

Mitteilungen.

706. Alfred Einhorn und Heinrich von Diesbach: Über die Reduktion der Diäthylthiobarbitursäure.

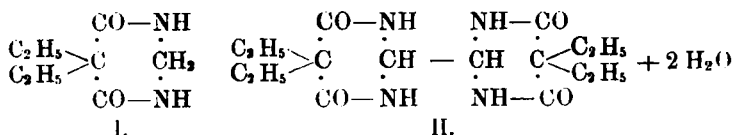
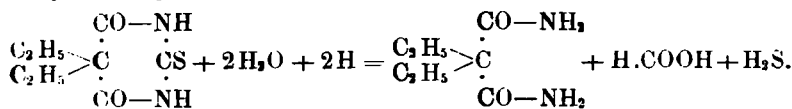
[Vorläuf. Mitteilung aus d. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. November 1907.)

Die interessante Abhandlung von Julius Tafel und Herbert Bryan Thompson¹⁾ im letzten Heft dieser »Berichte« veranlaßt uns mitzuteilen, daß wir dem von diesen Forschern bei der elektrolytischen Reduktion der Diäthylbarbitursäure (Veronal) erhaltenen 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydropyrimidin (2-Desoxyveronal) schon vor längerer Zeit bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Diäthylthiobarbitursäure begegnet sind, und daß dasselbe in der Dissertation von Diesbachs²⁾ schon eingehend beschrieben worden ist.

Während Natriumamalgam die Diäthylbarbitursäure gar nicht angreift, oder sie bei längerer Einwirkung höchstens teilweise in Diäthylmalonsäure und Harnstoff spaltet, wirkt dasselbe auf die Diäthylthiobarbitursäure schon in der Kälte außerordentlich leicht ein, wobei neben ganz geringen Mengen Diäthylmalonsäure drei verschiedene Produkte entstehen.

Die Hauptreaktion verläuft auffallenderweise in der Richtung, daß unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abspaltung von Ameisensäure Diäthylmalonamid gebildet wird; die eine Nebenreaktion führt unter Substitution des Schwefels durch Wasserstoff zum 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydropyrimidin (I) und die andere, ebenfalls unter Entschwefelung, zu einer Verbindung von der Formel $C_{16}H_{26}N_4O_4 + 2H_2O$, welche wir unter allem Vorbehalt als *Bis*-diäthylmalonyl-tetra-minoäthan (II) ansprechen.



Suspendiert man Diäthylthiobarbitursäure in Wasser und fügt Natriumamalgam hinzu, so löst sich die Säure ziemlich schnell auf, und

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4489 [1907].

²⁾ Über Derivate substituierter Malonsäuren. München 1907.

im Verlauf der Reaktion, bei welcher fortdauernd Schwefelwasserstoff entwickelt wird, scheidet sich eine beträchtliche Menge Diäthylmalonamid ab, welches man nach beendeter Einwirkung abfiltriert; säuert man dann das Filtrat mit Salzsäure an, so fällt das schwer lösliche *Bis*-diäthylmalonyltetraminoäthan vollständig aus, während im Filtrat neben geringen Mengen Diäthylmalonsäure und Diäthylmalonamid nun nur noch 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydropyrimidin enthalten ist, welches in Form der Quecksilberchlorid-Doppelverbindung, $C_{18}H_{14}N_3O_2 + HgCl_2$ abgeschieden wurde. Dieselbe krystallisiert aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 215—218° und liefert bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff das 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydropyrimidin, das sich ans wenig Alkohol in glänzenden, stark lichtbrechenden Pyramiden abscheidet und bei 293° schmilzt.

Das *Bis*-diäthylmalonyltetraminoäthan krystallisiert aus verdünntem Sprit in kleinen weißen Prismen, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die beim Trocknen wieder abgespalten werden; die wasserfreie Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und schmilzt bei 340°; sie nimmt das Krystallwasser äußerst leicht wieder auf und wird weder von Beckmannscher Lösung, noch von Salpetersäure oxydiert.

0.10047 g Sbst. verlieren bei 110°: 0.0978 g H_2O .

$C_{18}H_{26}N_4O_4 + 2 H_2O$. Ber. H_2O 9.62. Gef. H_2O 9.73.

0.2015 g trockne Sbst.: 0.4176 g CO_2 , 0.1432 g H_2O .

$C_{18}H_{26}N_4O_4$. Ber. C 56.80, H 7.69.

Gef. » 56.52, » 7.89.

Die vorstehend skizzierten Versuche führten bei der Übertragung auf die homologen Thiobarbitursäuren zu analogen Resultaten, über welche wir, im Zusammenhang mit anderen einschlägigen Untersuchungen, demnächst an anderer Stelle ausführlich berichten werden.

707. O. Miller: Über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge.

(Eingegangen am 28. November 1907.)

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift¹⁾ liegt eine Arbeit vor von Hrn. W. Vieweg, betitelt: Einwirkung kalter Natronlauge auf Cellulose. — Vor etwa 1½ Jahren²⁾ habe ich über denselben Gegenstand eine vorläufige Mitteilung gemacht, deren Inhalt hier kurz

¹⁾ Diese Berichte 40, 3876 [1907].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 361 [1905]; Chemiker-Zeitung 1905, 491.