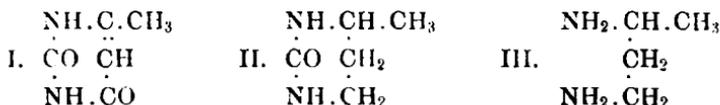


559. Julius Tafel und Arthur Weinschenk:  
**Elektrolytische Reduction des Methyluracils.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. November.)

Die elektrolytische Reduction des Methyluracils (I) in schwefelsaurer Lösung vollzieht sich leicht, und zwar werden dabei für jedes Molekül etwa 6 Atome Wasserstoff verbraucht, was auf die Entstehung von Methyltrimethylenharnstoff (II) deutet.



Thatsächlich lässt sich aus dem Reactionsproduct dieser Methyltrimethylenharnstoff isoliren. Daneben aber enthält dasselbe in reichlicher Menge das Sulfat eines stark basischen Körpers, der sich als ein bisher unbekanntes Isomeres des Putrescins erwies. Dasselbe Diamin konnten wir, neben Kohlensäure, durch Spaltung des Methyltrimethylenharnstoffs mit Säuren erhalten, sodass an seiner Natur als 1.3-Diaminobutan (III) nicht zu zweifeln ist. Die elektrolytische Reduction des Methyluracils, des Condensationsproduct von Harnstoff und Acetessigester, eröffnet also einen verhältnissmässig einfachen Weg, um von Letzterem zum entsprechenden Diamin mit vier Kohlenstoffatomen zu gelangen<sup>1)</sup>, und sie lässt sich durch eine einfache Modification des Verfahrens (s. unten) zu einer ergiebigen Darstellungsmethode dieses 1.3-Diamins gestalten.

**Reduction des Methyluracils.**

Das Methyluracil löst sich, wenn auch langsam, in 50-procentiger Schwefelsäure in einer zur Durchführung der Reduction genügenden Menge auf, ohne dass sich beim Stehen etwas abscheidet, während in einer concentrirten Lösung in 60-procentiger Schwefelsäure bald Krystallisation, wahrscheinlich des Sulfats, eintritt. Verdünntere Schwefelsäure löst Methyluracil nur schwer.

**Reduction im geschlossenen Apparat<sup>2)</sup>.**

1. Präparirte Bleikathode, Anfangsconcentration 100 g im Liter; 50-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 7—9°; Anodenflüssigkeit 50-procentige Schwefelsäure: Anfängliche Stromausbeute 94 pCt. Dauer 2½ Stdn.,

<sup>1)</sup> Vgl. auch die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Berichte 33, 2209.

Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 5270 ccm, während die Annahme, dass ein Molekül Methyluracil 6 Atome Wasserstoff verbraucht, für 10 g Substanz 5319 ccm verlangt.

2. Stromconcentration 150 Ampère; Kathode 5 qdm pro Liter; Temperatur 48–50°; sonst dieselben Bedingungen: Anfängliche Stromausbeute 86 pCt.; Dauer 2½ Stunden; Wasserstoffverbrauch 5415 ccm.

Ein Versuch, das Methyluracil unter gleichen Bedingungen mit einer Platinkathode zu reduciren, ergab ein vollkommen negatives Resultat, ebenso die Verwendung einer amalgamirten Bleikathode, sodass also die Reduction des Methyluracils ähnlich empfindlich zu sein scheint, wie die des Caffeins.

Die Reduction grösserer Mengen haben wir in präparirten Bleibechern<sup>1)</sup> als Kathoden und im Uebrigen unter analogen Bedingungen, wie im geschlossenen Apparat sowohl zwischen 15–20° als etwa bei 50° durchgeführt und einen wesentlichen Unterschied in den Producten nicht gefunden. Die Reductionsflüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat vom grössten Theil der freien Schwefelsäure befreit und dann mit Baryhydrat neutralisirt. Die Flüssigkeit färbte sich dabei etwas gelblich. Sie wurde vom Baryumsulfat abfiltrirt und im Vacuum zur Trockne abdestillirt, wobei eine hellbraune, halb feste Masse zurückblieb, deren Menge etwas über zwei Drittel des Ausgangsmaterials betrug. Dieser Rückstand ist in Chloroform nur zu etwa einem Drittel löslich, er wurde daher mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Ungelöst bleibt, neben amorphen Producten, das Sulfat des Diaminobutans, während der Methyltrimethylenharnstoff, ebenfalls von schlecht krystallisirenden und auch die Krystallisation des Harnstoffs hindernden Substanzen begleitet, in Lösung geht.

#### Methyltrimethylenharnstoff.

Wird die oben erwähnte Chloroformlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann im Vacuum verdunsten gelassen, so krystallisirt unter Umständen ein Theil des Harnstoffs direct aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Sicherer und in besserer Ausbeute erhält man ein krystallisirtes Product, wenn man den Chloroformextract in einer evacuirten Retorte im Luftbade mehrere Stunden auf 180–200° erhitzt, wobei der Harnstoff als wenig gefärbte Krystallmasse sublimirt. Aus 9 g Extract wurden 6.2 g krystallisirtes Sublimat erhalten, während eine pechartige Masse zurückblieb, aus welcher sich nichts weiter isoliren liess.

Dieses Verhalten lässt auch die Annahme zu, dass das primär entstehende, schlecht krystallisirende Product einen Körper enthalte welcher erst bei höherer Temperatur in den Methyltrimethylenharn-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 33, 2223.

stoff übergeht. Das Auftreten von Wasserdämpfen bei der Sublimation haben wir nicht constatirt, doch kann sich dasselbe bei dem langsamen Verlauf der im Vacuum ausgeführten Operation der Beobachtung entzogen haben.

Das Sublimat wurde gepulvert und zunächst mit kleinen Mengen kaltem Alkohol ausgezogen, wobei es vollkommen farblos wird. Es wurde dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten, sodass sich bei nochmaligem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhte.

0.1567 g Sbst.: 0.3029 g CO<sub>2</sub>, 0.1233 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst.: 0.3032 g CO<sub>2</sub>, 0.1243 g H<sub>2</sub>O. — 0.1796 g Sbst.: 39.1 ccm N (19°, 739.5 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 52.63, H 8.77, N 24.56.

Gef. » 52.72, 52.34, » 8.74, 8.74, » 24.34.

Der Methyltrimethylenharnstoff schmilzt ohne Zersetzung zwischen 200° und 202° (uncorr.). Kleine Mengen lassen sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimiren. Der Harnstoff ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reagirt neutral. Auch heisser Alkohol nimmt die Substanz leicht auf, und aus der concentrirten Lösung krystallisiren kleine Prismen. Aus der kalt gesättigten alkoholischen Lösung scheiden Essigester und Aether weitere Mengen der Substanz ab. Der Methyltrimethylenharnstoff scheint gegen kochendes Alkali und Baryhydratlösung beständig zu sein, wenigstens spalten dieselben keine flüchtige Base ab. Selbst nach dem Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf 130° konnten nur Spuren einer flüchtigen Base abdestillirt werden. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° tritt keine Spaltung des Harnstoffs unter Kohlensäureentwicklung ein, und erst bei 200° konnten wir eine solche erzielen. Denselben Erfolg hat Erhitzen mit 40-procentiger Schwefelsäure auf 200—220°, während Kochen mit 80-procentiger Schwefelsäure nur ganz geringe Mengen zur Spaltung brachte.

Pikrat des Methyltrimethylenharnstoffs. — Die Verbindung wird beim Versetzen der wässrigen Lösung des Harnstoffs mit Pikrinsäurelösung in gelben Blättchen gefällt. Sie löst sich in heissem Wasser schwer und krystallisirt beim Erkalten ohne Krystallwasser wieder aus.

0.1428 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 754 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 20.40. Gef. N 20.31.

Spaltung des Methyltrimethylenharnstoffs mit Salzsäure. Ein Theil Harnstoff wurde mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich kräftiger Druck im Rohr, und es entwich Kohlensäure. Die farblose Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und dann mit concentrirter Kalilauge destillirt. Aus dem Destillat

wurde durch Pikrinsäure das charakteristische Pikrat des 1.3-Diaminobutans in einer dem angewendeten Harnstoff etwa gleichen Menge gefällt.

0.1865 g Sbst.: 33.3 ccm N (17.5°, 752 mm).

$C_{10}H_{15}O_{14}N_8$ . Ber. N 20.51. Gef. N 20.45.

Die Spaltung mit 30-procentiger Schwefelsäure verläuft ganz ähnlich. Doch färbt sich dabei die Lösung etwas braun.

### 1.3-Diaminobutan.

Der oben erwähnte chloroformunlösliche Theil des Rohproductes der elektrolytischen Reduction von Methyluracil löst sich in wenig Wasser fast völlig zu einer dunkelbraunen öligen Flüssigkeit. Sie wurde mit sehr concentrirter Kalilauge versetzt und aus dem Oelbade destillirt. Es ging eine ölige, schwach gelblich gefärbte, stark alkalische, Kork und Kautschuk corrodirende Flüssigkeit von piperidin-ähnlichem Geruch über. Ein Theil derselben wurde mit Normalsalzsäure titirt. Das Resultat ergab, dass die Lösung etwa 13 pCt. vom angewendeten Methyluracil an freiem Diamin enthielt (übereinstimmend bei mehreren, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Reductionen). Ein Auftreten von Ammoniak wurde bei dieser Destillation niemals beobachtet. Das gesammte Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf das Hydrochlorat verarbeitet.

Die Ausbeute an Diamin lässt sich wesentlich erhöhen, wenn man das gesammte Rohproduct der Reduction des Methyluracils in concentrirter Salzsäure löst und im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 200° erhitzt, wobei reichliche Mengen von Kohlensäure auftreten. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird von braunen Flocken filtrirt, nach dem Verdünnen mit Thierkohle behandelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkali destillirt. Das Destillat giebt dann bei der Titration einen Diamingehalt von etwas über 30 pCt. des angewendeten Methyluracils. Damit wird die elektrolytische Reduction des leicht bereitharen Methyluracils zu einer ergiebigen Darstellungsmethode des 1.3-Diaminobutans. Statt mit concentrirter Salzsäure kann man auch mit 30-procentiger Schwefelsäure im Rohr erhitzen, wobei allerdings ziemlich viel mehr amorphe unlösliche Substanzen entstehen, als beim Erhitzen mit Salzsäure, aber die Ausbeute an Diamin ungefähr dieselbe bleibt. Man kann dann so verfahren, dass man aus der ursprünglichen sauren Reactionsflüssigkeit nur soviel Schwefelsäure mit Baryt oder Kalk entfernt, dass sie noch die dreifache Menge des Methyluracils an Schwefelsäure enthält, dann soweit einengt, dass auf 1 g verwendetes Methyluracil 10 ccm treffen und nun im geschlossenen Rohr erhitzt.

Das 1.3-Diaminobutan wird aus dem Hydrochlorat durch Destillation mit Kali oder Kalk als farbloses, leicht bewegliches Oel gewonnen.

0.2246 g Sbst.: 0.4515 g CO<sub>2</sub>, 0.2732 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 54.54, H 13.63.

Gef. » 54.84, » 13.52.

Die Base siedet unter einem Druck von 738 mm Quecksilber bei 140.5–141.5° (uncorr.) Sie hat ungefähr das spezifische Gewicht 0.86 und erstarrt auch in einer Kältemischung nicht. Sie raucht an der Luft. Die wässrige Lösung liefert mit Pikrinsäure bei grosser Verdünnung einen krystallinischen Niederschlag des Pikrates. Quecksilberchlorid erzeugt in derselben eine farblose amorphe Fällung, welche sich in Salzsäure auflöst. In Silbernitratlösung wird durch überschüssige Basenlösung keine Fällung erzeugt. Chlor-silber wird von der Basenlösung aufgenommen.

1.3-Diaminobutanhydrochlorat. Das Salz bleibt beim Abdampfen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base als farbloser Syrup zurück, welcher theilweise direct krystallisirt und beim Behandeln mit Alkohol und Aether reichliche Mengen krystallisiertes Salz liefert.

0.1943 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.3470 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl. Ber. Cl 44.10. Gef. Cl 44.16.

Das Hydrochlorat schmilzt bei 170–172°. Bei höherem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung pyridinartig riechender Dämpfe. In Wasser löst sich das Salz ausserordentlich leicht und zerfliesst an feuchter Luft langsam. In Alkohol ist es schwer löslich. Es krystallisirt in Nadeln. Die wässrige Lösung liefert mit Platinchlorid eine Krystallisation von derben, schief abgeschnittenen Prismen.

1.3-Diaminobutanpikrat. Dieses für die Base sehr charakteristische Salz fällt auch aus verdünnter Lösung der Letzteren durch Pikrinsäure aus und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1698 g (im Vacuum getrocknete) Sbst.: 0.2201 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O.

0.1202 g (im Vacuum getrocknete) Sbst.: 22.1 ccm N (18.5°, 736.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>. Ber. C 35.17, H 3.29, N 20.51.

Gef. » 35.35, » 3.29, » 20.53.

Das Salz verpufft beim Erhitzen. Es löst sich in etwa 65 Theilen siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in grossen, derben, oft centimeterlangen, goldgelben Prismen ohne Krystallwasser wieder aus.

Diese Schwerlöslichkeit lässt das Pikrat zur Reindarstellung der Base sehr geeignet erscheinen; doch stösst der Versuch, aus ihm

wieder reine Base zu gewinnen, auf Schwierigkeiten, weil das Salz auch beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser nur Spuren von flüchtigen Basen übergehen lässt und bei der Destillation mit sehr concentrirter Natronlauge gleichzeitig Zersetzungsproducte der Pikrinsäure entweichen. Dagegen gelingt es leicht, aus dem Pikrat das Hydrochlorat zu bereiten, wenn man dasselbe mit 20-procentiger Salzsäure übergießt und die abgeschiedene Pikrinsäure ausäthert. Beim Abdampfen der Lösung hinterbleibt dann noch etwas gelblich gefärbtes Hydrochlorat.

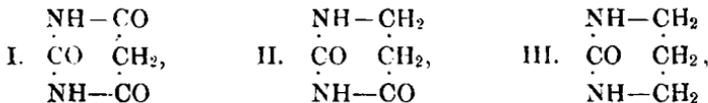
**560. Julius Tafel und Arthur Weinschenk:  
Elektrolytische Reduction von Barbitursäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. November.)

Die Barbitursäure (Malonylharnstoff) (I) lässt sich in verdünnt schwefelsaurer Lösung sehr glatt reduciren, und zwar führt die Reduction zu zweierlei Producten von den Formeln  $C_4H_6O_2N_2$  und  $C_4H_8ON_2$ , von denen das letztere identisch ist mit dem von Emil Fischer und Koch<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Trimethyldiamin und Diäthylcarbonat dargestellten Trimethylenharnstoff (III).

Für den erstgenannten Körper ergibt sich aus der Entstehungsweise mit Sicherheit die Formel II, nach welcher derselbe als Hydrouracil erscheint, und mit welcher seine Eigenschaften gut in Uebereinstimmung stehen.



Die Ueberführbarkeit des Malonylharnstoffs<sup>2)</sup> in Trimethylenharnstoff bietet in Verbindung mit der Spaltbarkeit solcher cyclischer Harnstoffe in Diamine und Kohlensäure (vergl. die vorhergehende Abhandlung) einen einfachen Weg von der Malonsäure (Propandisäure) zum 1.3-Diaminopropan dar.

**Darstellung der Barbitursäure.** Wir haben die Barbitursäure nach der von Arthur Michael<sup>3)</sup> angegebenen Methode durch Einwirkung von Harnstoff auf Natriummalonsäureester in alkoholischer

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 232, 224.

<sup>2)</sup> Die Reduction einiger analoger Ursäure wird zur Zeit im hiesigen Institute bearbeitet. Tafel.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 456.