

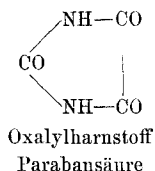
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium  
der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingelaufen am 9. Februar 1904.)

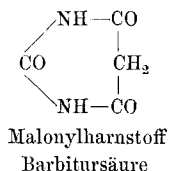
Ueber die Harnsäuregruppe;  
von *Oscar Piloty*.

I. Ueber die Constitution des Murexids und einiger  
ihm nahestehender Harnsäurederivate;  
mitbearbeitet von *Karl Finckh*.

In ihren berühmten „Untersuchungen über die Natur der Harnsäure“ haben Liebig und Wöhler<sup>1)</sup> ein von ihnen aufgefundenes Oxydationsproduct der Harnsäure, das *Alloxan*, beschrieben, welches diesen Forschern der Ausgangspunkt wurde für die Entdeckung einer grossen Anzahl von Derivaten dieser Säure. Baeyer<sup>2)</sup> hat später die Kenntniss dieser Derivate bedeutend erweitert und zugleich die Constitution des grössten Theiles derselben im Sinne der Structurchemie aufgeklärt. Soweit diese Verbindungen noch in einem näheren Zusammenhange mit der Harnsäure stehen, erwiesen sie sich sämmtlich als cyklische Harnstoffe (Ureide), die sich von den beiden typischen Formen



und



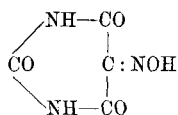
ableiten liessen.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **26**, 241 ff.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **127**, 1 und 190; **130**, 129; **131**, 291.

Von besonderem Interesse sind die Derivate des Malonylharnstoffs, da es E. Fischer und L. Ach<sup>3)</sup> gelungen ist, von einem einfachen Derivate desselben, der von Baeyer entdeckten Pseudoharnsäure aus, die Harnsäure synthetisch zu gewinnen. In einfachem Zusammenhange mit dem Malonylharnstoff stehen die Dialursäure als Oxymalonylharnstoff, das Alloxan als Dioxy-, die Violursäure als Nitroso-, die Dilitursäure als Nitro-, das Uramil als Amidomalonylharnstoff.

Die Constitution aller dieser genannten Verbindungen als die einfacher Derivate des Malonylharnstoffs ist von Baeyer einwandfrei in solcher Weise bewiesen worden, dass die resultirenden Constitutionsformeln als ein klarer Ausdruck der Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen angesehen werden müssen. Eine Ausnahme hiervon macht nur das Oxim des Alloxans, die *Violursäure*, deren merkwürdige Eigenthümlichkeit, mit Basen intensiv roth oder blau gefärbte Salze zu bilden, nicht in der Constitutionsformel



begründet erscheint.

Ausser diesen einfachen Derivaten des Malonylharnstoffs existiren aber noch eine Reihe von Körpern, die sich zwar ebenfalls vom Malonylharnstoff ableiten, aber nach ihrem chemischen Verhalten complicirter zusammengesetzt sind. Hierzu gehören vor allen Dingen das Alloxantin und das Murexid. Von der Structur dieser Körper hat man sich bisher kein Bild machen können, das als eine ausreichende Erklärung für die Eigenschaften derselben angesehen werden muss.

Nächst der Harnsäure selbst ist das Murexid der am längsten bekannte Körper dieser Klasse von Substanzen.

Das Murexid wurde im Jahre 1818 von Prout bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entdeckt. Das-

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2473.

selbe erscheint durch seine sehr charakteristischen äusseren Eigenschaften, durch die räthselvolle Art seiner Entstehung und durch sein merkwürdiges chemisches Verhalten als eines der interessantesten Glieder der langen Reihe von jetzt bekannten Derivaten der chemisch und physiologisch gleich wichtigen Harnsäure.

Es ist daher kein Wunder, dass das Murexid seit seiner Entdeckung wiederholt Gegenstand intensivsten Studiums geworden ist. Nach dem Entdecker Prout haben nacheinander Liebig und Wöhler<sup>4)</sup>, Fritzsche<sup>5)</sup>, Gmelin<sup>6)</sup>, Beilstein<sup>7)</sup> und Andere das Murexid untersucht. Wenn auch diese Arbeiten viele wichtige Einzelbeobachtungen bezüglich des Murexids zu Tage förderten, so haben sie doch in die Constitution dieses Körpers kein Licht zu bringen vermocht. Selbst die empirische Zusammensetzung desselben ist lange Zeit Gegenstand der Controverse gewesen und die von Beilstein ermittelte elementare Formel ist bisher noch ohne directe Bestätigung geblieben. Dies rührt wohl daher, dass es bisher sogar an einer zuverlässigen Methode zur Darstellung grösserer Mengen reinen Murexids gefehlt hat. Es ist jedoch gelungen, ausgehend vom Alloxantin, einen Weg zu finden, der leicht und sicher beliebige Mengen dieses Körpers zu gewinnen gestattet.

Betrachtungen über die Constitution des Murexids wurden von Gmelin (loc. cit.) auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Liebig und Wöhler, Prout und Fritzsche veröffentlicht. Diese Betrachtungen sind es wohl, welche später in den auf dem Gmelin'schen Handbuche basirenden Lehrbüchern zur Aufstellung der Formel

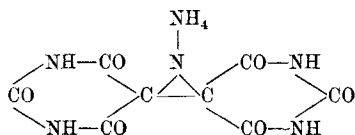
---

<sup>4)</sup> Diese Annalen **26**, 319 ff; **33**, 120.

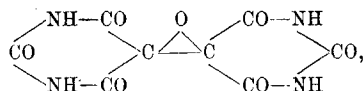
<sup>5)</sup> Diese Annalen **32**, 316.

<sup>6)</sup> Gmelin, Handb. f. Chem. 4. Aufl. **5**, 320.

<sup>7)</sup> Diese Annalen **107**, 176.



geführt haben. Diese Formel wurde offenbar abgeleitet aus der folgenden Formel für das Alloxantin,



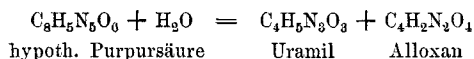
welche ebenfalls in den Lehrbüchern auftauchte, ohne dass aus der Literatur zu ersehen ist, wer dieselbe zuerst aufgestellt hat. Die Folgerung der Formel des Murexids aus derjenigen des Alloxantins geschah scheinbar mit Recht, da thatsächlich das erstere durch Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin entsteht.

Die oben angegebene Formel des Murexids basirt auf den Annahmen:

1) dass das Murexid die empirische Zusammensetzung  $C_8H_8N_6O_6$  besitzt;

2) dass das Alloxantin die durch obige Formel auszu-drückende Constitution besitzt und die Bildung von Murexid aus Alloxantin und Ammoniak ein einfacher Vorgang ist, bei welchem Sauerstoff durch die Imidogruppe ersetzt wird;

3) dass das Murexid das saure Ammonsalz einer im freien Zustande nicht beständigen Säure, der Purpursäure, darstellt und dass der Zerfall der letzteren nach der von Beilstein aufgestellten Gleichung



vor sich geht.

Die ursprünglich von Prout ausgesprochene Meinung, dass das Murexid purpursäures Ammon ist, wurde von Fritzsche und später von Beilstein durch Darstellung einer Reihe von Salzen einwandfrei bewiesen.

Die von Beilstein ermittelte Zusammensetzung wurde bestätigt gefunden durch erneute Analysen zweifellos reinen Murexids. Dagegen konnte mit ziemlicher Sicherheit bewiesen werden, dass das Alloxantin die ihm zuertheilte Formel nicht besitzt und dass die Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin, soweit sie zu Murexid führt, nicht als ein Ersatz von Sauerstoff durch die Imidogruppe aufgefasst werden kann. Ferner beweist der Verlauf des Experiments, welches den Zerfall des Murexids durch Säuren zum Gegenstande hat, dass man diesem Zerfall nicht die von Beilstein aufgestellte Gleichung zu Grunde legen kann. So fallen sehr wichtige Stützen für die obige Constitutionsformel fort und die Frage nach der Constitution des Murexids ist nach wie vor eine offene.

Die bisherige Formulirung des Murexids ist aber vor allen Dingen deshalb eine sehr unbefriedigende, weil sie in keiner Weise die Ursache der intensiven Färbung der Murexidsalze erkennen lässt.

## 1. Abschnitt.

### *a. Bildungsweisen des Murexids.*

Die Methode von Prout, aus Harnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, Eindampfen und Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak Murexid zu gewinnen, haben auch Liebig und Wöhler benutzt. Diese Methode krankt an dem Nachtheil der Unzuverlässigkeit. Sie gelingt manchmal, noch öfters aber, wie schon Liebig und Wöhler (*loc. cit.*) aussprachen, misslingt sie.

Die Methode Gmelin's, welche die Einwirkung von Ammoniak auf trocknes Alloxantin zum Zwecke der Murexidgewinnung benutzt, liefert nur sehr geringe Mengen reiner Verbindung, da das Murexid nur schwer von dem unangegriffenen Alloxantin befreit werden kann.

Die letzte der bisher bekannten Methoden, welche von Liebig und Wöhler herrührt und von Beilstein (*loc. cit.*) verbessert wurde, die Oxydation von Uramil mit Quecksilber-

oxyd, bedarf das relativ schwer zugängliche Uramil als Ausgangsmaterial und liefert höchstens 30 pC. der Theorie.

Von dem leicht zugänglichen Alloxantin aus gelangt man auf einfache Weise zu beliebigen Quantitäten reinen Murexids nach folgender Methode:

In einer Schale werden 25 g Ammonacetat in 100 ccm Wasser gelöst und auf 70° erwärmt. Da das Ammonacetat meist etwas sauer reagirt, so neutralisirt man mit verdünntem Ammoniak, bis die Flüssigkeit in der Wärme ganz schwach nach Ammoniak riecht. Dazu fügt man 15 ccm gewöhnliches zehnpotentiges Ammoniak, das zuvor vollständig mit Kohlensäure gesättigt wurde. Andererseits löst man 5 g Alloxantin in 200 ccm siedendem Wasser und giesst die etwa 80° heisse Lösung unter kräftigem Umrühren in die Lösung der Ammonsalze. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung färbt sich das Gemisch tief violett und das Murexid krystallisirt sofort in kleinen Krystallen, die sich als schwere Masse zu Boden setzen, während auf der Flüssigkeit sich grössere, grün reflectirende Krystalle zeigen. Sobald die Lösung nur mehr schwach gefärbt ist, was nach ein bis zwei Minuten der Fall ist, wird das Murexid abfiltrirt und sorgfältig gewaschen. Das Filtrat bleibt noch einige Zeit klar, später setzt es etwas Uramil ab. Das auf diese Weise gewonnene Murexid ist direct analysenrein; die Ausbeute beträgt bis zu 80 pC. der Theorie.

Es können nach dieser Methode beliebig grosse Quantitäten Alloxantin auf einmal verarbeitet werden. Sie ist absolut sicher, sobald, wie angegeben, jeder irgend wesentliche Ueberschuss an freiem Ammoniak sorgfältig vermieden wird.

Es hat sich gezeigt, dass die Ausbeute und Qualität des Murexids bedeutend schlechter wird, wenn man an Stelle von Ammonacetat andere Ammonsalze anwendet. Dagegen kann bei diesem Versuche das Alloxantin durch eine Mischung molekularer Mengen von Alloxan und dialursäurem Ammoniak vertreten werden.

Man löst 20 g neutrales Ammonacetat in 40 ccm Wasser, erwärmt auf etwa 80° und giebt dazu 1,5 g Ammoncarbonat. Andererseits löst man 1 g reines dialursaures Ammon und 1,3 g Alloxan zusammen in 40 ccm Wasser von 80° und giesst die nur schwach rothe Lösung unter lebhaftem Umrühren zu der Ammonacetatlösung. Unter schwacher Kohlensäureentwicklung und tiefer Rothfärbung scheidet sich rasch schön krystallisirtes Murexid in reichlicher Menge ab (0,9 g). Der Schluss, der aus diesem Versuche auf die Constitution des Alloxantins gemacht werden muss, soll später erörtert werden.

Liebig und Wöhler haben angenommen, dass die Murexidbildung stets von der vorausgehenden Bildung von Uramil abhängig sei. Die glatte Bildung des Murexids nach den beschriebenen Methoden zeigt aber, dass dies nicht der Fall sein kann. Wäre das Uramil das primäre Product, so müsste es sich, da es viel schwerer löslich ist als 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 nur ganz allmählich ein, so dass es ganz klar ist, dass das Uramil umgekehrt seine Entstehung erst einer secundären Zersetzung des Murexids verdankt.

Diese Auffassung giebt auch eine Erklärung der merkwürdigen Bildung von Uramil aus Alloxantin und Salmiak an die Hand. Die Bedingungen dieser Reaction sind ähnlich denen, die oben zur Bildung von Murexid führen. Es färbt sich auch die Lösung bei dieser Reaction stets ziemlich tief purpurroth. Allein hier fehlt der Ueberschuss an Base und in der sauren Flüssigkeit wird das zuerst gebildete Murexid sofort wieder zerstört, und als Product dieser letzteren Reaction erscheint das Uramil.

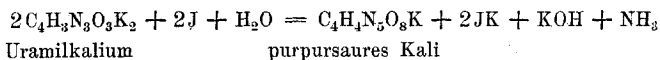
Die Bildung von Murexid nach der Methode von Prout, Liebig und Wöhler aus Harnsäure und Salpetersäure setzt, wie aus der oben beschriebenen Bildungsweise aus Alloxantin und Ammonsalzen hervorgeht, voraus, dass der Oxydationsprocess

so geleitet wird (und das hat man nicht in der Hand), dass schliesslich Alloxantin vorhanden ist. Ist die Oxydation noch nicht soweit oder weiter bis zum Alloxan fortgeschritten, so misslingt die Operation.

In derselben Weise ist die Murexidprobe auf Harnsäure, die ja auf demselben Vorgange beruht, zu beurtheilen.

Schliesslich möchten wir noch eine Methode zur Darstellung von purpursaurem Kalium beschreiben, welche gute Resultate liefert.

Man löst Dikaliumuramil<sup>8)</sup> in Wasser, wobei man aber nicht höher als 40° erhitzen darf, da sonst Abscheidung von saurem Uramilkalium eintritt. Die wieder erkaltete Lösung wird mit einer ätherischen Lösung von Jod geschüttelt, bis die ätherische Schicht nicht mehr entfärbt, also kein Jod mehr verbraucht wird. Während dieser Operation erwärmt sich die Lösung des Uramils ganz schwach, wird tief dunkelroth und lässt dann plötzlich purpursaures Kali in reichlicher Menge fallen. Die Krystallisation dieses Salzes ist schon mit Beendigung der Oxydation vollendet, da das gebildete Jodkalium stark aussalzend wirkt. Man filtrirt, wäscht sorgfältig nach, bis das Waschwasser tief gefärbt abläuft, und trocknet auf Thon. Manchmal ist es nöthig, das hartnäckig anhaftende Jodkalium durch sorgfältiges Verreiben des getrockneten Salzes mit Wasser in einer Reibschale und nochmaliges Filtriren zu entfernen. Die Methode hat den Vortheil, dass sie den nach den anderen Darstellungen schwer controllirbaren, aber äusserst schädlichen Ueberschuss an Base vermeidet. Immerhin bleibt aber auch hier nach der Gleichung:



ein kleiner Ueberschuss an Alkali, der zusammen mit dem Oxydationsmittel einen Theil des Uramils zerstört, und zwar wird das letztere bis zur Oxalsäure oxydirt.

<sup>8)</sup> Die Beschreibung des Dikaliumuramils und seiner Darstellung wird in der II. Mittheilung erfolgen.



## b. Empirische Zusammensetzung des Murexids.

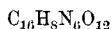
Liebig und Wöhler<sup>9)</sup> errechneten aus ihren Analysenzahlen für das Murexid die Formel (in alten Aequivalenten  $C = 6, O = 8$ )

Fritzsche<sup>10)</sup> fand auf

$$C_{12}H_6N_5O_8,$$

$$C_{16}H_8N_6O_{11}$$

stimmende Zahlen, Gmelin<sup>11)</sup> sprach dem Murexid auf Grund theoretischer Speculation die Formel



zu und Beilstein<sup>12)</sup> fand auf letztere Formel stimmende Zahlen, die wir durch Analyse des Murexids und des Natriumsalzes bestätigen konnten.

Das Murexid enthält ein Mol. Krystallwasser, das beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure in wenigen Tagen verschwindet. Bei  $110^0$  getrocknet, verliert es dann nichts weiter an Gewicht.

0,1965 g, bei  $110^0$  getrocknet, gaben 0,2410  $CO_2$  und 0,0546  $H_2O$ .  
0,1245 g gaben 32,9 cem Stickgas bei  $18^0$  und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8N_5O_6$	
C	33,80	33,45
H	2,80	3,11
N	29,61	29,45

Durch doppelte Umsetzung mit Chlornatrium wurde das saure purpursaurer Natrium dargestellt. Dasselbe krystallisirt in kleinen braunrothen, gerade abgeschnittenen oder etwas eingekerbten Prismen, die, wenn sie etwas grösser ausgebildet sind, lebhaften grünen Oberflächenglanz zeigen. An der Luft getrocknet, verliert das Salz bei  $110^0$  nichts an Gewicht. Nach dem Resultate der Analyse muss jedoch in demselben noch ein Mol. Wasser angenommen werden. Im Trockenkasten auf  $160^0$

<sup>9)</sup> Diese Annalen **26**, 326.

<sup>10)</sup> Diese Annalen **32**, 316.

<sup>11)</sup> Handb. f. Chem. 4. Aufl. V, 320.

<sup>12)</sup> Diese Annalen **107**, 176.

erhitzt, verliert es auch thatsächlich an Gewicht, jedoch ist bei dieser Temperatur keine Gewichtskonstanz mehr zu erreichen, da bereits partielle Zersetzung eintritt.

0,2025 g gaben 0,2316 CO<sub>2</sub> und 0,0418 H<sub>2</sub>O.

0,1585 g „ 33,2 ccm Stickgas bei 16° und 723 mm Druck.

0,1774 g „ 0,0388 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Na.H <sub>2</sub> O:	
C	31,27	31,19
H	1,95	2,31
N	22,79	23,54
Na	7,49	7,09

In neuen Aequivalenten ausgedrückt, hat also das Murexid wirklich die durch die empirische Formel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> ausgedrückte Zusammensetzung.

Ausser dem schon von Fritzsche entdeckten Natriumsalz wurden noch zwei andere Natriumsalze des Murexids gefunden, ein grünes und ein rothes. Das erstere hat dieselbe Zusammensetzung wie das Fritzsche'sche braune Salz und ist als Isomeres desselben zu betrachten, das andere — rothe — hat einen erheblich höheren Natriumgehalt und muss als neutrales Salz angesehen werden.

Bereitet man nämlich eine warm gesättigte Lösung des oben beschriebenen braunen Natriumsalzes, kühlt die Lösung unter Vermeidung von Krystallisation rasch ab und versetzt sie mit etwa  $\frac{1}{3}$  Vol. einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, so scheiden sich momentan äusserst feine, rein grasgrüne Nadelchen ohne jeden Reflex ab, welche die ganze Flüssigkeit dicht erfüllen und ihr ein beinahe gelatinöses Aussehen geben. Unter der Flüssigkeit färben sie sich nach einiger Zeit braun, so dass sie rasch filtrirt und auf Thon getrocknet werden müssen. Getrocknet und zerrieben stellen sie ein dunkelgrünes Pulver — mit einem Stich ins Braune — dar.

0,2148 g, lufttrocken, verloren bei 110° nichts an Gewicht und gaben 0,2441 CO<sub>2</sub> und 0,0403 H<sub>2</sub>O.

0,2177 g gaben 0,0565 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0,1088 g „ 21,65 ccm Stickgas bei 16° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_4N_5O_6NaH_2O$	Gefunden
C	31,27	31,00
H	1,95	2,10
N	22,79	22,36
Na	7,49	8,42

Löst man das eben beschriebene oder das braune Natriumsalz in wenig verdünnter warmer Natronlauge und kühlt rasch ab, so krystallisirt ein neues krystallwasserhaltiges Natriumsalz in hochrothen Nadeln, die gleichfalls gar keinen Reflex zeigen. Es kann aus Wasser ohne Alkaliverlust nicht umkrystallisirt werden; daher stimmen auch die Analysenzahlen in Folge mangelhafter Reinigung nur annähernd auf das neutrale Natriumsalz.

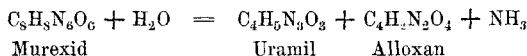
0,2081 g, lufttrocken, verloren bei  $110^\circ$  0,0304 g und gaben 0,0693  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet für $C_8H_3N_5O_6Na_2 \cdot 3H_2O$	Gefunden
Na	12,60	10,80
$H_2O$	14,79	14,61

### c. Zersetzung des Murexids durch Säuren.

Durch Säuren wird das Murexid völlig zersetzt, da die freiwerdende Purpursäure nicht existenzfähig ist.

Liebig und Wöhler fanden bei ihrer Untersuchung des Zersetzungsgemisches: Ammoniak, Murexan (das später Beilstein als mit dem Uramil identisch erkannte), Alloxan, Alloxantin und Harnstoff. Beilstein dagegen stellte für diesen Zerfall, ohne eigene Versuche vorzunehmen, die Gleichung



auf und zwar gestützt auf die Beobachtung von Liebig und Wöhler, dass bei *einem* Versuche 46 Theile Uramil aus 100 Theilen Murexid abgeschieden wurden, während obige Gleichung 47 Teile erwarten lässt. Die Beilstein'sche Gleichung steht im Widerspruch mit der Beobachtung Liebig und Wöhler's, dass fünf Körper bei diesem Zerfall entstehen, und mit der

Thatsache, dass diese Forscher bei einem *anderen* Versuche nur 30 Theile Uramil beobachteten.

Um diesen Widerspruch, der sich auf ein für Constitutionsbetrachtungen sehr wichtiges Verhalten des Murexids bezieht, aufzuklären, wurden folgende Versuche angestellt.

1,35 g Murexid wurden in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Es schied sich in glänzenden Nadelchen Uramil ab, dessen Menge trocken 0,58 g = 43 Theile betrug. Das Filtrat vom Uramil wurde im Vacuum zur Trockne verdampft. Es krystallisirten neben Chlorammonium feine Nadeln von wasserfreiem Alloxan, das durch Ueberführung in Alloxantin mittelst Schwefelwasserstoff identificirt wurde.

Als aber 4 g purpursaures Kali in einer Reibschale kalt mit möglichst wenig (circa 3 ccm) verdünnter Salzsäure so lange verrieben wurden, bis alles zersetzt war — was mehrere Stunden dauerte — blieb in reichlicher Menge ein ziemlich derb krystallisirter Rückstand. Derselbe wurde mit warmem Wasser ausgezogen, bis er an dieses nichts mehr abgab. Seine Menge betrug alsdann trocken 0,85 g und erwies sich als reines Uramil; dies entspricht 21 Theilen vom angewandten purpursauen Kali, während nach Beilstein 45 Theile hätten entstehen müssen. Dafür krystallisirten aus dem wässrigen Auszuge 1,0 g gleich 25 Theile Alloxantin, das in der Beilstein'schen Formel nicht vorgesehen ist. Das von der Zersetzung herührende salzsaure Filtrat wurde im Vacuum zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wog 2,05 g; er enthielt ausser Würfeln von Chlorkalium ausschliesslich schön ausgebildete Krystalle von Alloxan. Die Veraschung einer gewogenen Menge ergab, dass der Gesamtgehalt an Chlorkalium 0,3 g gleich acht Theile betrug. Der Rest  $(2,05 - 0,3) = 1,8$  g (45 Theile) ist als reines Alloxan zu betrachten. Bei diesem Versuche ist eine Einwirkung der geringen Menge verdünnter Säure auf das Uramil und auch auf das Alloxan — etwa unter Bildung von Alloxantin — ausgeschlossen. Reines Alloxan, unter den gleichen Verhältnissen mit verdünnter Salzsäure behandelt, zeigt

selbst nach längerer Zeit keine Veränderung, vor allem werden keine isolirbaren Mengen Alloxantin gebildet.

Diese Versuche beweisen, dass bei der Zersetzung der Purpursäure Uramil in ganz wechselnden Mengen gebildet wird und dass dafür unter Umständen Alloxantin in erheblicher Quantität auftritt. Die beiden Versuche stehen im selben Widerspruche zu einander, wie die von Liebig und Wöhler und die Erklärung Beilstein's. Es ist aber nicht schwer, diesen Widerspruch aufzuklären.

Denn es ist klar, dass der Zerfall in der Kälte ein genaueres Bild des primären Vorgangs bildet und dass der Versuch in der Wärme das Resultat secundärer Vorgänge spiegelt, wenn er auch in seinen Endproducten scheinbar einfacher ist. Es bleibt nämlich das primär gebildete Alloxantin in der Kälte erhalten, während es in der Wärme mit Chlorammonium in Uramil und Alloxan zerfällt.

Der Zerfall des Murexids geht demnach wirklich so vor sich, wie ihn Liebig und Wöhler beschrieben haben. Nur der Harnstoff ist vielleicht in der That ein secundäres Product, denn seine Entstehung konnte bei unseren Versuchen nie beobachtet werden.

## 2. Abschnitt.

Das Murexid wird sowohl durch gelinde, wie durch energisch wirkende Oxydations-, durch Reductionsmittel, durch selbst die schwächsten Säuren, durch überschüssige Alkalien oder vielmehr basisch wirkende Substanzen, ausserordentlich leicht zerstört. Und zwar findet diese Zerstörung in Form einer Spaltung in die Componenten Alloxan und Uramil oder Derivate dieser beiden Substanzen statt, also nicht im Ureidringe, sondern in derjenigen Gruppe des Murexids, welche dieser Verbindung den speciellen Charakter verleiht. Man konnte also bei dieser grossen Labilität des Moleküls nicht erwarten, einen Einblick in die Constitution durch analytisch festzustellende Veränderung des einmal gebildeten Moleküls zu gewinnen.

Es blieben daher für die Lösung der Constitutionsfrage keine anderen Wege übrig, als solche, welche sich mit dem Studium des Mechanismus der zahlreichen Bildungsweisen beschäftigen.

Diese letzteren lassen sich zurückführen auf drei typische Bildungsvorgänge: auf die Entstehung des Murexids aus Uramil durch Oxydation in alkalischer Lösung, auf die Entstehung aus Alloxantin mit Ammoniak und Ammonsalzen und endlich auf diejenige aus Uramil und Alloxan.

Die Bildungsweisen des Murexids aus Uramil durch Oxydation in alkalischer Lösung erforderten das vorangehende Studium der Einwirkung von Alkalien auf die letztere Verbindung. Dieses Studium hat zwar neue Ergebnisse, die sich auf das Uramil beziehen, gezeitigt, hat aber ebensowenig wie das Studium der Oxydation die Murexidfrage gefördert. Es werden deshalb die hierhin gehörigen Versuche in der II. Mittheilung beschrieben.

Die Bildungsweisen des Murexids aus Alloxantin und Ammoniak resp. Ammonsalzen geben ebenfalls keinen Aufschluss über die Constitution des Murexids, da zwar bewiesen werden konnte, dass das Alloxantin nicht die oben erwähnte Formel besitzt, aber eine bestimmte Anschauung über diesen Körper sich erst aus der gewonnenen Erkenntniss der Natur des Murexids selbst ergab.

Die Frage, ob die Purpursäure ausser den in den Ureidringen befindlichen Stickstoffatomen noch ein fünftes *secundäres* Stickstoffatom enthält, wie es die oben citirte Formulirung des Murexids erfordern würde, konnte man hoffen dadurch in bejahendem Sinne zu entscheiden, dass man versuchte, gegründet auf eine sicher wirkende Bildungsweise mit substituirten Aminen substituirte Murexide zu erhalten. Das völlige Fehlschlagen der Versuche in dieser Richtung lässt nur den Schluss zu, dass das fünfte Stickstoffatom in der Purpursäure kein secundäres ist. Die Beschreibung der Versuche, welche theilweise sehr seltsame Resultate ergaben, wird wegen des in Bezug auf

das Murexid negativen Charakters derselben in den Anhang verwiesen.

Es bleibt demnach nur noch übrig das Studium der Bildung von Murexid durch Einwirkung von Alloxan auf Uramil.

Wenn man Alloxan auf eine ammoniakalische Lösung von Uramil einwirken lässt, so entsteht eine tief purpurfarbene Lösung, aus welcher sich durch Chlorammonium eine Quantität Murexid aussalzen lässt. Da ungelöstes Uramil auf Alloxan nur langsam und unvollständig einwirkt und zur völligen Lösung des Uramils ein grosser Ueberschuss von Ammoniak angewendet werden muss, so ist es bei der bekannten Empfindlichkeit sowohl von Alloxan als auch von gebildetem Murexid gegen Ammoniak nicht verwunderlich, dass man auf diesem Wege nur geringe Mengen Murexid erhalten kann. Es ist von prinzipieller Wichtigkeit, dass sich das letztere überhaupt bei dieser Reaction bildet. Der Vorgang selbst konnte bei der Unvollständigkeit seines Verlaufs im angegebenen Sinne keinen Aufschluss über den Mechanismus der Reaction geben.

Trotzdem hat das Studium der auf diesem Bildungstypus fussenden Entstehungsweisen von murexidartigen Substanzen die Frage nach der Constitution des Murexids selbst einer endgültigen Lösung näher gebracht. Es hat sich nämlich der Gedanke, das in allen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliche Uramil durch andere passende Amidoverbindungen zu ersetzen, als sehr fruchtbar erwiesen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Alloxan bei diesen Reactionen als chinonartiger Körper functionirt und dass die Erkenntniss des chinoïden Charakters des Alloxans der Schlüssel für die Aufklärung der meisten bisher noch unaufgeklärten, mit dem Murexid zusammenhängenden Fragen ist.

#### *Die chinoïde Natur des Alloxans.*

Vor allem ist es der Farbstoffcharakter des Murexids, welcher die Vermuthung nahe legte, dass dieser Körper ausser den Ureïdringen ein heterocyklisches Ringsystem enthält, das

chromophore Eigenschaften besitzt. Und diese Vermuthung wurde unterstützt durch die Aehnlichkeit der äusseren Eigenschaften des Murexids mit Substanzen, die ihrer Bildungsweise und der Natur ihrer Componenten nach gar nichts mit ihm zu thun haben, wie gewisse Derivate des Porphyrexis und im Zusammenhange mit den letzteren auch der Indigo und eine Anzahl anderer Substanzen, welche alle heterocyklische Ring-systeme enthalten. Man konnte hoffen, hinter die Natur der chromophoren Gruppe im Murexid zu kommen durch Ersatz des einen der beiden Componenten durch aromatische Complexe, welche zur Farbstoffbildung in anderen Reihen benutzt werden, wenn es gelang, bei derartigen Reactionen ebenfalls Farbstoffe zu erzeugen, welche noch Ureidringe enthalten. Diese Hoffnung wurde völlig durch den Versuch gerechtfertigt und zwar auf die im Folgenden auseinandergesetzte Weise. Es werden eine Reihe von Farbstoffen beschrieben werden, welche nach Bildungsweisen und Eigenschaften zu bereits bekannten Farbstoffklassen gehören. Wir wollen daher den neuen Farbstoffen die Namen ihrer Klassen mit Voransetzung der Silben „Ureid“ beilegen.

*Dimethylureidindoanilin.*

15 g Alloxan (ein Mol.) und 10 g Dimethyl-p-phenylen-diamin (ein Mol.) wurden in concentrirt alkoholischen, siedend-heissen Lösungen gemischt, die Lösung färbt sich anfangs roth, und nimmt bald eine tief dunkelblaue Färbung an. Sehr bald beginnt sich eine dunkelblau gefärbte Krystallmasse auszuschcheiden und man kocht die Flüssigkeit so lange, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Die Krystalle wurden nach der Filtration erst mit Alkohol, dann mit Wasser so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur mehr schwach gefärbt ist. Das Product kann nicht umkrystallisirt werden und es wurde für die Analyse direct das bei 110° getrocknete Roh-product verwendet.

0,1645 g, lufttrocken, gaben 0,3292 CO<sub>2</sub> und 0,0722 H<sub>2</sub>O.

0,1174 g gaben 22,1 ccm Stickgas bei 15,5° und 724 mm Druck.



	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_4O_3$	Gefunden
C	55,54	54,58
H	4,65	4,91
N	21,58	21,22

Die Substanz zersetzt sich ohne zu schmelzen, sie ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., unlöslich in Aether, etwas löslich in Anilin und Chloroform. Sie stellt ein undeutlich krystallisiertes, dunkelblaues Pulver mit stark ausgebildetem grünem Metallglanz und bronzefarbigem Strich dar. Die Substanz löst sich in Alkalien und Ammoniak mit tief dunkelblauer Farbe; doch ist die alkalische Lösung nur kurze Zeit beständig, charakterisirte Salze konnten nicht gewonnen werden.

Die wässrige Lösung des Farbstoffs färbt beim Kochen Seide mit blauer, gegen Alkohol beständiger, etwas ins Violette gehender Farbe an. Durch Säuren, selbst Essigsäure, werden die Lösungen fast momentan unter Spaltung der Substanz in Alloxan und Dimethylphenylendiamin entfärbt.

Durch Reductionsmittel wird der Körper in eine Leukobase verwandelt, welche an der Luft bei Gegenwart von Alkali schnell den Farbstoff wieder regenerirt; jedoch konnte die Leukoverbindung nicht isolirt werden.

#### *Tetramethylureidindooanilin.*

Besser als die Dimethylverbindung lässt sich das Tetramethylproduct charakterisiren, welches unter Anwendung von 1,3-Dimethylalloxan nach den gleichen Methoden gebildet wird wie die Dimethylverbindung. Zur Darstellung ganz reiner grösserer Mengen eignet sich am besten folgendes Verfahren.

In eine kochende Lösung von 6,5 g Dimethyl-p-phenylen-diamin in circa 30 ccm Chloroform wurden allmählich 12 g Dimethylalloxan eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich tief violett und nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein Rückstand, der aus blauen Prismen mit sehr stark grün glänzendem Oberflächenschimmer besteht. Die Ausbeute ist quantitativ

und die Substanz nach einmaligem Auflösen in Chloroform und Wiederfällen mit Aether analysenrein. Schmelzp. 168°.

0,1795 g gaben 0,3801 CO<sub>2</sub> und 0,0962 H<sub>2</sub>O.

0,1205 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 16,5° und 714 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	58,33	57,74
H	5,56	6,00
N	19,44	19,49

Der Farbstoff löst sich in kaltem Wasser sehr schwer mit rein blauer Farbe, in kaltem Alkohol schwer, etwas mehr in warmem Alkohol, in Aether sehr schwer mit rothvioletter Farbe, sehr leicht in Chloroform mit tief blauer Farbe. Gegen Alkalien und Säuren ist die Substanz ebenso unbeständig wie das Dimethylproduct. Von Säuren wird sie in die Componenten Dimethylalloxan und Dimethyl-p-phenylendiamin gespalten. Die heisse wässrige Lösung färbt Seide mit rothstichig blauer Farbe.

Wird der Farbstoff in Chloroformlösung mit Zinkstaub und so lange tropfenweise zugesetztem Eisessig behandelt, bis die Lösung nur noch schwach bräunlich gefärbt ist, so erhält man beim Eindampfen derselben oder noch besser beim Füllen mit Aether eine nahezu farblose, amorphe Masse, welche neben etwas Zinkverbindungen offenbar die Leukobase des Farbstoffs enthält; denn sie färbt sich in wässriger Lösung sehr rasch schon an der Luft, noch schneller auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, Quecksilberchlorid u. s. w. wieder tief blau. Die Base selbst konnte bisher nicht in krystallisirtem, zinkfreiem Zustande isolirt werden; dagegen gelang es aus schwach salzsaurer Lösung ein Platindoppelsalz zu gewinnen, das in orangegelben, an den Enden eingekerbten prismatischen Nadeln auskrystallisirt.

Das Doppelsalz färbt sich in wässriger Lösung auf Zusatz von Ammoniak an der Luft fast momentan tief blau.

#### *Ureäindindophenole.*

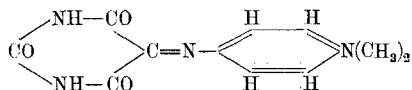
Ganz ähnlich wie Dimethyl-p-phenylendiamin wirkt p-Amidophenol auf das Alloxan, sowie auf sein 1,3-Dimethylderivat

oder auf das Dibromsubstitutionsproduct, die Dibrombarbitursäure. Werden alkoholische Lösungen von Alloxan oder Dimethylalloxan mit einer Lösung von p-Amidophenol vermischt und einige Zeit gekocht, so färben sie sich intensiv kirschroth und diese Farbe schlägt auf vorsichtigen Zusatz von Basen in so tiefes Blau um, dass die Flüssigkeiten undurchsichtig werden. Diese enthalten jedenfalls Ureidindophenole, ohne dass es aber bisher gelungen ist den Farbstoff in reinem Zustande zu fassen.

Versetzt man eine kalte alkoholische Lösung von Dibrombarbitursäure mit soviel Natriumäthylat, dass auf ein Mol. Säure drei At. Natrium kommen, und giesst in die so entstehende Suspension des Natriumsalzes der Dibrombarbitursäure die etwa 40° warme ebenfalls alkoholische Lösung von der einem Mol. entsprechenden Menge p-Amidophenol, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs braun, indem das Natriumsalz grösstentheils in Lösung geht; allmählich schlägt die Farbe in Blau um, während sich gleichzeitig eine tief dunkelblau gefärbte Krystallmasse abscheidet. Diese Krystallmasse zeigt deutlich kupferfarbigen Metallglanz und besteht zum Theil aus der Natriumverbindung des Farbstoffs, zum anderen Theil aus Bromnatrium. Da auch der unter diesen Umständen gebildete Farbstoff in Lösung ausserordentlich unbeständig ist — er wird schon von kaltem Wasser unter Bildung einer farblosen, in rhombischen Blättchen krystallisirenden Verbindung zersetzt — so ist es bisher nicht gelungen, die Substanz von dem bei der Reaction entstehenden Bromnatrium zu befreien.

Aus den oben mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass die als Ureidindoaniline und -indophenole bezeichneten Substanzen aus den Alloxanen und der aromatischen Amidoverbindung durch Condensation unter Wasseraustritt gebildet werden. Dies bezeugen die Analysen sowohl als die Spaltungen in die Componenten unter Wasseraufnahme. Da nun im Alloxan stets die mittlere Ketongruppe der Malonsäurekette reagirt, so findet der Wasseraustritt jedenfalls auch hier zwischen diesem Carbonyl

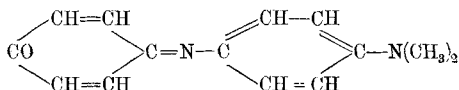
und der Amidogruppe des aromatischen Complexes statt, so dass z. B. für das Dimethylureidindoanilin die Formel



gefolgt werden muss.

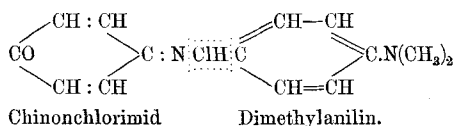
Die Farbstoffnatur der auf diese Weise entstehenden Alloxanderivate erzwingt eine neue Auffassung des Alloxans und zwar auf Grund folgender Betrachtung.

Dem Phenolblau oder Phenylindophenol kommt die Constitutionsformel



zu. Diese Formel ist abgelesen aus den Eigenschaften und den Bildungsweisen der Substanz. Das Oxalat derselben bildet sich bekanntlich<sup>13)</sup>, wenn Chinonchlorimid auf Dimethylanilin in oxalsaurer Lösung einwirkt.

Der Vorgang spielt sich nach folgendem Schema ab:

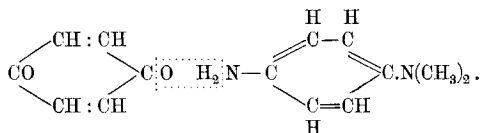


In diesem Farbstoff ist demnach an einem Brückenstickstoffatom einerseits ein Chinon-, andererseits ein intacter Benzolrest befestigt. Derselbe Farbstoff entsteht<sup>14)</sup>, wenn molekulare Mengen von Phenol und Dimethyl-p-phenyldiamin mittelst Kaliumbichromat und Essigsäure zusammen oxydirt werden. Will man die letztere Bildungsweise mit der ersteren in Uebereinstimmung bringen, so muss man annehmen, dass bei dieser Reaction gleichzeitig Wasserstoffatome des Phenols und des Diamins derartig aboxydirt worden, dass ein Reactionsbild ent-

<sup>13)</sup> Fogh, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 889.

<sup>14)</sup> Bayrac, Bull. Soc. chim. [3] **11**, 1133.

steht, als ob Chinon gebildet würde, das im statu nascendi auf das Diamin nach folgendem Schema reagirt:



Dass in diesem Farbstoff in der That ein Chinonrest und zwar ein aus dem Chinonchlorimid resp. Phenol stammender steckt, geht nicht nur aus diesen Bildungsweisen, welche typisch sind für die ganze Klasse von Verbindungen, hervor, sondern auch aus der Aufspaltung des einmal gebildeten Moleküls, welches unter dem Einflusse von Säuren thatsächlich wieder in Chinon und Dimethyl-p-phenylendiamin zerfällt.

Die folgende Tabelle nun soll die nahe Uebereinstimmung, welche zwischen dem Phenolblau und dem Tetramethylureidindooanilin besteht, übersichtlich veranschaulichen.

*Phenolblau oder Phenylindophenol:*

Ist ein blauer Farbstoff.

Bildet sich aus Chinon und Dimethyl-p-phenylendiamin durch Condensation unter Wasseraustritt.

Wird von Säuren unter Wasseraufnahme in Chinon und p-phenylendiamin gespalten.

Unlöslich in Alkalien und Ammoniak.

*Tetramethylureidindooanilin:*

Ist ein blauer Farbstoff.

Bildet sich aus Alloxan und Dimethyl-p-phenylendiamin durch Condensation unter Wasseraustritt.

Wird von Säuren unter Wasseraufnahme in Alloxan und p-Phenylendiamin gespalten.

Desgleichen.

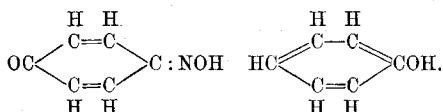
Die Uebereinstimmung in Bildungsweisen und Eigenschaften zeigt, dass den Condensationsproducten zwischen Alloxanen und Dimethyl-p-phenylendiamin mit demselben Rechte der Name Ureidindooaniline zukommt wie dem Phenolblau der Name Phenylindophenol, welches wegen des Gehaltes einer substituirten Amidogruppe richtiger Dimethylphenylindooanilin genannt würde. Im Phenolblau muss dem chinoiden Theile des Moleküls der farbstoffbildende Charakter zugeschrieben werden und zwar ist kein Grund vorhanden zu bestreiten, dass derjenige Benzolkern, welcher als Chinonchlorimid bei der Bildung des Phenolblaus

thätig war, auch in dem fertigen Farbstoffe der chinoide Theil bleibt. Diesem Theile entspricht bei der Bildung der Ureid-indoaniline das Alloxan, und bei dieser Bildung ist es ausgeschlossen, dass etwa der aromatische Kern chinoïd wird, da der Vorgang sich ohne Salzbildung abspielt und die p-Amidogruppe disubstituirt ist. Da die resultirenden Verbindungen nun wirkliche Farbstoffe sind, so muss dem Alloxan bei diesen Reactionen die Eigenschaft des Chinons zukommen, als chinoïder Körper farbstoffbildend zu wirken. Man ist also berechtigt zu sagen, dass das Alloxan bei diesen Reactionen den Charakter eines Chinons besitzt. Dass das Alloxan andere auffallende und charakteristische Eigenschaften der wahren Chinone, wie die Flüchtigkeit, die Färbung, nicht besitzt, mag an der Verschiedenartigkeit der Structur der Skelette liegen, beeinträchtigt aber nicht die Thatsache, dass das Alloxanmolekül diejenigen Eigenthümlichkeiten, welche die Chinone als farbstoffbildende Körper kennzeichnen, ebenfalls besitzt. Uebrigens sind auch noch andere Merkmale vorhanden, welche die Beziehungen vom Alloxan zum Chinon illustriren. Auf diese werden wir später zurückkommen.

#### *Ureidazine.*

Eine directe Bestätigung der Chinonnatur des Alloxans kann in dem Verhalten eines einfachen Derivates desselben selbst, nämlich der Violursäure, gegenüber m-Phenylendiamin erblickt werden.

Die Bildung von Farbstoffen aus Phenolen und salpetriger Säure bei der Liebermann'schen Reaction findet ihre Erklärung in der Entstehung von einem Farbstoff ganz ähnlicher Natur, wie die durch jene Reaction sich bildenden bei der Einwirkung von Chinonchlorimid oder Nitrosophenol<sup>15)</sup> auf Phenol



<sup>15)</sup> Vergl. Baeyer und Caro, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 966.

Es wirkt hier das Nitrosophenol als Monoxim des Chinons und die Farbstoffbildung findet statt, indem die Oximidogruppe derselben in p-Stellung zum Phenolhydroxyl in den Benzolkern eingreift unter Wasserabspaltung.

Die Violursäure nun kann zwar mit Phenol oder Resorcin nicht derartig in Reaction gebracht werden, jedoch gelingt dies leicht bei Anwendung von m-Phenylendiamin an Stelle des Phenols; indem aber hier die Reaction nicht beim Indoanilin stehen bleibt, sondern die eine der beiden Amidogruppen, des Diamins in den Ureidring unter Wasserabspaltung eingreift.

### 1. *Dimethylureidamidoazin.*

5 g Dimethylviolursäure und 4,5 g m-Phenylendiaminchlorhydrat wurden in 90 ccm kochenden Wassers aufgelöst. Zu der hellbraun gefärbten Flüssigkeit wurden 2 g Natronhydrat in wässriger Lösung gegeben, worauf die Lösung sich undurchsichtig braun färbte und fast momentan die Abscheidung einer hellbraun gefärbten Krystallmasse erfolgte, die nach dem Trocknen auf Thon einen schönen bronzefarbenen Metallglanz besitzt. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann noch eine weitere Quantität in Gestalt eines fast schwarzen, krystallinischen Niederschlages gewonnen werden. Ausbeute 4,3 g Rohproduct. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln ausser concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich. Aus letzterer Säure wurde sie umkrystallisirt, die salzsaure Lösung lässt sie in feinen, gelben, glänzenden Nadeln unverändert fallen und durch Zusatz von Wasser kann die Krystallisation vervollständigt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit kirschrother, in Salzsäure mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen in reines Gelb umschlägt. In Natronlauge und Ammoniak jeder Concentration ist der Körper unlöslich. Er zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne bestimmten Zersetzungspunkt und ohne vorher zu schmelzen.

0,1664 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,3384 CO<sub>2</sub> und 0,0678 H<sub>2</sub>O.  
0,1016 g gaben 24,9 ccm Stickgas bei 17° und 717 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_5O_2$	Gefunden
C	56,03	55,47
H	4,28	4,56
N	27,24	27,22

Die Lösungen besitzen selbst in sehr verdünntem Zustande eine hellgelbe Farbe und zeigen eine deutlich wahrnehmbare grüngelbe Fluorescenz.

## 2. Ureidamidoazin.

4,5 g Violursäure und 4,5 g m-Phenylendiaminchlorhydrat wurden in 40 ccm siedenden Wassers gelöst. Die gelbe Flüssigkeit trübt sich sehr bald, indem die Reaction schon in neutraler Lösung beginnt. Auf Zusatz von 2 g Natronhydrat in wässriger Lösung fällt ein ziegelrothes Krystallpulver, das nach dem Trocknen auf Thon grünen Oberflächenglanz zeigt und dessen Quantität sich nach kurzem Kochen noch etwas vermehrt. Die Mutterlauge des filtrirten Körpers lässt nach längerer Zeit noch kleine Mengen derselben Verbindung von etwas dunklerer Farbe ausfallen. Ausbeute nahezu quantitativ. Die Substanz zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur.

In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff äusserst schwer löslich, unlöslich in verdünnter Mineralsäure, etwas löslich in concentrirter Salzsäure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz, fällt jedoch nach einiger Zeit unverändert wieder aus; in concentrirter warmer Natronlauge löst sie sich leicht und beim Erkalten fällt eine Natriumverbindung in feinen, goldgelben Nadeln.

Ammoniak nimmt in der Wärme etwas von der Substanz auf, die Lösung hinterlässt beim Eindampfen dieselbe in Form grünglänzender, kugeliger Massen.

Die alkalischen Lösungen lassen beim Ansäuern den Farbstoff als durchscheinende, gelbe Gelatine fallen, welche allmählich krystallinisch wird.



Die verdünnte, mit Alkohol versetzte alkalische Lösung fluorescirt grün.

Da der freie Farbstoff wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisirt werden konnte, so wurde die leicht zu reinigende Natriumverbindung analysirt.

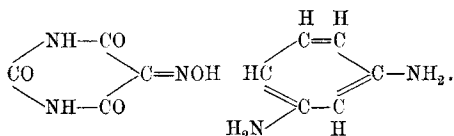
0,1630 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,2747 CO<sub>2</sub> und 0,0502 H<sub>2</sub>O.

0,1190 g gaben 29,4 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

0,1355 g „ 0,0372 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Na + 1/2 H <sub>2</sub> O	
C	46,15	45,96
H	2,69	3,44
N	26,92	27,46
Na	8,85	8,90

Durch die Analysen, die gelbe Farbe, die grüne Fluorescenz der verdünnten Lösungen, die kirschrothe Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, die schwache Basicität der dimethylirten und die schwache Acidität der nicht methy-  
lirten Verbindungen charakterisiren sich die eben beschriebenen Substanzen als Farbstoffe der Azin- oder Chinoxalinreihe. Sie sind entstanden zu denken nach folgendem Schema:



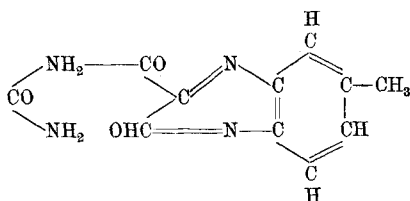
Die Violursäure greift also mit der Oximidogruppe in den Benzolkern des m-Diamins ein und zwar in o-Stellung zu einer Amidogruppe, wie aus der Azinbildung hervorgeht. Dass dieser Eingriff des Ureidrestes in der p-Stellung zur anderen Amidogruppe erfolgt, ist zwar vorläufig nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich.

Wenn man nun diesen Vorgang vergleicht mit der oben erwähnten Bildung eines Indophenols aus dem Oxim des Chinons und Phenol, so sieht man auf den ersten Blick, dass Chinonoxim und Violursäure in den beiden Fällen eine correspondirende

Wirkung ausüben, dass also die Violursäure als das Oxim eines chinonartigen Körpers angesehen werden muss.

J. Guinchart<sup>16)</sup> hat in einer durch Hantzsch veranlassten Mittheilung die Ursache der Färbung der violursäuren Salze dadurch zu erklären versucht, dass diese einer constitutionell von der bekannten Violursäure verschiedenen, eine chromophore Gruppe enthaltenden, nicht existenzfähigen Violursäure zugehören. Für unsere Betrachtung kann diese Frage undiscutirt bleiben, es genügt der Hinweis darauf, dass die Analogie des Alloxans mit dem Chinon sich bis auf diejenige der Oxime der beiden Verbindungen erstreckt, denn die Färbung der Salze beider Oxime ähneln sich in hohem Grade, so dass diese Eigenschaften sich völlig mit der Wirksamkeit der Violursäure als Oxim eines chinonartigen Körpers bei der Bildung der eben beschriebenen Azinfarbstoffe deckt.

Hinsberg<sup>17)</sup> hat aus Alloxan und o-Toluyldiamin ein Chinoxalin gewonnen, dem er wegen eines im Molekül befindlichen nicht zu entfernenden Wassermoleküls die Formel



zuschreibt.

Aus o-Diaminen hat später Kühling<sup>18)</sup> mit Alloxan und methylylirten Alloxanen Azine oder Chinoxaline verschiedenster Zusammensetzung erhalten, indem er statt wie Hinsberg die freien Basen, deren salzsaure Salze auf Alloxane einwirken liess. Die Chinoxaline Kühling's enthalten den nicht gesprengten Ureidring ebenso wie unsere Azine.

<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1723.

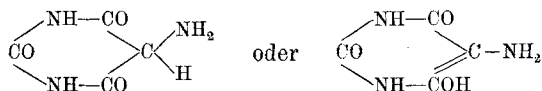
<sup>17)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1130.

<sup>18)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2363 und 3029.

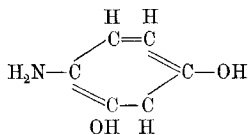
*Ureïdoxazone.*

Aus der Erkenntniss, dass das Alloxan ein chinonartiger Körper ist, ergibt sich die Lösung der Frage nach der Constitution des Alloxantins und die Wahrscheinlichkeit, dass man durch passende Wahl derjenigen Componente, welche keinen Ureïdring enthält, Verbindungen gewinnen kann, die sich in ihren Eigenschaften derart an diejenigen des Murexids annähern, dass daraus ein Schluss auf die Constitution des letzteren gezogen werden kann. Diese Hoffnung hat sich aufs allerbeste bestätigt.

Wenn man nämlich in Betracht zieht, dass das Uramil, die eine Componente bei der Murexidbildung nach dem letzten der oben erwähnten Typen, im Sinne der beiden nachstehenden tautomeren Formeln



reagiren kann, dass also das Uramil dem Kohlenstoffatom, welches den später als Brücke dienenden Stickstoff trägt, ein solches benachbart hat, welches mit Sauerstoff oder Hydroxyl verbunden ist, so ist unter den leichter zugänglichen Stoffen, die in diesem Sinne an Stelle von Uramil bei der Bildung murexidartiger Körper verwendet werden können, das 1-Amido-2,4-Dioxybenzol (Amidoresorcin) das passendste.



Amidoresorcin.

1. *Dimethylureïdoxyoxazon.*

5 g Dimethylalloxan und 3,2 g Amidoresorcinchlorhydrat wurden in siedendem Alkohol aufgelöst. Das Gemisch ertheilt der Flüssigkeit anfangs eine hellbraune Farbe und schwache, aber deutlich wahrnehmbare, braunrothe Fluorescenz. Wenn

die Lösung beim Einengen auf dem Wasserbade dickflüssig zu werden beginnt, so entweicht Salzsäure, indem die Masse gleichzeitig eine tief dunkel-braunrothe Farbe annimmt. Ist alle Salzsäure verjagt, so hinterbleibt eine zähe Schmelze von stark grünem Glanz, welche beim Erkalten vollständig erstarrt. Beim Auflösen der Masse in siedendem Wasser bleibt eine geringe Menge einer braunen, harzigen, in Wasser unlöslichen Verunreinigung zurück. Aus der heissen wässrigen Lösung fällt der neue Farbstoff wieder theilweise aus in Form scheinbar amorpher, brauner, stark grünlänzender Häute. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf ein nicht zu geringes Volumen (etwa  $\frac{1}{3}$ ) kann man noch eine beträchtliche weitere Quantität in Form fast schwarzer, harter Krusten gewinnen. In trockenem Zustande ist der Farbstoff ein rothbraunes, grünlänzendes Pulver, das sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Die Substanz wurde in diesem Zustande analysirt. Sie enthält ein Mol. Krystallwasser, das bei  $120^{\circ}$  weggeht.

0,1606 g verloren bei  $120^{\circ}$  0,0095  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1650 g gaben 0,2909  $\text{CO}_2$  und 0,0691  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1136 g „ 14,1 ccm Stickgas bei  $12^{\circ}$  und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	
C	48,81	48,08
H	4,41	4,69
N	14,24	13,97
$\text{H}_2\text{O}$	6,10	5,91

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich mit braunrother Farbe in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform u. s. w. Besonders die verdünnten Lösungen zeigen eine ausgesprochene blutrothe Fluorescenz.

Mit verdünnter Mineralsäure kann der Farbstoff ohne Veränderung gekocht werden. Die wässrigen Lösungen werden von Alkalicarbonaten, Natronlauge und Ammoniak dunkelblau gefärbt. Die hierbei sich bildenden Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleiben beim Eindampfen ihrer

Lösungen als amorphe, dunkelblaue Lacke. Die Salze mit Erdalkalien und Schwermetallen sind in Wasser sehr schwer lösliche, amorphe, dunkelblaue Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit permanganatrother Farbe.

Von Zinkstaub und Essigsäure wird die Substanz in wässriger Lösung reducirt. Die Flüssigkeit wird farblos und nimmt aus der Luft sehr leicht wieder Sauerstoff auf, unter Regenerirung des Farbstoffs, der sich in grünglänzenden Häuten ausscheidet. Die Reductionsmasse enthält offenbar die Leukobase desselben.

## 2. Ureidoxyoxazon.

Die Bildung dieses Körpers aus Alloxan und Amidoresorcinchlorhydrat erfolgt unter denselben Bedingungen, wie sie für das Dimethylproduct angegeben wurden und es treten auch hier dieselben Erscheinungen ein. Das resultirende Product hat dasselbe Aussehen wie das oben beschriebene. Dagegen ist der Löslichkeitsunterschied in kaltem und warmem Wasser so gering, dass die Substanz aus diesem Lösungsmittel nicht umkrystallisirt werden kann. In den anderen Solventien ist dieselbe sehr schwer löslich.

Es wurde daher für die Analyse das Barytsalz dargestellt durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Farbstoffs mit Chlorbaryum. Dasselbe ist ein amorpher, dunkelblauer Niederschlag.

0,1904 g verloren bei 110° 0,0155 H<sub>2</sub>O.

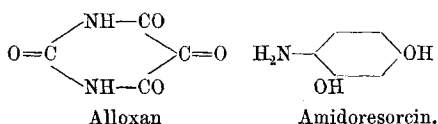
0,1903 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

0,2092 g „ 0,1148 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Ba + 2H <sub>2</sub> O	
C	9,98	10,16
Ba	32,54	32,30
H <sub>2</sub> O	8,55	8,14

Gegen Säuren, Alkalien, concentrirte Schwefelsäure und Reductionsmittel ist das Verhalten des Farbstoffs vollkommen gleich demjenigen des Dimethylproducts.

Unter der Annahme, dass die zuletzt beschriebenen beiden Farbstoffe nach denselben Gesetzen entstehen wie die weiter oben geschilderten Ureïdindoaniline und -indophenole, ist man berechtigt zu erwarten, dass wenigstens die erste Phase der Reaction im Sinne folgenden Schemas vor sich geht:



Das Product der Reaction müsste demnach ein Indophenol sein von der Art des oben erwähnten Einwirkungsproductes von Chinonoxim auf Phenol (Liebermann'scher Farbstoff) oder der in Substanz nicht fassbaren Ureïdindophenole.

Es ist nun aber von vornherein unwahrscheinlich, dass Farbstoffe von der Beständigkeit der soeben beschriebenen beiden Substanzen, die sich nur durch den Mehrgehalt einer Hydroxylgruppe unterscheiden würden, von den entsprechenden Ureïdindophenolen, deren Unbeständigkeit in alkalischer und sogar neutraler Lösung so gross ist, dass sie in Substanz nicht gefasst werden konnten, einer und derselben Klasse angehören. Ausserdem aber unterscheiden sich diese beiden Verbindungen scharf von den bekannten Indophenolen durch die Fluorescenz der Lösungen der Substanzen selbst und der Lösungen ihrer Salze, so dass es viel näher liegt, sie einer Farbstoffklasse einzureihen, mit welcher eine nahezu vollständige Uebereinstimmung aller Eigenschaften herrscht, nämlich in diejenige der Oxazonfarbstoffe. Es mag dies die tabellarische Zusammenstellung eines für diese Klasse typischen Farbstoffs, des von Kehrman<sup>19)</sup> entdeckten Oxydinaphtoxazons (Dinaphtoresorufins) mit dem Dimethylureïdoxazon zeigen.

<sup>19)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 357.

*Oxydinaphtoxazon:*

Chocoladefarben.

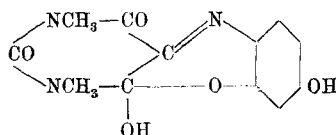
Alkalisalzlösungen blau mit rother  
Fluorescenz.Alkohol, Aether, Benzol lösen wenig  
mit hellcarminrother Fluorescenz.Alkoholische Lösung durch Ammo-  
niakblau mit purpurrother Fluorescenz.*Dimethylureidoxazon:*

Desgleichen.

Desgleichen.

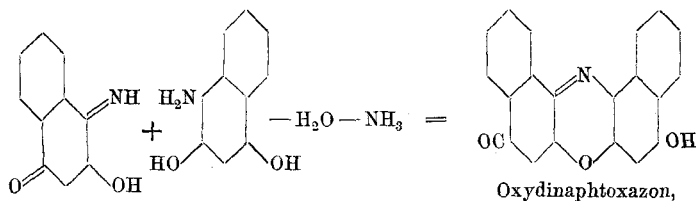
Alkohol, Aether, Benzol lösen wenig  
mit blutrother Fluorescenz.Die gleiche Reaction mit blutrother  
Fluorescenz.

Aus der Bildung nun von Azinen aus Violursäure und m-Phenylendiamin geht hervor, dass das der Oximidogruppe benachbarte Carbonyl des Ureidkernes gerne mit reagirt, wenn ihm der Benzolkern durch eine passende substituirte Gruppe entgegenkommt. Die Uebereinstimmung der genannten Ureidabkömmlinge und des Oxydinaphtoxazons findet daher die einfachste Erklärung dadurch, dass bei Bildung des ersteren ganz analog der Azinbildung das betreffende Carbonyl aus dem Ureidringe und das Hydroxyl des Benzolkerns mit reagiren, so dass dem Dimethylureidoxazon die Formel

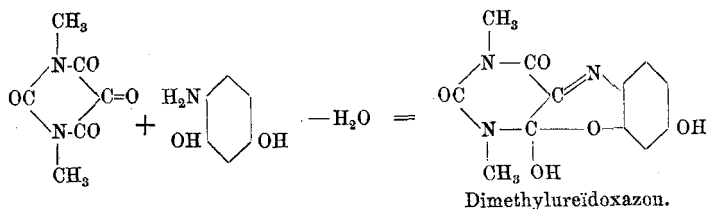


zukommt.

Wie das Oxydinaphtoxazon nach folgendem Schema entsteht:

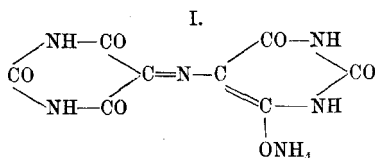


so bildet sich die entsprechende Ureidverbindung nach dem Schema:



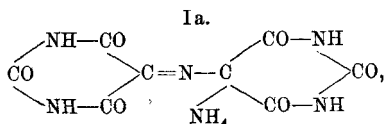
*Constitution des Murexids.*

Um zu einem Schlusse auf die Constitution des Murexids durch Vergleich desselben mit einem der beschriebenen Ureidfarbstoffe zu gelangen, kommen nur die Parallelen mit zwei Klassen in Betracht, nämlich mit den Ureidindophenolen und Ureidoxazonen. Mithin können nach dem Vorhergegangenen für das Murexid nur die folgenden Formeln

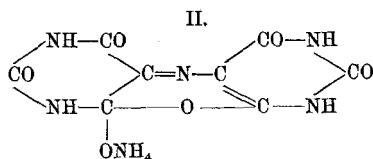


Diureidindophenolammoniak,

resp. die tautomere Form:



die wegen der salzbildenden Eigenschaft selbst der Tetramethylpurpursäure (Murexoïn) sehr unwahrscheinlich ist, und



Diureidoxazonammoniak

aufgestellt werden.

Die Farbe der Verbindungen kann deshalb hier keinen Anhaltspunkt geben, weil die Farbe der freien Pupursäure nicht



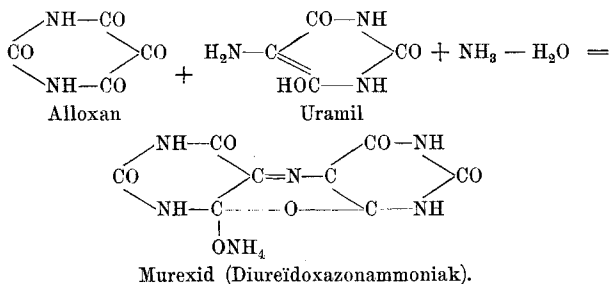
bekannt und die Farben der Salze der Ureïdindophenole, soweit dieselbe bekannt ist und diejenige der Ureïdoxazone ausser der Fluorescenz die gleiche ist.

Das Murexid ist ein an sich sehr beständiger Körper, die Indophenole dagegen sind zum grössten Theile auch in Form ihrer Salze sehr unbeständig und diese Unbeständigkeit nimmt zu, wenn man in einem wahren Indophenol den chinoïden Benzolkern durch den Ureïdring ersetzt, wie aus dem oben Mitgetheilten hervorgeht, müsste also noch weiter zunehmen, wenn beide Ringe aus Ureïdkernen bestehen. Dies steht im Widerspruch nicht nur mit der Beständigkeit des Murexids an sich, sondern auch mit der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher sich dasselbe unter den complicirtesten Umständen bildet.

Da sich nun Ureïdindophenole so schwer und nur vorübergehend bilden, der Zusammentritt des Ureïdkernes mit dem p-Amidophenol sofort sehr leicht erfolgt, wenn vom Benzolkern her in Form einer o-substituïrten Amido- oder Hydroxylgruppe eine Stütze geboten wird, wie das bei der Bildung der Ureïdazine und Ureïdoxazone der Fall ist, so halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass die leichte Entstehung von Murexid eine ähnliche Ursache hat und keine einfache Indophenolbildung ist.

Wir halten es daher zwar für möglich, dass dem Murexid die Formel I zukommt, aber für zweckmässiger anzunehmen, dass dasselbe nach Art der Oxazone sich bildet und ihm die Formel II zuzuertheilen ist.

Es würde sich hiernach das Murexid aus Alloxan und Uramil nach folgendem Schema bilden:

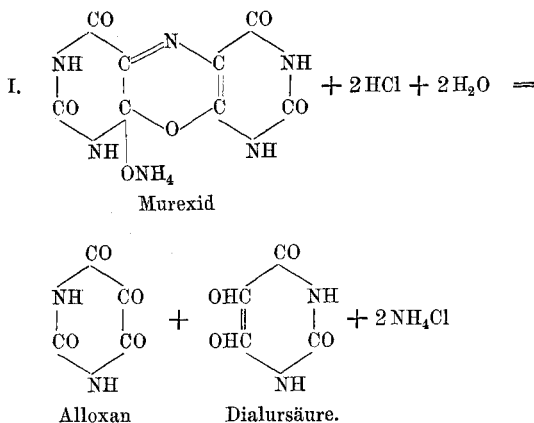


Es gelingt vielleicht später, eine ganz bestimmte Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen herbeizuführen; heute ist ein directer Vergleich des Murexids mit den Ureid-indophenolen noch nicht möglich, weil es bisher nicht gelungen ist, einen Vertreter dieser Klasse zu isoliren.

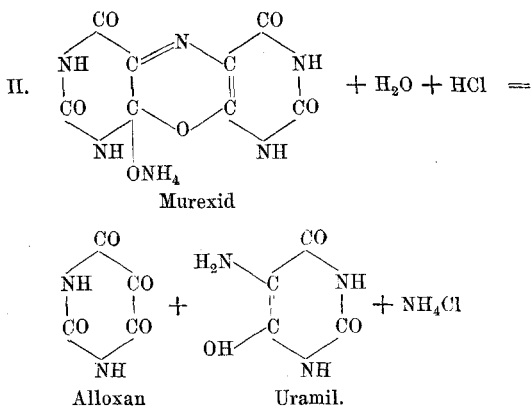
Die Formel II ist zudem ein befriedigender Ausdruck für die meisten Eigenschaften des Murexids.

Die Farbstoffnatur des letzteren hat seine Ursache in dem Chinoncharakter des Alloxankernes und die Beständigkeit in der Bildung des Oxazonringes; der die beiden Ureidringe verknüpfende Stickstoff ist tertiär gebunden, woraus folgt, dass an demselben substituirte Murexide nicht darstellbar sind, was auch thatsächlich unter keinen Umständen möglich war (siehe Anhang) und die Existenz zweier isomerer Mononatriumsalze erklärt sich aus der unsymmetrischen Structur der beiden Ureidkerne.

Die Spaltung des Murexids mit Säuren in Uramil, Alloxan und Alloxantin findet eine befriedigende Erklärung dadurch, dass zwei Processe nebeneinander herlaufen:



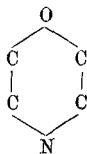
Die Spaltung erfolgt in Ammoniak, Alloxan und Dialursäure (= Alloxantin).



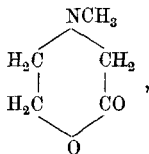
Die Spaltung erfolgt in Alloxan und Uramil.

Die einzige Eigenschaft des Murexids, welche auf den ersten Blick keine befriedigende Erklärung findet, ist die leichte Spaltung desselben durch Säuren, während man nach der Beständigkeit der Ureidoxazone und der Oxazone überhaupt eine grössere Resistenzfähigkeit gegen Säuren auch beim Murexid scheinbar erwarten dürfte.

Indessen hängt die Beständigkeit der Oxazone wie es scheint nur zum kleinsten Theile mit dem Oxazinring

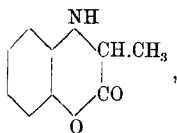


zusammen, viel mehr von der Art der Ringe, die daran befestigt sind; denn das Methilmorpholon von Knorr<sup>20)</sup>, welches ebenfalls den Oxazinring enthält,



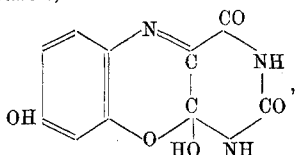
<sup>20)</sup> Diese Annalen **307**, 199.

wird schon durch Wasser als wahres Anhydrid aufgespalten, während Methylphenmorpholon<sup>21)</sup>,



nicht nur gegen Wasser, sondern sogar, wie seine Bildungsweise zeigt, gegen Säuren beständig bleibt. Man sieht also, dass der Benzolkern, der mit dem Oxazinringe verflochten ist, dieser Verbindung Stabilität verleiht.

Vom Ureïdoxazon,



welches einseitig mit einem Benzolrest verkuppelt ist, kann man mit demselben Rechte behaupten, dass es dieser Benzolrest, nicht der Oxazinring ist, welcher ihm Säurebeständigkeit verleiht. Das Murexid, in welchem der Oxazinring allseitig an gesättigte Ureïdringe gebunden ist, kann ähnlich wie das Methylmorpholon aus dieser Ursache seine Unbeständigkeit gegen Säuren besitzen. Es ist daher diese letztere kein kräftiges Argument gegen die Oxazonformel II des Murexids. Dasselbe würde unter Zugrundelegung derselben mit dem rationellen Namen *Diureïdoxazonammonium* zu belegen sein.

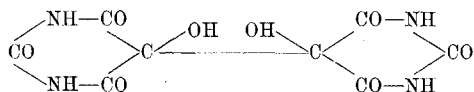
#### *Ueber die Constitution des Alloxantins.*

Das Alloxantin wurde von Liebig und Wöhler (loc. cit.) entdeckt und Baeyer<sup>22)</sup> erklärte dasselbe für ein Biureïd, d. h. für eine Verbindung zweier Moleküle einfacher Ureïde, wobei ein Mol. Wasser ausgetreten ist. Die Art dieses Wasseraustritts blieb unbestimmt. Obwohl Baeyer eine bestimmte

<sup>21)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2927.

<sup>22)</sup> Diese Annalen **130**, 173.

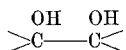
Formel für das Alloxantin nicht aufgestellt hatte, wurde allmählich in den Lehrbüchern für diese Verbindung die Formel



eingeführt und es ist dieselbe respective das Anhydrid davon der gebräuchliche schematische Ausdruck in der Literatur geworden, wohl mehr deshalb, weil es an einem besseren Ausdruck mangelte, als weil derselbe wirklich ein Bild von den Eigenschaften der Verbindung giebt. Das Gleiche gilt von dem Tetramethylderivat des Alloxantins der Amalinsäure.

Die Eigenschaften des Alloxantins stehen nun in ziemlich starkem Widerspruche mit dieser Formel. Das Alloxantin bildet keine selbständigen Salze, mit Ausnahme einer Baryumverbindung, welche wegen ihrer schönen violetten Färbung zum Nachweis desselben benutzt wird. Durch Einwirkung von Alkalien entstehen schon in der Kälte stets neben einander dialursäure und alloxansäure Salze. Es müsste also unter dem Einfluss des Alkalis die Bindung  $\text{>C}-\text{C}<$  gesprengt werden. Wenn man dafür auch vielleicht noch analoge Fälle finden könnte, so ist es doch nicht glaublich, dass auch Chlorammonium dieselbe Wirkung haben kann. Dies müsste aber der Fall sein; denn Alloxantin zerfällt beim Kochen mit Salmiaklösung in einfache Ureide, nämlich in Alloxan und Uramil. Auch Kochen mit Dimethylaminacetat müsste diese Wirkung haben, denn dabei entsteht reichlich dialursaures Dimethylamin.

Ferner reagirt Alloxantin mit Hydroxylamin unter Bildung von Violursäure, dem Oxim des Alloxans; eine Einwirkung des Hydroxylamins auf die Gruppe



in dem Sinne, dass eine Spaltung des Moleküls eintrete, ist unseres Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Das Alloxantin giebt auch die für Alloxan charakteristische Reaction mit Ferrosulfat.

Ferner kann man durch ein Gemisch molekularer Mengen von Alloxan und neutralen dialursaurem Ammoniak, das bei den Versuchsbedingungen, wie sie früher geschildert wurden, ganz bestimmt kein Alloxantin und bei der Unbeständigkeit desselben auch keine Salze dieser Verbindung enthält, ebenso leicht und ebenso viel Murexid bilden, wie durch eine äquivalente Menge Alloxantin. Man kann in diesem Gemisch keine Bindung der Moleküle des Alloxans und dialursauren Ammoniaks annehmen.

Es zeigt demnach das Alloxantin überhaupt keine selbstständigen Reactionen, ausser der mit Barythydrat, es reagirt vielmehr ausser im letzteren Falle stets so, als ob seine beiden Componenten Dialursäure und Alloxan in ihm getrennt vorhanden wären. Für die Reaction mit Baryt kann aber eine Erklärung gegeben werden, welche auch den anderen Eigenschaften des Alloxantins Rechnung trägt.

Wir haben früher gezeigt, dass das Alloxan als farbstoffbildender Complex den Vergleich mit dem Chinon herausfordert und da das Alloxantin das Product einer unvollständigen Reduction des Alloxans ist, so liegt nichts näher als diesen Vorgang zu vergleichen mit der unvollständigen Reduction des Chinons. Das Product dieser Reaction ist bekanntlich das Chinhydron, eine lockere Verbindung von Chinon mit Hydrochinon. Ein Vergleich der Eigenschaften des Alloxantins und des Chinhydrons resp. seines Analogons, des von Wichelhaus<sup>23)</sup> entdeckten Phenochinons, zeigt eine so grosse Uebereinstimmung, dass darin ein neuer Beweis für die Chinonnatur des ersteren erblickt werden muss und die Constitutionsbetrachtungen, welche für die letzten Verbindungen gelten, ohne Bedenken auch auf das Alloxantin Anwendung finden können.

---

<sup>23)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 248.

*Chinhydron:*

Entsteht durch directe Ver-  
einigung von Chinon mit Hydrochinon.

Verhält sich in Lösung bei fast allen  
Reactionen wie ein Gemisch von  
Chinon und Hydrochinon (z. B. Re-  
duction, Oxydation, Farbstoffbil-  
dung mit aromatischen Aminen).

Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  
Chinon und Hydrochinon.

Das *Chinhydron* löst sich in  
Ammoniak mit blauer Farbe;  
aus dieser Lösung fällt Blei-  
acetat eine grüne Bleiverbindung.

Das *Phenochinon* giebt in wasser-  
freien Lösungen mit  $\beta$ -Naphtol-  
natrium ein blaugefärbtes, un-  
beständiges Natriumsalz.

*Alloxantin:*

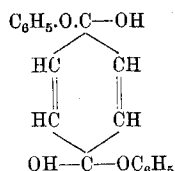
Entsteht durch directe Vereinigung  
von Alloxan mit Dialursäure.

Verhält sich in Lösung bei fast allen  
Reactionen wie ein Gemisch von  
Alloxan und Dialursäure (z. B.  
Reduction, Oxydation, Farbstoff-  
bildung mit aromatischen Aminen).

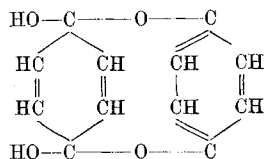
Zerfällt beim Kochen mit wässrigem  
Dimethylaminacetat in Alloxan  
und dialursaures Dimethylamin.

Giebt mit Barythydrat eine violett  
gefärbte unbeständige Verbindung.

Für das Phenochinon haben es Hesse<sup>24)</sup>, Nietzki<sup>25)</sup>  
und Jackson und Oenslager<sup>26)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht,  
dass dasselbe der Diphenolester des Chinons von der Constitution



ist und daraus den durchaus wahrscheinlichen Schluss gezogen,  
dass dem Chinhydron die Constitution



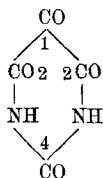
zukommt.

<sup>24)</sup> Diese Annalen **200**, 251.

<sup>25)</sup> Diese Annalen **215**, 134.

<sup>26)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1614.

Um die Frage der Chinonnatur des Alloxans zu erschöpfen, ist es nothwendig, eine Entscheidung darüber herbeizuführen, welche von den vier im Alloxanmolekül vorhandenen Ketongruppen



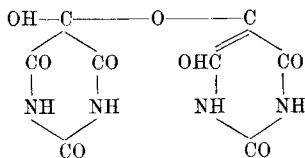
den bestimmenden Einfluss auf diesen Charakter des Alloxans besitzen, ob die Gruppen 1, 4 dasselbe als p- oder die Gruppen 1, 2 als o-Chinon erscheinen lassen. Auch kann dann erst für das Alloxantin eine Formel aufgestellt werden, welche ähnlich der obigen Chinhydroneformel auch diesem Punkte genügt.

Die Gleichheit der Wirkungsart bei der Bildung analoger Farbstoffe, die sich vom Alloxan einer- vom p-Benzochinon andererseits ableiten, und die detaillirt ähnlichen Eigenschaften dieser analogen Farbstoffe selbst sind schwerwiegende Gründe, um das Alloxan als 1,4- oder p-chinonartigen Körper aufzufassen. Auch sind Chinhydrone von wahren o-Chinonen, soviel wir wissen, nicht bekannt, so dass auch die Chinhydroneatur des Alloxantins dafür spricht, dass im Alloxan ein p-chinonartiger Körper vorliegt.

Da es nun einerseits sehr schwer, wenn es überhaupt möglich sein wird, im Alloxan direct zu bestimmen, welche der vier Ketongruppen mit einander in besonderer Beziehung stehen, und andererseits durchaus nicht feststeht, dass im Analogon des Alloxantins, dem Chinhydrone, die *beiden* Hydroxyle des Hydrochinonrestes mit den *beiden* p-Carbonyl esterartig verkuppelt sind, so begnügen wir uns vorläufig damit, erkannt zu haben, dass das Alloxan überhaupt ein chinonartiger Körper ist, lassen die Frage der p- oder o-Wirksamkeit zunächst unentschieden und stellen für das Alloxantin folgende Formel auf, welche ohne hypothetische Grundlage den Zusammenhang mit



dem Chinhydron erkennen lässt und mit den Eigenschaften des Alloxantins in vollkommener Uebereinstimmung sich befindet:



Alloxantin.

Dieses Formelbild giebt eine allen bisher bekannten Eigenschaften des Alloxantins entsprechende Vorstellung und scheint uns deshalb nicht nur annehmbar, sondern auch nützlich.

In den vorangegangenen Ausführungen ist der springende Punkt die Beziehung, welche thatsächlich zwischen Alloxan und p-Benzochinon besteht. Diese Beziehung findet sich keineswegs nur in der Fähigkeit beider Körper unter bestimmten Umständen den Farbstoffcharakter gewisser Derivate hervorzurufen, sondern auch noch in einer Anzahl anderer gemeinsamer Eigenschaften. Wir möchten daher noch einmal diese gemeinsamen Eigenschaften tabellarisch zusammenfassen:

*Chinon:**Alloxan:*

Bedingt mit p-substituirten aromatischen Aminen combinirt den Farbstoffcharakter des Combinationsproductes.	Ruft ebenso den Farbstoffcharakter mit ähnlichen Substanzen hervor.
Das Chinon selbst, besonders aber seine Halogensubstitutionsproducte sind oxydirende Substanzen.	Alloxan oxydirt z. B. Leucin zu Valeraldehyd, CO <sub>2</sub> und NH <sub>3</sub> (Strecke, diese Annalen <b>123</b> , 365).
Chinon färbt die Haut braun.	Alloxan färbt die Haut roth.
Giebt mit Hydrochinon Chinhydron.	Addirt Dialursäure unter Bildung von Alloxantin.
Von Bromwasserstoff zu Chinhydron reducirt.	Schon von Salzsäure zu Alloxantin reducirt.

Wir wollen mit diesem Vergleiche des Alloxans mit dem Chinon keineswegs sagen, dass wir das Alloxan für ein Chinon halten; denn sehr in die Augen springende Eigenschaften des

Chinons wie die Flüchtigkeit und Färbung fehlen dem Alloxan völlig. Daraus geht hervor, dass starke constitutionelle Verschiedenheiten vorhanden sind, welche sich selbstverständlich auch in den Eigenschaften wiederfinden müssen.

Dass aber zwischen structurchemisch so ausserordentlich verschieden gebauten Substanzen wie es das Chinon und Alloxan sind, so viele und so ausgeprägte gemeinsame Züge im Verhalten vorhanden sind, das erscheint uns eben das ganz besonders Interessante und Merkwürdige zu sein.

Die Parallele, welche zwischen Chinon und Alloxan besteht, setzt sich fort auf das Isatin und Isatyd, das unvollständige Reductionsproduct des Isatins, auf dessen Beziehung zum Alloxantin schon Baeyer<sup>27)</sup> aufmerksam gemacht hat, das Isatin und der Indigo zieht auch das Porphyrexid nach sich in den Kreis der Betrachtung. Das Zusammenklingen der Eigenschaften von Substanzen verschiedener innerer Construction lässt auch für die Zukunft ein vergleichendes Studium dieser Körper als verlockend und lohnend erscheinen.

---

Zum Schlusse möchten wir mittheilen, dass ein grosser Theil der Summe, welche zur Ausführung dieser und der in der zweiten Mittheilung beschriebenen Arbeiten nöthig war, uns von der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften aus dem Fond der W. Königs'schen Stiftung zur Verfügung gestellt wurde und wir halten es für eine angenehme Pflicht, diesem Institut und dem freigebigen Stifter hiermit öffentlich unsern Dank auszusprechen.

### **Anhang**

#### **zu der Mittheilung über die Constitution des Murexids.**

Das Murexid enthält ausser den vier den Ureidringen zugehörigen Stickstoffatomen und demjenigen des salzbildenden Ammoniaks noch ein sechstes Stickstoffatom, welches als Brücke

---

<sup>27)</sup> Festbericht der Einweihung des Hofmannhauses Seite LII.

zwischen den beiden Ureidringen dient. Die Frage, ob dieses Stickstoffatom secundär oder tertiär gebunden ist, konnte man hoffen dadurch zu entscheiden, dass man den Nachweis erbrachte, ob die Gewinnung von an diesem Stickstoffatom substituirten Murexiden möglich oder unmöglich ist.

Diese Versuche wurden ausgeführt nach den Methoden, welche sich als die besten zur Gewinnung des Murexids selbst erwiesen hatten.

### A. Alloxantin und Aminbasen.

#### 1. Methylamin.

Giebt man zu einer Lösung von 2 g Alloxantin in 40 ccm Wasser bei einer Temperatur von 80° 10 g einer 33 procentigen Methylaminlösung, welche mit 3,3 g Eisessig versetzt und dann mit Kohlensäure gesättigt wurde, so färbt sich die Flüssigkeit zwar tiefviolett, bleibt aber beim Abkühlen und selbst bei längerem Stehen klar. Sie kann also keine irgend bedeutenden Mengen Murexid enthalten. Säuert man nun schwach an und engt auf dem Wasserbade etwas ein, so krystallisirt reichlich 7-Methyluramil in feinen Nadeln. Seine Eigenschaften stimmen mit den von Fischer<sup>28)</sup> beschriebenen überein.

0,1161 g, bei 110° getrocknet, gaben 27,6 ccm Stickgas bei 14,5° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_7N_3O_3$	
N	26,74	26,66

#### 2. Aethylamin.

Führt man den oben beschriebenen Versuch mit den entsprechenden Mengen von Aethylamin durch, so färbt sich die Flüssigkeit gleichfalls ziemlich intensiv roth, wird aber bald heller und setzt nach einigem Stehen eine voluminöse Masse ab, aus kleinen kugeligen Krystallaggregaten und derberen prismatischen Krystallen bestehend, deren Menge beim Einengen

<sup>28)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 561.

auf dem Wasserbade noch zunimmt. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, erscheinen beim Erkalten grosse, glänzende Tafeln; manchmal zeigen sich daneben noch feine Nadeln, jedoch stets in geringer Menge.

Nach der Analyse liegt das bis jetzt noch nicht beschriebene 7-Aethyluramil vor.

0,1884 g, im Exsiccator getrocknet, verloren bei  $110^{\circ}$  nichts an Gewicht und gaben 0,2882  $\text{CO}_2$  und 0,0930  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1397 g gaben 30,7 ccm Stickgas bei  $15^{\circ}$  und 715 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden
C	42,10	41,72
H	5,26	5,52
N	24,56	24,51

Das 7-Aethyluramil ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Beim Umkrystallisiren scheint theilweise Zersetzung stattzufinden, indem die wieder auskrystallisirende Menge nicht der in Lösung gebrachten entspricht. In feuchtem Zustande röthet es sich an der Luft; es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

### 3. Dimethylamin.

Verwendet man an Stelle von Aethylamin entsprechende Mengen von Dimethylamin und führt den Versuch wie oben durch, so zeigt sich nur schwache Rothfärbung. Engt man die Lösung im Vacuum ein, so erscheinen bei starker Concentration glänzende quergestreifte prismatische Krystalle. Mit Calciumhydroxyd entwickeln sie in der Kälte brennbares Dimethylamin, beim Ansäuern der concentrirten Lösung fallen schmale prismatische Krystalle, die unter dem Mikroskop den charakteristischen Uebergang in die rhombischen Prismen des Alloxantins zeigen. Die Krystalle sind demnach nichts anderes als dialursaures Dimethylamin, was auch ein Vergleich mit einer direct aus Dialursäure dargestellten Probe des Salzes ergab.

**B. Alloxan und 7-Aethyluramil.**

1 g reines 7-Aethyluramil wurde in 50 ccm Wasser gelöst, dazu bei 80° eine concentrirte Lösung von 1,25 g Alloxan und so viel gewöhnliches, mit Kohlensäure gesättigtes Ammoniak gegeben, bis die Flüssigkeit dauernd danach roch (circa 3 ccm). Die Mischung färbte sich tief purpurroth und beim Erkalten fielen reichlich rothe Krystalle vom Habitus des Murexids. Als die Lösung durchsichtig geworden, wurde abfiltrirt. Lässt man das Filtrat einige Zeit stehen, so krystallisiren charakteristisch sechseckige Tafeln von unverändertem Aethyluramil aus; erwärmt man es dagegen von Neuem auf etwa 80°, giebt wieder 1 g Alloxan und so viel Ammoniak zu, dass der Geruch bestehen bleibt, so findet beim Abkühlen neuerdings eine sehr schöne Abscheidung der rothen Krystalle statt, und diese Operation lässt sich noch etwa vier Mal wiederholen. Dann erst tritt keine Murexidbildung mehr ein; auffallenderweise ist dann im Filtrat Aethyluramil nicht mehr aufzufinden; es ist verschwunden, aber ohne dass es sich im Murexidmolekül wiederfände. Die Gesamtausbeute betrug etwas über 1 g.

0,1791 g, im Exsiccator getrocknet, verloren bei 110° nichts an Gewicht und gaben 0,2239 CO<sub>2</sub> und 0,0543 H<sub>2</sub>O.

0,1377 g gaben 36,6 ccm Stickgas bei 13° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
C	33,80	34,09
H	2,82	3,39
N	29,61	29,97

Nach dem Resultate der Analyse liegt gewöhnliches Murexid vor. Dies ergab auch die Zersetzung desselben mittelst verdünnter Salzsäure. Das Murexid wurde in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es fielen undeutlich ausgebildete, sehr schwer lösliche Krystalle, die in Alkali löslich waren und beim Ansäuern in flimmernden Krystallen wieder ausfielen. Die Analyse bestätigte, dass gewöhnliches Uramil vorlag.

0,1060 g gaben 27,1 ccm Stickgas bei 15° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_5N_3O_3$	
N	29,37	28,98

Das salzsaure Filtrat vom Uramil wurde im Vacuum zur Trockne verdampft. Es zeigten sich neben den charakteristisch verzweigten Krystallformen des Salmiaks ausschliesslich feine, glänzende Nadeln von wasserfreiem Alloxan, das durch Schwefelwasserstoff zu Alloxantin reducirt werden konnte.

### C. Alloxan und Aminbasen.

Alloxan liefert in wässrigen Lösungen mit Aminbasen, wie Methylamin und Aethylamin, tief purpurfarbige Flüssigkeiten. Dies hat auch schon Strecker<sup>29)</sup> beobachtet und dieser Forscher hat gefunden, dass das Alloxan gegen aliphatische Amidokörper merkwürdiger Weise als lebhaftes Oxydationsmittel wirkt und z. B. Leucin zu Valeraldehyd oxydirt.

Wenn man concentrirte Lösungen von Aethylamin oder Methylamin unter guter Kühlung auf festes Alloxan einwirken lässt, so kann man die auftretende färbende Substanz isoliren. Dieselbe ist nichts anderes als die Methylamin- resp. Aethylaminsalze der Purpursäure, die sich mit Chlorammonium unter Bildung des gewöhnlichen Murexids umsetzen. Daraus geht hervor, dass der Amidokörper nicht im Stande ist, ähnlich wie Ammoniak ein substituirtes Murexid zu bilden, dass das bei der Murexidbildung in den letzteren Fällen nöthige Ammoniak einer tiefgreifenden Zersetzung des Alloxans entspringt und dass das Alloxan bei seiner oxydirenden Wirkung auf diese Aminbasen von diesen Körpern theilweise zu den Elementen des Alloxantins reducirt wird.

Einen ähnlich complicirten Zerfall des Alloxans hat auch E. Fischer<sup>30)</sup> beobachtet, der bei der Einwirkung von Methylaminsulfit auf Alloxan neben dem zu erwartenden 7-Methyl-

<sup>29)</sup> Strecker, diese Annalen **123**, 363.

<sup>30)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 561.

uramil ziemlich reichlich gewöhnliches Uramil erhielt, wobei das zur Bildung des letzteren nöthige Ammoniak gleichfalls nur durch eine Nebenreaction entstanden sein kann.

Strecker (loc. cit.) hat auch die Einwirkung von Glycocol auf Alloxan, wenn auch nur flüchtig, studirt. Wir haben diese Reaction genauer untersucht, in der nicht erfüllten Erwartung, ein Substitutionsproducte, des Murexids bei diesem Vorgange zu erhalten. Die Beschreibung dieser Versuche lassen wir zum Schlusse folgen.

#### *Alloxan und Glycocol.*

5 g Alloxan und 4 g Glycocol werden in je 20 cem Wasser gelöst, auf 80° erwärmt und die beiden Lösungen rasch gemischt. Sobald nach einigen Secunden in der tiefdunkelrothen Lösung eine immer lebhafter werdende Gasentwicklung beginnt — aber auch nicht eher — kühlt man kräftig mit Eis. Während des Erkaltes scheiden sich prachtvoll dunkelrothe, prismatische Blättchen ab, die hellgrün reflectiren; ihre Menge beträgt bis zu 1,2 g. Sobald die Lösung nach einiger Zeit durchsichtig geworden, werden sie abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen; sie sind direct analysenrein. Das Filtrat lässt noch längere Zeit farblose, undeutlich ausgebildete, sehr schwer lösliche Krystalle in reichlicher Menge fallen, die sich nach ihrem Verhalten als Uramil erwiesen.

0,1520 g der im Exsiccator getrockneten rothen Krystalle verloren bei 115° 0,0142 g.

0,1378 g, bei 115° getrocknet, gaben 0,1733 CO<sub>2</sub> und 0,0524 H<sub>2</sub>O.

0,1162 g gaben 25,1 cem Stickgas bei 17° und 714 mm Druck.

0,0636 g „ 13,9 cem Stickgas „ 16° „ 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O		
C	35,08	34,30	—
H	2,99	4,25	—
N	24,59	23,89	24,46
H <sub>2</sub> O	9,52	9,34	—

Die Krystalle sind in Wasser ziemlich löslich; sie können jedoch daraus nicht umkrystallisirt werden, da sie in Wasser

von mehr als etwa 40° sich vollständig zersetzen und in eine unten beschriebene schwer lösliche Verbindung übergehen.

Löst man sie dagegen in Wasser von etwa 30° und versetzt die rasch filtrirte Lösung mit einer solchen von Chlorammonium, so krystallisiren bald rothe, grün reflectirende Prismen, die nichts anderes sind als Murexid.

0,1600 g gaben 0,1982 CO<sub>2</sub> und 0,0502 H<sub>2</sub>O.

0,1144 g „ 30,1 cem Stickgas bei 15° und 717,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
C	33,80	33,79
H	2,82	3,51
N	29,61	29,44

Ersetzt man im Murexid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, Ammoniak durch Glycocoll, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N, so resultirt die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Dies ist aber die empirische Formel der oben beschriebenen rothen Krystalle. Diese sind demnach das Glycocollsatz der Purpursäure, das durch doppelte Umsetzung mit Salmiak in purpursaures Ammon, das ist Murexid, übergeht. Es ist nicht schwer, das durch die Umsetzung entstandene Glycocolchlorhydrat nachzuweisen. Man verdampft das chlorammonhaltige Filtrat nach Zusatz von zwei Tropfen Salzsäure (zur Entfärbung) zur Staubsrockne, versetzt mit absolutem Alkohol und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Dabei geht nur das Glycocoll in Lösung. Die weitere Behandlung erfolgt nach der von Curtius<sup>31)</sup> angegebenen Methode, wobei man schliesslich Diazoessigester als charakteristisch riechendes Oel erhält, das mit concentrirter Salzsäure stürmisch Stickstoff entwickelt.

Lässt man bei der oben beschriebenen Einwirkung von Glycocoll auf Alloxan die erwähnte Gasentwicklung ohne Kühlung zu Ende gehen, so entsteht ausschliesslich eine sehr schwer lösliche, braune, amorphe Substanz, die sich sofort vollständig abscheidet. Bei unvorsichtigem Arbeiten ist sie daher leicht dem purpursauen Glycocoll beigemengt; letzteres geht auch,

<sup>31)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 959.



wie erwähnt, beim Umkrystallisiren sehr leicht in sie über. Sie ist in Natronlauge löslich und fällt auf Zusatz von Säuren sofort wieder etwas heller gefärbt aus, bleibt aber amorph. Sie wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Aus dem Filtrat von diesem Körper krystallisiren nach mehrstündigem Stehen glänzende, gelbliche Nadeln einer anderen Substanz; sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und lassen sich daraus umkrystallisiren.

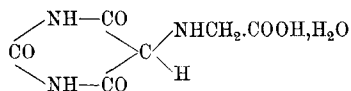
0,1979 g verloren bei 115° 0,0187 g.

0,1792 g, bei 115° getrocknet, gaben 0,2397 CO<sub>2</sub> und 0,0704 H<sub>2</sub>O.

0,0970 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O	Gefunden
C	35,82	36,48
H	3,49	4,40
N	20,88	20,16
H <sub>2</sub> O	8,22	9,45

Die Verbindung reagirt schwach sauer; sie wird von verdünnter Salpetersäure in der Wärme leicht angegriffen und giebt dann mit Ferrosulfat die blaue Alloxanreaction. Bei der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge konnte eine nähere Untersuchung bis jetzt nicht ausgeführt werden. Vielleicht liegt Uramiloessigsäure,



vor, worauf die empirische Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O stimmen würde.

Als gemeinsames Resultat zeigen alle diese eben beschriebenen Versuche, dass gegen die Bildung substituierter Murexide offenbar ein grosser Widerstand besteht und dass stets eine tiefgreifende Reaction zur Bildung von gewöhnlichem Murexid führt.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich das gewöhnliche Murexid unter den denkbar ungünstigsten Umständen bildet, ist

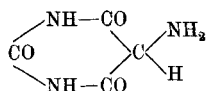
die Unmöglichkeit, ein substituirtes Derivat selbst unter den günstigsten Bedingungen zu gewinnen, nur dadurch befriedigend zu erklären, dass das Stickstoffatom, an welchem die Substitution erfolgen soll, tertiär gebunden ist. Wir erblicken in dem eben geschilderten Widerstande gegen die Substitution des Brückenstickstoffs, soweit solche negative Ergebnisse überhaupt Beweiskraft haben können, eine experimentelle Bestätigung der tertiären Natur dieses Brückenstickstoffs und eine werthvolle Stütze der in der oben mitgetheilten Abhandlung befürworteten Formel für das Murexid.

## II. Ueber das Uramil;

mitbearbeitet von *Carl Finckh*.

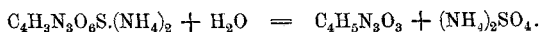
(Eingelaufen am 9. Februar 1904.)

Das von Liebig und Wöhler<sup>1)</sup> entdeckte Uramil, dem Baeyer<sup>2)</sup> die Constitutionsformel:



Amidomalonylharnstoff

gegeben, bildet sich beim Kochen von thionursaurem Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung



Es bildet sich ferner neben Alloxan beim Kochen einer Lösung von Alloxantin mit Salmiak. Eine Erklärung dieser sehr merkwürdigen Reaction ist schon in der I. Mittheilung gegeben worden.

Endlich bildet sich Uramil, wie wir fanden, auf sehr einfache Weise, wenn man trocknes dialursaures Ammon (zur Vermeidung von Oxydation der Substanz im geschlossenen

<sup>1)</sup> Diese Annalen **26**, 274.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **130**, 172.