der zuckersauren Magnesia überzeugten Hrn. Heintz, dass es bei derselben bei einer Temperatur von 150° bis 160° geschehen könne. Das Salz enthält dann einen Magnesiagehalt, der einem wasserfreien Salze entspricht, und wird dasselbe mit etwas Wasser behandelt, so entwickelt sich eine bedeutende Wärme, indem das Salz sich wieder mit Wasser verbindet. Durch Kali konnte freilich die Magnesia nicht abgeschieden und auf keine Weise durch Zusatz von Essigsäure saures zuckersaures Kali dargestellt werden. Aber Hr. Heintz hatte schon früher die Erfahrung gemacht, dass kleine Mengen von Kalkerde und andern Basen die Entstehung des schwerlöslichen sauren Kalisalzes verhindern. Bindet man aber die Säure des erhitzten Magnesiasalzes an Bleioxyd, so kann aus dem erhaltenen zuckersauren Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff eine Säure abgeschieden werden, welche alle Eigenschaften der Zuckersäure hat, so dass man mit Bestimmtheit annehmen kann, dass in dem stark erhitzten wasserfreien Magnesiasalze die Zusammensetzung der Zuckersäure nicht verändert worden ist.

XXXIX.

Ueber die Zersetzungsproducte der Harnsäure.

Von

William Gregory.

(*Philos. Mag. and Journ. of Science*, March 1844. p. 186.)

1840 beschrieb ich eine vervollkommnete und sehr ergiebige Methode für die Darstellung von Alloxan, Murexid etc.; ich zeigte aus dem Vorhandensein von Harnstoff unter den Producten der Einwirkung des übermangansauren Kali's auf Harnsäure, dass Liebig's und Wöhler's Ansicht, nach welcher Harnstoff in der Harnsäure präexistirt, für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft als wohlbegründet angenommen werden muss; diess erhöht auch die Wahrscheinlichkeit der Existenz der hypothetischen Urilsäure, die mit dem Harnstoff in der Harnsäure verbunden und aus $C_8 N_4 O_4$ zusammengesetzt sei.

Seit dieser Zeit habe ich mich oft mit der Harnsäure beschäftigt. 1841 überliess mir Professor Liebig über 2 Pfund harn-

saures Ammoniak, aus welchem ich Harnsäure darstellte, deren ganze Menge ich fast zu Alloxan verarbeitete, so dass ich $1\frac{1}{2}$ Pfund grosse und absolut reine Krystalle davon erhielt. Diess setzte mich nicht nur in den Stand, die Darstellung verschiedener anderer Producte zu untersuchen, sondern ich fand mich auch veranlasst, so viel als möglich die grossen Mengen Mutterlauge vom Alloxan aufzuheben, welche eine grosse Quantität dieses Körpers enthält, aber mit so viel salpetersaurem Ammoniak und freier Salpetersäure vermischt, dass das Alloxan nicht durch Krystallisation davon gereinigt werden konnte, selbst dann nicht, wenn die Flüssigkeit durch Erhitzen ohne Zersetzung hätte concentrirt werden können. Ich werde nun die Resultate meiner übrigens noch nicht vollendeten Untersuchungen mittheilen, in sofern sie hinlänglich feststehen.

1. *Alloxantin*.

Alloxantin erhält man am besten aus der Mutterlauge des Alloxans, wenn dieses auf die von mir angegebene Art dargestellt wird*). Die saure Lösung wird mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange durchgeleitet, als noch eine Einwirkung stattfindet. Zuerst wird Schwefel ausgeschieden und hierauf eine grosse Menge Alloxantin. Der gemischte Niederschlag wird abtropfen gelassen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und mit Wasser gekocht, das mit Salzsäure angesäuert ist, bis das Alloxantin völlig gelöst ist, wozu zwischen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit erforderlich ist, selbst wenn genug Wasser für die gänzliche Auflösung vorhanden wäre. Die Lösung wird noch heiss schnell filtrirt; beim Erkalten setzen sich grosse Mengen von Alloxantinkrystallen ab. Die Menge erreicht in 24 Stunden ihr Maximum und der in der sauren Mutterlauge zurückgehaltene Rest ist sehr klein; dieser kann jedoch durch Concentration erhalten werden. Auf diese Art erhielt ich aus der oben erwähnten Mutterlauge des Alloxans, obgleich ein Theil davon zu andern Versuchen benutzt wurde, über 8 Unzen reines Alloxantin.

*) *Turner's Chemistry*, 7. edition.

2. *Dialursäures Ammoniak.*

Dieses Salz kann ebenfalls in Menge aus der Mutterlauge des Alloxans, so wie aus der des Alloxantins erhalten werden. Ammoniak wird in der Kälte vorsichtig zugesetzt, so dass ein kleiner Ueberschuss von Säure bleibt; hierauf wird ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zugesetzt, bis sich der anfangs niedergeschlagene Schwefel wieder gelöst hat. Das dialursäure Ammoniak wird in der Kälte in solcher Menge gebildet, dass die Flüssigkeit dick wird. Durch Erwärmen kann es in der Flüssigkeit aufgelöst werden, woraus es sich beim Erkalten in Krystallen absetzt. Man muss darauf achten, dass nichts in der heissen Flüssigkeit ungelöst geblieben ist; sollte diess der Fall sein, so setzt man, da es wahrscheinlich Schwefel ist, ein wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu, wodurch die Flüssigkeit klar wird. Das krystallisirte dialursäure Ammoniak wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, zuerst mit einer schwachen Lösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, dann mit Alkohol, zu dem so viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt ist, dass er eine hellgelbe Farbe angenommen hat, und zuletzt mit reinem Alkohol, bis er völlig farblos und rein durchgeht. Das Salz wird schnell, während es noch auf dem Filter ist, zwischen Fliesspapier ausgepresst und endlich im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Sollte es nicht rein sein, so muss es wieder in Wasser, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt ist, aufgelöst werden und die erhaltenen Krystalle müssen, wie oben angegeben, ausgewaschen werden. Ich habe auf diesem Wege dieses Salz in grosser Menge, trocken und völlig rein dargestellt, mit nur einem geringen Anflug von Fleischroth. Wird es bei Luftzutritt getrocknet, ohne Anwendung von Alkohol und Schwefelwasserstoff-Ammoniak ausgewaschen und gelind erwärmt, so wird es blutroth.

Das reine dialursäure Ammoniak bildet kleine prismatische Krystalle, welche getrocknet zu hellen dicken Massen von schwachem Seidenglanz zusammenhängen. Ich benutzte die grosse Menge des Salzes, um die Analyse zu wiederholen, und bestimmte den Stickstoff nach der Methode von Varrentrapp und Will. Einige Analysen führte ich selbst aus und eine Hr. Keller; die Resultate werde ich nicht wiederholen, da sie gänzlich mit denen von Liebig und Wöhler übereinstimmen.

3. *Dialursäure.*

Liebig und Wöhler versuchten vergebens, diese Säure in freiem Zustande zu erhalten; die Ursache lag ohne Zweifel in den sehr kleinen Mengen, mit denen sie die Versuche anstellten. Ich fand, dass man sie leicht erhalten kann, wenn man das vorhergehende Salz mit Hülfe von Wärme in einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure auflöst. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine Menge wenig löslicher Krystalle aus, die denen des Alloxantins nicht unähnlich, aber doch sehr unterscheidbar von ihnen sind; diese Krystalle sind Dialursäure. Sie besitzt stark saure Reaction, neutralisirt leicht die alkalischen Basen, indem sie mit Ammoniak das vorhergehende Salz, mit Kali ein wenig lösliches Salz in harten Krystallen, und mit Baryt ein unlösliches oder sehr wenig lösliches Pulver bildet. Die letztern Salze erhält man durch Zusatz von Dialursäure zu löslichen Salzen von Kali oder Baryt, so dass also die Verwandtschaft der Säure stark ist.

Die Dialursäure ist jedoch im ungebundenen Zustande, das ist, wenn sie in Wasser gelöst ist, nicht sehr beständig. Sie geht, der Luft ausgesetzt, nach und nach in Alloxantin über, wobei sie ohne Zweifel Sauerstoff absorbirt. Die Veränderung kann man aus dem durch Barytwasser erzeugten Niederschlage folgern; ist dieser weiss, so hat sie keine Veränderung erlitten; je nachdem er aber blass fleischfarben, purpurroth oder violett ist, wird das verhältnissmässige Zunehmen des Alloxantins angezeigt. Selbst diejenigen Krystalle, welche einen oder zwei Tage in der Flüssigkeit geblieben sind, aus welcher sie krystallisirten, waren theilweise in Alloxantin übergegangen.

Ich stellte mehrere Analysen, sowohl mit der Säure selbst, als auch mit ihren Verbindungen mit Kali und Baryt an. Die Details sollen später folgen; für jetzt will ich blos anzeigen, dass diese Analysen mit der von Liebig und Wöhler gegebenen hypothetischen Formel übereinstimmen; sie ist nämlich $C_8 N_4 H_8 O_8 = C_8 N_4 H_6 O_7 + H_2O$, in welcher H_2O durch MO scheint vertreten werden zu können. Merkwürdig ist, dass Uril oder Urilsäure $C_8 N_4 O_4 + H_8 O_4 = 4$ Atome Wasser, die Elemente der Dialursäure enthält.

Es ist möglich, dass Liebig und Wöhler bei demselben

Verfahren, wie ich es anwandte, ebenfalls Krystalle von Dialursäure erhielten, die aber wahrscheinlich, ehe sie untersucht wurden, theilweise in Alloxantin übergegangen waren^{*)}). In der That lassen mich meine Versuche glauben, dass die von diesen Chemikern als dimorphes Alloxantin beschriebene Substanz nichts Anderes als Dialursäure war, die mehr oder weniger in Alloxantin übergegangen war und wahrscheinlich ihre ursprüngliche Form beibehalten hatte; oder sie haben vielleicht ein Gemisch von Krystallen beider Körper untersucht, in welchem die der Dialursäure zufällig die grössern und besten waren. Ein solches Gemisch würde natürlich bei der Analyse dem Alloxantin ziemlich annähernde Resultate geben, da dieses dieselben Elemente wie Dialursäure, + 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff enthält. Liebig und Wöhler haben schon gefunden, und meine Versuche bestätigen diese Angabe, dass die durch Kochen von dialursaurom Ammoniak mit einer Säure erhaltene Flüssigkeit, wenn sie einige Zeit stehen gelassen wird, Krystalle von Alloxantin absetzt, die allerdings mit der während des Erkaltes abgeschiedenen Dialursäure gemischt gefunden werden, wenn nicht letztere zuvor getrennt wurde.

Die Salze der Dialursäure im trocknen Zustande sind völlig beständig. Ich bin noch mit der Untersuchung dieser merkwürdigen Säure und ihrer Salze beschäftigt.

4. *Saures thionursaures Ammoniak.*

Dieses Salz, aus welchem nach Liebig und Wöhler die Uramilsäure am besten erhalten werden kann, kann in ziemlicher Menge erhalten werden, wenn neutrales thionursaures Ammoniak in heissem Wasser aufgelöst und genau so viel Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird, dass 1 Aequivalent Chlorwasserstoffsäure 1 Aequivalent Salz entspricht, welches 2 Aequivalente Ammoniak enthält; das eine Aequivalent desselben wird von der Salzsäure aufgenommen, und wenn die Flüssigkeit gelinde bis zu einem kleinen Volumen abgedampft ist, so scheidet sich das saure (eibasische) thionursaure Ammoniak in weichen Krusten aus, die zu Boden sinken und aus sehr kleinen Krystallen bestehen. Ich habe noch nicht versucht, aus diesem Salze oder auf anderem

^{*)} Annalen der Pharmacie, XXVI. 280.

Wege die Uramilsäure darzustellen, und Prof. Liebig theilte mir mit, dass weder er noch Prof. Wöhler so glücklich gewesen seien, sie wieder zu erhalten. Es kann jedoch kaum bezweifelt werden, dass durch eine leichte und sichere Darstellungsweise für Thionursäure bald alle wesentlichen Bedingungen für die Bildung der Uramilsäure werden bestimmt werden. Das saure thionursaure Ammoniak selbst, so wie alle jetzt erwähnten Verbindungen, habe ich mir unzenweise dargestellt, ohne dass es mir einmal missglückte.

5. *Alloxanschweiflige Säure.*

Liebig und Wöhler geben an, dass eine Lösung von Alloxan in schwefliger Säure bei langsamem Abdampfen breite, tafelförmige, saure Krystalle liefere, welche nicht Thionursäure sind (da diese die Elemente von Ammoniak ausser Alloxan und schwefliger Säure fordert), da sie bei Zusatz von Ammoniak nicht thionursaures Ammoniak, sondern ein gänzlich verschiedenes gelatinöses Salz bilden, das nicht weiter untersucht worden ist. Ich habe diese Krystalle nicht untersucht und habe sie bis jetzt noch nicht gesehen; aber ich habe auf andere Weise ein Salz erhalten, dessen Säure aus Alloxan und schwefliger Säure zusammengesetzt zu sein scheint.

Um dieses Salz zu erhalten, löst man Alloxan in möglichst wenig kaltem Wasser und setzt hierzu einen geringen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser. Hierauf setzt man sorgfältig eine Lösung von kaustischem Kali hinzu, bis eine schwache alkalische Reaction eintritt. Aus der kalten Lösung wird sich in kurzer Zeit, mitunter plötzlich, ein Salz in harten glänzenden Krystallen absetzen, die man durch Umkrystallisiren leicht von beträchtlicher Grösse erhalten kann; sie sind völlig weiss, durchsichtig und von herrlichem Glanz. Das neue Salz kann in ziemlicher Menge und mit der grössten Leichtigkeit erhalten werden. Ich habe noch nicht versucht, die Säure zu isoliren, aber die Analyse ihrer Salze zeigt, dass sie aus zwei Atomen schwefliger Säure und einem Atom Alloxan zusammengesetzt ist. Sie unterscheidet sich von der Thionursäure durch Abwesenheit eines Aequivalents Ammoniak und ist wahrscheinlich einbasisch, während Thionursäure zweibasisch ist. Die analytischen Angaben, welche diese neue Säure, die ich vor-

schlage alloxanschweiflige Säure zu nennen, bestätigen, werden nach Vollendung der Untersuchung ihrer Eigenschaften veröffentlicht werden. Es ist wahrscheinlich, dass die oben erwähnten grossen tafelförmigen Krystalle nichts weiter sind als alloxanschweiflige Säure im freien Zustande.

6. *Alloxansäure.*

Wenn reines Alloxantin in destillirtem Wasser aufgelöst und die kalte Lösung stehen gelassen wird, so verliert es nach und nach die Eigenschaft, mit Barytwasser einen violetten Niederschlag zu geben, und bringt zuletzt einen weissen Niederschlag hervor.

Die Flüssigkeit ist nun sauer und giebt, wenn sie vorsichtig zur Trockne abgedampft wird, Krystalle, die sowohl in Wasser als in Alkohol löslich sind und alle Eigenschaften der Alloxansäure besitzen. Professor Liebig hatte die Güte, von mir erhaltene Krystalle zu untersuchen, und betrachtete sie als Alloxansäure, wofür ich sie vorher gehalten hatte. Zur Analyse hielt ich sie für nicht rein genug und ausserdem konnte die Analyse derselben wenig Licht über diesen Gegenstand verbreiten, da die krystallisirte Alloxansäure dieselbe Zusammensetzung in 100 Theilen hat wie wasserfreies Alloxan, und nur dadurch vom Alloxantin verschieden ist, dass es 2 Atome Wasserstoff weniger enthält.

Sollte diese Beobachtung gegründet sein, so dürfte es schwer sein, die Bildung von Alloxansäure bei diesem Versuche zu erklären. Es scheint keine andere Verbindung gebildet zu werden, und die Umwandlung geht sowohl in dicht verkorkten und vollen Gefässen, als beim Zutritt der Luft vor sich. Ueberdiess, wenn Alloxantin oxydirt wird, entsteht nicht Alloxansäure, sondern Alloxan, und dann ist keine Basis vorhanden, die die Erzeugung der Säure verursachte.

Es ist möglich, dass diese Säure keine wirkliche Alloxansäure ist, obgleich sie in ihren Reactionen völlig mit ihr übereinstimmt. In diesem Falle ist es sehr wahrscheinlich, dass sie mit Alloxantin isomer ist, wie Alloxansäure mit Alloxan. Es ist jedenfalls unmöglich einzusehen, wie die 2 Atome Wasserstoff sich getrennt haben, wenn die Säure wirklich Alloxansäure ist.