

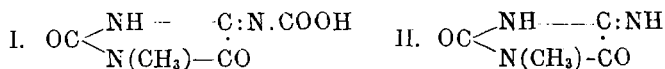
Wurde bei diesen Versuchen weniger Brom angewendet, so daß die über dem Oxy-bromamino-hydantoinnatrium stehende Flüssigkeit alkalisch blieb, so erfolgte keine Umsetzung zu Cyanursäure.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

**277. Heinrich Biltz und Rudolf Robl:
3-Methyl-oxonsäure und 3-Methyl-allantoxidin.**

(Eingegangen am 13. Juli 1921.)

Die Überführung von Allantoin in Oxonsäure (Allantoxansäure) und Allantoxidin hatte bisher nicht ihresgleichen. Es interessierte, festzustellen, ob substituierte Allantoine in gleicher Weise umgesetzt werden können. Wir prüften zunächst das am leichtesten zugängliche 3-Methyl-allantoin; dabei erhielten wir glatt 3-Methyl-oxonsäure (3-Methyl-allantoxansäure) (I.) und 3-Methyl-allantoxidin (II.).



Unsere Versuche bezweckten zugleich eine Aufklärung des letzthin¹⁾ durch Methylierung von Allantoxidin mit Diazo-methan erhaltenen Dimethyl-allantoxidins, in dem die Stellung der Methyl- noch nicht festgestellt ist. Da unser 3-Methyl-allantoxidin mit Diazo-methan in dasselbe Dimethyl-allantoxidin übergeht, muß in diesem das eine Methyl sicher in Stellung 3 stehen. Ob das zweite Methyl seinen Platz in 1 oder in 6 hat, kann erst eine Fortsetzung der Untersuchung ergeben.

Einige Versuche wurden angestellt zur Gewinnung von 1-Methyl-oxonsäure aus 1-Methyl-allantoin. Sie führten vor der Hand nicht zum Ziele. Weitere Versuche in dieser Gruppe sind geplant.

Beschreibung der Versuche.

3-Methyl-allantoin.

Allantoin²⁾ nimmt leicht ein Methyl in Stellung 3 auf. Als Methylierungsmittel empfohlen Behrend und Zieger³⁾ das Dimethylsulfat. Nach unseren Erfahrungen bewährt sich Dimethylsulfat auch zur präparativen Darstellung größerer Mengen 3-Methyl-allantoin bestens.

¹⁾ H. Biltz und R. Robl, B. 53, 1892 [1920].

²⁾ Bei der Darstellung von Allantoin nach E. E. Sundwik, H. 41, 343 [1904], empfiehlt es sich, nach beendigter Oxydation sofort abzufiltrieren und mit Essigsäure anzusäuern; andernfalls leidet die Ausbeute.

³⁾ R. Behrend und R. Zieger, A. 410, 372 [1915].

In ein Gemisch von 15 g Allantoin und 60 ccm Wasser wurde 10-proz. Kalilauge, zuletzt tropfenweis, gesetzt, bis alles gelöst war; dazu waren annähernd 50 ccm erforderlich. Dann wurde mit 17.5 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat geschüttelt. Nach 5 Min. war schwache Erwärmung merklich, die durch Kühlen unter der Wasserleitung entfernt werden kann. Nach etwa 15 Min. kamen Krystalle, deren Menge sich bald stark vermehrte. In der Folge wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt. Abfiltriert wurde zweckmäßig erst am nächsten Tage¹⁾. Ausbeute 11 g. Die Krystalle begannen, entsprechend der Behrend'schen Angabe, von 220° ab zu sintern und schmolzen bei 225° (k. Th.) unter Zersetzung.

Kaliumsalz der 3-Methyl-oxonsäure.

Eine Lösung von 10 g 3-Methyl-allantoin in einem Gemische von 50 ccm Wasser und 55 ccm 10-proz. Kalilauge wurde mit Eiswasser gekühlt und in einigen Anteilen mit einer ebenfalls durch Eis gekühlten Lösung von 6.4 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser, die mit 90 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt war, gemischt. Das Gemisch blieb 4 Stun. in Eiswasser stehen. Durch Zugabe einiger Tropfen Alkohol wurde die grüne Farbe weggenommen und 2 Stdn. Luft durch die Masse geleitet. Nun ließ sich das Mangandioxyd-hydrat leicht abfiltrieren. Das Filtrat wurde mit starker Essigsäure angesäuert und bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der stark eingeeengten Lösung kamen beim Abkühlen farblose Krystalle, deren Menge durch Zugabe von etwas Alkohol vermehrt wurde. Sie wurden nach 1-stündigem Kühlen durch Eiswasser abgesogen und mit wenig Wasser und etwas Alkohol gewaschen. Getrocknet wurde im Vakuum-exsiccator. Ausbeute 5 g. Das Präparat konnte durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge warmen, nicht kochenden Wassers gereinigt werden. Schmale, dachförmig endigende Blättchen. Krystallwasser war nicht vorhanden.

0.2452 g Sbst.: 0.1035 g K_2SO_4 . — 0.1754 g Sbst.: 0.0711 g K_2SO_4 .
 $C_3H_4O_4N_3K$. Ber. K 18.7. Gef. K 18.9, 18.2.

3-Methyl-oxonsäure (3-Methyl-allantoxansäure).

Aus dem Kaliumsalze konnte die freie Säure in derselben Weise erhalten werden, in der wir vor kurzem²⁾ die freie Oxonsäure selbst gewannen.

¹⁾ Auch sonst wird unsere Beobachtung nützlich sein, daß bei Methylierungen mit Dimethylsulfat die Ausbeute durch eine Verlängerung der Einwirkungsdauer gelegentlich recht wesentlich erhöht werden kann.

²⁾ H. Biltz und R. Robl, B. 53, 1975 [1920].

Ein Gemisch von 4 g des eben beschriebenen Kaliumsalzes mit 5 ccm Wasser wurde mit 15 ccm 2-n. Salzsäure versetzt. Unter dem Mikroskope konnte die Umsetzung verfolgt werden: die Blättchen verschwanden, und statt ihrer traten undeutliche, kurze Kryställchen auf. Ausbeute 3 g. Schmp. 222° (k. Th.) ohne erkennbare Zersetzung. Natürlich ist beim Erwärmen Kohlendioxyd abgespalten, und der beobachtete Schmelzpunkt kommt dem dabei entstandenen 3-Methylallantoxaidin zu. Analysiert wurde ein Präparat, das einige Tage im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet war.

0.1512 g Sbst.: 32.2 ccm N (15°, 758 mm).

$C_3H_5O_4N_3$. Ber. N 24.6. Gef. N 24.8.

Beim Erwärmen mit Wasser zersetzte sich Methyl-oxonsäure ebenso wie Oxonsäure unter Abgabe von Kohlenoxyd.

3-Methylallantoxaidin.

2 g Methyl-oxonsäure wurden mit 10 ccm Wasser erwärmt. Bei etwa 40° begann Kohlendioxyd zu entweichen, das in üblicher Weise nachgewiesen wurde. Nachdem alles gelöst war, wurde abgekühlt. Beim Anreiben der Gefäßwandung kamen Krystalle, die nach einem Tage abgesogen wurden; aus der eingeeengten Mutterlauge krystallisierte der Rest. Ausbeute 1.3 g. Gestreckte Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung. Das Rohprodukt sinterte von etwa 200° und schmolz ohne Zersetzung bei 225° (k. Th.). Der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 226° gesteigert werden.

0.1178 g Sbst.: 0.1651 g CO_2 , 0.0459 g H_2O . — 0.1082 g Sbst.: 31.4 ccm N (17°, 756 mm).

$C_4H_5O_2N_3$. Ber. C 37.8, H 4.0, N 33.1.

Gef. » 38.2, » 4.4, » 33.3.

Es glückte bislang nicht, 3-Methylallantoxaidin in α -Methylbiuret überzuführen. 0.7 g wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure $\frac{3}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand bestand wesentlich aus Ammoniumchlorid. Im Destillate war Ameisensäure nicht nachzuweisen. Vielleicht führen Versuche mit schwächerer Säure oder mit Wasser allein zum Ziele.

Dimethylallantoxaidin.

0.5 g fein zerriebenes, trockenes Methylallantoxaidin wurde mit einer aus 5 ccm Nitroso-methylurethan bereiteten Diazo-methan-Lösung in locker verstopftem Erlenmeyer-Kölbchen stehen gelassen. Bald entwich lebhaft Stickstoff. Am nächsten Tage wurde die noch gelbe Lösung bei gelinder Wärme eingedunstet. Es blieben 0.5 g Krystall-

nädelchen. Beim Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Schmelzpunkt auf 164° (k. Th.) ohne Zersetzung. Das aus Allantoxidin vor einiger Zeit erhaltene Präparat war schon bei 158° geschmolzen. Es zeigte sich aber, daß sein Schmelzpunkt durch nochmaliges Umkrystallisieren ebenfalls auf 164° gebracht werden kann. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Präparate. Auch ihre Löslichkeitsverhältnisse waren gleich.

Versuch zur Darstellung von 1-Methyl-oxonsäure.

Das als Ausgangsmaterial dienende 1-Methyl-allantoin ist viel schwerer zugänglich als sein Isomeres. Wir stellten es nach der Vorschrift von E. Fischer und Fr. Ach¹⁾ her; nur gingen wir von » α -Methyl-harnsäure« aus, statt von » ζ -Methyl-harnsäure«. Wir erhielten aus 40 g nur 4 g Rohprodukt, das nach Umkrystallisieren aus Wasser 2 g reines 1-Methyl-allantoin lieferte. Schmp. 256° (k. Th.) unter Zersetzung; Fischer und Ach gaben $255-259^{\circ}$ (korr.) für schnelles Erhitzen an.

2 g 1-Methyl-allantoin wurden in 22 ccm *n*-Kalilauge und 5 ccm Wasser gelöst. Unter Kühlung durch Eis wurde eine Lösung von 1.2 g Kaliumpermanganat in 5 ccm Wasser hinzugesetzt, worauf bald Farbumschlag zu grün erfolgte. Nach zwei Stunden Kühlens wurde vom Mangandioxydhydrate abgesogen, und das farblose Filtrat bei Unterdruck auf dem Wasserbade stark eingengt. Beim Abkühlen schied sich 0.9 g Kaliumsalz ab, aus dem mit Salzsäure die freie Säure erhalten wurde. Sie erwies sich als Oxalsäure. Zu weiteren Versuchen fehlte es uns an 1-Methyl-allantoin.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

278. Heinrich Biltz und Fritz Max: Allantoin und seine Methyl-derivate.

(Eingegangen am 13. Juli 1921.)

Zur sicheren Aufklärung der Formel des Allantoins (1.) erscheint eine genaue Kenntnis seiner Methyl-Abkömmlinge erwünscht. Über diese ist erst verhältnismäßig spät gearbeitet worden; und ihre Reihe ist auch jetzt noch recht lückenhaft. Zuerst wurde das 1-Methyl-allantoin von Hill²⁾ durch Oxydation der 3-Methyl-harnsäure erhalten. Fast ein Vierteljahrhundert später entdeckten E. Fischer und Fr. Ach³⁾ das 3-Methyl-allantoin und stellten die interessante Tatsache fest, daß es sowohl bei der Oxydation der 1-Methyl-

¹⁾ E. Fischer und Fr. Ach, B. 32, 2748 [1899].

²⁾ H. B. Hill, B. 9, 1090 [1876].

³⁾ E. Fischer und Fr. Ach, B. 32, 2745 [1899]