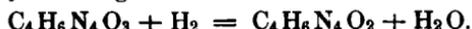


## 524. Oskar Widman: Ueber die Constitution des Glycolurils.

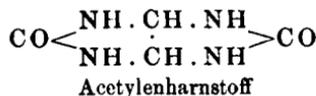
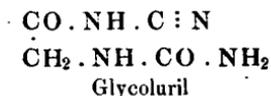
(Eingegangen am 14. August.)

Schon 1865 hat H. Rheineck <sup>1)</sup> durch Reduction des Allantoïns mit einprocentigem Natriumamalgam einen wohl krystallisirten Körper erhalten, den er Glycoluril nannte. Die Verbindung wird nach folgender Reactionsformel gebildet:

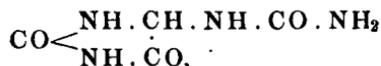


Sie scheidet sich bei der Abkühlung einer heissen, wässerigen Lösung theils in kleinen, oktaëdrischen Krystallen, theils und namentlich bei ruhiger, langsamer Krystallisation in spiessförmigen Nadeln ab, giebt, mit Silbernitrat und hinreichendem Ammoniak versetzt, eine Silberverbindung  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_2$  in strohgelben Flocken und geht beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser unter Entweichen von Ammoniak (ein secundäres Zersetzungsproduct von freigemachtem Harnstoff) in Hydantoïnsäure über.

Ueber die Constitution dieses Körpers sind schon mehrere Ansichten ausgesprochen und mindestens zwei Constitutionsformeln vorgeschlagen worden, ohne dass irgend eine als haltbar angesehen werden kann. Hugo Schiff <sup>2)</sup> hat in seiner Abhandlung über Acetylenharnstoff die Meinung geäußert, dass diese Verbindung mit dem Glycoluril isomer sei und dass diese Isomerie in den beiden Formeln:



ihren wahrscheinlichsten Ausdruck finden möge. Diese Formel des Glycolurils hält jedoch nicht eine Kritik aus. Dass eine gesättigte Verbindung wie Allantoïn,

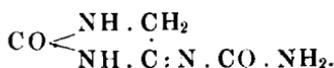


während eines Reductionsprocesses in eine Verbindung übergehen können würde, welche eine dreifache Bindung enthält, wie die Cyangruppe, ist wohl doch zu wenig wahrscheinlich. Uebrigens ist die Formel selbst unannehmbar, weil sie angiebt, dass Glycoluril ein Cyanamidderivat der Hydantoïnsäure sein würde. Nun weiss man indessen hinlänglich, dass die Cyanamidderivate sehr unbeständig sind, dass aber Glycoluril in hohem Grade beständig ist: es löst sich unzersetzt in rauchender Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 58, 219.

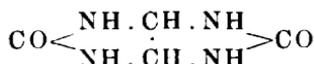
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 157.

Man hat indessen auch eine andere Formel für das Glycoluril aufgestellt, welche ziemlich allgemein angenommen zu sein scheint <sup>1)</sup>, nämlich die folgende:



Diese kann jedoch ebenso wenig wie jene als befriedigend angesehen werden. Sie trägt zwar dem leichten Uebergange des Glycolurils in die Hydantoinsäure und Harnstoff Rechnung, stimmt aber mit der Formel des Allantoïns gar nicht überein, und doch ist das Glycoluril durch eine einfache Reduction des Allantoïns entstanden <sup>2)</sup>. Dieses Verhältniss ist auch von Grimaux <sup>1)</sup> hervorgehoben worden. Dieser Chemiker konnte jedoch keine bessere Formel aufstellen und glaubte, dass die Darstellung und Natur des Glycolurils deshalb neue Untersuchungen erheische.

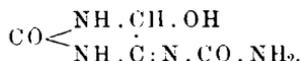
In der That giebt es nur eine Auffassung von der Constitution des Glycolurils, welche mit den Thatsachen stimmt und die Darstellung und die Reactionen dieses Körpers ungezwungen erklärt. Diese wird durch die Formel



ausgedrückt. Diese Constitution gehört indessen unzweifelhaft dem von H. Schiff und Böttinger <sup>3)</sup> aus Glyoxal und Harnstoff dargestellten Acetylenharnstoff. Glycoluril und Acetylenharnstoff sollten dann identisch sein. Die Identität ist aber bisher von keinem Forscher in Frage gestellt. Alle nehmen an, dass die beiden Körper verschieden sind. Auch stimmen die in der Literatur vorkommenden Angaben über die Eigenschaften und Reactionen derselben nicht überein. So z. B. soll das Glycoluril beim Kochen mit Baryhydrat Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und Hydantoinsäure, mit verdünnter Salzsäure Harnstoff und Hydantoïn geben, während der Acetylenharnstoff

<sup>1)</sup> Ponomarew, Journ. d. russisch-chem. Gesellsch. Bd. 11. — Grimaux, Annales de chimie et de physique Tome 11, 5. série. p. 397. — Beilstein, Handb. der org. Chemie S. 1043.

<sup>2)</sup> Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat man freilich eine andere Constitutionsformel für das Allantoïn als die oben angeführte von Grimaux vorgeschlagen, nämlich



Gegen diese Formel streiten jedoch sowohl die Bildungsweisen als auch die Umwandlungsweisen des Allantoïns, was bei einer näheren Erwägung leicht ersichtlich ist.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1923: XI, 1787.

unter denselben Verhältnissen von Barythydrat in Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, von verdünnter Salzsäure im Rohr bei 125° in Harnstoff, Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden soll. Ich habe deshalb die beiden Körper dargestellt und sie einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, um zu entscheiden, ob sie wirklich identisch sind oder nicht.

Zerfallen beim Kochen mit Barythydrat. Der aus Glyoxal und Harnstoff nach dem Schiff'schen Verfahren dargestellte und sorgfältig durch Umkrystallisiren aus kochendem, reinem oder mit etwas Salzsäure versetzten Wasser gereinigte Acetylenharnstoff wurde mit concentrirtem Barytwasser gekocht ganz nach der von Rheineck bei dem Glycoluril gegebenen Vorschrift. Das Kochen wurde nur so lange fortgesetzt, bis eine von dem abgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirte Probe nicht länger beim Erkalten noch unzersetzten Acetylenharnstoff absetzte. Während des Erwärmens roch die Flüssigkeit sehr schwach nach Ammoniak. Die Lösung wurde dann durch einen Kohlensäurestrom und nachheriges Aufkochen von überschüssigem Barythydrat befreit und das Filtrat scharf abgedampft. Die so erhaltene Lösung eines Baryumsalzes konnte auf jeden Grad der Concentration gebracht werden, ohne je zu krystallisiren. Es bleibt nur ein Syrup zurück, welcher jedoch beim Reiben mit Alkohol erstarrt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt. Das Filtrat gab nach Abdampfen bis zu starker Concentration eine beträchtliche Menge farbloser, glänzender, monokliner Prismen oder an den Enden zugespitzter, länglicher Tafeln. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt circa 27 pCt. vom angewandten Acetylenharnstoff. Die Säure besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Hydantoinsäure.

|   | Gefunden | Ber. für $C_3H_6N_2O_3$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 30.66    | 30.51 pCt.              |
| H | 5.44     | 5.08                    |

Das Natriumsalz der Säure giebt beim Versetzen mit einer Lösung von Silbernitrat ein in kleinen, farblosen, glänzenden Tafeln krystallisirendes Silbersalz, was für die Hydantoinsäure sehr charakteristisch ist. In dem Baryumniederschlage habe ich vergebens nach Oxalsäure gesucht. Der Acetylenharnstoff wird somit ganz wie das Glycoluril beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser in Hydantoinsäure und Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) gespalten, giebt aber nicht, wie es Schiff angiebt, Oxalsäure.

Löslichkeit. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse, welche bei Verbindungen, die Schmelzpunktsbestimmungen nicht erlauben, behufs Identificirung von grösster Wichtigkeit sind, liegt nur eine Angabe von Schiff, betreffend die Löslichkeit des Acetylenharnstoffs, vor.

Tausend Theile Wasser von 15° sollen drei Theile dieser Verbindung lösen, d. h. ein Theil der Verbindung löst sich in 333 Theilen Wasser von 15°. Nach einer von mir ausgeführten Bestimmung löst sich aber das Glycoluril nur in 1090 Theilen Wasser von 17°. Diese Verschiedenheit war nach dem eben erwähnten Ergebnisse ganz unerwartet und veranlasste mich noch eine Löslichkeitsbestimmung auf ganz reinen Acetylenharnstoff selbst zu machen. Diese ergab, dass dieser Körper in der That erst von 1060 Theilen Wasser von 17° aufgenommen wird<sup>1)</sup>. Die beiden Verbindungen zeigen somit auch hinsichtlich der Löslichkeit eine vollkommene Uebereinstimmung.

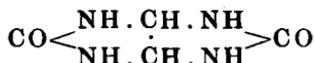
Silbersalze. Rheineck giebt an, dass das Glycoluril unter den schon erwähnten Umständen ein in strohgelben Flocken ausfallendes Silbersalz liefert. Diese Reaction, welche ja sehr charakteristisch ist, kann ich völlig bestätigen. Ich habe ausserdem bei dem angestellten Versuche gefunden, dass der Acetylenharnstoff sich auch in dieser Hinsicht ganz wie das Glycoluril verhält. Das Salz ist von Rheineck analysirt worden und hat sich dabei nach der Formel  $C_4H_4Ag_2N_4O_2$  zusammengesetzt erwiesen. Ich selbst habe es nicht für nöthig gehalten, das aus dem Acetylenharnstoff dargestellte Präparat zu analysiren.

Was schliesslich die Krystallform anbelangt, so stimmen die älteren Angaben über die beiden Körper auch nicht in dieser Hinsicht ganz gut überein. Das Glycoluril krystallisirt nach Rheineck in kleinen, oktaëdrischen Krystallen oder in spiessförmigen Nadeln, der Acetylenharnstoff nach H. Schiff und Böttlinger theils in kleinen, harten Prismen oder Blättchen, theils in prachtvollen, zuweilen 3—4 cm langen Nadeln. Es verhält sich indessen so, dass es gar keinen Unterschied zwischen den beiden Körpern giebt. Ich habe das Glycoluril in kleinen Prismen und in prachtvollen, langen Nadeln auftreten gesehen ebensowohl wie den Acetylenharnstoff in kleinen, oktaëdrischen Krystallen (namentlich beim Versetzen einer Lösung des Acetylenharnstoffs in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser) und in spiessförmigen Nadeln.

Zufolge der eben erwähnten Beobachtungen ist es klar, dass

<sup>1)</sup> Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die ganz reinen Substanzen wurden in kochendem Wasser gelöst und dann die Lösungen gleiche längere Zeit (24 Stunden oder mehr) bei 17° in Ruhe gelassen. Nach dem Abfiltriren der abgeschiedenen Krystalle wurden die Lösungen gewogen und zur Trockne eingedampft und dann die Rückstände bei 100° getrocknet und gewogen.

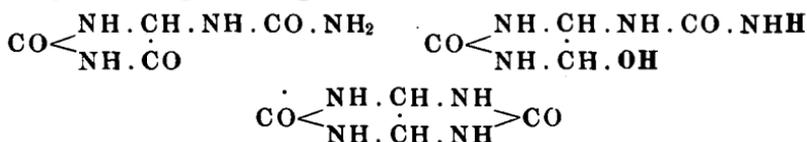
Glycoluril und Acetylenharnstoff identisch sind, und nach der Formel



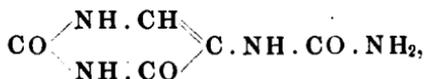
constituirt sind. Für die so zusammengesetzte Verbindung hat man nun einen einzigen Namen zu erwähnen und scheint mir in solchem Falle Acetylenharnstoff angemessener als Glycoluril.

Es ist nunmehr sehr leicht, die Bildung des Acetylenharnstoffs (Glycolurils) durch Reduction des Allantoïns zu verstehen.

Die an Kohlenstoff gebundene Carbonylgruppe des Allantoïns wird demnach bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in eine CH.OH-Gruppe verwandelt und dann erfolgt spontan eine innere Anhydridbildung nach folgendem Schema:



Diese hier verlaufende spontane Anhydridbildung, zusammengestellt mit dem Verhalten des Allantoïns, ist in hohem Grade interessant. Das Allantoïn kann nämlich nach den bisherigen Beobachtungen nicht direct in ein inneres Anhydrid übergeführt werden. Es scheint deshalb, als könnte in analog constituirten Verbindungen eine Carbonylgruppe nicht mit der Amidogruppe unter Wasseraustritt reagiren zur Bildung einer geschlossenen, fünfgliedrigeren Kette, wohl aber eine CH.OH-Gruppe, das heisst mit anderen Worten, dass unter den vorliegenden Umständen die Neigung zur Bildung eines Lactams gross zu sein scheint, während eine Neigung zur Bildung eines Lactims gar nicht vorhanden ist, insofern man die Benennungen Lactam und Lactim ausserhalb der Derivate der Amidosäuren anwenden darf. Dieser Satz findet in den interessanten Untersuchungen von Behrend <sup>1)</sup> zum Theil eine Stütze. Das von diesem Chemiker dargestellte Hydroxyxanthin,

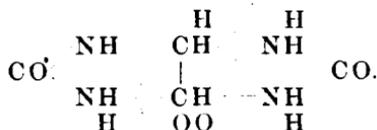


konnte ebensowohl als das homologe Methylhydroxyxanthin sogar Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 100° ertragen, ohne in ein Anhydrid überzugehen. Es ist zufolge der Analogie mit Allantoïn sehr wahrscheinlich, dass die beiden Körper innere Anhydride liefern werden, wenn man sie einem Reductionsprocess unterwirft, so

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 40.

dass die fragliche Carbonylgruppe in eine CH. OH-Gruppe verwandelt wird. Hoffentlich wird Behrend während seiner fortgesetzten Untersuchungen die Gültigkeit dieser Hypothese experimentell prüfen.

Was nun die Spaltung des Acetylenharnstoffs in Harnstoff und Hydantoinsäure betrifft, so muss man sich den Verlauf der Reaction unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in folgender Weise vorstellen:



Upsala, Universitätslaboratorium, im August 1886.

## 525. Th. Zincke und F. Rathgen: Ueber Benzol- und Toluolazonaphtole und die isomeren Hydrazinverbindungen.

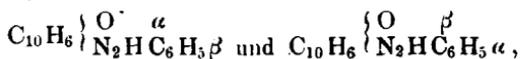
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

### I. Ueber Benzolazonaphtole.

Wie die Versuche von Zincke und Bindewald<sup>1)</sup> ergeben haben, ist das aus Phenylhydrazin und  $\alpha$ -Naphtochinon entstehende Hydrazid identisch mit dem Benzolazo- $\alpha$ -naphtol, während aus dem  $\beta$ -Naphtochinon ein Hydrazid erhalten wurde, welches sich als isomer mit dem Benzolazo- $\beta$ -naphtol erwies. Das  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid zeigte kaum basische Eigenschaften, das Benzolazo- $\beta$ -naphtol gab mit Säuren unbeständige Verbindungen; mit Brom lieferte das erstere ein Bibromid, letzteres dagegen ein Monobromid.

Die Isomerie der beiden Verbindungen wurde als Ortsisomerie aufgefasst entsprechend den Formeln:



welche natürlich je nachdem das Chinon als Superoxyd oder als Diketon aufgefasst wird, verschieden interpretirt werden müssen. Jedenfalls steht der Rest  $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , welcher in beiden Verbindungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3026.