gelang, so wurde für die optische Untersuchung das Kalksalz benutzt.

0,422 g wasserhaltiges Salz in 4 ccm 5 procentiger Salzsäure heiss gelöst zeigte nach dem Abkühlen im 1-Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von $2,7^{\circ}$.

Obschon diese Zahl auf kein reines chemisches Product bezogen werden kann, da wahrscheinlich die zweibasische Säure unter den Bedingungen des Versuchs theilweise in Lactonsäure übergegangen ist, so beweist sie doch zur Genüge, dass die β -Galaheptanpentoldisäure ein optisch actives System ist und rechtfertigt mithin die stereochemischen Schlüsse, welche aus dieser Thatsache früher gezogen wurden.

Ueber einige schwefelhaltige Verbindungen der Harnsäuregruppe;

von *Emil Fischer* und *Lorenz Ach*.

Um die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, haben wir dieselbe der Wirkung der verschiedensten Reductionsmittel unterworfen, ohne bisher das gewünschte Resultat erzielen zu können. Statt dessen beobachteten wir aber bei Anwendung von Schwefelammonium eine eigenthümliche Spaltung der Säure, welche durch die Gleichung

ausgedrückt werden kann. Das neue schwefelhaltige Product betrachten wir als ein Derivat des Uramils, nennen es Thiouramil und geben ihm die Formel

welche später ausführlich begründet wird.

Das Thiouramil ist eine starke einbasische Säure und tauscht das am Schwefel haftende Wasserstoffatom gegen Metalle oder Alkyle aus.

Durch Essigsäureanhydrid wird es in eine Aethenylverbindung verwandelt, welche höchst wahrscheinlich in die Classe der Thiazole gehört und folgendermassen zu formuliren ist:

Endlich vereinigt es sich ebenso leicht wie das Uramil selbst mit Kaliumcyanat zu dem Kaliumsalz der Säure $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}_3$.

Letztere entspricht in Bildung und Zusammensetzung der Pseudoharnsäure. Wir geben ihr deshalb die Formel

nennen sie Thiopseudoharnsäure und unterscheiden sie von der isomeren gleichnamigen Säure ¹⁾ als β -Verbindung. Leider sind alle Versuche, dieselbe durch wasserentziehende Mittel in ein Derivat des Xanthins überzuführen, erfolglos geblieben.

Unter denselben Bedingungen wie die Harnsäure wird die im Alloxankern zweifach methyilirte Säure in das Thiodimethyluramil

verwandelt, welches die gleichen Reactionen wie die Stammsubstanz zeigt.

Wird bei der Spaltung der Harnsäure an Stelle von frischem Schwefelammonium ein altes, theilweise oxydirtes Präparat benutzt, so entsteht kein Thiouramil, sondern ein Gemenge von anderen meist schwefelfreien Körpern. Die Trennung derselben ist allerdings nicht gelungen, aber einer von ihnen liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure eine gut krystallisirende neue Säure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$, welche durch das beständige und fast unlös-

¹⁾ Nencki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 722.

liche Silbersalz leicht isolirt werden kann. Letztere hat einige Aehnlichkeit mit der Stryphninsäure²⁾, $C_4H_3N_5O_2$, enthält aber die Elemente des Wassers mehr. Von der Harnsäure unterscheidet sie sich durch den Mehrgehalt von NH und den Mindergehalt von einem Kohlenstoff. Um diese Beziehungen anzuzeigen, nennen wir die Verbindung Azurilsäure. Ueber ihre Structur können wir mit Sicherheit nur sagen, dass sie den Alloxankern enthält.

Thiouramil,

Man übergiesst 60 g Harnsäure mit 2400 ccm lauwarmem Wasser und fügt zu dem Gemisch unter Umschütteln nur so viel Kalilauge, bis eine klare Lösung entstanden ist. Zu der mit noch 1400 ccm Wasser verdünnten Lösung setzt man unter Umrühren ein Liter frisch bereitete Schwefelammoniumlösung, wie sie für analytische Zwecke verwandt wird. Dabei wird die Harnsäure als Ammoniumsalz in feinen Nadelchen ausgefällt, so dass das Ganze einen dünnflüssigen Brei bildet. Erhitzt man denselben fünf bis sechs Stunden im Autoclaven auf 155 bis 160° (Temperatur im Autoclaven gemessen), so entsteht eine klare Lösung, die beim langsamen Erkalten einen Theil des gebildeten Thiouramils als Ammoniumsalz in goldgelben, glänzenden Blättchen abscheidet.

Zur Gewinnung der Gesamtmenge des Thiouramils lässt man aus dem heissen Autoclaven durch Oeffnen des Ventils das überschüssige Ammoniak und Schwefelammonium abblasen und engt die Lösung in Schalen über freiem Feuer möglichst rasch stark ein. Säuert man die heisse Lösung am besten mit Essigsäure an, so erstarrt sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu einem Brei von feinen, schwach gelblich gefärbten Krystallen. War die Lösung nicht rasch genug ein-

²⁾ Gibbs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 341.

geengt, so hat sich ein Theil an der Luft zu einem rothbraunen Farbstoff oxydirt und das durch Säuren gefällte Thiouramil ist dann auch mehr gefärbt. Nach dem Erkalten wird der Brei mit der Pumpe abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute an diesem nahezu reinen Product ist abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten quantitativ.

Zur Darstellung des ganz reinen Thiouramils löst man das Rohproduct oder das rohe Ammoniumsalz in verdünnter Soda-lösung bei ungefähr 40° unter häufigem Umschütteln auf. Die schwach röthlich gefärbte Lösung wird mit Thierkohle behandelt und das Filtrat in überschüssige etwa 15 procentige heisse Salzsäure eingegossen. Dabei scheidet sich das Thiouramil als nahezu farbloses Krystallpulver ab, dessen Menge sich beim Erkalten noch erheblich vermehrt.

Zur Analyse wurde das Product im Vacuum getrocknet.

0,1872 g gaben 0,2057 CO₂ und 0,0593 H₂O.

0,1937 g „ 0,2853 BaSO₄.

	Berechnet für C ₄ N ₃ H ₅ SO ₂	Gefunden
C	30,19	29,97
H	3,14	3,51
N	26,41	—
S	20,12	20,20

Das Thiouramil löst sich in ungefähr 500—600 Theilen siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in mikroskopischen Blättchen oder Prismen ab. Etwas leichter, aber auch noch recht schwer wird es von heisser rauchender Salzsäure aufgenommen. Beim Erkalten scheidet es sich sehr langsam daraus ab, rascher geschieht dies auf Zusatz von Wasser. Sehr leicht löst es sich schon bei Zimmertemperatur in concentrirter Schwefelsäure und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Unter Salzbildung wird es schon in der Kälte von Alkalien oder kohlensauren Alkalien aufgenommen. Diese Lösungen färben sich leicht an der Luft durch Oxydation roth. Auf Zusatz von Säuren fällt das Thiouramil wieder aus.

Auch von heisser Natriumphosphatlösung wird es erheblich leichter als von Wasser gelöst.

Von starker Salpetersäure wird es schon in der Kälte heftig angegriffen, von verdünnter erst beim Erwärmen. Hierbei entstehen Schwefelsäure und Alloxan. Das Thiouramil giebt daher ebenso wie die Harnsäure die bekannte Murexidprobe. Die letztere kann auch unter Anwendung von Chlorwasser als Oxydationsmittel ausgeführt werden.

Ausserordentlich charakteristisch für das Thiouramil ist die Fichtenspahnreaction. Giebt man in die kochende neutrale oder mit Salzsäure angesäuerte Lösung einen Fichtenspahn, so färbt sich derselbe sofort orange und dann orangeroth. Kocht man während mehrerer Minuten, so wird die Färbung immer dunkler.

Die wässrige Lösung des Thiouramils giebt mit Quecksilberchloridlösung einen weissen Niederschlag, der durch Krystallisation aus Salzsäure in hübschen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Auch mit den Chloriden anderer Schwermetalle treten ähnliche Fällungen ein. Mit Silbernitrat erhält man in der Kälte einen gallertigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt, dasselbe tritt beim Zusatz von Ammoniak ein.

Trägt man trocknes, fein verriebenes Thiouramil in überschüssiges Brom, so bildet sich unter Erwärmen ein Additionsproduct. Destillirt man nach 12 Stunden das überschüssige Brom ab und erhitzt den Rückstand so lange auf 150°, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet ist, so bleibt ein Rückstand, der aus Eisessig in undeutlichen Krystallen erhalten werden kann und noch stark die Murexidprobe giebt.

Kalialsalz. Dasselbe wird schon bei der Bereitung des Thiouramils erhalten, wenn die stark eingeeengte alkalische Lösung der Krystallisation überlassen bleibt; jedoch ist dieses Product schwer zu reinigen. Es ist deshalb zweckmässiger, reines Thiouramil in einem Molekül nicht zu verdünnter Kalilauge in der Wärme zu lösen und die Lösung möglichst unter Luftabschluss erkalten zu lassen. Beim raschen Erkalten fällt

dann das Salz in gelblich gefärbten Nadeln aus; beim langsamen Ausscheiden bildet es schöne, derbe Prismen. Lufttrocken enthält es noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht.

0,2717 g verloren 0,0220 H₂O und gaben 0,1089 K₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ N ₃ H ₄ O ₂ SK + H ₂ O	
H ₂ O	8,37	8,10
K	18,14	17,95

Das Salz ist schon in etwa drei Theilen kochendem Wasser löslich, beträchtlich schwerer löst es sich in kaltem Wasser.

Natronsalz. Es wird auf dieselbe Art wie das Kalisalz bereitet und bildet gelblich gefärbte Nadeln. In Wasser ist es etwas leichter löslich als das Kalisalz. Es enthält lufttrocken ebenfalls ein Molekül Krystallwasser, das bei 105° entweicht.

0,2820 g verloren 0,0262 H₂O.

0,2684 g krystallwasserhaltiges Product gaben 0,0957 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ N ₃ H ₄ O ₂ SNa + H ₂ O	
H ₂ O	9,05	9,30
Na	11,56	11,53

Ammoniumsalz. Wie bereits oben erwähnt ist, kann man dieses Salz direct bei der Darstellung des Thiouramils gewinnen. Zweckmässiger sättigt man eine concentrirte Ammoniaklösung mit Thiouramil. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden, goldgelben Blättchen ab. Von kaltem Wasser wird das Thiouramilammonium recht schwer aufgenommen, leichter löst es sich in heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten allmählich wieder ab. Charakteristisch ist seine geringe Löslichkeit in Schwefelammonium, durch welches es deshalb aus der wässrigen Lösung krystallinisch gefällt wird. Im Vacuum getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung C₄N₄H₈SO₂.

0,1927 g gaben 0,1905 CO₂ und 0,0787 H₂O.

0,1743 g „ 45,4 ccm Stickgas bei 11° und 769 mm Druck.

0,2375 g gaben 0,3189 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	27,27	26,96
H	4,54	4,54
N	31,81	31,50
S	18,18	18,44

Spaltung des Thiouramils durch Salzsäure.

Während das Thiouramil gegen Alkalien und Ammoniak auch bei höherer Temperatur ausserordentlich beständig ist, wie ja schon aus seiner Bildungsweise hervorgeht, wird es durch heisse Salzsäure ebenso wie die meisten anderen Glieder der Harnsäuregruppe vollständig zerlegt.

Beim vierstündigen Erhitzen von 3 g Thiouramil mit 60 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf 150° entstand eine klare, braungefärbte Lösung, und beim Oeffnen des Rohres entwichen beträchtliche Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die von etwas abgeschiedenem Schwefel filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine braungefärbte, zerfliessliche Krystallmasse, die ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Glycocoll war. Zur Isolirung des letzteren wurde die wässrige Lösung des Gemisches unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit Bleihydroxyd mehrere Stunden gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden war. Beim Verdampfen des mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrats blieb das Glycocoll als wenig gefärbte Krystallmasse zurück. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe durch Kochen der wässrigen Lösung mit gefällttem Kupferoxyd ins Kupfersalz verwandelt. Aus der stark concentrirten Flüssigkeit fiel dieses auf Zusatz von Alkohol in feinen, blauen Nadeln von der bekannten Zusammensetzung $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ aus.

0,2882 g verloren bei 130° 0,0241 H_2O und gaben 0,0970 CuO .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$	
H_2O	7,86	8,36
Cu	27,51	26,90

Die aus dem Kupfersalz regenerirte Amidosäure wurde noch durch den süßen Geschmack, die Löslichkeit und den Schmelzpunkt ($232-236^{\circ}$) mit dem Glycocoll identificirt.

Methylierung des Thiouramils.

Die Salze des Thiouramils tauschen mit grosser Leichtigkeit das Metall gegen Methyl aus. Giebt man zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 20 g Thiouramilkalium ($C_4H_4O_2N_3SK + H_2O$) in 240 g Wasser 20 g Jodmethyl und schüttelt das Gemisch in einer verschlossenen Flasche tüchtig um, so beginnt schon nach wenigen Minuten die Abscheidung des schön krystallisirenden Methylproductes. Nach zehn Minuten ist die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt, der nach einer Stunde auf der Pumpe abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Man erhält so 14 g eines nahezu reinen, schwach gelb gefärbten Productes.

Aus heissem Wasser krystallisirt es in farblosen, meist sternförmig gruppirten Nadeln. Beim langsamen Erkalten einer verdünnten Lösung bildet es schön ausgebildete Prismen, die an den Enden schräg abgeschnitten sind. Zur Analyse wurde das Präparat bei 105° getrocknet, wo es kaum an Gewicht verliert.

0,2249 g gaben 0,2848 CO_2 und 0,0837 H_2O .

0,1751 g „ 35,6 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_5N_3H_7SO_2$	Gefunden
C	34,68	34,35
H	4,05	4,13
N	24,27	24,00

Das Methylthiouramil beginnt beim raschen Erhitzen bei 230° sich etwas dunkler zu färben und schmilzt bei $252-253^{\circ}$ (uncorr.) unter Zersetzung. Es giebt die dem Thiouramil eigenthümliche Fichtenspahnfärbung in neutraler Lösung nicht mehr, wohl aber auf Zusatz von Salzsäure, jedoch weniger intensiv. Mit Chlorwasser oxydirt giebt es die Murexidprobe. Von starker Salpetersäure wird es schon in der Kälte sehr

heftig angegriffen. Verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte leicht auf; beim gelinden Erwärmen dieser Lösung tritt Oxydation zu Alloxan ein. Die Verbindung verlangt ungefähr 50 Theile kochendes Wasser zur Lösung, in kaltem Wasser ist sie aber sehr schwer löslich. Noch verhältnissmässig leicht wird sie von heissem Alkohol aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten in Nadelchen oder Prismen ab. Sehr leicht löst sie sich in heissen Mineralsäuren und Eisessig.

Unter Salzbildung wird das Methylthiouramil leicht von Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak aufgenommen. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich nach dem Wegkochen des Ammoniaks das Product wieder unverändert ab. Fügt man zu der Lösung in Natronlauge Alkohol, so fällt das Natronsalz in mikroskopisch feinen Nadelchen.

Erhitzt man das Methylthiouramil mit der 15 fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1,19) vier Stunden auf 150°, so wird es unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Methylmercaptan vollständig gespalten.

Constitution des Thiouramils.

Die glatte Bildung aus Harnsäure und die leichte Verwandlung in Alloxan gestatten den Schluss, dass in dem Thiouramil vier Kohlenstoffe und zwei Stickstoffe in der dem Alloxan eigenthümlichen Weise angeordnet sind.

Die Umwandlung in Glycocoll beweist ferner, dass der dritte Stickstoff sich an dem mittleren Gliede der Kohlenstoffkette befindet. Das Thiouramil enthält mithin die Atomgruppe

Da in dem Methylthiouramil zweifellos das Methyl an Schwefel gebunden ist, so liegt die Annahme nahe, dass in dem Thiouramil selbst die Gruppe SH vorhanden ist. Dann muss dieselbe aber mit der Kohlenstoffkette verbunden sein, denn in dem analog constituirten Thiodimethyluramil wäre an

dem vierten, zwischen zwei Stickstoffen befindlichen Kohlenstoff die Gruppe SH nicht möglich.

Fasst man alle diese Momente zusammen, so ergibt sich für das Thiouramil als wahrscheinlichster Ausdruck der Structur die Formel

Dieselbe erklärt auch am besten die Bildung der Aethenylverbindung und der β -Thiopseudoharnsäure. Selbstverständlich kann man für das Thiouramil auch die tautomere Formel

in Betracht ziehen und bei der Salzbildung bezw. Methylierung Umlagerung in die erste Form annehmen.

Ja die Möglichkeiten der Tautomerie vermehren sich noch erheblich, wenn man auch Formeln wie

berücksichtigt³⁾.

³⁾ Dieselbe Frage lässt sich übrigens bei den meisten Körpern der Harnsäuregruppe aufwerfen. Für die Harnsäure selbst z. B. kann man die Formeln

nach den heutigen Erfahrungen ebenso gut begründen, wie die früher von mir bevorzugte und, wie es scheint, allgemein angenommene Lactamformel

Da aber die Auswahl zwischen denselben mit Hilfe der jetzigen experimentellen Methoden nicht möglich ist, so verzichten wir auf ihre weitere Discussion und werden der Einfachheit halber nur die erste Formel des Thiouramils gebrauchen.

Aethenylthiouramil.

Das Thiouramil wird von siedendem Essigsäureanhydrid schwer angegriffen, weil es darin unlöslich ist. Ungleich rascher reagirt sein Ammoniaksalz. Kocht man dasselbe mit der 30fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so geht es bald in Lösung und schon nach 30 Minuten beginnt in der Wärme die Abscheidung von schönen Nadeln. Man lässt nun erkalten, saugt nach einiger Zeit den Krystallbrei auf der Pumpe ab und wäscht mit etwas Alkohol nach. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Product hat die Zusammensetzung $C_6N_3H_5SO_2$ und entsteht nach der Gleichung

Abgesehen von der Abspaltung des Ammoniaks entspricht der Vorgang der Bildung der Thioanhydroverbindungen aus o-Amidothiophenol und Säurechloriden und die Structur des Aethenylthiouramils wäre demnach

Zur Analyse wurde dasselbe aus heissem Wasser umkrystallisiert und bei 105° getrocknet.

0,2120 g gaben 0,3087 CO_2 und 0,0582 H_2O .

0,1759 g „ 34,4 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.

0,2182 g „ 0,2848 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6N_3H_5SO_2$	
C	39,35	39,71
H	2,73	3,05
N	22,95	22,74
S	17,48	17,92

Das Aethenylthiouramil schmilzt beim raschen Erhitzen bei 220—221° (uncorr.).

Es löst sich in ungefähr 210—220 Theilen siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten grösstentheils in schönen Nadeln ab. Von heissem Alkohol wird es auch recht schwer aufgenommen. Aus der eingeeengten Lösung krystallisirt es in feinen Nadelchen. Leichter löst es sich in heissem Eisessig und concentrirten Mineralsäuren.

Von verdünnter Kalilauge wird es in der Hitze leicht aufgenommen. Beim Erkalten oder auf Zusatz überschüssiger Kalilauge scheidet sich das Kalisalz in voluminösen, krystallinischen Massen ab. Leicht löst es sich in verdünnter Sodalösung oder Natronlauge und wird durch Alkohol aus der letzteren Lösung in feinen Nadelchen als Natronsalz gefällt.

Versetzt man die Lösung in Ammoniak, von dem es ebenfalls sehr leicht aufgenommen wird, mit Silbernitrat, so entsteht ein farbloser, gallertiger Niederschlag, der auch beim Kochen sich nicht verändert. In viel überschüssigem Ammoniak löst er sich in der Hitze auf. Beim Erkalten krystallisirt das Silber-salz in mikroskopisch feinen, meist sternförmig verwachsenen Prismen.

Mit Chlorwasser oxydirt giebt der Körper die Murexidprobe.

Azurilsäure, $C_4H_5N_5O_3$.

Behandelt man Harnsäure in alkalischer Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium, das bereits mehrere Monate aufbewahrt ist, so verläuft die Reaction wesentlich anders, als sie beim Thiouramil beschrieben ist.

10 g Harnsäure werden mit 300 ccm Wasser übergossen, durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge gelöst und nach Zusatz von 500 ccm alter Schwefelammoniumlösung, welche Polysulfide und Thiosulfat enthält, 5—6 Stunden im Autoclaven auf 160° erhitzt. Wird dann die Reaktionsmasse in der früher beschriebenen Weise weiter verarbeitet, so entsteht nach dem Ansäuern mit Essigsäure ein lehmfarbiges, krystallinisches Pulver. Dasselbe

wird auf der Pumpe möglichst abgesaugt und durch Aufstreichen auf Thonplatten von den letzten Resten Mutterlauge befreit. Man erhält so 8 g eines Productes, das offenbar ein Gemisch verschiedener Körper ist.

Dasselbe löst sich sowohl in Mineralsäuren wie in Alkalien. Es gelingt jedoch nicht, einen der Körper in einer annähernd für die Analyse geeigneten Form zu erhalten.

Das Rohproduct im Vacuum getrocknet gab folgende Zahlen:

0,1994 g	gaben	0,2325 CO ₂	und	0,0773 H ₂ O.
0,1666 g	„	49,2 ccm	Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.	
0,2166 g	„	0,0176	BaSO ₄ .	

	Gefunden
C	31,80
H	4,30
N	34,60
S	1,11

Um daraus die Azurilsäure zu bereiten, verfährt man folgendermassen:

5 g werden mit 40 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 übergossen und auf 50—60° erwärmt. Dabei geht die Masse in kurzer Zeit (ungefähr fünf Minuten) bis auf einen kleinen Rest unter Gasentwicklung in Lösung. Man versetzt nun mit dem gleichen Volumen Wasser und übersättigt die Lösung mit Ammoniak. Eine leichte röthliche Färbung, die hierbei auftritt, verschwindet beim Erwärmen der Lösung. Beim Versetzen des Filtrats mit Silbernitratlösung fällt das Silbersalz der Azurilsäure als nahezu farblose, gallertige Masse, die auch in der Siedehitze bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beständig ist und sich hierdurch scharf von dem auf analoge Weise aus dem Thiouramil entstandenen, im Aussehen sehr ähnlichen Silbersalz unterscheidet. Die Gallerte wird nach dem Erkalten auf der Pumpe möglichst gut abgesaugt und bis zum Verschwinden des Ammoniaks mit Wasser gewaschen.

Durch mehrstündiges Digeriren mit einprocentiger Salzsäure auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln wird das Silbersalz zerlegt. Die vom Chlorsilber filtrirte Lösung wird

mit Thierkohle entfärbt und dann zuerst über freier Flamme, später auf dem Wasserbade eingeeengt, bis die Krystallisation beginnt. Beim Erkalten scheiden sich derbe, nicht deutlich ausgebildete Krystallmassen ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die eingeeengte Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Insgesamt wurden 1,4 g eines fast farblosen Productes erhalten.

Für die Analyse diente ein Präparat, welches in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure wieder gefällt und dann bei 105° getrocknet war.

0,2006 g gaben 0,2044 CO₂ und 0,0555 H₂O.

0,1897 g „ 0,1934 CO₂ und 0,0562 H₂O.

0,1575 g „ 55,2 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

	Berechnet für C ₄ H ₅ N ₅ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	28,07	27,77	27,80
H	2,92	3,07	3,29
N	40,94	40,64	—

Beim raschen Erhitzen färbt sich die Substanz von 245° an und zersetzt sich über 275° unter Zurücklassung einer kohleartigen Masse, wobei der Geruch der Blausäure auftritt. Sie löst sich in ungefähr 55 Theilen heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in compacten Krystallen ab. Auch von heissem Alkohol wird sie noch verhältnissmässig leicht aufgenommen, sehr leicht ist sie in Alkalien, Ammoniak und kohlen sauren Alkalien löslich. Aus der Lösung in Natronlauge wird auf Zusatz von Alkohol das Natriumsalz in sehr feinen Nadelchen gefällt.

Die Substanz giebt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexidprobe sehr stark. Verdampft man eine Probe mit Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Trockne, so bleibt ein gelblich gefärbter Rückstand, welcher auf Zusatz von Kalilauge orange gefärbt wird.

Die Entstehung der merkwürdigen Verbindung aufzuklären, ist uns bisher nicht gelungen.

β-Thiopseudoharnsäure,

Trägt man 5 g Thiouramil in eine Lösung von 3 g reinem cyansaurem Kali in 30 g Wasser und erhitzt zum Sieden, so geht das Thiouramil rasch in Lösung. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man nun noch 30 Minuten auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Kalisalz der *β*-Thiopseudoharnsäure in voluminösen Massen ab. Es wird auf der Pumpe möglichst scharf abgesaugt, zur Reinigung in heissem Wasser gelöst und durch Abkühlen der Lösung wieder abgeschieden.

In feuchtem Zustande färbt sich das Salz an der Luft rasch röthlich. Da dasselbe nicht krystallisirt erhalten wurde, so verzichteten wir auf seine Analyse und setzten daraus die Säure in Freiheit. Dieselbe krystallisirt aus der mit überschüssiger Salzsäure versetzten heissen Lösung des Salzes beim Erkalten in hübschen, derben Prismen.

Lufttrocken enthalten dieselben ein Molekül Wasser, welches durch Trocknen bei 130° im Vacuum bestimmt wurde.

0,7868 g verloren 0,0712 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₆ N ₄ O ₃ S + H ₂ O	
H ₂ O	8,18	9,04

0,1890 g, bei 130° getrocknet, gaben 45,1 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

0,1973 g, bei 130° getrocknet, gaben 0,2132 CO₂ und 0,0593 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₆ N ₄ O ₃ S	
C	29,7	29,47
H	2,97	3,34
N	27,70	27,43

Die Thiopseudoharnsäure ist eine so starke Säure, dass ihre Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim

Erkalten. Recht schwer wird sie von siedendem Alkohol aufgenommen. Sehr leicht löst sie sich in Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat in der Kälte einen farblosen, gallertigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen aber schwärzt.

Die Thiopseudoharnsäure giebt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexidprobe sehr stark, dagegen zeigt sie die dem Thiouramil eigenthümliche Fichtenspahnreaction zunächst gar nicht; erst beim längeren Kochen der Lösung tritt, wahrscheinlich infolge der Rückbildung von Thiouramil, diese Färbung ein. Alle Versuche, der β -Thiopseudoharnsäure durch starke Schwefelsäure, Chlorzink oder Essigsäureanhydrid Wasser zu entziehen, um zu einem Derivat der Harnsäure oder des Xanthins zu gelangen, sind erfolglos geblieben, weil immer eine theilweise Abspaltung von Stickstoff stattfand. Sogar die Oxalsäure, durch welche die Pseudoharnsäure selbst so leicht in Harnsäure verwandelt werden kann, wirkt ähnlich und liefert das

Trägt man 1 g β -Thiopseudoharnsäure in 40 g geschmolzene käufliche Oxalsäure ein, so entsteht bald eine klare Lösung. Wird dieselbe nun rasch über freier Flamme weiter erhitzt, so trübt sie sich gegen 120° durch Abscheidung eines krystallinischen Pulvers, wird aber bei $150 - 160^\circ$ wieder klar. Ist der grösste Theil der Oxalsäure verflüchtigt, so lässt man erkalten und laugt den Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Aether aus. Dabei bleibt die Oxalylverbindung als krystallinisches Pulver zurück. Zur Reinigung wurde dieselbe aus heissem Wasser, wovon sie ungefähr 400 Theile zur Lösung erfordert, umkrystallisirt.

0,1908 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2241 CO_2 und 0,0344 H_2O .

0,1649 g, „ 100° „ „ 30,6 ccm Stickgas bei 15° und 770 mm Druck.

0,2207 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2753 BaSO_4 .

	Berechnet für $C_{10}N_6H_8S_2O_6$	Gefunden
C	32,26	32,03
H	2,15	2,00
N	22,00	21,99
S	17,2	17,14

Durch längeres Kochen mit starkem Alkali wird die Verbindung theilweise in Oxalsäure und Thiouramil gespalten.

β-Methylthiopseudoharnsäure,

5 g Methylthiouramil werden in eine Lösung von 3 g cyansaurem Kali in 8 g Wasser eingetragen. Erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so entsteht allmählich eine klare Lösung und nach einstündigem Erwärmen ist die Reaction beendet. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit durch Abscheidung des Kalisalzes zu einem Brei von feinen, schwach gelben Nadelchen. Sie färben sich im feuchten Zustande an der Luft dunkler gelb. Man saugt daher rasch ab und trocknet im Vacuum.

Durch Zerlegung des Kalisalzes in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die Säure in feinen, wenig gefärbten Nadelchen, die durch Krystallisation aus viel heissem Wasser farblos erhalten werden.

0,2345 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,2880 CO₂ und 0,0831 H₂O.
 0,1787 g, „ 105° „ „ 38,5 ccm Stickgas bei 13° und
 768 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_8N_4SO_3$	Gefunden
C	33,33	33,49
H	3,70	3,94
N	25,93	25,73

Beim raschen Erhitzen beginnt das Product bei 290° sich dunkler zu färben und zersetzt sich vollständig bis 350°.

Die β -Methylthiopseudoharnsäure löst sich in ungefähr 400 Theilen heissen Wassers. Von heissem Alkohol wird sie ausserordentlich schwer aufgenommen. Die eingeeengte Lösung scheidet sie in schlecht ausgebildeten, feinen Krystallen ab.

In Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak ist sie leicht löslich. Diese Salze werden aber durch Essigsäure zerlegt. Sie ist also eine schwächere Säure, als das nicht methylierte Product. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert sie einen in der Kälte beständigen, gallertigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht auflöst.

Mit Chlorwasser oxydirt giebt sie stark die Murexidprobe.

Thiodimethyluramil,

2 g der entsprechenden Dimethylharnsäure, welche aus der Dimethylpseudoharnsäure durch Schmelzen mit Oxalsäure gewonnen ist⁴⁾, werden in 14 g Wasser durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gelöst. Nach Zugabe von 30 ccm einer concentrirten frisch bereiteten Schwefelammoniumlösung, wobei eine reichliche Abscheidung von Krystallen stattfindet, erhitzt man die Mischung im Rohre zwei Stunden auf 135—140°. Die klare Lösung wird nun zur Entfernung des überschüssigen Schwefelammoniums auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der graugrün gefärbte Rückstand mit viel Wasser ausgekocht. Dabei bleibt nur etwas Schwefel zurück. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das Thiodimethyluramil in nahezu farblosen Nadeln ab.

Zur Analyse wurde das Präparat, welches kein Krystallwasser enthält, bei 105° getrocknet.

0,2078 g gaben 0,2649 BaSO₄.

0,2096 g „ 42,4 ccm Stickgas bei 20,5° und 755 mm Druck.

0,2084 g „ 0,3002 CO₂ und 0,0939 H₂O.

⁴⁾ Sitzungsberichte der Berliner Akademie März 1895. Die ausführliche Beschreibung der Säure wird bald erfolgen.

	Berechnet	Gefunden
	$C_6N_8H_9O_2S$	
C	38,50	39,3
H	4,81	5,0
N	22,46	22,8
S	17,11	17,51

Beim raschen Erhitzen beginnt die Substanz über 200° sich allmählich zu zersetzen; gegen 300° ist die Zersetzung vollständig. Sie löst sich in ungefähr 70 Theilen heissem Wasser und krystallisirt daraus in nahezu farblosen Nadeln, die sich aber an der Luft bald graugrün färben. Auch in heissem Alkohol ist sie noch ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in feinen, flachen, an den Enden schräg abgeschnittenen Prismen oder Platten ab.

Von Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak wird das Dimethylthiouramil unter Salzbildung leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung scheidet nach dem Wegkochen des Ammoniaks die Substanz unverändert ab.

In seinem sonstigen Verhalten zeigt dasselbe grosse Aehnlichkeit mit der nichtmethylylirten Verbindung. So färbt es den Fichtenspahn beim Kochen in neutraler oder saurer Lösung roth. Die Färbung ist etwas intensiver, als beim Thiouramil. Mit Quecksilberchlorid giebt die wässrige Lösung einen voluminösen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird.

Beim Kochen mit viel Essigsäureanhydrid löst es sich auf. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich ein in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliches und daraus in schönen Nadeln krystallisirendes Product ab.

Nach der Oxydation mit Chlorwasser giebt das Dimethylthiouramil stark die Murexidprobe. Ebenso verbindet es sich leicht mit cyansaurem Kali in wässriger Lösung und das Product zeigt mit der früher beschriebenen β -Thiopseudoharnsäure, abgesehen von der leichteren Löslichkeit, die grösste Aehnlichkeit.

Zum Schluss sagen wir Herrn Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hülfe, welche er uns bei obigen Versuchen geleistet hat, besten Dank.

Nachschrift.

Nachdem die vorstehende Abhandlung an die Redaction der *Annalen* abgegeben war, erfuhren wir durch eine Notiz der Chemikerzeitung vom 28. August, dass die Herren H. Weidel und L. Siemilowicz der Wiener Akademie schon am 11. Juli eine Mittheilung ganz ähnlichen Inhaltes gemacht haben. Obschon dieselbe noch nicht in unsere Hände gelangt ist, so zweifeln wir doch nicht daran, dass die von jenen Herren beschriebenen Producte mit unserem Thiouramil und seiner Aethenylverbindung identisch sind.

Um die völlige Unabhängigkeit unserer Versuche zu betonen, bemerken wir deshalb, dass dieselben schon Ende des Jahres 1894 abgeschlossen waren, dass aber die Publication durch die physiologische Untersuchung der Producte, welche übrigens keine bemerkenswerthen Resultate ergeben hat, verzögert wurde.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der
Universität Strassburg.

I. Ueber die Isopropylglutolactonsäure und die
Constitution der Terpenylsäure;
von *Rud. Fittig* und *Adolf Wolff*.

Die Constitution der von Hempel und dem Einen von uns im Jahre 1876¹⁾ entdeckten Terpenylsäure konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Dass sie eine Lactonsäure ist, war mit zweifelloser Gewissheit festgestellt worden²⁾, und die Vermuthung lag nahe, dass sie in naher Beziehung zu der homologen Terebinsäure stehe, weil sie, ebenso wie diese, ein Oxydationsproduct der Terpene ist. Nachdem aber die Constitution und das chemische Verhalten der Terebinsäure

¹⁾ Diese *Annalen* **180**, 77.

²⁾ Diese *Annalen* **208**, 71.