

115. Heinrich Biltz, Günther Schiemann: Darstellung von Parabansäure.

(Eingegangen am 18. Februar 1926.)

Parabansäure ist nicht bequem zu erhalten. Die Synthese aus Oxalylchlorid¹⁾ und Harnstoff gibt, abweichend von den entsprechenden Synthesen alkylierter Parabansäuren, nur mäßige Ausbeute. Andere Synthesen sind nicht besser. Somit bleibt das alte Verfahren der Oxydation von Harnsäure, bei dem der Weg über Alloxan und Alloxansäure²⁾ führt. Als Oxydationsmittel wurde meist Salpetersäure empfohlen. Dies Verfahren ist aber trotz wiederholter Verbesserungen³⁾ zeitraubend und liefert ein Rohprodukt, das meist erst durch mehrfaches, verlustreiches Umkrystallisieren völlig gereinigt werden kann. Asche gibt 32–33% der berechneten Ausbeute an.

Vor kurzem wurde nun gefunden⁴⁾, daß Harnsäure sehr glatt durch Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von etwas Salzsäure zu Parabansäure oxydiert werden kann, wobei als Zwischenprodukt ebenfalls Alloxan auftritt. Wir haben jetzt weitere Versuche angestellt und günstige Bedingungen für die Darstellung ausgeprobt.

Zunächst wurde von roher Harnsäure ausgegangen. Dabei störte starkes Schäumen, so daß nur kleine Ansätze auf einmal verarbeitet werden konnten. Die hochsteigende Blasenmasse hob beträchtliche Mengen Harnsäure aus der Flüssigkeit und entzog sie jeweils der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds. Deshalb erwies es sich zweckmäßig, das Kochen nach einiger Zeit zu unterbrechen, zu filtrieren und den Filterinhalt — zweckmäßig die Löserückstände mehrerer Versuche zusammen — erneut zu oxydieren. So wurden aus 10 g Harnsäure, die in 5 Portionen verarbeitet wurden, 4.5 g farblose Parabansäure vom Zers.-Pkt. 210–217° erhalten, d. h. 66% der berechneten Ausbeute. Dies Rohprodukt konnte durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Wasser leicht völlig gereinigt werden.

Versuche, das sehr lästige Schäumen durch Zusätze zu unterdrücken, führten nicht zum Erfolge; auch störten die Fremdkörper das Auskrystallisieren. Schließlich zeigte sich, daß das Schäumen bei Verwendung von reiner Harnsäure sehr viel geringer ist, so daß sich jetzt größere Mengen auf einmal bequem umsetzen ließen. Es ergab sich folgende Vorschrift:

In einem 1-l-Bechergläse wird ein Gemisch von 20 g reiner Harnsäure, 600 ccm Wasser, 80–100 ccm 2-n. Salzsäure und 60 ccm Perhydrol gekocht. Nach 1½ Stdn. Kochdauer ist alles gelöst. Das Filtrat wird auf ungefähr 80 ccm eingedampft. Beim Abkühlen krystallisieren etwa 9 g farblose Parabansäure, und aus dem eingeeengten Filtrate noch 1½–2 g. Diese Ausbeute entspricht 77–81% der berechneten. Der Zers.-Pkt. von etwa 215° zeigt an, daß schon das Rohprodukt recht rein ist. Durch 1–2-maliges Umkrystallisieren aus Wasser, das erste Mal unter Zusatz von etwas Tierkohle und einigen Tropfen Salpetersäure, kann es völlig gereinigt werden und weist dann häufig den nur bei außerordentlich reinen Präparaten beobachteten Zers.-Pkt. 243° (k. Th.) auf.

¹⁾ H. Biltz und E. Topp, B. **46**, 1392 [1913].

²⁾ H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, A. **413**, 76 [1916].

³⁾ vergl. die neueste Vorschrift von R. Behrend und A. Asche, A. **416**, 226 [1918].

⁴⁾ H. Biltz und H. Schauder, J. pr. [2] **106**, 141 [1923].

Rohe Harnsäure kann für diesen Zweck ausreichend gereinigt werden durch Aufnehmen in warmer konz. Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und sorgfältiges Auswaschen⁵⁾. Empfohlen sei folgender Ansatz: 50 g feinpulvrige, rohe Harnsäure wird nach und nach in 120 ccm wasserbad-warme, konz. Schwefelsäure, die sich des Schäumens wegen in einem 1-l-Bechergläse befindet, unter Umrühren eingetragen. Die noch warme, dicke, dunkle Lösung wird durch einen Büchner-Trichter mit Asbestpolster gesogen, und das Filtrat in 1 l Wasser gegossen. Die Fällung wird mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 80%. Solche Präparate sind heller als das Ausgangsmaterial, aber nicht ganz farblos; die Hauptsache ist, daß sie bei der Oxydation nicht schäumen. Durch Wiederholung der Reinigung können sie entfärbt werden.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

116. Hanns John:

Chinolin-Derivate, IV.: Verbindungen des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins.

[Aus d. Chem. Abt. d. Deutsch. Hygien. Instituts, Prag.]

(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Zwecks genauerer Charakterisierung des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins und seiner Substitutionsprodukte erschien es interessant, die Kondensationsfähigkeit dieser Stoffe mit Aldehyden festzustellen.

Die diesbezüglich durchgeführten Versuche ergaben: 2-Phenyl-4-methyl-chinolin reagierte mit Formaldehyd — als 40-proz. käuflicher Formalin-Lösung — bei Erhitzung der Komponenten im Einschlußrohr auf 130° unter Bildung von 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) (I). Zusatz von Wasser oder Alkohol oder Verwendung eines größeren Überschusses als 1 Mol. Formaldehyd bei Einwirkung höherer Temperatur waren ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf und die Größe der im Mittel 86% betragenden Ausbeute. Hingegen konnte dieselbe bei Ersatz der Formalin-Lösung durch Paraformaldehyd auf 93% gesteigert werden. Chromsäure oxydiert das 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) zur 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure. 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin und Formaldehyd lieferten beim Erhitzen auf 160—170° in einer Ausbeute von 97% d. Th. das 2-[2'-Phenyl-6'-methoxy-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) (II). 2-Phenyl-4-methyl-chinolin und Acetaldehyd ergaben beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 200—210° 61% des erwarteten 2-Phenyl-4-propenyl-chinolins (III). Zusatz von Chlorzink verhinderte dieses Ergebnis. 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin und Acetaldehyd ließen bei analoger Erhitzung auf 240—250° in einer Ausbeute von 54% d. Th. das 2-Phenyl-4-propenyl-6-methoxy-chinolin (IV) gewinnen. Aus 2-Phenyl-4-methyl-chinolin und überschüssigem Benzaldehyd entstand beim Erhitzen derselben im Einschlußrohr auf 200—210° in einer Menge von 55% d. Th. das 2-Phenyl-4-styryl-chinolin (V). Bei Zusatz von Chlorzink oder saurem Kaliumsulfat oder Anwendung von äquimolekularen Mengen des in Frage stehenden Chinolin-Derivates und Benzaldehyds trat keine Kondensation ein.

⁵⁾ H. Biltz und M. Heyn, A. 413, 66 [1916]; H. Biltz und H. Schauder, J. pr. 2] 106, 135 [1923].