

des Diphenyl-acetylendiureins Natriumhypochlorit gegenüber auf einer Verstärkung der sauren Natur der in Stellung 4 und 5 stehenden Kohlenstoffatome durch die an ihnen haftenden Phenyle; dadurch wird die Bindung dieser Kohlenstoffatome zum Stickstoff gefestigt.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

314. Heinrich Biltz und Otto Behrens: Spaltung einiger cyclischer Iminostoffe mit Hypochlorit.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

In der vorhergehenden Arbeit ist die Einwirkung von Hypochloriten und von unterchloriger Säure auf Hydantoine und Acetylendiureine behandelt worden, wobei eine Reihe wohl charakterisierter Stoffe erhalten wurde. Nunmehr soll über einige Versuche berichtet werden, bei denen die angewandten Stoffe durch Hypochlorit im wesentlichen zerstört wurden. Die Umsetzung wurde in einer mit freiem Natriumhydroxyd versetzten Natriumhypochloritlösung durchgeführt und der entweichende Stickstoff gemessen.

Folgende Versuchsanordnung wurde angewandt. Ein Probierglas von 15 ccm Inhalt mit einem nahe dem oberen, offenen Ende angebrachten, seitlichen, engen Gasableitungsrohre wurde mit einem rechtwinklig gebogenen, kurzen, einseitig geschlossenen Glasrohre von gleichem Durchmesser mittels eines Stückes Kautschukschlauch verschlossen. In den durch den wagerechten, geschlossenen Teil dieses Glasrohres gebildeten Warteraum kam die Substanz als Krystallstück oder Pastille. In das Probierglas selbst wurde ein Gemisch von 7 ccm *n*-Natriumhypochloritlösung und 3 ccm 60-proz. Kalilauge gegeben. Das seitliche Ansatzrohr wurde durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch mit einer Gasbürette verbunden. Die Versuche wurden in einem Raume des Erdgeschosses von ziemlich konstanter Temperatur ausgeführt. Zur Prüfung der Versuchsanordnung wurde zunächst ein Versuch mit Harnstoff bei Zimmertemperatur gemacht.

Harnstoff¹⁾.

0.0841 g Sbst. gab in $\frac{1}{2}$ Stunde 34.4 ccm N (20°, 760 mm).

Ber. N 46.7. Gef. N 46.6.

¹⁾ Als Methylharnstoff und symmetrischer Dimethylharnstoff in der gleichen Weise untersucht wurden, zeigte sich ein unerwartetes Verhalten. Bei dem Methylharnstoff war zu erwarten, daß 1 Atom Stickstoff austräte; es entstand aber kaum halb so viel Gas, und dazu äußerst langsam. Unter

Allantoin.

Allantoin entwickelte beim Zusammentreffen mit Hypochloritlösung sofort lebhaft und reichlich Stickstoff; das Ende der Reaktion war sehr scharf. Seine Messung ergab, daß die Hälfte des Stickstoffgehalts austrat, jedenfalls die zwei Stickstoffatome der offenen Harnstoffkette; während der Hydantoinring, wie nach den Resultaten der vorstehenden Arbeit zu erwarten war, erhalten blieb. Das dabei entstehende Hydantoinderivat konnte trotz wiederholter Bemühungen nicht in reinem Zustande isoliert werden.

0.1679 g Subst. gaben bei Eiskühlung in 24 Stunden 26.1 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. 2 N 17.7. Gef. 17.7.

0.1323 g Allantoin gab bei Zimmertemperatur in 1 Stunde 21.4 ccm N (21°, 763 mm).

Ber. 2 N 17.7. Gef. 18.4.

3-Methyl-allantoin.

3-Methyl-allantoin verhielt sich ebenso wie Allantoin: zwei Atome Stickstoff traten aus.

0.1978 g krystallwasserhaltiges Methyl-allantoin gab bei Zimmertemperatur in 1 Stunde 26.0 ccm N (19°, 755 mm).

Ber. 2 N 14.7. Gef. 14.9.

1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-harnstoff¹⁾.

Dieser Stoff wurde auf sein Verhalten gegen Hypochloritlösung untersucht, weil er sicher eine offene Harnstoffkette besitzt; wie zu erwarten war, wurde diese abgespalten und zersetzt.

0.0586 g Subst. gab bei Zimmertemperatur in 12 Stunden 5.7 ccm N (16°, 774 mm).

Ber. 2 N 12.2. Gef. 11.5.

Eiskühlung gab 0.0737 g Methylharnstoff in 24 Stunden 5.8 ccm N (19°, 771 mm), gef. N 9.1, und bei Zimmertemperatur 0.1736 g Methylharnstoff in 24 Stunden 13.0 ccm (20°, 750 mm). Gef. N 8.4. Für 1 Atom Stickstoff berechnen sich 18.9% N.

Symmetrischer Dimethylharnstoff war bei Eiskühlung, wie zu erwarten war, Hypochlorit gegenüber beständig. 0.0926 g entwickelten so in 24 Stdn. nur 0.4 ccm (17°, 770 mm). Gef. N 0.5. Bei Zimmertemperatur dagegen entwich reichlich, wenn auch langsam, Gas, dessen Menge fast einem Atom N entsprach. 0.1266 g gaben in 24 Stunden 15.4 ccm N (20°, 762 mm).

Ber. 1 N 15.9. Gef. N 13.9.

Bei weiteren Versuchen wäre zu prüfen, ob das entwichene Gas wirklich Stickstoff ist.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 43, 1591 [1910].

7.9-Dimethyl-harnsäureglykol.

Ebenso wie 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-harnstoff verhielt sich sein Isomeres, das 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol. Die Zersetzung ging, wie nach dem früher beschriebenen Verhalten des Stoffes anzunehmen war, langsam vor sich: denn zuerst erfolgte Umlagerung.

0.1122 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur langsam 9.9 ccm N; wurde dann einige Zeit auf 80–90° erwärmt, so ging die Spaltung schneller zu Ende. Es wurden erhalten 12.4 ccm N (22°, 768 mm).

Ber. 2 N 12.2. Gef. 12.6.

Harnsäuren.

Nach diesen Erfahrungen war es recht interessant, das Verhalten der Harnsäuren gegen Hypochloritlösung kennen zu lernen; eine Voraussage war nach den vorliegenden Erfahrungen nicht zu machen. Der Versuch lehrte, daß die von uns geprüften Harnsäuren ziemlich langsam Stickstoff abgaben, namentlich bei niedriger Temperatur. Bei Zimmertemperatur trat zumeist soviel Stickstoff aus, als in freien, d. h. nicht methylierten Iniden vorhanden war. Auffallend war die langsame und geringe Spaltung der 3-Methylharnsäure und namentlich der 7-Methylharnsäure.

Harnsäure: 0.1702 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 24 Stunden 55.2 ccm N (21°, 752 mm).

Ber. 4 N 33.4. Gef. 36.3.

0.1246 g Sbst. gab bei Eiskühlung in 24 Stunden nur 17.2 ccm N (18°, 752 mm). Gef. N 15.7.

3-Methyl-harnsäure: 0.0713 g Sbst. gab unter Eiskühlung in 24 Stunden 6.2 ccm N (18°, 770 mm).

Ber. 1 N 7.7. Gef. 10.1.

7-Methyl-harnsäure: 0.0488 g Sbst. gab unter Eiskühlung in 24 Stdn. 0.9 ccm N (18°, 772 mm).

• Ber. 1 N 7.7. Gef. 2.1.

3.7-Dimethyl-harnsäure: 0.0942 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 12 Stunden 12.1 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. 2 N 14.3. Gef. 14.6.

1.3.7-Trimethyl-harnsäure: 0.1132 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 24 Stunden 5.1 ccm N (18°, 749 mm).

Ber. 1 N 6.7. Gef. 5.1.

Parabansäure.

Parabansäure wird, wie nach ihrer leichten Spaltung in Harnstoff und Oxalsäure vorauszusehen war, leicht und schnell zersetzt.

0.1902 g Sbst. gab bei Zimmertemperatur in 1 Stunde 40.3 ccm N (20°, 754 mm).

Ber. N 24.6. Gef. 23.9.

Alloxan.

Interessant ist die der Parabansäure gegenüber erheblich gesteigerte Beständigkeit des Alloxans.

0.0898 g krystallwasserhaltiges Alloxan gab bei Eiskühlung in 48 Stunden 1.5 ccm N (19°, 758 mm). Gef. N 1.9.

0.2311 g Stbst. gab bei Zimmertemperatur in 7 Stunden 8.6 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. 2 N 13.0. Gef. 4.2.

Das Verhalten der Allantoine gegen Natriumhypochlorit wird in der folgenden Arbeit theoretisch verwertet werden. Im übrigen reicht das Material zur Ableitung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten nicht aus.

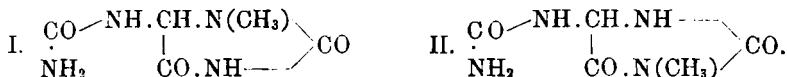
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

315. Heinrich Biltz:

Methylierung und Konstitution von Allantoin.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Vom Allantoin sind zwei Methylderivate bekannt. Das eine, » α -Methyl-allantoin«, erhielt Hill¹⁾ bei der Oxydation von 3-Methyl-harnsäure; es schmilzt unter Zersetzung bei 248—252° (korr. 255—259°) und geht bei Reduktion mit Jodwasserstoff²⁾ in 1-Methyl-hydantoin vom Schmp. 155—157° über. Hiernach kommt ihm die Formel I zu. Das zweite, » β -Methyl-allantoin«, wurde von E. Fischer und Fr. Ach²⁾ bei der Oxydation von 1-Methyl-harnsäure oder von 7-Methyl-harnsäure gewonnen; es krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol Krystallwasser und schmilzt bei 219—221° (korr. 225—227°); bei Reduktion mit Jodwasserstoff liefert es 3-Methyl-hydantoin, Schmp. 180—181°. Hiernach ist ihm die Formel II zuzuschreiben.



Nach der neuerdings üblichen Bezifferung würde das α -Methyl-allantoin als 1-Methyl-allantoin, das β -Methyl-allantoin als 3-Methyl-allantoin zu bezeichnen sein.

Die Schlüsse auf die Konstitution der Methyl-allantoine fanden eine Bestätigung in einer Arbeit von Siemonsen³⁾, in der 3-Methyl-

¹⁾ H. B. Hill, diese Berichte 9, 1090 [1876].

²⁾ E. Fischer und Fr. Ach, diese Berichte 32, 2745 [1899].

³⁾ L. Siemonsen, Ann. d. Chem. 333, 139 [1904].