

Als Anhang zu dieser Mittheilung führe ich noch an, dass mich die eigenthümliche Constitution des Oxybenzbetaïns veranlasst hat, auch die dreifach methylyrten Amidophenole darzustellen und zu untersuchen. Ueber diese in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerthen Basen behalte ich mir vor, demnächst Näheres zu berichten.

### 585. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss der Ureide.

(Eingegangen am 3. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibrombarbitursäure wurde mit Wasser und Zink erwärmt; beim Stehen krystallisirte das Zinksalz der Monobrombarbitursäure (siehe Bacyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 136). Die Analyse ergab auf hundert Gewichtstheile:

	I	II	$\left( \text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array} \text{CBr} \right)_2$	$\text{Zn} + 6 \text{H}_2\text{O}$ erfordert:
Kohlenstoff	16.7	—	16.4	
Wasserstoff	2.7	—	2.7	
Brom	—	27.1	27.3	
Krystallwasser	15.2		15.3 (für 5 H <sub>2</sub> O).	

Etwas von diesem Zinksalz wurde mit Wasser in ein Fläschchen gethan, allmählig unter Schütteln Salzsäure hinzugefügt, bis nahezu Alles gelöst war, und nach dem Filtriren dem Filtrat eine wässrige Lösung von Schwefelharnstoff im Ueberschuss zugesetzt. Es entstand ein Niederschlag, von dem sich nach schnellem Filtriren im Filtrat mehr bildete. Einige Darstellungen ergaben auf hundert Gewichtstheile:

	I	II	III	$\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdots \text{NH} \cdots \text{CS} \cdots \text{NH}_2$	verlangt:
Kohlenstoff	29.3	29.5	—	29.7	
Wasserstoff	3.3	3.3	—	3.0	
Stickstoff	—	—	27.9	27.7.	

Die Menge der Verbindung, mit der gearbeitet wurde, konnte schwerlich anders wie relativ gering sein. Um mit einer grösseren Quantität dieses Körpers arbeiten zu können, wurde versucht, Dialursäure mit Phosphorpentachlorid in Monochlorbarbitursäure zu verwandeln. Erhitzen von Dialursäure mit Phosphorpentachlorid führte zu keinem günstigen Resultat. Erhitzt man jedoch 6 g Dialursäure mit 30 ccm Phosphoroxychlorid und 12 g Phosphorpentachlorid anfangs während ungefähr vier Stunden auf 50—60° und dann allmählig steigend während ungefähr zwei Stunden bis 100°, und giesst man nach Filtration durch Asbest das Filtrat unter Abkühlung in Wasser

und erwärmt mit einer Lösung von Schwefelharnstoff im Wasserbade, so entsteht ein mit dem genannten übereinstimmender Körper. Die Verbindung wird rein erhalten, wenn man sie einige Zeit mit verdünntem Ammoniak stehen lässt (I) oder wiederholt mit starker Salzsäure auskocht (II), und dann mit warmem Wasser auswäscht. Der anfangs augenscheinlich amorphe Körper wird dann seidglänzend und besteht aus sehr feinen Nadeln. Auf hundert Gewichtstheile wurde gefunden:

	I	II	CO $\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array}$ CH $\cdots$ NH $\cdots$ CS $\cdots$ NH <sub>2</sub>	erfordert:
Kohlenstoff	30.1	—	29.7	
Wasserstoff	3.3	—	3.0	
Schwefel	—	15.9	15.8.	

Die Verbindung, die also als Sulfouramidobarbitursäure betrachtet werden darf, ist in warmem Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, woraus sie sich beim Erkalten wieder absetzt. Sie löst sich leicht in Schwefelsäure; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird sie scheinbar unverändert abgesetzt, in Wirklichkeit scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein.

Ein Gewichtstheil des Körpers wurde mit zwei Gewichtstheilen Schwefelsäure bis eben unter 160° so lange erhitzt, bis sich nur wenig Gas mehr entwickelte. Die Masse wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und ausgewaschen, das Zurückbleibende in Ammoniak gelöst und filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, filtrirt, ausgewaschen und getrocknet und mit verdünnter Natronlauge gekocht und filtrirt. Es setzten sich alsdann nach einiger Zeit seidglänzende, feine, sternförmig vereinigte Nadelchen ab. Nencki (diese Berichte IV, 724; V, 45) erhielt aus Alloxan, Schwefelharnstoff und einer alkoholischen Lösung von Schwefeldioxyd einen Körper, der nach ihm die Formel  $C_5H_5N_4O_3S$  besitzt, und den er Sulfopseudoharnsäure genannt hat. Dieser verhält sich ähnlich gegen Schwefelsäure u. s. w., und ist wahrscheinlich Sulfouramidobarbitursäure, wie schon Grimaux vermuthete (Dict. Würtz, Bd. 3, S. 611).

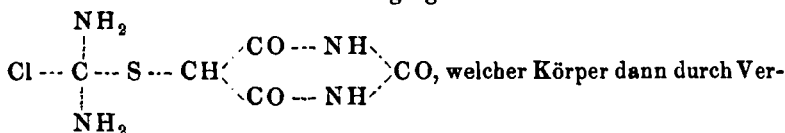
Sulfouramidobarbitursäure giebt beim Erwärmen mit Mercuridoxyd und Wasser kein Schwefelquecksilber. Erhitzt man sie als solche oder in einem trocknen Luftstrom allmählich steigend bis ungefähr 250°, so wird Schwefelwasserstoff frei. Die zurückbleibende Masse wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und gab mit Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit einem Ueberschuss der Säure nicht krystallinisch wurde.

Bei den vorstehenden Betrachtungen wurde von der gewöhnlichen Auffassungsweise der Structur dieser Körper ausgegangen. Nimmt man jedoch mit Liebermann und Lange (diese Berichte XII, 1522) an,

dass Schwefelharnstoff und Monochloressigsäure ein Additionsprodukt bilden von der Formel:  $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , welches

durch Verlust von Salzsäure und Wasser in  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ ,

nämlich Schwefelhydantoin, übergeht, dann werden Schwefelharnstoff und Monochlorbarbitursäure anfangs geben müssen:



lust von Salzsäure in  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ || \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdots \text{NH} \\ \diagdown \text{CO} \cdots \text{NH} \end{array} \end{array} \text{CO}$ , die Sulfour-

$\text{NH}_2$

amidobarbitursäure, überginge. Um dies näher zu prüfen, wurde Uramil mit einer Lösung von Schwefelharnstoff bei  $100^\circ$  erhitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die genannte Verbindung hierbei nicht entsteht.

Utrecht, den 17. November.

#### 586. E. Schunck und H. Roemer: Ueber die Zersetzung des Pflanzenindicans bei Abschluss der Luft.

(Eingegangen am 10. December.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Indigblaus, sowie die Bildung desselben aus dem Pflanzen- oder Harnindican sind Fragen, welche in letzter Zeit vielfach discutirt worden sind. Wir haben als Beitrag zur Aufklärung des letzteren Punktes, nämlich der Bildung des Blaus aus dem Pflanzenindican einige Versuche angestellt, welche zeigen sollten, ob in dem Indican wirklich Indigweiss enthalten sei, wie dies von vielen Seiten angenommen wird. Da nun das Indigweiss durch Oxydation äusserst leicht in Blau übergeht, so nahmen wir die Zersetzung des Indicans durch Salzsäure im luftleeren Raum über Quecksilber vor. In der ursprünglich klaren Lösung des Indicans bewirkt Salzsäure nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines braungelben Niederschlages, der sich nach Verlauf einiger Tage nicht mehr zu vermehren schien. Wir brachten alsdann etwas Chloroform in das Rohr, um etwa gebildetes Indigblau in Lösung zu bringen. Allein das Chloroform blieb farblos und damit war die Abwesenheit des Indig-