

haben. Eine ähnliche, aber anscheinend in einfacherem Sinne verlaufende Umlagerung erleidet das Bromcamphidin sehr langsam in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur. Dieses Verhalten lässt keinen Zweifel, dass das Einwirkungsproduct von Kalilauge auf Camphidinperbromid das Brom an Stickstoff gebunden enthält und also dem Piperilyenchlorstickstoff von Lellmann und Geller<sup>1)</sup> entspricht.

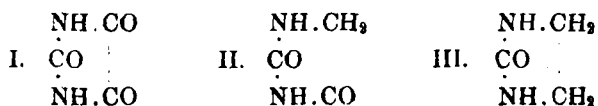
#### 493. Julius Tafel und Ludwig Reindl:

##### Elektrolytische Reduction einiger cyclischer Ureide.

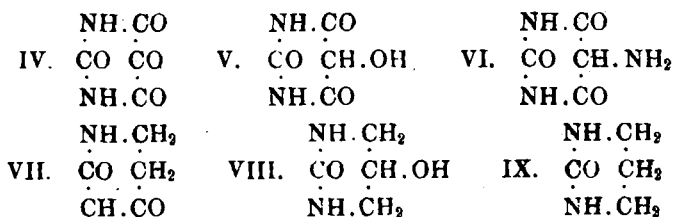
(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 1. October 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Im Anschluss an die von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Arthur Weinschenk durchgeführten Versuche mit Barbitursäure<sup>2)</sup>, haben wir die elektrolytische Reduction auf einige andere cyclische Ureide ausgedehnt und zwar auf Parabansäure, Dialursäure, Uramil und Alloxan. Diese sämtlichen Körper werden in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden leicht reducirt, aber in keinem Falle entsteht ein einheitliches Product. So liefert die Parabansäure (I) neben Hydantoïn (II) Aethylenharnstoff (III).



Aus den Reductionsproducten der Dialursäure (V) haben wir in der Hauptsache das schon früher aus der Barbitursäure erhaltene Hydrouracil (VII), ausserdem Trimethylenharnstoff (IX) und in geringen Mengen einen Körper der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  isolirt, welchem vermuthlich die Formel VIII zukommt.



Das Uramil ist der Reduction besonders leicht zugänglich, aber es wird bei derselben die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten, und wir konnten als einzigen krystallisirenden Körper wiederum nur Hydrouracil (VII) gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1920 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3383 [1900].

Das gleiche Product entsteht in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Reduction des Alloxans (IV), welche zum grossen Theil nur bis zum Alloxantin führt, da dieses infolge seiner Schwerlöslichkeit aus der Reductionsflüssigkeit ausfällt und dann nur mehr ganz langsam weiter reducirt wird. Neben Alloxantin und Hydrouracil entstehen grosse Mengen nicht krystallisirender, gummiartiger Substanzen, welche die Abscheidung wahrscheinlich vorhandener, leichtlöslicher, sauerstoffärmerer Körper unmöglich machen.

*Reduction der Parabansäure.*

Versuche im geschlossenen Apparat: 1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter; 70-procentige Schwefelsäure; Anodenflüssigkeit 50-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 21–24°; anfängliche Stromausbeute 74.3 pCt.; Versuchsdauer 3½ Stunden; Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 3612 ccm, während die Gleichung



3920 ccm Wasserstoff erfordert.

2. Dieselben Bedingungen wie bei 1; nur 60-procentige Schwefelsäure; Temperatur 8–13°; anfängliche Stromausbeute 75.4 pCt.; Versuchsdauer 3¼ Stunden; Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 4000 ccm.

3. Dieselben Bedingungen wie bei 1; nur 60-procentige Schwefelsäure; Temperatur 28–45°; anfängliche Stromausbeute 86.7 pCt.; Versuchsdauer 3 Stunden; Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 4000 ccm.

Die Reduction in etwas grösserem Maassstab wurde unter den Bedingungen des Versuchs 2 im offenen Becherapparat<sup>1)</sup> unter Kühlung von Kathode und Anode mit Kältemischung, bezw. Eiswasser durchgeföhrt. Die mit Wasser verdünnte, schwach gelb gefärbte Reductionsflüssigkeit wurde zunächst durch längeres Digeriren mit Baryumcarbonat in der Kälte vom grössten Theil, dann durch Zugabe von warmer Barythydratlösung vom Rest der Schwefelsäure befreit, und das nunmehr neutral reagirende Filtrat vom Baryumsulfat im Vacuum abgedampft, wobei aus 10 g angewandter Substanz 8.1 g eines braunen Oeles erhalten wurden, welches sich nach einigem Stehen in einen Krystallbrei verwandelte. Derselbe wurde mit 130 g Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, wobei unter Zurücklassung von etwa 2 g eines amorphen Körpers die Hauptmasse in Lösung ging. Nach dem Einengen auf etwa ein Drittel krystallisirten 2 g eines ziemlich stark gelb gefärbten Productes in warzenförmigen Kry-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 33, 2223 [1900].

etallaggregaten aus, welche in der Hauptsache aus Hydantoin bestanden. Sie wurden zur Analyse nochmals aus Alkohol und dann unter Zusatz von Thierkohle aus einem heissen Gemenge gleicher Theile Alkohol und Essigester umkrystallisirt. Das aus Alkohol allein umkrystallisirte Präparat schmolz bei 213°. Durch das Umkrystallisiren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 218—220°. Den Letzteren hat C. Harries<sup>1)</sup> an einem aus Hydantoin säureester gewonnenen Hydantoin beobachtet.

0.1076 g Sbst.: 27.2 ccm N (17°, 750 mm).

$C_2H_4O_2N_2$ . Ber. N 28.00. Gef. N 28.09.

Aus der Mutterlauge der genannten 2 g Hydantoin krystallisirten bei weiterem Einengen Krystalle, welche im Allgemeinen niederer schmolzen als Hydantoin und von denen die zuletzt krystallisirenden sehr annähernd den Schmelzpunkt des Aethylenharnstoffs zeigten; allein es ist uns nicht gelungen, aus dem offenbar vorliegenden Gemenge von Hydantoin, Aethylenharnstoff und vielleicht noch einem weiteren Körper, den Aethylenharnstoff in irgend beträchtlicher Menge in reiner Form abzuscheiden. Dagegen lässt sich seine Anwesenheit in dem Gemenge durch Ueberführung in Aethylendiamin einwurfsfrei nachweisen. Wir haben uns überzeugt, dass reiner Aethylenharnstoff<sup>2)</sup> schon beim Abdampfen mit concentrirter Salzsäure grosse Mengen Aethylendiamin liefert, und dass diese Spaltung nach kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure, wobei deutlich Kohlensäureentwicklung stattfindet, vollkommen geworden ist. Als nun jenes unscharf schmelzende Gemenge in gleicher Weise mit concentrirter Salzsäure behandelt wurde, hinterblieb beim Abdampfen der Salzsäurelösung eine bräunliche, zum kleineren Theil harzige, zum grösseren Theil krystallinische Masse, welche durch Auskochen mit Alkohol vom harzigen Theil befreit werden konnte. Der Rückstand war ein Hydrochlorat, welches durch Lösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Alkohol umkrystallisirt und dabei in spröden, glasglänzenden Krystallen erhalten wurde. Sie lieferten mit Pikrinsäure und Platinchlorid genau die gleichen charakteristischen, krystallinischen Fällungen wie eine Probe reinen Aethylendiaminchlorhydrats. Zum Ueberfluss wurde das Ganze in das Pikrat verwandelt und analysirt.

0.1456 g Sbst.: 27.6 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}O_{14}N_8$ . Ber. N 21.62. Gef. N 21.79.

#### *Reduction von Dialursäure.*

Versuche im geschlossenen Apparat: 1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter; 70-procentige Schwefelsäure; Anodenflüssigkeit 60-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 18—20°; an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3419 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 232, 227.

fängliche Stromausbeute 35.7 pCt.; Versuchsdauer 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 4390 ccm, während die Bildung von Hydrouracil 4654 ccm verlangen würde.

2. Dieselben Bedingungen wie bei 1; nur Anodenflüssigkeit 50-procentige Schwefelsäure; Temperatur 3—8°; Stromausbeute 34 pCt.; Wasserstoffverbrauch pro 10 g 4450 ccm.

Ein Versuch in etwas grösserem Maassstab wurde unter den Bedingungen des Versuches 2, aber mit 70 procentiger Schwefelsäure bei 8—10° durchgeführt, und das schwach gelb gefärbte Product wie bei der Parabansäure beschrieben verarbeitet, wobei es eine rothgelbe Färbung annahm. Der beim Abdampfen der schwefelsäurefreien, neutral reagirenden Flüssigkeit zurückbleibende Rückstand betrug etwa zwei Drittel der angewandten Menge Dialursäure. Er wurde mit der dreifachen Menge Wasser heiss gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus der immer noch stark gefärbten Flüssigkeit krystallisirten 4.8 g fast reinen Hydrouracils aus. Sie wurden aus kochendem Eisessig (von welchem 6 Theile nöthig waren) unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, und zeigten dann dasselbe Verhalten beim Erhitzen wie ein aus Barbitursäure hergestelltes Präparat.

0.1852 g Sbst.: 40.4 ccm N (23°, 751 mm).

$C_4H_6O_2N_2$ . Ber. N 24.55. Gef. N 24.30.

Die Mutterlauge des Hydrouracils wurde wieder zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Dabei bleiben reichliche Mengen amorpher, sehr leicht wasserlöslicher Substanzen zurück. Aus der nur mehr wenig gefärbten, alkoholischen Lösung konnten durch fractionirtes Einengen und durch späteren Zusatz von Aether neben weiteren Mengen derselben amorphen Substanzen zweierlei Krystallisationen abgeschieden werden, von denen die eine, weitaus reichlichere, zum grossen Theil aus Trimethylenharnstoff bestand, die andere, leichter lösliche und nur geringfügige, aber ziemlich reinen Oxytrimethylenharnstoff vorstellte. Aus der erstgenannten Fraction wurde durch Zusatz von Pikrinsäure zur wässrigen Lösung etwas über die Hälfte der zu erwartenden Menge Trimethylenharnstoffpikrat gewonnen, welches die früher <sup>1)</sup> angegebene Löslichkeit in Wasser besass.

0.1489 g Sbst.: 0.1997 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{11}O_5N_5$ . Ber. C 36.47, H 3.34.

Gef. » 36.58, » 3.38.

Die zweite, oben genannte, geringfügige Fraction schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zwischen 185° und 195°, ist also offenbar immer noch nicht vollkommen einheitlich. Nach der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3387 [1900].

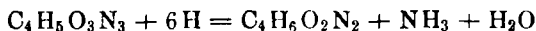
Analyse liegt aber doch ein ziemlich reiner Oxytrimethylenharnstoff vor. Der Körper liefert im Gegensatz zum Trimethylenharnstoff in wässriger Lösung mit Pikrinsäure keine Fällung.

0.1622 g Sbst.: 0.2476 g CO<sub>2</sub>, 0.0999 g H<sub>2</sub>O. — 0.1129 g Sbst.: 24.0 ccm N (22°, 749 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 41.37, H 6.89, N 23.64.  
Gef. » 41.63, » 6.84, » 23.74.

#### *Reduction von Uramil.*

Die Reduction wurde im geschlossenen Apparat mit 2 g Substanz unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im L; 68-procentige Schwefelsäure; Anodenflüssigkeit 50-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro L; Temperatur 5–7°; sie ergab: anfängliche Stromausbeute 75.4 pCt.; Versuchsdauer 3 Stdn. 20 Min.; Wasserstoffverbrauch 4300 ccm, während die Gleichung:



4687 ccm beansprucht.

Wurde die farblose Reactionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, und mit Baryumcarbonat und Baryumhydroxyd versetzt, bis eben nur noch schwach saure Reaction auf Lakmus vorhanden war, so enthielt das Filtrat noch reichliche Mengen Schwefelsäure. Beim Abdampfen im Vacuum hinterblieb eine stark gefärbte, theilweise krystallisirende Masse, welche beim Auskochen mit 150 g Alkohol, 0.6 g Ammoniumsulfat zurückliess, während der Rest sich zu einer stark gelbgefärbten Flüssigkeit auflöste. Beim Eindampfen derselben hinterblieb ein Gemenge von Hydrouracil mit amorphen Substanzen, aus welchem das Letztere nur unter grossen Verlusten durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig in annähernd reinem Zustand gewonnen werden konnte. Wir erhielten schliesslich 0.5 g eines nur mehr wenig gefärbten Productes, welches beim Erhitzen genau das am Hydrouracil aus Barbitursäure beobachtete Verhalten zeigte.

0.1445 g Sbst.: 30.4 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 24.50. Gef. N 24.10.

#### *Reduction von Alloxan.*

Die Reduction von Alloxan verläuft in 50-procentiger Schwefelsäure an Bleikathoden recht gut, wogegen an solchen von Kupfer, Zinn und Platin eine Reduction nicht zu erzielen ist. Eine nähere Angabe der bei verschiedenen Versuchen im geschlossenen Apparat gewonnenen Resultate kann unterbleiben, weil dieselben in erster Linie durch die sehr wechselnden Mengen des ausgefallenen Alloxantins beeinflusst sind. Die anfängliche Stromausbeute betrug in der Regel bei einer Anfangsconcentration von 100 g im L etwa 70 pCt. Das

Product stellt in allen Fällen eine gelbgefärbte Flüssigkeit vor, in welcher mehr oder weniger Alloxantin abgeschieden ist. Sie wurde mit Wasser verdünnt, und in der unter Dialursäure beschriebenen Weise von Schwefelsäure befreit. Beim Abdampfen des Filtrates im Vacuum blieb in reichlicher Menge ein ziemlich stark gefärbter Syrup zurück, in welchem nach kurzer Zeit Krystallisation begann. Nach längerem Stehen wurden die Krystalle durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser von der nicht krystallisirenden Substanz getrennt, und erwiesen sich als reines Hydrouracil.

0.0828 g Sbst.: 0.1274 g CO<sub>2</sub>, 0.0377 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.10, H 5.25.

Gef. » 41.90, » 5.06.

Seine Menge war aber stets nur gering, und aus der Mutterlauge desselben konnten andere krystallisirte Producte nicht abgeschieden werden.

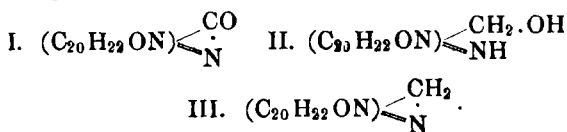
#### 494. Julius Tafel und Kurt Naumann:

##### Die elektrolytische Reduction des Strychnins und Brucins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eing. am 1. Oct. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Nach den Untersuchungen des Einen von uns über das Strychnin ist dasselbe als ein cyclisches Säureanilid aufzufassen<sup>1)</sup>, sodass ihm die Formel I zugeschrieben werden darf, in welcher das mit der Carbonylgruppe verbundene Stickstoffatom direct mit einem Benzolkern verknüpft anzunehmen ist.



Bei der elektrolytischen Reduction desselben in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden sind zwei Reductionsproducte, Tetrahydrostrychnin und Strychnidin, erhalten worden<sup>2)</sup>, welchen ihrem gesammten Verhalten nach die Formeln II und III zugewiesen werden durften.

Wir haben nun zunächst die Reduction des Strychnins nach dem inzwischen ausgearbeiteten Verfahren im geschlossenen Apparat<sup>3)</sup> wiederholt, um den Verlauf derselben etwas näher kennen zu lernen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 37; 268, 233.

<sup>2)</sup> Daselbst 301, 291.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 2209 [1900].