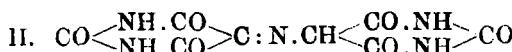
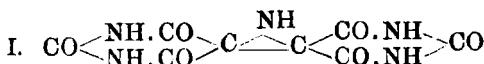


401. Richard Möhlau: Ueber die Constitution der Purpursäure und des Murexids.

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

In dem soeben erschienenen ersten Hefte des Bandes 333 von Liebig's Annalen veröffentlicht Oscar Piloty eine sehr bemerkenswerthe Arbeit, welche die Frage der Constitution des Murexids und diesem nahe stehender Harnsäurederivate zum Gegenstande hat. Da ich mich seit längerer Zeit mit derselben Frage beschäftige, so hat diese schöne Arbeit mein lebhaftes Interesse erregt. Es sei mir gestattet, mich in kurzer Darlegung zu Piloty's Ergebnissen zu äussern, um nach Abschluss meiner Untersuchungen über diese eingehender zu berichten.

Die von C. Matignon¹⁾ aufgestellte Formel I der Purpursäure



als eines Imids des Alloxantins (in der Auffassung einer condensirten Dialursäure mit ätherartig verknüpftendem Sauerstoffatom), steht, wie Piloty mit Recht hervorhebt, weder im Einklang mit der ausserordentlichen Unbeständigkeit dieser Verbindung, noch mit der intensiven Färbung ihrer Salze. Der Umstand, dass ihr Ammonsalz, das Murexid, wie ich gefunden habe, schon durch Kochen seiner wässrigen Lösung unter Bildung von wenig Alloxantin hauptsächlich in Alloxau und Uramil gespalten wird, erinnert lebhaft an das Verhalten der Ketonimid- bzw. Azomethin-Verbindungen und führt direct zu der Folgerung, die Purpursäure sei eine Anhydroverbindung, entstanden durch Wasseraustritt aus Alloxan und Uramil und besitze die Formel II.

Mit dieser Formel steht im Einklang die Thatsache, dass die freie Purpursäure, deren Existenzfähigkeit ich nachweisen konnte, durch Wasser glatt in Alloxan und Uramil gespalten wird, ohne dass Alloxantin nebenher entsteht.

Versetzt man die in einem Kältegemisch gefrorene, wässrige, rothviolette Lösung von Murexid, wenn sie wieder im Aufthauen begriffen ist, allmählich mit kalter verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, so scheidet sich ein scharlachrother flockiger Niederschlag ab, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, aus fadenförmigen Krystallen besteht, die im auffallenden Licht eine orangeforte Farbe und Cantharidenglanz, im durchfallenden eine violettrothe Farbe

¹⁾ Ann. chim. III. Serie, 28, 347 [1893].

zeigen. Nach einiger Zeit verblasst die Farbe, und an die Stelle der farbigen fadenförmigen Krystalle treten farblose winzige Krystallchen, in welche jene zerfallen sind. Bisher ist es mir nicht gelungen, die auf diesem Wege abgeschiedene Purpursäure zu conserviren, doch sollen die Bemühungen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Um sie in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, schloss man daher bei der Zerlegung des Murexids Wasser sorgfältigst aus und verfuhr folgendermaassen.

Durch feinstes Seidensieb gebeuteltes Murexid wurde in Eisessig suspendirt und in diese Suspension trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Der rothorangefarbene Niederschlag wurde in vorher getrockneter Luft filtrirt und unter derselben Bedingung mit absolutem Aether bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat ausgewaschen, nun erst im Vacuum-exsiccator, dann im trocknen Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Product nicht. Da der bei der Zerlegung des Murexids in Eisessig gebildete Salmiak der Purpursäure beigemengt bleibt — er liess sich bisher von ihr nicht trennen —, so ist auf dessen Menge bei der Analyse Rücksicht zu nehmen.

0.1546 g Sbst. lieferten 0.1138 g AgCl, entsprechend 0.04242 g NH₄Cl. Das Product enthielt demnach 27.44 pCt. NH₄Cl. — 0.167 g Sbst. (bestehend aus 0.0458 g NH₄Cl und 0.1212 g Purpursäure) lieferten 0.1591 g CO₂ und 0.0499 g — 0.0308 g = 0.0191 g H₂O.

C₈H₅O₆N₅. Ber. C 35.96, H 1.87.
Gef. » 35.79, » 1.75.

Da nun sowohl Liebig und Wöhler als auch Piloty als Spaltungsproducte des Murexids durch Säuren neben Ammoniak Alloxan, Uramil und Alloxantin nachgewiesen haben, und da es ausgeschlossen erscheint, dass Uramil unter den Bedingungen dieser Spaltung in Ammoniak und Dialursäure zerfällt, so dürfte Piloty's Erklärung der Zerlegung des Murexids nach zwei Richtungen — nämlich einerseits in Ammoniak, Alloxan und Dialursäure, andererseits in Ammoniak, Alloxan und Uramil — einwandsfrei sein.

In der Matignon'schen Formel I der Purpursäure ist das den Ureidringen nicht angehörende fünfte Stickstoffatom secundär gebunden. Wäre dies wirklich der Fall, so müsste es möglich sein, N-Alkyl-murexide herzustellen. Zu solchen Verbindungen konnte man hoffen zu gelangen, wenn sich zwei Barbitursäurereste durch die bivalente Gruppe Alkyl.N< verschweissen liessen. Letzteres ist in der That in einfacher Weise möglich, wenn man Alloxantin oder Dialursäure mit den salzsäuren Salzen primärer Amine in wässriger Lösung kocht.

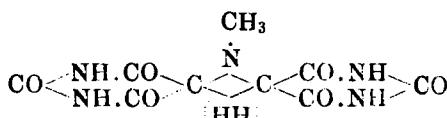
Werden z. B. 5 g Alloxantin und 5 g salzsäures Methylamin, in 50 ccm Wasser gelöst, während zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich Dibarbiturylmethylamin in schwach gelblichen Krystallen beim Erkalten ab. Ausbeute 1.8 g. Aus wenig heißem Wasser umgelöst, erhält man es in

farblosen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen, welche erhitzt bei 2400 sich unter Gelb- bis Braun-Färbung und Gasentwickelung zersetzen.

0.1496 g Sbst.: 0.2089 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1414 g Sbst.: 30.6 ccm N (20°, 756 mm). — 0.0974 g Sbst.: 21.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₉H₉O₆N₅. Ber. C 38.2, H 3.2, N 24.7.
Gef. » 38.1, » 3.2, » 24.6, 24.7.

Aus solchen Verbindungen sollten sich zu Folge eines Oxydationsvorganges *N*-substituirte Murexide gewinnen lassen. z. B. sollte aus:

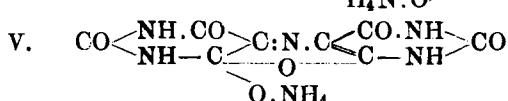
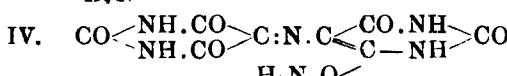
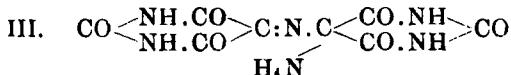


Dibarbiturylmethylamin

unter geeigneten Bedingungen ein Methylmurexid entstehen. Trotz vieler Anläufe ist es aber bisher unter keinen Umständen gelungen, aus diesem Körper auch nur Spuren eines Methylmurexids zu erhalten.

Mit diesem negativen Resultat habe ich mich jedoch nicht begnügen, sondern ich habe versucht, substituierte Murexide durch Anwendung primärer aliphatischer Amine an Stelle des Ammoniaks bei der üblichen Methode der Murexiddarstellung zu gewinnen. Hierbei habe ich dasselbe Schicksal gehabt wie Piloty. Eine warme, wässrige Lösung molekularer Mengen von Alloxan und Alloxantin mit einem Ueberschuss von Methylamincarbonat liefert in reichlicher Ausbeute das Methylaminsalz der Purpursäure in grünschimmernden Krystallen. Will man für das Zustandekommen dieser merkwürdigen Reaction nicht mit Piloty die Annahme machen, dass das hierzu nötige Ammoniak zerlegtem Alloxan entstamme, so ist man gezwungen, die Bildung von Methylalkohol anzunehmen und würde die von E. Fischer¹⁾ beobachtete Bildung von Uramil neben 7-Methyluramyl bei der Einwirkung von Methylaminsulfat auf Alloxan in ähnlicher Weise zu deuten haben. Diese Verhältnisse bedürfen noch genauerer Prüfung.

Für das Murexid stellt Piloty neben den Formeln III und IV, von welchen die Letztere noch etwas besser geeignet erscheint, die



¹⁾ Diese Berichte 30, 561 [1897].

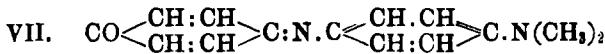
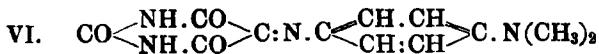
Farbstoffnatur der Purpursäure zu erklären, welche als Pseudosäure in den Salzen die Configuration einer Verbindung mit zwei Doppelketten und einer Hydroxylgruppe haben würde, noch eine weitere Formel V zur Discussion, nach welcher das Murexid die Zusammensetzung eines Oxazinkörpers besitzen soll.

Zu dieser Formel veranlassen ihn die relative Beständigkeit des Murexids und die Erfahrungen, welche er beim Studium der Condensation des Alloxans mit Diaminen und Amidophenolen gesammelt hat.

Was das Murexid anbelangt, so lässt sich von ihm nicht gerade behaupten, dass es *rein* an sich sehr beständiger Körper sei, denn abgesehen davon, dass es von verdünnten Säuren ausserordentlich leicht zerlegt wird, zeigt sich, dass es auch beim Kochen seiner wässrigen Lösung alsbald unter Entfärbung derselben gespalten wird.

Aus der Existenz und den Eigenschaften der Condensationsproducte des Alloxans mit Diaminen und Amidophenolen folgert Piloty die chinoïde Natur des Alloxans und erklärt er den Farbstoffcharakter des Murexids.

Das Dimethylureidindoanilin VI stellt er in Parallele zum Phenolblau VII, von dem er wohl irrthümlicher Weise behauptet, dass bei seiner



Bildung aus Phenol und *p*-Amidodimethylanilin durch Aboxydation von Wasserstoffatomen ein Reactionsbild entstehe, »als ob Chinon gebildet würde, das in statu nascendi auf das Diamin nach dem Schema $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \boxed{\text{O}} + \text{H}_2 \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ reagirte«. Denn wenn dies der Fall wäre, so müsste, wie Piloty behauptet, Phenolblau durch Wechselwirkung von Chinon und *p*-Amidodimethylanilin darstellbar sein. Führt man aber diesen Versuch aus, so findet man kein Phenolblau, sondern ein dem Dianilidochinon entsprechendes Product.

In seiner Reactionsweise gegenüber *p*-Amidodimethylanilin (und *p*-Amidophenol) ist daher das Alloxan mit dem Chinon nicht vergleichbar, und man ist meines Erachtens daher auch nicht berechtigt, zu sagen, »dass das Alloxan bei diesen Reactionen den Charakter eines Chinons besitzt«.

Auch die Ureidazine und Ureidazone Piloty's verdanken meiner Ansicht nach ihre Entstehung nicht dem Alloxan als Chinon, sondern dem Alloxan als Polyketon. Die Beständigkeit dieser farbigen Ver-

bindungen gegenüber Säuren lässt sie als wirkliche Oxazinkörper erscheinen.

Der experimentelle Vergleich des Murexids mit diesen Oxazinfarbstoffen einerseits, andererseits mit Piloty's Ureïdindoanilinen und Ureïdindophenolen und mit solchen Ketonimid- oder Azomethin-Verbindungen, wie sie entstehen durch Condensation von α -Diketonen wie Benzil mit *p*-Amidodimethylanilin¹⁾ (rubinrothe, durch verdünnte Säuren leicht spaltbare Krystalle), oder von Isatin mit *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Amidophenol (bläulichrothe, messingglänzende, bzw. orangefarbene, durch verdünnte Säuren gleichfalls leicht in das Keton und Amin spaltbare Krystalle), spricht entschieden zu Gunsten der Auffassung des Murexids als eines Ketonimids der Formel III bzw. IV.

Wenn Piloty die Ursache der Farbstoffnatur des Murexids in dem Chinoncharakter des Alloxankerns und seiner Beständigkeit in der Bildung des Oxazinringes erblickt, so ist dem entgegenzuhalten, dass diese Beständigkeit nicht grösser ist als diejenige des Dimethylureïdindoanilins, während von einem Oxazinfarbstoff, in welchem zwei sechsgliedrige Ringe von aromatischem Charakter durch ein Stickstoff- und ein Sauerstoff-Atom zusammengehalten werden, eine gewisse Beständigkeit gegenüber Wasser und verdünnten Säuren verlangt werden darf, die beim Murexid nicht vorhanden ist.

Bezüglich der Beispiele des Knorr'schen Methylmorpholons und des Bischoff'schen Methylphenmorpholons, welche Piloty heranzieht, um auf die verschiedene Beständigkeit des Oxazinringes hinzuweisen, genügt es wohl darauf aufmerksam zu machen, dass beides lactonartige Verbindungen sind, die mit den Oxazinverbindungen nicht ohne weiteres verglichen werden können, und dass die Oxazine, wie auch die Thiazine und die Azine, im Gegensatz zu den entsprechend gebauten Indaminen und Indophenolen ihre Stabilität nicht den aromatischen Kernen, sondern lediglich dem mittleren heterocyclischen Sechsring verdanken.

Ich hoffe zeigen zu können, dass dem Alloxan analog auch andere Triketone, die uns durch die schönen Sach'schen Arbeiten leicht zugänglich geworden sind, mit Uramil, *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Amidophenol Verbindungen von ausgeprägtem Farbstoffcharakter zu liefern vermögen²⁾.

¹⁾ H. Vogtherr, diese Berichte 25, 635 [1892].

²⁾ Die vorstehende Mittheilung wurde der Redaction am 11. Juni über sandt. Ihr verspäteter Abdruck ermöglicht mir ergänzend hinzuzufügen, dass im Juniheft des American chemical Journal eine Arbeit von Slommer und Stieglitz erschienen ist, welche bezüglich der Constitution des Murexids und der Purpursäure zu demselben Ergebniss gelangt sind.

Bei dieser Untersuchung habe ich mich der geschickten Unterstützung der HHrn. Dr.-Ing. M. R. Zimmermann und Dipl.-Ing. Hans Litter zu erfreuen gehabt.

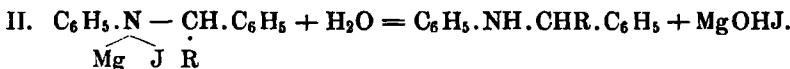
Dresden, 11. Juni 1904.

402. M. Busch: Ueber das Verhalten magnesiumorganischer Verbindungen zu Benzylidenanilin.

[Vorläufige Mitth. aus dem chem. Institut der Univers. Erlangen.]

(Eingegangen am 29. Juni 1904.)

Die in letzter Zeit mit so glänzendem Erfolge in die organische Synthese eingeführten magnesiumorganischen Verbindungen reagiren auch mit Alkylenbasen, indem Addition an der Gruppe $\cdot\text{HC:N.}$ stattfindet; hierdurch ist ein Weg gegeben, von den sogen. Schiff'schen Basen zu neuen secundären Aminen zu gelangen. So erhält man aus Benzylidenanilin und Magnesiumhalogenalkyl Additionsproducte, welche durch Wasser zu alkylierten Benzylanilinen zerlegt werden, die das Alkyl am Methankohlenstoff des Benzyls tragen. Die Vorgänge spielen sich folgendermaassen ab:



In Gemeinschaft mit Hrn. A. Rinck habe ich vorerst das Verhalten des Benzylidenanilins gegen Methyl- und Phenyl-Magnesiumjodid studirt; wir hoffen demnächst weitere Mittheilungen über diese neue Verwendung der magnesiumorganischen Verbindungen machen zu können.

C-Methylbenzyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH.CH(CH}_3\text{).C}_6\text{H}_5$.
(α -Anilidoäthyl-benzol.)

Benzylidenanilin wird in äquimolekularer Menge zu der in bekannter Weise bereiteten ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid gegeben, der Aether auf dem Wasserbade vollkommen abdestillirt und die rückständige braune, syrupöse Masse mit Wasser zersetzt. Dem resultirenden dickflüssigen Oel kann der basische Anteil durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren entzogen werden; zweckmässig verwendet man hierzu Salpetersäure, die mit dem entstandenen Methylbenzyl-anilin ein in kaltem Wasser schwer lösliches