

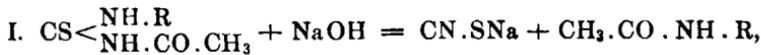
499. A. Hegershoff und W. Chr. König: Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

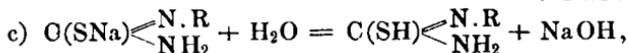
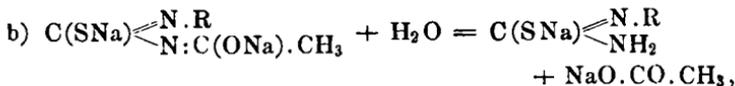
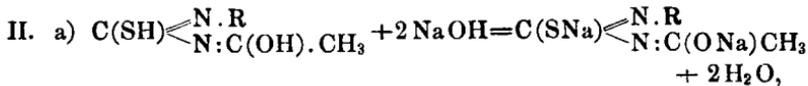
Wie in der vorstehenden Abhandlung erwähnt ist, hat der Eine von uns das Verhalten der isomeren Acetylphenylthioharnstoffe gegen Natronlauge bereits beschrieben. Wir haben daraufhin Versuche über die Einwirkung von Natronlauge auf andere isomere Acetylthioharnstoffe angestellt und im Grossen und Ganzen ähnliche Resultate erhalten.

Alle labilen Acetylthioharnstoffe zerfallen, wenn dieselben durch das Alkali nicht vorher isomerisirt werden, nach Gleichung:



also in Rhodanwasserstoffsäure und in das aromatische Acetamid.

Der Zerfall der stabilen Acetylthioharnstoffe durch Natronlauge vollzieht sich quantitativ unter Bildung der Thioharnstoffe und Essigsäure; Rhodanwasserstoffsäure und das aromatische Acetamid treten niemals als Spaltungsproducte auf. Der Vorgang ist wohl durch die folgenden Gleichungen auszudrücken:



Bei den labilen Acetylthioharnstoffen zeigte es sich, dass bei einigen derselben durch das starke Alkali zum Theil zuerst Isomerisation stattfand und dann erst Spaltung eintrat. Die Reactionsproducte waren in diesen Fällen die betreffenden Thioharnstoffe und Essigsäure, während die charakteristische Spaltung in Rhodanwasserstoffsäure und in das aromatische Acetamid sich nur schwach (durch Eisenchlorid) nachweisen lassen konnte. Ein derartiges Verhalten zeigten der Acetyl- $\beta$ -Naphtylthioharnstoff und der Acetyl- $p$ -tolylthioharnstoff.

Im Gegensatz zu Letzteren zerfielen der Acetyl- $\alpha$ -Naphtylthioharnstoff und der Acetyl- $o$ -Tolylthioharnstoff zum grössten Theil nach

Gleichung 1. Sie wurden daher durch das Alkali ohne vorausgehende Isomerisation sofort zersetzt. Besonders beständig gegen eine vorherige Umlagerung in die Isoverbindung zeigte sich der Acetyl- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff. Es konnte diese Eigenschaft des Letzteren sogar benutzt werden, um ihn von geringen Mengen der Isoverbindung welche in Alkali löslich sind, zu befreien.

Die zu den nun zu beschreibenden Versuchen angewandte Natronlauge war eine solche von etwa 33 pCt.

2 g Acetyl- $\alpha$ -Naphthylthiocarbamid und 10 ccm Natronlauge wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten wurde die breiig gewordene Masse durch Absaugen und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser vom Alkali befreit. Es hinterblieben 1.15 g vom Schmp. 157°. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden weisse, seidenweiche Nadeln vom Schmp. 158° erhalten, die sich nach einer Stickstoffbestimmung (Ber. N 7.57. Gef. N 7.75) als Acet- $\alpha$ -Naphthalid erwiesen. In dem alkalischen Waschwasser wurden grosse Mengen Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen.

2 g Acetyl- $\alpha$ -Naphthylisothiocarbamid und 10 ccm Natronlauge lieferten nach dem oben angegebenen Verfahren 1.35 g eines Rohproductes vom Schmp. 191°. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, schuppenförmigen Krystallplättchen, die bei 196—197° schmelzen und nach einer Stickstoffbestimmung (Ber. N 13.86. Gef. N 13.95) der  $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff waren. Rhodanwasserstoffsäure liess sich hierbei und bei allen Acetylisothioharnstoffen niemals nachweisen.

Aus 2 g Acetyl- $\beta$ -Naphthylthiocarbamid und 10 ccm Natronlauge wurden durch 10 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade 1.15 g eines bei 147—150° schmelzenden Productes gewonnen, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich constant bei 184° schmolz und auch nach der Krystallform (glänzende Schuppen) als  $\beta$ -Naphthylthioharnstoff erkannt wurde. Das alkalische Waschwasser enthielt nur Spuren von Rhodanwasserstoffsäure.

1 g Acetyl- $\beta$ -Naphthylisothiocarbamid waren bei Einwirkung von 5 ccm Natronlauge und 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade fast quantitativ zerfallen in essigsäures Natrium und 0.7 g (bis 0.8 g)  $\beta$ -Naphthylthioharnstoff, der aus Alkohol in glänzenden Schuppen vom Schmp. 186° krystallisirte und durch eine Stickstoffbestimmung (Ber. N 13.86. Gef. N 13.69) noch als solcher charakterisirt wurde.

5 g Acetyl-*o*-tolythiocarbamid ergaben, mit nur 5 ccm Natronlauge in Reaction gebracht, wegen der grossen Löslichkeit des zu erwartenden Körpers nicht mehr als 2 g Rohproduct vom Schmp. 100

105°. Die durch Krystallisation aus Alkohol erhaltenen schlanken Nadelchen vom Schmp. 108° waren Acet-*o*-toluid.

Ber. N 9.46. Gef. N 9.66.

2 g Acetyl-*o*-tolylisothiocarbamid lieferten mit derselben Menge Natronlauge 0.8 g des schon ziemlich reinen *o*-Tolylthioharnstoffes, Schmp. 158—160°, der aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 156° krystallisirte.

Ber. N 16.86. Gef. N 17.05.

Ebenso wie beim Acetyl- $\beta$ -Naphthylthiocarbamid, entstand auch aus dem Acetyl-*p*-tolylthioharnstoff bei Einwirkung von Natronlauge unter vorausgegangener Isomerisation der Thioharnstoff. In dem alkalischen Waschwasser liessen sich nur geringe Mengen von Rhodanwasserstoffsäure nachweisen. Aus 2 g Acetyl-*p*-tolylthiocarbamid wurden 1.2 g *p*-Tolylthioharnstoff erhalten, welcher aus Alkohol krystallisirte, bei 182° schmolz und auch die bekannte Krystallform zeigte.

Ber. N 16.86. Gef. N 16.96.

Endlich gaben 2 g Acetyl-*p*-tolylisothiocarbamid bei der Spaltung mit Natronlauge 1.25 g *p*-Tolylthioharnstoff vom Schmp. 182°.

Ber. N 16.86. Gef. N 17.06.

### 500. Wilhelm Traube: Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyanessigsäure.

[Aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. October.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich eine neue Synthese des Guanins beschrieben, welche von dem aus Guanidin und Cyanessigester unter Alkoholabspaltung entstehenden Cyanacetylguanidin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , ausgeht.

Dasselbe wird nämlich durch alkalische Agentien in das isomere 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin:



umgewandelt, und man gelangt von diesem aus weiter auf dem Wege

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1371.