

279. Heinrich Biltz und Fritz Max: Über die Haltbarkeit von Harnsäureglykol-dimethyläther.

(Eingegangen am 13. Juli 1921.)

Bei Ausführung der in der vorhergehenden Abhandlung niedergelegten Versuche wurde beobachtet, daß einzelne Präparate von Harnsäureglykol-dimethyläther sich anders als angegeben verhielten: sie lieferten bei längerem Kochen ihrer wäßrigen Lösung nicht Allantoin, sondern Harnsäureglykol-methylhalbäther. Eine nähere Untersuchung ergab, daß Harnsäureglykol-dimethyläther nicht so beständig ist, wie bisher angenommen wurde. Unter bestimmten Umständen erleidet er schon bei kurzem Aufbewahren eine Umsetzung zu 5-Methoxy-pseudoharnsäure, die sich äußerlich kaum bemerkbar macht. Und diese 5-Methoxy-pseudoharnsäure schließt, wie weiter gezeigt wurde, schon beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung leicht zum Harnsäureglykol-methylhalbäther zusammen. Es gelang, die Bedingungen, die den Harnsäureglykol-dimethyläther unbeständig machen, zu ermitteln.

Zunächst wurde festgestellt, daß Präparate von Harnsäureglykol-dimethyläther, die genau nach der Heynschen Vorschrift¹⁾ hergestellt und dieser entsprechend sehr sorgfältig mit Äther gewaschen waren, nach Trocknung im Vakuum-Exsiccator beliebig lange, z. B. über $\frac{1}{2}$ Jahr lang, haltbar waren. Sie gingen beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung regelmäßig in Allantoin über. Wurde bei ihrer Herstellung aber nur einmal mit Äther gespült, so war die Beständigkeit wesentlich herabgesetzt: wir beobachteten eine Haltbarkeit von etwa 3 Tagen; nach 8 Tagen waren sie größtenteils in 5-Methoxy-pseudoharnsäure umgewandelt. Das zeigte sich besonders einfach in der Löslichkeit gegenüber Methylalkohol: Harnsäureglykol-dimethyläther löst sich leicht und reichlich in warmem Methylalkohol, während 5-Methoxy-pseudoharnsäure darin nur wenig löslich ist. Beim Aufkochen von 1 g solcher Präparate, die mit Äther weniger sorgfältig gewaschen und dann 8 Tage aufbewahrt waren, mit 25 ccm Methylalkohol blieben 0.6 g 5-Methoxy-pseudoharnsäure zurück. Da sich etwa 0.15 g 5-Methoxy-pseudoharnsäure in 25 ccm siedendem Methylalkohol löst, und sich aus 1 g Harnsäureglykol-dimethyläther 0.94 g 5-Methoxy-pseudoharnsäure bilden können, sind bei diesem Versuche insgesamt 80 % des Harnsäureglykol-dimethyläthers umgesetzt.

Besonders haltbar erwiesen sich Präparate von Harnsäureglykol-dimethyläther, bei deren Herstellung soviel Methylalkohol verwandt war, daß sie sich nach der Chlorierung erst auf Zusatz von Äther abschieden. Die dazu erforderliche Menge Methylalkohol wechselte: bei sehr reiner Harnsäure war die siebenfache Menge und mehr nötig; bei weniger reiner genügte die fünf- bis sechsfache Menge.

¹⁾ H. Biltz und M. Heyn, A. 413, 16 [1916].

Lehrreich war das Ergebnis der folgenden Versuchsreihe. Reine Harnsäure wurde mit der vierfachen Menge Methylalkohol chloriert; der Glykoläther schied sich hierbei zum großen Teile schon vor Zugabe von Äther aus. Ein Teil dieses Präparates wurde scharf abgesogen, aber nicht ausgewaschen. Er löste sich klar in Methylalkohol, lagerte sich binnen 24 Stdn. aber weitgehend in 5-Methoxy-pseudoharnsäure um. Ein zweiter Teil wurde einige Male mit Äther gewaschen: von je 1 g blieb beim Aufkochen mit 25 ccm Methylalkohol nach 1 Tage 0.4 g, nach 2 Tagen 0.7 g, nach 6 Tagen 0.75 g ungelöst, was einer endgültigen Umsetzung von 95 % entspricht. Ein dritter Teil wurde sehr sorgfältig mit Äther gewaschen: er hielt sich 2 Tage unverändert und war erst nach 6 Tagen zu 80 % umgesetzt. Noch haltbarer erwies sich ein vierter Teil, der durch mehrfaches Verreiben mit Äther in einer Reibschale und jedesmaliges Absaugen aufs sorgfältigste gereinigt war: er behielt seine Löslichkeit in Methylalkohol 5 Tage und war erst nach 10 Tagen zu 70 % umgesetzt. Es ergibt sich, daß die Umsetzung zu 5-Methoxy-pseudoharnsäure schnell fortschreitet, wenn sie einmal eingesetzt hat; und daß der Beginn des Umsatzes um so länger ausbleibt, je reiner das Präparat ist.

Diese Beobachtungen zeigen, daß der Übergang des Harnsäureglykol-dimethyläthers in 5-Methoxy-pseudoharnsäure durch einen in der Mutterlauge vorhandenen Stoff begünstigt wird. Es lag nahe, ihn in dem bei der Chlorierung entstehenden Chlorwasserstoff zu sehen, weil wäßrige, warme Salzsäure nach den Heynschen Erfahrungen¹⁾ die gleiche Umsetzung ermöglicht. Eine Bestätigung ergab sich, als reiner Harnsäureglykol-dimethyläther, der mit etwas Äther oder Methylalkohol befeuchtet war, in chlorwasserstoff-haltiger Atmosphäre aufbewahrt wurde: schon nach einem Tage war er vollkommen umgewandelt. Trockene Präparate hielten sich länger.

Auch bei der Chlorierung von Harnsäure in Methylalkohol entsteht neben Harnsäureglykol-dimethyläther reichlich 5-Methoxy-pseudoharnsäure, wenn Chlorwasserstoff in hoher Konzentration zugegen ist. In ein Gemisch von 5 g reiner Harnsäure und 40 ccm Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, wurde Chlor geleitet. Vier solche Portionen wurden vereinigt und mit 100 ccm Äther versetzt, wobei sich die Krystallabscheidung vermehrte. Nach 2-stündigem Kühlen mit Eis und Kochsalz wurde abgesogen. Das 24.5 g betragende Rohprodukt hinterließ beim Ausziehen mit Methylalkohol 5.8 g 5-Methoxy-pseudoharnsäure, die an der starken Rötung bei Bestimmung der Zersetzungstemperatur und der Analyse erkannt wurde.

0.1052 g Sbst.: 0.1284 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1021 g Sbst.: 23.0 ccm N (14°, 758 mm).

C₆H₈O₅N₄. Ber. C 33.3, H 3.7, N 25.9.

Gef. » 33.3. » 3.9, » 26.4.

¹⁾ H. Biltz und M. Heyn, A. 413, 21 [1916].

Übergang in Harnsäureglykol-methylalbäther. Eine Lösung von 1 g 5-Methoxy-pseudoharnsäure in 30 ccm Wasser wurde binnen 20 Min. auf 5 ccm eingekocht. Beim Stehenlassen über Nacht schieden sich 0.7 g derbe Prismen mit schiefer Endfläche ab. Schmp: 202—203° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung, wie es für Harnsäureglykol-methylalbäther charakteristisch ist.

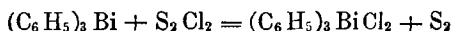
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

280. Fritz Zuckerkandl und Martha Sinai: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf tertiäre aromatische Arsine. (Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Schwefelchlorürs.)

[Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.]

(Eingegangen am 4. August 1921.)

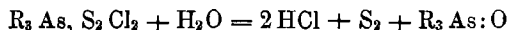
Läßt man Schwefelchlorür auf Triphenylwismut einwirken, so entsteht Triphenylwismutdichlorid¹⁾, das offenbar²⁾ nach der Gleichung:



entstanden war. Wäre diese Reaktion auch auf tertiäre aromatische Arsine anwendbar, so könnte man auch solche Arsindichloride darstellen, die nach der bisherigen Methode — Einwirkung von Chlor auf die tertiären Arsine³⁾ — nicht zu erhalten sind. Dies ist bei gewissen substituierten Arsinen der Fall, wie zum Beispiel beim *p,p',p''*-Hexamethyltriamino-triphenylarsin, $[(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4]_3\text{As}$, das bei direkter Einwirkung von Chlor immer im Kern substituierte Derivate liefert.

Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf tertiäre aromatische Arsine verläuft nun ganz anders. Läßt man sie in einem indifferenten Lösungsmittel, wie trockenem Äther oder Schwefelkohlenstoff, miteinander reagieren, so fällt ein schwefelhaltiges Reaktionsprodukt aus, dessen Analysen und Eigenschaften auf ein Additionsprodukt von Schwefelchlorür an tertiäres Arsin, $\text{R}_3\text{As}, \text{S}_2\text{Cl}_2$, stimmen.

Diese Additionsprodukte liefern beim Behandeln mit Wasser respektive Alkalien nach der Gleichung



momentan die entsprechenden Oxyde, Salzsäure und Schwefel. Das Arsen ist also hier von dreiwertigem in fünfwertigen Zustand über-

¹⁾ Challenger, Soc. 109, 250; C. 1916, II 220.

²⁾ Uns stand nur das Referat des Zentralblattes zur Verfügung.

³⁾ Michaelis und La Coste, A. 201, 242; Michaelis, A. 321, 162.