

Harnsäureglykol-1.9-disilbersalz¹⁾. 0.3105 g Sbst.: 0.1286 g Ag.
 $C_5H_4O_5N_4Ag_2$. Ber. Ag 51.9. Gef. Ag 41.4.

Wie die Analyse zeigt, enthält das Präparat eine reichliche Beimengung von Monosilbersalz oder von Harnsäureglykol. Daß in ihm jedoch vorwiegend das Harnsäureglykol-1.9-disilbersalz enthalten sein muß, zeigt die Umsetzung mit Jodmethyl, die unter Zusatz von etwas Silberoxyd im Rohre bei annähernd 100° durchgeführt wurde. Durch Ausziehen mit Wasser konnte 0.07 g Isoapokaffein aus 1 g Silbersalz erhalten werden.

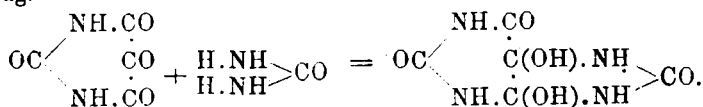
Zusammenfassend ist über die Bildung der Silbersalze zu sagen, daß unter den gewählten Bedingungen zwei, aber auch nicht mehr als zwei Silberatome in die Molekel des Harnsäureglykols eintreten. Sämtliche Imidwasserstoffe können so durch Silber ersetzt werden; bevorzugt wird Stellung 1 und 9, und wenn 9 besetzt ist, 3.

Chemische Universitätslaboratorien Kiel und Breslau.

215. Heinrich Biltz und Myron Heyn: Harnsäure-glykol.

(Eingegangen am 21. Mai 1912.)

Zu den Stoffen der Harnsäure-Gruppe, von deren Konstitution man noch gar nichts weiß, gehört die Alluransäure, die E. Mulder²⁾ im Jahre 1873 dargestellt und untersucht hat. Er erhielt sie beim Eindunsten einer wäßrigen Lösung von Alloxan und Harnstoff im Exsiccator. Da bei der Einwirkung substituierter Harnstoffe auf Alloxan aber Harnsäureglykole³⁾ entstehen, lag die Vermutung nahe, daß in Mulders Alluransäure das Glykol der Harnsäure selbst vorlag.



Deshalb wurde schon vor längerer Zeit eine Neuuntersuchung der Alluransäure geplant; sie scheiterte aber daran, daß es nicht gelang, den Stoff nach der Mulderschen Vorschrift zu gewinnen; stets krystallisierte aus der Lösung beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure — gleichgültig ob bei Atmosphärendruck oder bei

¹⁾ E. Mulder, B. 6, 1013 [1873], hat von der Alluransäure, die, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, mit Harnsäureglykol identisch ist, unter Verwendung eines Mols Silbernitrat ein Monosilbersalz erhalten, das nach seiner Analyse mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser krystallisiert.

²⁾ E. Mulder, B. 6, 1012 [1873]. ³⁾ H. Biltz, B. 43, 1511 [1910]

Unterdruck — Alloxan und Harnstoff unverändert wieder aus. Schließlich wurde gefunden, daß die gewünschte Umsetzung eintritt, wenn die Lösung in einem mit Kalk beschickten Exsiccator bei Atmosphärendruck oder bei mäßiger Druckverminderung langsam eindunstet. Säure muß also ferngehalten werden.

Wir mischten eine Lösung von 15 g Alloxan-tetrahydrat in 70 ccm warmem Wasser mit einer Lösung von 5.6 g Harnstoff (1 Mol. = 4.2 g) in 30 ccm warmem Wasser und ließen die erkaltete Mischung in einer flachen Krystallisierschale in einem reichlich mit Kalk beschickten Exsiccator bei schwachem Unterdrucke stehen. Es erschien nicht zweckmäßig, konzentriertere Lösungen zu nehmen oder die Eindunstung durch starke Druckverminderung zu beschleunigen, weil sonst neben Harnsäureglykol die Ausgangsstoffe mit auskrystallisierten. Nach etwa 3 Tagen konnte die erste Krystallfraktion von etwa 3 g abgesaugt werden; das Filtrat gab bei weiterem Stehen neue Portionen. Im ganzen erhielten wir über 50% der berechneten Ausbeute. Mehrfach ließen wir übrigens auch die Schalen einfach an der Luft zur Krystallabscheidung stehen; namentlich Mutterlaugen werden so verarbeitet.

Das Rohprodukt löste sich beim Übergießen mit der fünffachen Gewichtsmenge heißen Wassers leicht auf und krystallisierte beim Erkalten in etwa 85% Ausbeute wieder aus. Es kamen flache Prismen, meist mit rechteckiger Endigung; zuweilen waren die Krystalle über 1 cm lang. Der Stoff färbte sich — entsprechend Mulders Angabe — beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von etwa 150° ab rötlich; er zersetzte sich bei weiterem Erhitzen unscharf zwischen 190° und 205° (k. Th.). Auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel berechnet waren die Löslichkeiten: in Wasser von 15° etwa 1; in siedendem Wasser etwa 20, in siedendem Alkohol etwa 5. In den üblichen, organischen Lösungsmitteln löste er sich nicht merklich.

Die Analyse ergab, daß das Harnsäureglykol mit einem halben Mol. Wasser krystallisiert.

0.1676 g Sbst.: 0.1736 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 0.1932 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 33.0 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1281 g Sbst.: 30.0 ccm N (20°, 755 mm).

C₅H₆O₅N₄, ½H₂O. Ber. C 28.4, H 3.3, N 26.6.

Gef. » 28.2, 28.5, » 3.4, 3.6, » 26.7, 26.6.

Konstante Werte erhält man bei der Analyse nur bei langsamer geleiteter Verbrennung; bei schneller Verbrennung treten Verluste an Kohlenstoff ein, die bei einem Stoffe mit 5 C—O leicht verständlich sind. Die Analyse auf nassem Wege nach Messinger-Fritsch¹⁾ ergab:

¹⁾ P. Fritsch, A. 294, 79 [1897].

0.2111 g Sbst.: 0.2179 g CO₂. — 0.2197 g Sbst.: 0.2262 g CO₂.

C₅H₆O₅N₄, 1/2 H₂O. Ber. C 28.4. Gef. C 28.2, 28.1.

Mulder hatte im Mittel 28.9% C, 3.6% H, 27.1% N gefunden. Wahrscheinlich hat er ein teilweise entwässertes Präparat analysiert.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers machte Schwierigkeit, da es ziemlich fest gebunden ist; die letzten Anteile gehen erst fort, wenn die Substanz sich schon zu röten beginnt.

Wasserbestimmung: 1.0958 g Sbst. verloren bei 80° unter Evakuieren 0.0034 g H₂O.

C₅H₆O₅N₄, 1/2 H₂O. Ber. H₂O 4.3. Gef. H₂O 3.1.

Krystallwasserfreies Harnsäureglykol entstand aber aus dem Hydrate durch Einwirkung heißen Eisessigs. Zweckmäßig wurde das Hydrat mit der zehnfachen Gewichtsmenge siedenden Eisessigs übergossen und die Mischung einige Minuten im Kochen erhalten, wobei sie sich eben rötlich färbte. Dann wurde mit Wasser, zuletzt mit Eis gekühlt und abgesogen. Die Krystalle wurden mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 90—95%.

0.1819 g Sbst.: 0.1965 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₅H₆O₅N₄. Ber. C 29.7, H 3.0.

Gef. » 29.5, » 3.1.

Die Krystalle waren langgestreckte Täfelchen bzw. schmale, flache Prismen mit dachförmiger Endigung. Sie färbten sich bei 180° rot und zersetzten sich bei 203—205° (k. Th.). Mit Wasser geht der Stoff in das Halbhydrat zurück, zeigt also die gleiche Löslichkeit wie dieses. In siedendem Äthylalkohol löste er sich mit der Löslichkeit 2, in siedendem Methylalkohol und Aceton mit der Löslichkeit 3. In den übrigen, üblichen Lösungsmitteln löste er sich kaum.

Reduktion des Harnsäureglykols zu Hydantoin. In der vorhergehenden Arbeit wurde gezeigt, daß fast alle alkylierten Harnsäureglykole durch Jodwasserstoff gespalten werden, wobei der Glyoxalring als entsprechend substituiertes Hydantoin zu fassen ist. Auch das Harnsäureglykol verhält sich ebenso.

1.0 g Harnsäureglykol wurde, wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben ist, mit 60-proz. Jodwasserstoffsäure reduziert. Der Abdampfungsrückstand wurde mit heißem Alkohol gelöst; beim Abkühlen krystallisierte 0.25 g Hydantoin, das nach Umkrystallisieren bei 220—221° (k. Th.) schmolz. Harries, Weiß¹⁾ gaben 220°, Tafel und Reindl²⁾ 218—220° an. Die Ausbeute betrug über 50% der berechneten Ausbeute.

¹⁾ C. Harries und M. Weiß, A. **327**, 356 [1903].

²⁾ J. Tafel und L. Reindl, B. **34**, 3288 [1901].

Dies Verhalten des Harnsäureglykols, das übrigens schon Mulder — allerdings ohne nähere Angaben zu machen — fand, bestätigt die bisher nur aus der Synthese und der Zusammensetzung geschlossene Auffassung, daß die Alluransäure wirklich Harnsäureglykol ist. Im Einklange damit steht die von Mulder festgestellte Tatsache, daß sie bei Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Parabansäure übergeht und, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, über das Disilbersalz in Iso-apokaffein überführt werden kann.

5-Oxy-hydantoyl-harnstoff. Zahlreiche Versuche wurden angestellt, das Harnsäureglykol zum 5-Oxy-hydantoyl-harnstoff zu isomerisieren und den Kaffolid-Abbau zu ermöglichen. Zunächst ohne Erfolg.

Harnsäureglykol änderte sich nicht, als es in krystallwasserfreiem Zustande mit Eisessig etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt wurde; bei viertelstündigem Kochen zersetzten sich 5—10% davon; der Rest blieb unverändert. Keine Änderung erfolgte, als wasserfreies Harnsäureglykol mit Alkohol, Methylalkohol oder Essigester in geschlossenem Rohre auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Auch beim Sättigen einer Suspension von wasserfreiem Harnsäureglykol und Essigester mit Chlorwasserstoff blieb das Glykol unverändert; ebenso zu 75%, als statt Essigesters Alkohol genommen wurde.

Dagegen erfolgte eine Umsetzung beim Erwärmen in wäßriger Lösung. Eine 10-prozentige, wäßrige Lösung wurde 15 Minuten gekocht und dann unter Druckverminderung zum dünnflüssigen Sirup eingedampft. Wenn die Temperatur dabei zu hoch stieg, oder wenn bis zum dicken Sirup eingedampft wurde, so begann Zersetzung, und es entstanden rötliche Präparate. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wurde unter Umrühren in ein wasserfreies Gemisch von Alkohol und Äther eingetropt. Dabei schieden sich 30% der angewandten Menge als amorphe, flockige, weiße Masse aus. Sie löste sich sehr leicht in Wasser, nicht merklich aber in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzte sie sich bei 204—206°.

0.1917 g Sbst.: 0.2034 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 23.6 cem N (18°, 750 mm).

C₅H₆O₅N₄. Ber. C 29.7, H 3.0, N 27.7.

Gef. » 28.9, » 3.9, » 27.6.

In Anbetracht dessen, daß ein amorpher, nicht reinigungsfähiger Stoff vorliegt, kann die Analyse als ausreichend angesehen werden.

Hiernach scheint 5-Oxy-hydantoyl-harnstoff in der Tat vorzuliegen. Für diese Auffassung spricht die Beobachtung, daß der neue Stoff in Suspension mit Essigester bei 2-stündigem Einleiten von Chlor-

wasserstoff unter Eiskühlung Ammoniumchlorid gibt, was das Harnsäureglykol, wie eben mitgeteilt wurde, nicht tut. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung wurde unter Druckverminderung eingedampft, der Rückstand mehrfach mit Essigester abgeraucht und schließlich mit Essigester ausgezogen. Dabei blieb das gebildete Ammoniumchlorid, allerdings nicht rein, zurück; das Rohprodukt wurde mit wenig Wasser gelöst, und das Ammoniumchlorid mit Platinchlorwasserstoff gefällt. So wurden in zwei Versuchen aus 0.45 g Sbst. 0.06 g Ammoniumchlorid (ber. 0.11 g für 1 Mol. NH_4Cl), aus 0.4 g Sbst. 0.074 g Ammoniumchlorid (ber. 0.1 g) erhalten, d. h. 55 und 74% der berechneten Menge. Daß wirklich reines Ammoniumplatinchlorid vorlag, wurde jedesmal durch Analyse mittels Verglühens festgestellt. Der Essigester-Auszug gab beim Eindampfen einen sirupösen Rückstand, der jedenfalls das Kaffolid enthält. Er wurde vor der Hand nicht näher untersucht.

Spaltung von Harnsäureglykol mit Säuren. Ganz anders verläuft die Umsetzung, wenn Harnsäureglykol mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol behandelt wird. Eine Mischung von 1 g wasserfreiem Harnsäureglykol und 30 g wasserfreiem Alkohol wurde ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Beim Eindampfen der entstandenen Lösung im Vakuum blieb ein Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure schied sich aus ihm 0.35 g Harnstoffnitrat ab, d. h. 60% der für Abspaltung eines Mols Harnstoff berechneten Menge. Schmp. 165° (Zers.). Die Mutterlauge wurde im Vakuumexsiccator neben Kaliumhydroxyd eingedunstet und mit Jodwasserstoff reduziert. Nach der im Vorstehenden beschriebenen Weise wurden so 0.15 g Hydantoin (ber. 0.5 g) isoliert.

Ebenso verlief die Umsetzung, als ein Gemisch von 1 g Harnsäureglykol und 50 g Methylalkohol unter Kühlung durch Eis mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Zum gleichen Resultate führte die Spaltung mit Salpetersäure. 1 g Harnsäureglykol wurde mit einigen ccm verdünnter Salpetersäure während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Stehenlassen im Vakuumexsiccator krystallisierte 0.35 g Harnstoffnitrat aus. Das Filtrat ließ beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefel, aber kein Alloxantin ausfallen; Reduktion des Abdampfungsrückstandes dieser Lösung mit Jodwasserstoff gab 0.15 g Hydantoin. Die Ausbeuten sind also genau dieselben wie oben.

Die letzten Versuche zeigen, daß Säuren, zum Teil auch bei niedrigerer Temperatur, den Alloxankern des Harnsäureglykols an-

greifen. Wahrscheinlich spaltet er zunächst an Stelle 3:4 zu 5-Oxyhydantoylharnstoff auf; sofort wird aber ein Mol Harnstoff abgespalten. Und der Rest der Molekel wird schließlich als Hydantoin gefaßt.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

216. M. M. Richter: Berichtigung, die Bildung der Cyananilsäure betreffend.

(Eingegangen am 22. Mai 1912.)

Die aus Chloranil und Cyankalium entstehende Cyananilsäure konnte seinerzeit¹⁾ auch in sehr geringen Mengen aus der Chloranilsäure erhalten werden.

Diese Angabe ist irrtümlich und aus der Literatur zu streichen.

Sie wurde dadurch veranlaßt, daß die benutzte Chloranilsäure geringe Mengen Chloranil enthielt, wodurch die Bildung der Cyananilsäure ihre Erklärung findet.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Mai 1912.

¹⁾ B. 44, 3472 [1911].

Berichtigungen.

Jahrg. 44, Heft 19, S. 3873, füge unter »Vorträge« hinzu: Redukt. u. Oxydat. dch. Katalyse 2 1984, 3 3180.

- » 45, » 5, » 781, lies in der Aurin-Formel: »Kat₂« statt »Kat«.
- » 45, » 5, » 818, 141 mm v. o. lies: »chlornatriumfrei«
statt »chlorfrei«.
- » 45, » 5, » 820, 101 mm v. o. lies: »Alkalicarbonaten«
statt »Alkali«.
- » 45, » 5, » 820, 123 mm v. o. lies: »alkalischen«
statt »alkoholischen«.
- » 45, » 5, » 816, Anm. 4 und S. 817, Anm. 3, lies: »H.« statt »H.«
- » 45, » 6, » 1011, 99 mm v. o. lies: »ⁿ/₁-Schwefelsäure«
statt »ⁿ/₁-Natronlauge«.
- » 45, » 7, » 1317, 43 mm v. o. lies: »+ 40« statt »+ 50«.
- » 45, » 7, » 1328, 97 mm v. o. lies: »1.079« statt »1.059«.
- » 45, » 7, » 1373, 137 mm v. o. lies: »Titanonitrid«
statt »Titaninitrid«.
- » 45, » 7, » 1373, 165 mm v. o. lies: »Kolloquium« statt »Kollegium«.
- » 45, » 7, » 1398, 137 mm v. o. lies: »Kerkovius« statt »Kerkovins«.