

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.

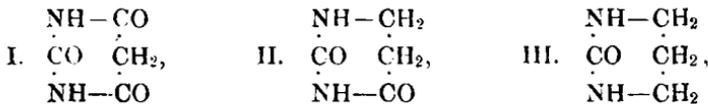
**560. Julius Tafel und Arthur Weinschenk:  
Elektrolytische Reduction von Barbitursäure.**

[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.

Lösung dargestellt, haben aber dabei mehrfach constatirt, dass zur Erzielung einer irgend erheblichen Ausbeute an Barbitursäure längeres Kochen der beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen von Harnstoff und Natriummalonsäureester entstehenden breiigen Masse nothwendig ist; unterbleibt dasselbe, so scheidet sich beim Lösen des abfiltrirten Niederschlags in Wasser öliges Malonsäureester ab. Aber auch nach 7-stündigem Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflusskühler lieferte das abgeschiedene Natriumsalz bei der Zersetzung mit Salzsäure die Barbitursäure nur in einer Ausbeute von etwa 45 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

#### Reduction von Barbitursäure.

Die Barbitursäure löst sich in 50-procentiger Schwefelsäure beim Erwärmen ziemlich leicht auf, und aus einer solchen Lösung von der Concentration 100 g im Liter scheidet sich beim Abkühlen auf 0° direct nichts aus. Zu den Reductionsversuchen wurde stets die frisch bereitete Lösung verwendet. Einige Versuche im geschlossenen Apparat, welche analog ausgeführt wurden, wie in der vorbergehenden Abhandlung beim Methyluracil beschrieben, lassen darauf schliessen, dass bei niedriger Temperatur der Wasserstoffverbrauch ein wesentlich kleinerer ist als bei höherer Temperatur. In allen Fällen lag derselbe zwischen der für 4 und für 6 Atome Wasserstoff pro Molekül berechneten Menge. Dem eben erwähnten Befund entspricht die Beobachtung, dass in einer bei 0—18° durchgeführten Operation hauptsächlich Hydrouracil gebildet wurde, während bei 40—50° der Trimethylenharnstoff vorzuwalten scheint. Bei Versuchen in grösserem Maassstabe in offenen Apparaten haben wir vorgezogen bei mittlerer Temperatur (16—21°) zu arbeiten, weil dabei die Bildung amorpher Substanzen vermieden wird, deren Anwesenheit unter den Producten der Reduction bei höherer Temperatur die Reindarstellung der beiden oben genannten Substanzen wesentlich erschwert.

Die Verarbeitung des Reductionsproductes geschah zunächst ganz wie beim Methyluracil beschrieben ist. Die mit Baryhydrat genau neutralisirte Lösung war gelblich gefärbt und schwefelsäurefrei. Sie wurde im Vacuum aus dem Wasserbad zur Trockne abdestillirt und hinterliess einen schwach gefärbten krystallinischen Rückstand (aus 12 g Barbitursäure 10 g). Dieses Rohproduct kann aus Alkohol direct umkrystallisirt werden, und es werden dann anscheinend einheitliche Krystallisationen erhalten, welche nicht ganz scharf schmelzen und bei verschiedenen Operationen verschiedene Schmelzpunkte (244° und 252°) zeigten. Die Analyse eines solchen Productes ergab Werthe, welche zwischen den für  $C_4H_6O_2N_2$  und  $C_4H_8ON_2$  berechneten lagen. Durch vorsichtige Sublimation konnte aus diesem Product der Trimethylenharnstoff vom Schmp. 260° in geringer Menge erhalten werden.

Es liegt also in der Substanz offenbar ein Gemenge von Trimethylenharnstoff und Hydrouracil vor. In der That kann aus ihm das Letztere durch Digeriren mit kaltem Wasser isolirt werden. Aus der wässrigen Mutterlauge dagegen lässt sich durch Pikrinsäure das schwer lösliche Pikrat des Trimethylenharnstoffs fällen.

#### Hydrouracil.

10 g des eben erwähnten Gemenges der Reductionsproducte wurden mit 25 ccm kaltem Wasser längere Zeit digerirt und dann abgesaugt. Es blieben 4.8 g Hydrouracil zurück, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle rein erhalten wurde.

0.1256 g (bei 100° getrocknete) Subst.: 0.1926 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1248 g (bei 100° getrocknete) Subst.: 27.5 ccm N (21.5°, 749 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 41.82, » 5.13, » 24.68.

Das Hydrouracil schmilzt bei 274° (uncorr.) und sublimirt in kleiner Menge bei höherem Erhitzen unzersetzt. Es löst sich in etwa 5 Theilen siedendem Wasser auf und krystallisirt daraus beim Erkalten zum weitaus grössten Theil in nicht sehr regelmässigen, viereckigen Platten. In heissem Alkohol ist die Substanz viel schwerer löslich als in Wasser, etwas leichter in heissem Methylalkohol, nur ganz wenig in Chloroform, Essigester und Aceton.

Das Hydrouracil hat keine basischen Eigenschaften, sodass es aus einer alkoholischen Pikrinsäurelösung unverändert umkrystallisirt werden kann. Verdünnte Salzsäure nimmt es nicht sichtlich leichter auf als Wasser.

Dagegen ist das Hydrouracil eine Säure. Es löst sich zwar nicht oder nur schwer in Ammoniak, leicht dagegen in Natronlauge und Barytwasser. Bei Neutralisation dieser Lösung mit Salzsäure oder Einleiten von Kohlensäure scheidet sich das Hydrouracil wieder aus.

Der Körper ist ungemein beständig gegen Oxydationsmittel. So wird er durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung selbst beim Kochen nur langsam angegriffen. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Substanz leicht auf und wird aus dieser Lösung auch nach längerem Kochen durch Verdünnen mit mässigen Mengen Wasser unverändert wieder gefällt. Dagegen tritt beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung Oxydation unter Abscheidung eines dunklen Niederschlages ein. Die wässrige Lösung der Substanz liefert weder mit Silbernitrat noch mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag. Aus der warm gesättigten Lösung in Silbernitratlösung krystallisirt sie unverändert wieder aus. Dagegen erzeugen Barytwasser oder Natronlauge bei Gegenwart von Silbernitrat und Quecksilberchlorid

in der Lösung des Hydrouracils Niederschläge, von denen der mit Quecksilberchlorid erhaltene anfangs amorph ist, beim Erwärmen anscheinend krystallinisch wird und sich dann auch beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge nicht sichtlich verändert. Das Silbersalz dagegen ist ziemlich unbeständig (s. unten). Mit Phosphorwolframsäure liefert die wässrige Lösung der Substanz auch bei Gegenwart von Salpetersäure keinen Niederschlag.

Silbersalz des Hydrouracils. Die Substanz wurde in etwa 10 Theilen warmem Wasser gelöst, mit 1 Aequivalent Silbernitrat versetzt und unter Schütteln 1 Aequivalent reiner Barythydratlösung zugegeben. Die zuerst entstehende, bräunliche Fällung macht rasch einer weissen Platz, dieselbe ist anfänglich amorph, wird aber beim Stehen allmählich krystallinisch und besteht dann aus langen schmalen Prismen von häufig kahnförmiger Gestalt. Das Salz ist sowohl in feuchtem als in trockenem Zustande sehr lichtempfindlich. Beim Erhitzen mit Wasser löst es sich ziemlich leicht, wobei aber theilweise Zersetzung eintritt, sodass es nicht umkrystallisirt werden kann. In Salpetersäure und Ammoniak ist es leicht löslich. Die Silberbestimmung ergab, statt des für die Formel  $C_4H_5O_2N_2Ag$  berechneten Werthes 48.9 pCt., in 2 übereinstimmenden Analysen 52.0 pCt.

Verhalten gegen Barytwasser. Als das Hydrouracil in 1½ Aequivalenten Barytwasser gelöst, dann Kohlensäure eingeleitet und gekocht wurde, blieb ein Theil des Baryts in der Lösung, welche völlig neutral reagirte. Es scheint also schon hier eine theilweise Aufspaltung stattgefunden zu haben. Bei längerem Kochen derselben Barytlösung schied sich langsam Baryumcarbonat ab.

#### Trimethylenharnstoff.

Die wässrige Mutterlauge des rohen Hydrouracils (s. oben) wurde direct mit einer Lösung von 12 g Pikrinsäure in 300 ccm heissem Wasser versetzt, wobei sofort die Abscheidung des Pikrats begann und sich nach zweistündigem Stehen 8.5 g des Salzes abschieden. Dasselbe wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Aus dem Pikrat wurde der freie Harnstoff dadurch hergestellt, dass es mit der fünffachen Menge 35-procentiger Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 50° erwärmt und nach dem Erkalten die abgeschiedene Pikrinsäure sorgfältig ausgeäthert wurde. Aus der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit wurde dann durch heisse Barythydratlösung die Schwefelsäure entfernt und das Filtrat vom Baryumsulfat im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieben 2 g eines krystallinischen, fast farblosen Rückstandes, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde.

0.1136 g Sbst.: 0.2010 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O. — 0.1138 g Sbst.: 28.95 ccm N (24°, 751.5 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O N<sub>2</sub>. Ber. C 48.00, H 8.00, N 28.00.  
Gef. » 48.16, » 8.15, » 28.19.

Die Eigenschaften dieses Productes stimmen völlig mit der von E. Fischer und Koch<sup>1)</sup> gegebenen Beschreibung überein. So schmilzt es bei 260°, löst sich in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und wird von Alkalien aus der wässrigen Lösung in feinen Nadelchen gefällt, dagegen liefert die wässrige Lösung mit Salpetersäure keinen Niederschlag. Der cyclische Harnstoff bildet mit Säuren Salze, so ein schwer lösliches Pikrat und ein mit alkoholischer Schwefelsäure in würfelförmigen Kryställchen herstellbares Sulfat.

Trimethylenharnstoffpikrat: Das Salz fällt in hübschen gelben Nadelchen aus, wenn man die wässrige Lösung des Harnstoffs mit Pikrinsäure versetzt. Es löst sich in etwa 35 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr charakteristischen, langen, zickzackförmig gebrochenen Nadeln fast vollständig wieder aus.

0.1221 g Sbst.: 0.1649 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 36.29, H 3.34.  
Gef. » 36.81, » 3.24.

### 561. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Diäthylperoxyd.

(Mittheil. aus dem chem. Labor. der Academie der Wissenschaften zu München.)  
(Eingegangen am 28. November.)

Ogleich jetzt eine ganze Reihe von Peroxyden der Säuren, Aldehyde und Ketone bekannt geworden sind, fehlen auffallender Weise noch die der Alkohole, da das Aethylperoxyd von Berthelot<sup>2)</sup>, welches beim Behandeln mit Wasser in Alkohol und Hydroperoxyd (Wasserstoffsperoxyd) zerfällt, nach dem Stande unserer Kenntnisse von dem Verhalten der Derivate des Hydroperoxyds nicht als ein äthylirter Abkömmling desselben betrachtet werden kann. Was die Möglichkeit, alkylirte Hydroperoxyde darzustellen, betrifft, so konnte man an der Existenz dieser Verbindungen wegen der grossen Beständigkeit des Alkohols gegen Hydroperoxyd und sogar gegen die Caro'sche Säure nicht zweifeln, und es handelte sich daher nur darum, eine geeignete Methode aufzufinden. Wir waren daher sehr erfreut, als wir eine solche durch die Publication von Ullmann und

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

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 36, 72.