

Einwirkung von
Stickstofftrioxyd auf das Allo-benzalpthalid.

In eine benzolische Aufschlammung von 6 g Allo-benzalpthalid wurden 2 Stdn. nitrose Gase eingeleitet. Von der dunkelgrünen Lösung wurde nach 2-stdg. Stehen das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Die Verbindung bildet schwefelgelbe Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Benzol analysenrein erhalten wurden. Schmp. 206—210°.

0.1848 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2077 g Sbst.: 19.0 ccm N (16°, 741 mm).

C₁₅H₁₀O₈N₂. Ber. C 67.64, H 3.79, N 10.53. Gef. C 67.71, H 3.74, N 10.67, 10.54.

**498. H. Biltz und H. Klein:
Abbau einiger Harnsäureglykol-äther durch Lauge.**

(Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

Vor einigen Jahren war gefunden worden¹⁾, daß sich eine Reihe von Harnsäureglykol-äthern durch kochendes Wasser zu den entsprechenden Allantoinen abbauen läßt. So entsteht aus Harnsäureglykol-dimethyläther sein halbes Gewicht an Allantoin und aus den Glykol-dialkyläthern der im Folgenden aufgeführten alkylierten Harnsäuren in 30—50% Ausbeute die darunter verzeichneten Allantoine:

Methyl-harnsäuren:	1	7	1.3	7.9	1.7	Äthyl-harnsäure:	7
Methyl-allantoine:	3	3	1.3	1.3	3.8	Äthyl-allantoin:	3

Allantoin-Bildung blieb dagegen aus bei den Harnsäureglykol-äthern mit Methyl in 3.7, 3.9, 1.3.7 und 1.3.7.9. Nun war nahe dem Abschlusse dieser Untersuchung beobachtet worden, daß sich Harnsäureglykol-dimethyläther durch Lösen in zimmerwarmer Kalilauge und alsbaldiges Ansäuern mit guter Ausbeute in Allantoin überführen läßt²⁾. Wir stellten uns die Aufgabe, dies aussichtsvoll erscheinende Verfahren auf die Glykoläther substituierter Harnsäuren anzuwenden und hofften, mit ihm auch die Glykoläther, die sich Wasser gegenüber als beständig erwiesen hatten, in Allantoine überzuführen, wodurch noch fehlende Allantoine hätten erhalten werden können. Das glückte aber nur bei der Tetramethyl-harnsäure, und auch da nur unter schlechter Ausbeute, während die anderen Glykoläther, die von uns untersucht wurden, weitergehende und neuartige Abbauten erfuhren. Allantoine werden durch Lösen in Lauge und darauf folgendes Ansäuern somit nur von den Glykoläthern der Harnsäure selbst und der ebenfalls symmetrischen, vollmethylierten Tetramethyl-harnsäure erhalten.

1. Abbau des Tetramethyl-harnsäureglykol-dimethyläthers.

Das Ausgangsmaterial wurde aus Kaffein über 8-Methoxy-kaffein und Tetramethyl-harnsäure³⁾ hergestellt. Es wurde durch verdünnte Lauge bei Zimmertemperatur nicht angegriffen; konz. Laugen spalteten, namentlich beim Erwärmen, Methylamin ab, wobei mehrfach beim Auf-

¹⁾ H. Biltz und F. Max, B. 54, 2451 [1921].

²⁾ l. c., S. 2475.

³⁾ H. Biltz und K. Strufe, A. 413, 200 [1916].

arbeiten Tetramethyl-allantoin in geringer Menge gefaßt wurde. Verhältnismäßig am besten, aber immer noch sehr mäßig, war die Ausbeute, als eine Lösung von 1.5 g Glykoläther in 4 ccm heißem Wasser mit 15 ccm kalt gesättigter Bariumhydroxyd-Lösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Bald begann eine Abscheidung von Bariumcarbonat. Nach 20 Min. wurde mit Kohlensäure neutralisiert und das Filtrat eingeeengt. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator blieb ein halbfester Rückstand, aus dem durch Verreiben mit Petroläther 0.04 g Tetramethyl-allantoin-Monohydrat erhalten wurden. Sein Schmelzpunkt lag ebenso wie der eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate bei 86—93°. Durch vorsichtiges Destillieren wurde wasserfreies Tetramethyl-allantoin vom Schmp. 111—112° (am kurzen Thermometer) erhalten.

2. Einwirkung von Lauge auf die Glykoläther der 1- und der 7-Methyl-harnsäure.

Der bisherige lange Weg vom Theobromin zur 1-Methyl-harnsäure konnte etwas abgekürzt werden. Es erübrigte sich, die Oxydationslösung des Theobromins⁴⁾ zu reduzieren, das Dimethyl-alloxantin abzufiltrieren und zu Methyl-alloxan zu oxydieren. Vielmehr konnte sie unmittelbar mit Hydroxylamin zu Methyl-violursäure umgesetzt werden, die als ein weniger leicht löslicher Stoff bequem zu isolieren war. Methyl-violursäure wurde mit Stannochlorwasserstoff zu Methyl-uramil reduziert⁵⁾, wobei es sich als wichtig herausstellte, die Temperatur nicht über 70° steigen zu lassen. Der weitere Weg führt wie üblich über 1-Methyl-pseudoharnsäure.

20 g Theobromin werden in bekannter Weise mit Kaliumchlorat und Salzsäure vorsichtig oxydiert. Nach Wegsaugen freien Chlors und Abfiltrieren von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol wurde die Lösung mit 10 g Hydroxylamin-Hydrochlorid 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50 ccm kaltem Wasser verrührt. Durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wurden 8.0—8.6 g Methyl-violursäure erhalten. Schmp. 202 bis 203° (k. Th.^{6a)}, unter Aufschäumen und starker Rötung).

7-Methyl-harnsäure wurde aus Harnsäure über 5-Methylamino-pseudoharnsäure und 7-Methyl-uramil⁶⁾ gewonnen.

Bei Einwirkung von Lauge auf die Glykoldimethyläther dieser beiden Monomethyl-harnsäuren stellte sich eine auffallende Beständigkeit heraus. 9-proz. Lauge wirkte während 2 Min. bei Zimmertemperatur kaum ein; fast 90% des Glykoläthers wurde durch Ansäuern zurückerhalten. Bei längerer Einwirkung entwich Ammoniak; aber auch nach 2 Tagen war noch nicht alles umgesetzt. Erst bei Verwendung von 20-proz. Kalilauge war nach 9 Stdn. aller Glykoläther verbraucht.

Die angesäuerten Lösungen wurden filtriert und eingedampft. Aus den glasigen Rückständen ließ sich auf keine Weise ein reiner Stoff herausarbeiten.

Es erscheint bemerkenswert, daß das Methyl in Stellung 1 oder 7 die bei dem Harnsäureglykol-äther glatt erfolgende Allantoin-Bildung völlig verhindert. Den Grund hierfür glauben wir darin zu sehen, daß das Gleichgewicht in der Molekel durch dieses Methyl verschoben ist; je nachdem es in 1 oder 7 steht, ist entweder der 6-Ring oder der 5-Ring stark unsymmetrisch belastet, wodurch die Umsetzungsfähigkeit des ganzen Systems

⁴⁾ H. Biltz, B. 45, 3674 [1912]. ⁵⁾ H. Biltz und F. Max, B 54, 2466 [1921].

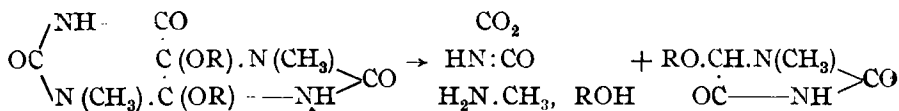
^{6a)} = am kurzen Thermometer.

⁶⁾ H. Biltz, K. Marwitzky und M. Heyn, A. 423, 127 [1921].

weitgehend verändert wird. Evident ist die Veränderung geringer in dem durch vier Methyl- gleichmäßig belasteten Tetramethyl-harnsäureglykoläther, der, wie oben gezeigt, zur Allantoin-Bildung befähigt ist.

3. „Cyansäure-Abbau“ der 3,7- und 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-äther.

Die Einwirkung starker Lauge auf die Glykoläther der 3,7- und 3,9-Dimethyl-harnsäure und darauffolgendes Ansäuern führte zu einem neuen und unerwarteten Abbau; da bei ihm Cyansäure frei wird, ist er als Cyansäure-Abbau bezeichnet. Wesentlich für sein Eintreten scheint zu sein, daß im Pyrimidin-Ringe der Harnsäure nur ein Alkyl, und zwar an Stelle 3, steht. Von den Bestandteilen des Pyrimidin-Ringes tritt dies NCH_3 als Methylamin, ferner ein CO als Kohlendioxyd und $\text{NH}\cdot\text{CO}$ als Cyansäure aus, während das in 4 stehende OR verseift wird, so daß bisher unbekannte Äther des 1-Methyl-5-oxy-hydantoin entstehen⁷⁾.



Ein Auftreten von Cyansäure beim Abbau von Harnsäure-Abkömmlingen wurde vor einigen Jahren zuerst bei der thermischen Spaltung von 4-Oxy-4,5-dihydro-7,9-dialkyl-harnsäuren beobachtet⁸⁾; da 1,3-Dialkyl-hydantoinamide entstanden, ist hier der Pyrimidin-Ring in 3,4 geöffnet und CO und NH aus den Stellen 2,3 als Cyansäure ausgetreten.

Eine genauere Beobachtung des Abbaues unserer Harnsäureglykol-dimethyläther führte zu der Erkenntnis, daß die durch obige Formeln veranschaulichte Umsetzung stufenweise verläuft. Bei Einwirkung von Lauge tritt Methylamin nur zum geringen Teile aus: Aus einem Gemische von 2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther und 6 ccm 33-proz. Kalilauge wurden in 3 Tagen nur 0,03 g Methylamin frei, während sich für Abgabe eines Mols 0,20 g Methylamin berechnet. Wurde die alkalische Lösung nun durch Zutropfen von Salzsäure neutralisiert, so trat deutlich Methylamin-Geruch auf, der erst verschwand, als die Reaktion sauer geworden war; jetzt erst entwich Kohlendioxyd und Cyansäure, welche an ihrem Geruche und an ihrer Reaktion mit Kobaltacetat⁹⁾ erkannt wurde.

Hieraus wäre zu schließen, daß in der alkalischen Lösung zunächst eine Aufspaltung erfolgt, daß aber Methylamin dabei im wesentlichen noch gebunden bleibt und erst während des Ansäuerns austritt. Die Aufspaltung kann an der Bindung 1—6 erfolgen, worauf Cyansäure aus der offenen Methylharnstoff-Kette abspaltet, und CO in 6 als Kohlensäure austritt. Möglich wäre aber auch eine Aufspaltung in 1—2, wobei Cyansäure aus den in 1 und 6 befindlichen Bestandteilen entsteht; CO von Stellung 2 bliebe zunächst als Carboxyl und könnte in der alkalischen Lösung als Natriumsalz das NCH_3 in 3 schützen, so daß erst beim Ansäuern die freie Carbonsäure

⁷⁾ Über 3-Methyl-5-methoxy-hydantoin vergl. H. Biltz und M. Kobel, B. 54, 1820 [1921]. — Über 1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin vergl. H. Biltz und D. Heidrich, B. 54, 1833 [1921].

⁸⁾ H. Biltz und R. Lemberg, A. 432, 143, 162, 169 [1923].

⁹⁾ E. A. Schneider, B. 28, 1540 [1895].

entsteht, die dann als eine Carbaminsäure sofort CO_2 abgibt und weiter zerfällt. Die soeben an zweiter Stelle entwickelte Abbaumöglichkeit würde in ihrem Anfange dem Kaffeidin-Abbau entsprechen und böte eine annehmbare Erklärung für die Geringfügigkeit der Methylamin-Abgabe aus alkalischer Lösung.

Eine Abspaltung von Methyl-harnstoff in der alkalischen Lösung ist nicht wahrscheinlich, höchstens als Nebenreaktion; denn Methyl-harnstoff zerfällt mit Lauge bekanntlich in Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin. Wir konnten diesen Zerfall bestätigen; nur in eben nachweisbarer Menge entstand Cyansäure, als 1 g Methyl-harnstoff mit 3,5 ccm 40-proz. Kalilauge bis fast zum Sieden erhitzt wurde. Jedenfalls tritt diese Zersetzung wesentlich zurück hinter der entsprechenden Cyansäure-Spaltung unseres Methylharnsäure-Derivates.

Abbau des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläthers.

Das Ausgangsmaterial wurde aus Theobromin über 3,7-Dimethyl-chlor-isoharnsäure¹⁰⁾ hergestellt. Zur Herstellung der 3,7-Dimethyl-chlor-isoharnsäure ist zu bemerken, daß bei der Chlorierung von Theobromin in Eisessig dieser etwa 1,7% Wasser enthalten muß, worauf bei der angeführten Beschreibung nicht hingewiesen ist. Über den Wassergehalt des vorliegenden Präparates von Eisessig unterrichtet man sich am bequemsten durch Bestimmung des Schmelzpunktes, wozu ein weites Probierglas und ein in $\frac{1}{10}^0$ geteiltes Thermometer ausreicht.

Schmp.	16.6	15.6	14.8	13.7	11.9 ⁰
Wassergehalt ..	0.0	0.5	1.0	1.7	2.9%.

3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther erwies sich gegen Lauge recht beständig. Eine zimmerwarme Lösung in 30-proz. Kalilauge roch zwar bald nach Amin, schied aber nach $\frac{1}{4}$ Stde. beim Ansäuern noch über die Hälfte Glykoläther unverändert wieder ab, wobei Kohlendioxyd entwich, und Cyansäure zu riechen war. Erst mit 40-proz. Kalilauge war in 1 Stde. alles umgesetzt, ebenso auf dem Wasserbade mit 20-prozentiger in $\frac{1}{4}$ Stde. Ameisensäure, auf deren Freiwerden wir den Geruch zunächst zurückgeführt hatten, entstand nicht.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin ließ sich aus den alkalischen Lösungen durch Ansäuern, Eindampfen, Ausziehen mit Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes vom alkoholischen Auszuge mit Toluol erhalten. Bequemer und ergiebiger war folgende Vorschrift: 3 g Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther blieben mit 7 ccm 30-proz. Kalilauge 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und bei 40–50⁰ eingedampft. Der noch feuchte Rückstand wurde im Vakuum-Exsiccator völlig getrocknet und mit Essigester ausgezogen. Aus der Lösung krystallisierte fast 0,5 g Rohprodukt aus. Schmp. 93–95⁰ (k. Th.). Es wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol oder bequemer aus Wasser gereinigt, wobei sechseckige Blättchen kamen, oder derbe Täfelchen von 2–3 mm Kantenlänge und rhombischem Umriss mit abgestumpften, spitzen Ecken. Schmp. 99,5–100,5⁰ (k. Th.).

0,1302 g Sbst.: 0,2180 g CO_2 , 0,0787 g H_2O . — 0,1534 g Sbst.: 23,5 ccm N (16⁰, 756 mm). — 0,0923 g Sbst.: 14,2 ccm N (15 $\frac{1}{2}$ ⁰, 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 45,5, H 6,4, N 17,7. Gef. C 45,7, H 6,8, N 17,7, 17,7.

¹⁰⁾ H. Biltz und P. Damm, A. 406, 32, 36 [1914].

Der Stoff löst sich reichlich in Alkohol, Essigester (Löslichkeit beim Sieden etwa 20), Wasser (16), Benzol (12), Toluol (10), wenig in Äther und in den eben genannten Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur.

Wichtig für die Aufklärung war die Reduktion. Aus 0.18 g wurden mit Jodwasserstoff 0.012 g 1-Methyl-hydantoin erhalten. Schmp. 154–155° (k. Th.); ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Abbau des 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläthers.

In gleicher Weise wurden unter gleichen Erscheinungen aus 2 g Glykol-dimethyläther 0.15 g 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin erhalten. Es krystallisierte aus Essigester in feinen Blättchen. Schmp. 118° (k. Th.). Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Äthylverbindung.

0.0768 g Sbst.: 13.25 ccm N (17°, 744 mm). — $C_8H_{14}O_3N_2$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.5.

Abbau des 3.9-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläthers.

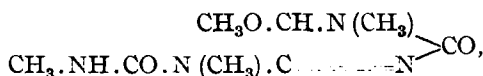
8-proz. Kalilauge veränderte auch in Stunden nicht, wohl aber 20-proz. Kalilauge, wobei Methylanin frei wurde. Beim Ansäuern entwich reichlich Cyansäure und Kohlendioxyd; das erwartete 3-Methyl-5-methoxy-hydantoin herauszuarbeiten, glückte nicht.

4. Einwirkung von Lauge auf 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther.

Das Ausgangsmaterial wurde aus Kaffein¹¹⁾ bereitet. Das Rohprodukt konnte aus viel Alkohol umkrystallisiert werden. Sparsamer war, es mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Methylalkohol 5 Min. im Wasserbade zu erhitzen und nach dem Abkühlen abzusaugen; das dadurch von Säure völlig befreite Präparat ließ sich jetzt bequem aus der 6-fachen Menge siedend heißen Wassers ohne wesentlichen Verlust umkrystallisieren, wenn ein Kochen der Lösung vermieden wurde.

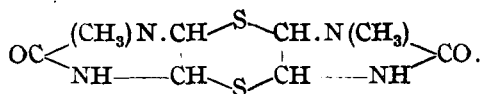
Kochende 1–1 $\frac{1}{2}$ -proz. Kalilauge spaltete Methylamin ab. Nach einstündiger Kochdauer wurde durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten Lösung und Ausziehen mit Alkohol zu etwa $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge ein Sirup erhalten, der sich auf keine Weise krystallisieren ließ; Reduktion des Sirups mit Jodwasserstoff lieferte etwa $\frac{1}{5}$ der berechneten Menge 1-Methyl-hydantoin. Auch hier ist somit ein Abbau des Pyrimidin-Ringes eingetreten.

Ein krystallisierbares Abbauprodukt $C_8H_{14}O_3N_4$ wurde beim Lösen des Glykoläthers in zimmerwarmer 30-proz. Kalilauge, Neutralisieren nach einem Tage, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Essigester erhalten. Der Stoff ist unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser und Abgabe von 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. CH_3OH entstanden. Unter Berücksichtigung der im folgenden Abschnitte mitgeteilten Erfahrungen bei Einwirkung von Ammoniak auf den Glykoläther ist es zweifellos, daß die Aufspaltung an der Bindung 1.6 einsetzt; bei den mildereren Bedingungen unseres Versuches bleibt die offene Dimethylharnstoff-Kette erhalten; aber CO von Stellung 6 und OCH_3 von 4 treten aus, weshalb dem neuen Stoffe die Formel eines 1-Methyl-4-dimethylureido-5-methoxy- Δ 3.4-glyoxalons-(2),



¹¹⁾ H. Biltz und M. Heyn, A. 418, 180 [1916].

zuzuschreiben ist. Für den tertiären Stickstoff in 3 — entsprechend Stellung 9 der Harnsäure-Zählung — spricht die Tatsache, daß der Stoff sich Säuren gegenüber als schwache Base verhält. Methyl nahm er weder mit Diazomethan noch mit Dimethylsulfat auf. Damit fällt eine zuerst von uns in Betracht gezogene Formel, nach der NH in 3, und die Doppelbindung in 5.6 steht. Lehrreich ist ein Vergleich mit dem im folgenden Abschnitte beschriebenen Produkte, das bei Einwirkung von Methylamin auf 1.3.7-Tri-methyl-harnsäureglykol-dimethyläther entstand, und das zweifellos als 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylmethylamid aufzufassen ist. Eine weitere Aufklärung der Konstitution des vorliegenden Stoffes durch Studium des Abbaues gelang nicht. Einwirkung von Jodwasserstoff lieferte unter Reduktion um zwei Wertigkeitsstufen ein Polyjodid R.J₃, aus dessen Zusammensetzung sich für R ein Molekelgewicht von etwa 97 berechnet. Um den zugrunde liegenden Stoff zu fassen, wurde das Polyjodid mit Schwefeldioxyd reduziert und der Gesamtjodwasserstoff mit Bleicarbonat gefällt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat schied sich zunächst wenig Bleisulfid ab, und aus dem Filtrate davon langsam, am besten bei 60—80°, ein hellroter Niederschlag, der bei 350° sublimierte und sich in den üblichen Lösungsmitteln kaum löste. Die Analyse des Rohproduktes führte zu einer Formel C₅H₆ON₂S, nach der die offene Dimethylharnstoff-Kette der obigen Formel abgespalten sein muß. Eine Aufklärung des Stoffes gelang nicht; in Betracht zogen wir auch die Formel C₈H₁₂O₂N₄S₂, auf die die Analyse jedoch weniger stimmt:



Zur Herstellung des Stoffes C₈H₁₄O₃N₄ wurden 16 g 1.3.7-Tri-methyl-harnsäureglykol-dimethyläther nach und nach in 35 g gekühlte 33-proz. Kalilauge eingetragen. Beim Stehen entwich Methylamin, das, wie eine Untersuchung des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes unter dem Polarisations-Mikroskope zeigte, frei von Ammoniak war. Nach 2—3 Tagen wurde die Lösung mit verd. Salzsäure genau neutralisiert und bei Unterdruck auf dem Wasserbade bei 50—60° eingedampft. Der schwach nach Methylamin riechende Rückstand wurde mehrmals mit siedendem Essigester ausgezogen. Beim Abkühlen schieden sich 7.1 g zu Sternen vereinigte Kryställchen ab. Bei langsamem Umkrystallisieren aus der 15-fachen Menge Essigester kamen derbe Rhomboederchen. Schmp. 123—124° (k. Th.). Wasserfeuchte Präparate verloren beim Trocknen bei 95° etwas Methylamin, trockne nicht. Aus dem gleichen Grunde wird eine kochende wäßrige Lösung langsam alkalisch.

0.1585 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.1063 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 738 mm).

C₈H₁₄O₃N₄. Ber. C 44.8, H 6.6, N 26.2. Gef. C 45.0, H 6.8, N 25.8.

Äthyl- und Methylalkohol sowie Wasser lösen auch bei Zimmertemperatur leicht; die Löslichkeit in siedendem Essigester beträgt etwa 8, bei Zimmertemperatur ist sie gering. Ähnlich verhalten sich Benzol und Toluol. Äther löst wenig. Wasserstoffsuperoxyd wirkte kaum ein; selbst 1-stündiges Erwärmen mit Perhydrol auf dem Wasserbade ließ die Hauptmenge unangegriffen.

Perchlorat: Beim Zutropfen von 1,5 g 60-proz. Überchlorsäure zu 0,7 g entstand vorübergehend eine Lösung; bald kamen Krystalle. Der Brei wurde auf Ton abgeseigt und mit wenig Alkohol gewaschen.

0,1622 g Sbst.: 0,0791 g AgCl. — $C_8H_{14}O_3N_4$, $HClO_4$. Ber. Cl 11,3. Gef. Cl 12,1.

Salzsaures Salz: Eine Lösung von 0,5 g in 3 ccm entwässertem Alkohol schied beim Einleiten von Chlorwasserstoff 0,35 g Krystalle ab. Zersetzung bei 190° unter Gelbrotfärbung. Der Chlorgehalt eines bei 105° getrockneten Präparates wechselte je nach der Erhitzungsdauer, überstieg aber den für $C_8H_{14}O_3N_4$, HCl berechneten Wert um einige Prozente.

Reduktion von 3 g mit 8 ccm konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade führte nicht zu 1-Methyl-hydantoin, sondern zu 6,7 g eines metallisch grün glänzenden, bei Durchsicht braunen Polyjodids. Vierkantige Prismen mit schräger Endfläche. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, wenig in Wasser.

0,2488 g Sbst.: 0,2008 g Jod (nach Dennstedt). — 0,2342, 0,2407 g Sbst. verbr. 9,98, 10,28 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung.

Gesamt-Jod: Ber. 80,7, gef. 80,7. Polyjodid-Jod: Ber. 53,8, gef. 54,1, 54,2.

Zur Prüfung, ob sich in der vom Polyjodid abfiltrierten Mutterlauge Dimethylharnstoff nachweisen ließ, wurde bei Unterdruck zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem Essigester ausgezogen; es war im Auszuge aber kein Dimethylharnstoff, wohl aber Methylamin nachzuweisen.

Zur Feststellung der Wertigkeitsstufe, um die der Stoff $C_8H_{14}O_3N_4$ bei Bildung des Polyjodids reduziert wird, wurden 0,2140 g in Kohlendioxyd-Atmosphäre mit farbloser Jodwasserstoffsäure $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade reduziert. Zum Binden freigesetzten Jods wurden 19,7 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung verbraucht. Für eine Reduktion um zwei Wertigkeitsstufen berechnen sich 20,2 ccm. Wurde ohne Kohlendioxyd reduziert, so wurden etwas höhere Werte erhalten, nämlich 20,5 und 20,9 ccm.

Zur Befreiung von Jod wurde Schwefeldioxyd in ein Gemisch von 11 g Polyjodid und 30 ccm Wasser geleitet. Durch die farblose Lösung wurde zum Vertreiben der Hauptmenge überschüssigen Schwefeldioxyds Kohlendioxyd gesogen. Dann wurde unter Umrühren mit Bleicarbonat versetzt. Aus dem Filtrate fiel mit Schwefelwasserstoff zunächst etwas Bleisulfid und weiterhin bei $60-80^\circ$ ein hochroter Stoff in geringer Menge. Ausbeute 0,21 g; doch konnte aus dem Filtrate mit Schwefelwasserstoff noch etwas mehr gefällt werden. Er zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern sublimierte bei etwa 350° . In Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig löste er sich wenig. Analysiert wurde ein gut getrocknetes Rohprodukt.

0,0812 g Sbst.: 0,1233 g CO_2 , 0,0232 g H_2O , 0,1294 g $BaSO_4$. — 0,0828 g Sbst.: 15,0 ccm N (17° , 747 mm).

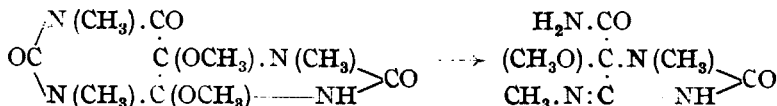
$C_8H_6ON_2S$. Ber. C 42,2, H 4,3, N 19,7, S 22,6. Gef. C 41,4, H 3,2, N 20,6, S 21,9.

Da nur eine Analyse vorliegt, und der Stoff nicht ohne großen Verlust gereinigt werden konnte, ist die abgeleitete Formel nur als angenähert anzusehen.

5. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 1,3,7-Trimethylharnsäureglykol-dimethyläther.

Zur weiteren Aufklärung der im vorigen Abschnitte beschriebenen Verhältnisse wurde die Einwirkung schwächerer Basen auf 1,3,7-Trimethylharnsäureglykol-dimethyläther untersucht. Ammoniak und Methylamin-Lösung wirkten bei Zimmertemperatur nicht ein. Bei 100° erfolgte Umsetzung. Mit Ammoniak entstand das schon bekannte¹²⁾ 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylamid, mit Methylamin das entsprechende, noch nicht beschriebene Methylamid.

¹²⁾ H. Biltz und P. Damm, A. 406, 87 [1914].



Auch hier erfolgt Lösung der Bindung 1.6. Durch Amid-Bildung wird das CO in 6 gefestigt, während bei der erhöhten Versuchstemperatur die offene Harnstoff-Kette mit dem in 4 haftenden OCH₃ abgebaut wird. Der Umsetzungsverlauf ist somit anders, wenn auch ähnlich wie bei Einwirkung von Kalilauge.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylamid.

3.2 g 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther wurden mit 7 g konz. Ammoniaklösung im Einschmelzrohre 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich 1.2 g einer schweren Krystallmasse ab. Lange, flache Prismen mit rechtwinklig angesetzter Endfläche. Nach Umkrystallisieren aus der 6-fachen Menge Wasser erschienen die Plättchen schiefwinklig verzogen. Schmp. 254° (k. Th.) unter Zersetzung und Bräunung. Ebenso verhielt sich ein Gemisch mit dem Dammschen Präparate. Auch in allen übrigen Eigenschaften waren beide Stoffe gleich.

0.1203 g Sbst.: 29.45 ccm N (15°, 742 mm). — C₈H₁₂O₃N₄. Ber. N 28.0. Gef. N 27.9.

Die Löslichkeit in heißem Methyl- und Äthylalkohol betrug etwa 8—10. Säuren lösten unter Salzbildung; mit Lauge schied sich der Stoff unverändert wieder ab. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure wird Ammoniak abgespalten, das als Ammoniumchlorid durch dessen Eigenschaften und Analyse nachgewiesen wurde.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylmethylamid.

3 g Glykoläther wurden mit 6 g 33-proz. wäßriger Methylamin-Lösung 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierten 1.1 g aus. Rechteckige Plättchen. Umkrystallisiert wurde aus Wasser oder Methylalkohol. Schmp. 270° (k. Th., unter Aufschäumen und Rotbraunfärbung).

0.1300 g Sbst.: 0.2154 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 30.9 ccm N (18°, 758 mm).

C₈H₁₄O₃N₄. Ber. C 44.8, H 6.6, N 26.2. Gef. C 45.2, H 6.5, N 26.3.

In Essigester, Benzol, Äther löste sich der Stoff auch bei Siedetemperatur wenig. Er gab die Biuret-Reaktion. Worauf sie bei diesen Stoffen beruht, ist nicht klar. Die früher geäußerte Vermutung, daß in Lauge ein Abbau zu ω; ω'-Dimethyl-biuret erfolge, trifft jedenfalls nicht zu, da dieses, wie wir jetzt wissen, die Biuret-Reaktion nicht gibt.

Mit Äthylamin erfolgte eine gleiche Umsetzung; doch gelang es nicht, das ölige Umsetzungsprodukt zu krystallisieren. Seine wäßrige Lösung gab die Biuret-Reaktion, wenn auch schwach.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.