen Löslichkeit des Körpers in Salzsäure nicht in zur Untersuchung genügender Menge erhalten werden.

Wie man sieht hat der beschriebene Körper in seinen Verbindungsverhältnissen einige Aehnlichkeit mit dem Xanthin; ich habe ihn deshalb *Xanthinin* genannt.

Beim wiederholten Eindampfen mit rauchender Salpetersäure wird das Xanthinin nur langsam angegriffen; es wird

dabei eine gelbe Masse erhalten, die weder beim Erhitzen für sich noch mit Kali behandelt roth wird. Der Einwirkung von Salzsäure in chloresurem Kali widersteht es in der Kälte. Beim Kochen mit unterchlorigsaurem Natron scheint ein Zersetzungsproduct in zur Untersuchung genügender Menge erhalten werden zu können.

Ich habe oben angegeben, daß die Zersetzung des thionursauren Ammoniaks in der Hitze als eine Spaltung desselben in Xanthin und schwefelsaures Ammoniak betrachtet werden kann.

Die Zersetzung ist nicht ganz so einfach, denn es entweicht während des Vorgangs beständig Ammoniak; ich habe die Bildung der beiden anderen in geringer Menge entstehenden Körper der Wirkung der disponibel werdenden Schwefelsäure zugeschrieben und habe, um über die Art dieser Wirkung eine Vorstellung zu bekommen, die Wirkung der Schwefelsäure auf Alloxan und Alloxantin geprüft, und Resultate erhalten, mit deren Ausführung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Es ist in der großen Arbeit von Liebig und Wöhler über die Natur der Harnsäure enthalten, daß aus Alloxan beim Kochen mit Säuren Alloxantin entstehe, nebst einer Reihe weiterer Zersetzungsproducte.

Diese Reduction des Alloxans zu Alloxantin läßt die folgenden Vorgänge leicht verstehen.

Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird eine ziemlich reichliche Krystallisation von saurem hydurilsaurem Ammoniak erhalten.

Wendet man etwas concentrirtere Säure an, so erhält man ein saures Ammoniaksalz, das viele Aehnlichkeit mit dem sauren hydurilsauren Ammoniak besitzt, das aber nicht die Eigenschaft des letzteren hat, mit Eisenoxysalzen die charac-

teristische grüne Farbe hervorzubringen. Bei geeignet gewählten Verhältnissen von Alloxan und Schwefelsäure beobachtet man nach kurzem Sieden die Ausscheidung von Alloxantin, dieses verschwindet wieder völlig; es läßt sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit Dialursäure nachweisen und weiterhin scheidet sich das erwähnte Ammoniaksalz als schwerlösliches Pulver grofsentheils ab.

Löst man endlich Alloxantin in der möglichst kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure auf, wozu 3 bis 4 Theile nöthig sind, und erhitzt im Wasserbade, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufgehört hat, so erhält man eine beim Erkalten dickflüssig werdende honiggelbe Lösung, die beim Verdünnen mit einem gleichen Volum Wasser eine reichliche Fällung eines schwer löslichen Körpers giebt, etwa 60 pC. des angewendeten Alloxantins betragend. Man kann diesen Körper durch Auswaschen von der Schwefelsäure befreien. Beim Kochen mit Wasser erleidet diese Substanz eine Zersetzung, sie löst sich vollkommen auf und man erhält aus der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation von Barbitursäure; in der Mutterlauge findet sich Parabansäure.

Ich habe mich nächst der Vergleichung der Eigenschaften durch die Analyse der freien Säure und des Kalisalzes von der Identität dieser Substanz mit der von Baeyer entdeckten Barbitursäure überzeugt *), ebenso durch eine

*) 0,2382 Grm. der getrockneten Säure gaben 0,0695 Wasser und 0,825 Kohlensäure.

Die Formel der Barbitursäure verlangt :

	berechnet	gefunden
C ₄	37,5	37,2
H ₄	3,1	3,2

0,378 Grm. des Kalisalzes gaben 0,195 schwefelsaures Kali.

Die Formel verlangt :

	berechnet	gefunden
K	23,5	23,2

Kalibestimmung des aus der Parabansäure erhaltenen oxalursäuren Kali's die Gegenwart dieser Substanz festgestellt *).

Bei einem meiner Versuche habe ich die Einwirkung der Schwefelsäure wie es scheint etwas früher unterbrochen, als in dem eben besprochenen Falle. Man erhält hierbei eine ähnliche Fällung beim Verdünnen mit Wasser. Dieser Körper aber liefert nach dem Lösen in Wasser ein von der Barbitursäure verschiedenes krystallisirtes Product, das beim Versuche es umzukrystallisiren eine sehr schwer lösliche pulverförmige Substanz hinterliefs, die sich nach ihren Eigenschaften als reine Hydurilsäure erkennen liefs. Auch die in der reichen Arbeit von Baeyer als Oxyhydurilsäure beschriebene Substanz habe ich in kleiner Menge erhalten, nebst einigen anderen, über deren Natur ich noch nicht im Reinen bin.

Es ist mir nach diesen meinen Erfahrungen über die Wirkung der Schwefelsäure nicht zweifelhaft, dafs das am Anfange meiner Arbeit erwähnte gelbe Ammoniaksalz, was im Verhalten Aehnlichkeit mit dem thionursauren Ammoniak hat, eine diesem entsprechende reducirtere Verbindung ist, und es möchte sich vielleicht der zweite erwähnte Körper von dieser Verbindung in derselben Art ableiten, wie das Xanthinin von dem thionursauren Ammoniak.

*) 0,327 Grm. des aus der Parabansäure erhaltenen oxalursäuren Kali's gaben 0,1658 schwefelsaures Kali.

Die Formel dieses Salzes verlangt :

	berechnet	gefunden
K	22,9	22,8.