

Über Dimethylviolursäure und Dimethyl- dilitursäure

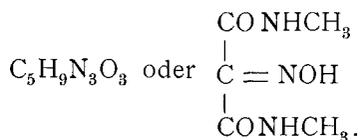
(II. Abhandlung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1895.)

Dimethylisonitrosomalonamid.



Die vor Kurzem beschriebene Dimethylviolursäure oder der Dimethylisonitrosomalonylharnstoff¹ wird von Alkalien sehr leicht zersetzt; ein geringer Überschuss von Alkali reicht hin, die Anfangs entstehenden violetten Salze zu entfärben, wobei der auftretende Methylamingeruch eine weitergehende Spaltung andeutet.

Zur Isolirung der Einwirkungsproducte werden einige Gramme der Verbindung mit dem doppelten Gewichte Ätzkali und wenig Wasser am Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist, dann wird mit Essigsäure neutralisirt, wobei lebhafte Kohlendioxydentwicklung eintritt, und die eingeeengte Lösung mit starkem Alkohol gefällt. Das Anfangs syrupförmig ausfallende Kalisalz wird beim Aufgiessen von neuem Alkohol bald krystallinisch; durch Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol wird es gereinigt. Es bildet dann glänzende Blättchen oder bei freiwilliger Verdunstung der

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 25.

Lösung über Schwefelsäure grosse dicke Tafeln. Das Salz hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des isonitrosomalonsauren Kaliums; auch die rothe Eisenreaction zeigt die Lösung, wie dies von der Nitrosomalonsäure angegeben wird. Behufs der Analyse muss das Salz vorsichtig bei höchstens 110° getrocknet werden, da sonst Verpuffung eintritt, auch darf das Abrauchen nur mit verdünnter Schwefelsäure geschehen.

- I. 0.342 g lufttrockene Substanz verloren 0.0145 g Wasser und gaben 0.272 g K_2SO_4 , entsprechend 0.1219 g Kalium.
 II. 0.4609 g Substanz gaben 0.0185 g Wasser ab und hinterliessen 0.366 g K_2SO_4 , entsprechend 0.1641 g Kalium.

	Berechnet für $\text{C}_3\text{HK}_2\text{NO}_5 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	4.13%	4.24	4.01
K	35.78	35.64	35.82

In einem anderen Versuche wurde Dimethylviolursäure mit Kalilauge erwärmt und durch die Flüssigkeit ein Luftstrom gesaugt, der eine Peligot'sche Röhre mit Salzsäure passiren musste. Nach dem Verdampfen der Säure und Zusatz von Platinchlorid wurden die charakteristischen sechseckigen Blättchen des Methylaminplatinchlorides ohne jede Beimengung von Platinsalmiak erhalten.

Die Dimethylviolursäure zerfällt mithin, wie dies nach dem Verhalten der nicht methylirten Säure kaum anders zu erwarten war,¹ in Isonitrosomalonsäure, Kohlensäure und Methylamin nach der Gleichung:



Wesentlich anders verläuft der Process bei gemässiger Einwirkung von Ätzbaryt.

Die fein geriebene Dimethylviolursäure wird in kochendem Wasser gelöst und dazu eine heisse concentrirte Lösung des dreifachen Gewichtes von krystallisirtem Barythydrat auf einmal gegeben und gekocht. Die Anfangs violette Flüssigkeit wird

¹ A. Baeyer, Annal. Chem. Pharm., 131, 292.

nach kurzem Kochen weiss, während sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag ausscheidet; gleichzeitig tritt starker Methylamingeruch auf. Der Niederschlag, der nur aus kohlensaurem Baryum besteht, wird abfiltrirt und heiss ausgewaschen, aus dem Filtrate das gelöste Baryum durch schwach überschüssige Schwefelsäure gefällt, der Barytniederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingengt. Beim Erkalten werden Krystallwarzen erhalten, während in der Mutterlauge Methylaminsulfat verbleibt.

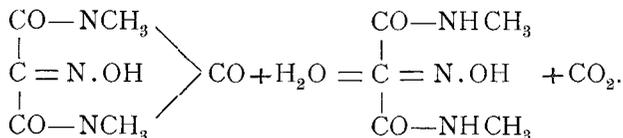
Der neue Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist feine weisse Nadeln, die zu lockeren Drusen zusammengelagert sind und bei 228° (uncorrigirt) schmelzen. Die Analyse führt zur Formel des Dimethylisonitrosomalonamides.

Analyse:

- I. 0·1688 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung im Bajonnetrohr 0·232 g CO₂ und 0·090 g H₂O, entsprechend 0·06326 g Kohlenstoff und 0·010 g Wasserstoff.
- II. 0·2101 g Substanz lieferten 0·290 g CO₂ und 0·112 g H₂O, entsprechend 0·0777 g Kohlenstoff und 0·0124 g Wasserstoff.
- III. 0·1525 g Substanz gaben 34·6 cm³ Stickstoff bei 21° und 746·5 mm Barometerdruck, entsprechend 0·04057 g Stickstoff.

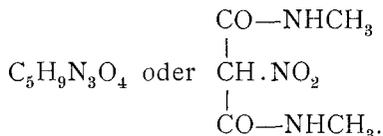
	Berechnet für		Gefunden		
	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃		I.	II.	III.
C ₆	72	37·73	37·48	37·64	—
H ₉	9	5·66	5·92	5·92	—
N ₃	42	26·42	—	—	26·60
O ₃	48	30·19	—	—	—
Mol. = 159		100·00			

Der Process der Barytwirkung vollzieht sich im Wesentlichen nach folgendem Schema:



Nebenbei wird ein Theil weiter zersetzt, wobei Methylamin und Kohlensäure auftreten; denn die Menge des bei der Reaction gebildeten kohlensauren Baryums beträgt stets mehr als einem Moleküle abgespaltener Kohlensäure entsprechen würde.

Dimethylnitromalonamid.



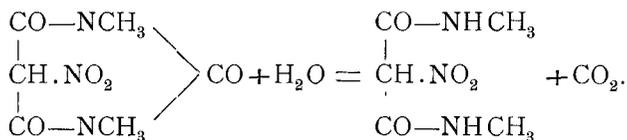
Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Theil Dimethylnitromalonensäure¹ in heissem Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge von Barythydrat, ebenfalls in kochendem Wasser gelöst, versetzt und gekocht. Wenn die gelbe Farbe der Flüssigkeit nicht nach wenigen Minuten verschwindet, so gibt man noch etwas Barythydrat zu. Auch hierbei scheidet sich unter Methylaminentwicklung ein schwerer krystallinischer Niederschlag von Baryumcarbonat ab; man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit rein weiss geworden ist, was höchstens 10—15 Minuten in Anspruch nehmen darf. Aus der Reactionsflüssigkeit kann man den neugebildeten Körper als solchen oder in Form seines Barytsalzes abscheiden.

In letzterem Falle leitet man nach erfolgter Zersetzung Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit, filtrirt, engt das Filtrat ein und fällt mit starkem Alkohol, wodurch das Barytsalz der neuen Säure krystallinisch ausfällt. Man kann auch vom gebildeten Baryumcarbonate absaugen, das Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure vom Baryte befreien und die Flüssigkeit einengen, wodurch beim Erkalten das Ganze zu einem dicken Brei äusserst feiner, radial angeordneter Nadeln von blendend weisser Farbe erstarrt.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 34.

Nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist der neue Körper analysenrein; er bildet getrocknet einen papierähnlichen Filz von äusserst zarten Nadeln, die sich leicht zu einer lockeren wolleähnlichen Masse zertheilen lassen.

Der neue Körper stellt, wie die untenstehenden Analysen ausweisen, das Dimethylnitromalonamid dar, das aus der methylirten Dilursäure durch Wasseraufnahme und Kohlensäureaustritt entstanden ist:



Aber auch bei dieser Spaltung verlaufen Nebenreactionen, welche das Auftreten von Methylamin und Kohlensäure zur Folge haben; das Gewicht des erhaltenen Baryumcarbonats ist stets grösser als obiger Gleichung entspricht.

Auf weniger umständliche Weise und in besserer Ausbeute erhält man das Dimethylnitromalonamid, wenn man die Dilursäure mit dem zweifachen Gewichte Ätzkali in ziemlich concentrirter Lösung zusammenbringt, bis zur Bildung des Kalisalzes erwärmt und nun mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Sobald das Kalisalz sich aufgelöst hat, respective zersetzt ist, säuert man mit Salzsäure an, wobei unter starker Kohlensäureentwicklung die Abscheidung des Amides erfolgt. Die Ausbeute beträgt 70—80% der angewandten Dilursäure, oft erhält man aus der abgesaugten Mutterlauge durch Eindampfen noch weitere kleine Mengen des Körpers.

Die lufttrockene Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

Analysen:

- I. 0·218 g Substanz gaben, im Bajonnetrohr¹ verbrannt, 0·2745 g CO₂ und 0·1015 g H₂O, entsprechend 0·07486 g Kohlenstoff und 0·01128 g Wasserstoff.
- II. 0·1865 g Substanz gaben 39·6 cm³ Stickstoff bei 15° und 740 mm Barometerdruck, entsprechend 0·04514 g Stickstoff.

¹ Bei der Verbrennung im offenen Rohre wurden wegen zu heftiger Zersetzung fehlerhafte Zahlen erhalten.

III. 0·218 g Substanz gaben 0·273 g CO₂ und 0·1018 g H₂O, entsprechend 0·07445 g Kohlenstoff und 0·0113 g Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden		
	C ₅ H ₉ N ₃ O ₄		I.	II.	III.
C ₅	60	34·29	34·34	—	34·15
H ₉	9	5·14	5·17	—	5·18
N ₃	42	24·00	—	24·20	—
O ₄	64	36·57	—	—	—
Mol. = 175		100·00			

Das Dimethylnitromalonamid ist in kaltem Wasser etwas schwerer, in heissem sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, Äther und Benzol; durch Äther kann es bei wiederholtem Ausschütteln der wässrigen Lösung entzogen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° (uncorrigirt). Das Nitromalonamid ist eine ausgesprochene, einbasische Säure, reagirt in wässriger Lösung stark sauer, treibt Kohlensäure und salpetrige Säure aus ihren Salzen aus und bildet selbst mit den Alkalien neutral reagirende Salze.

Da die Dimethyldilitursäure aus der entsprechenden Violursäure durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten wird, so liess sich ein gleicher Verlauf auch bei dem oben beschriebenen Dimethylisonitrosomalonamid erwarten. Dasselbe ging in der That bei der Behandlung mit starker Salpetersäure am Wasserbade in die Nitroverbindung über, welche leicht durch Eigenschaften und Schmelzpunkt erkannt werden konnte.

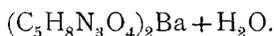
Dimethylnitromalonamidbaryum. (C₅H₈N₃O₄)₂Ba + H₂O.

Diese Verbindung kann, wie erwähnt, direct aus der Einwirkungsflüssigkeit von Barythydrat auf die Dimethyldilitursäure erhalten werden, reiner jedoch, wenn man das freie Nitromalonamid mit Baryumhydrat neutralisirt und das eingengte Filtrat entweder in absoluten Alkohol giesst oder langsam über Schwefelsäure verdunsten lässt. In ersterem Falle erhält man ein Krystallpulver, das unter dem Mikroskope etwas gestreckte sechsseitige Tafeln zeigt. Bei langsamer Krystalli-

sation bilden sich dicke flächenreiche Prismen, welche zu Drusen vereinigt sind.

Das Barytsalz ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und reagiert neutral. Essigsäure lässt das Salz unverändert, auf Zusatz von Mineralsäure zur wässrigen Lösung scheidet sich das freie Nitromalonamid in den überaus charakteristischen Krystallnadelchen ab.

Die Analysen stimmen am besten zur Formel



Analysen:

- I. 0·2382 g exsiccatorrockene Substanz verloren bei 115° 0·0089 g Wasser und gaben 0·1093 g BaSO₄, entsprechend 0·06427 g Baryum.
- II. 0·266 g Substanz gaben, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0·122 g BaSO₄, entsprechend 0·07173 g Baryum.
- III. 0·239 g Substanz lieferten, mit Bleikaliumchromat verbrannt, 0·204 g CO₂ und 0·0737 g H₂O, entsprechend 0·0556 g Kohlenstoff und 0·00818 g Wasserstoff.
- IV. 0·388 g Substanz verloren bei 115° 0·0133 g H₂O und gaben 0·1782 g BaSO₄, entsprechend 0·10477 g Baryum.

	Berechnet für	Gefunden			
	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.	IV.
C	23·86%	—	—	23·29	—
H	3·58	—	—	3·42	—
Ba	27·24	26·98	26·97	—	27·00
H ₂ O	3·58	3·74	—	—	3·43

Dimethylnitromalonamidkalium. $\text{C}_5\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}_4$.

Zur Herstellung des Kaliumsalzes wurde die erwärmte concentrirte Lösung des Dimethylnitromalonamids genau mit Kalilauge neutralisirt, die Flüssigkeit eingeeengt und der syrupförmige Rückstand mit absolutem Alkohol gefällt, der weisse, krystallinische Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Er bildete danach eine schimmernde Krystallmasse, die unter dem Mikroskope lange, schmale, schief abgeschnittene Nadeln darstellte. Das Salz verlor, exsiccator-

trocken, bei 100° nichts an Gewicht; zur Analyse wurde es mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht, wobei wegen des starken Schäumens Vorsicht nothwendig ist.

0·1539 g Substanz gaben 0·0625 g K_2SO_4 , entsprechend 0·028 g Kalium.

	Berechnet für $C_5H_8KN_3O_4$	Gefunden
K	18·31%	18·20

Die wässrige Lösung gibt mit Bleiacetat einen weissen glänzenden Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse amorphe Fällung, die sich bald durch Reduction schwärzt.

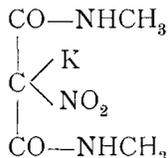
Dimethylnitromalonamidkupfer. $(C_5H_8N_3O_4)_2Cu$.

Das Kupfersalz wird leicht durch Fällung der nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriol als krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach dem Abfiltriren und Trocknen eine lichthimmelblaue Masse darstellt; einmal wurden auch grössere, anscheinend octaëdrische Krystalle erhalten. In Wasser, besonders heissem, ist die Verbindung merklich löslich.

0·145 g Substanz gaben beim Glühen 0·028 g Kupferoxyd, entsprechend 0·02234 g Kupfer.

	Berechnet für $(C_5H_8N_3O_4)Cu$	Gefunden
Cu	15·37%	15·41

Über die Constitution dieser Salze kann wohl kein Zweifel sein, wenn man die Dilitursäure als echte Nitroverbindung gelten lässt; dem Kaliumsalze z. B. kommt die Formel



zu. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird noch durch die untenstehende Thatsache erhärtet, dass die Chlor- und Brom-

substitutionsproducte der Dimethyldilitursäure ihren sauren Charakter vollständig eingebüsst haben.

Auf keine Weise wollte es bisher gelingen, aus dem vorstehend beschriebenen Dimethylamide der Nitromalonsäure diese selbst oder die allenfalls durch Kohlensäureabspaltung zu erwartende Nitroessigsäure zu erhalten. Von der Nitromalonsäure sind bisher durch Franchimont und Klobbie¹ nur die Ester dargestellt worden, welche ebenfalls sauren Charakter besitzen, da sie sich in Laugen leicht lösen und krystallisirte Ammonsalze geben.

Das Amid wurde der Behandlung von Basen und rauchender Salpetersäure unterworfen, von welcher letzterer angegeben wird, dass sie die Monoalkylderivate der Säureamide leicht unter Entbindung von Stickoxydul zerlegt; doch konnten keine fassbaren Producte erhalten werden.

Ebenso erfolglos war das Kochen mit Salzsäure, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, die Einwirkung von salpetriger Säure etc.; stets blieb das Amid entweder unangegriffen oder wurde weiter in unfassbare Producte verwandelt. Dieselben negativen Resultate ergaben sich, als statt des Amides die Dimethyldilitursäure genommen wurde.

Spaltung des Dimethylnitromalonamides durch Salzsäure.

Glatt verläuft dagegen die Spaltung des Amides (je 2 g) durch mässig concentrirte Salzsäure (5 *cm*³), wenn man beide Körper im Rohr auf 110° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, das entweichende Gas ist Kohlendioxyd. Der Inhalt mehrerer Röhren wurde vereinigt und destillirt; das Destillat roch nach Ameisensäure und gab auch alle für diese Säure charakteristischen Reductionsproben (Silbernitrat, Sublimat). Mit Lauge neutralisirt und eingedampft, wurde ein Rückstand erhalten, der, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd gab. Der stark saure Destillationsrückstand gab ebenfalls intensive Reduction mit Silbernitrat und augenblickliche Abscheidung von Kupferoxydul mit Fehling'scher

¹ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 8, 283; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, III. Aufl., I. Bd., 653.

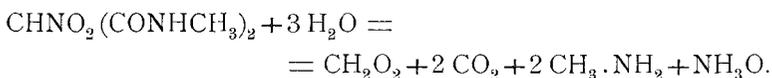
Lösung, so dass wohl das Vorhandensein von Hydroxylamin angenommen werden musste. Eine Probe des Rückstandes wurde mit Platinchlorid gefällt, wodurch sich die charakteristischen sechseitigen Blättchen des Methylaminplatinchlorides ergaben; Salmiak war, wie die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages lehrte, auch nicht in Spuren vorhanden. Zum Überflusse wurde in dem getrockneten Platinsalze der Platingehalt bestimmt.

0·364 g Substanz gaben beim Glühen 0·1497 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41·23%	41·13

Um den obigen Nachweis des Hydroxylamins noch sicherer zu machen, wurde der Rest der salzsauren Lösung mit etwas Dimethylalloxan am Wasserbade erwärmt. War Hydroxylamin vorhanden, so musste hierbei Dimethylviolursäure entstehen, die leicht an der Färbung ihrer Salze zu erkennen war. In der That schieden sich alsbald die bekannten Nadeln von Dimethylviolursäure mit allen ihren Eigenschaften ab.

Das Dimethylnitromalonamid wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck unter Aufnahme von Wasser glatt in Ameisensäure, Kohlensäure, Methylamin und Hydroxylamin zersetzt, gemäss der Gleichung:



Vielleicht bildet sich intermediär Nitromethan, auf das oft bei den Zersetzungen gefahndet wurde, und welches dann weiter beim Erhitzen in Ameisensäure und Hydroxylamin zerfällt (V. Meyer, Locher ¹).

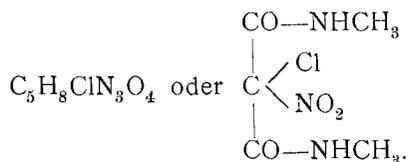
Das oben vorgeschlagene Verfahren zur Nachweisung von Hydroxylamin kann vielleicht in concreten Fällen benützt werden; allerdings ist es unbequem, weil Dimethylalloxan nicht immer zur Hand ist. Die Reaction ist ziemlich empfindlich; 5 mg Hydroxylaminchlorhydrat geben, mit etwas Wasser und einem

¹ Annal. Chem. Pharm., 180, 164.

Körnchen Dimethylalloxan im Schälchen erwärmt, eine Lösung, die auf vorsichtigen Zusatz von Alkali die violette Färbung der violursäuren Salze auf das Deutlichste erkennen lässt.

Wird statt des Dimethylnitromalonamides die methylylirte Dilitursäure mit Salzsäure unter Druck erhitzt, so scheint der Process vollständig anders zu verlaufen; einmal wurde dabei ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 148—149° erhalten, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Dimethylchlornitromalonamid.



Es wurde auch der Versuch gemacht, das Dimethylnitromalonamid durch Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd in Benzollösung in Dimethyldilitursäure zurückzuverwandeln.¹ Als die Benzollösungen beider Körper vermischt wurden, fiel nach Kurzem ein krystallinischer Niederschlag aus, der, wie sich bald zeigte, nicht durch das Chlorkohlenoxyd, sondern durch etwas beigemengtes freies Chlor entstanden war.

Sehr leicht und in quantitativer Ausbeute erhält man den Körper, wenn man Chlor in die wässrige Lösung des Dimethylnitromalonamides bis zur beginnenden Gelbfärbung leitet und dann in mässiger Wärme verdunstet. Die Verbindung bildet lange, spiessförmige, glasglänzende Krystalle, die beim Erwärmen mit Wasser erst zu öligen Tropfen schmelzen, um sich dann vollkommen mit neutraler Reaction zu lösen. Auch beim starken Einengen erhält man ölige Tropfen, die beim Reiben sofort krystallinisch erstarren. In Alkohol, Äther und Benzol ist die Verbindung besonders in der Wärme leicht löslich, sehr leicht wird sie von Chloroform aufgenommen; der Schmelzpunkt liegt bei 109° (uncorrigirt). Die Substanz verliert bei 100° nichts an Gewicht.

¹ Die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die substituirten Amide der Malon- und Oxalsäure wird noch näher untersucht werden.

Analysen:

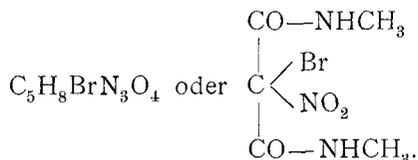
- I. 0·270 g Substanz gaben, mit Bleikaliumchromat verbrannt, 0·02830 g CO₂ und 0·098 g H₂O, entsprechend 0·0772 g Kohlenstoff und 0·0109 g Wasserstoff.
- II. 0·2096 g Substanz gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1452 g Chlorsilber, entsprechend 0·0359 g Chlor.

	Berechnet für <u>C₅H₈ClN₃O₄</u>	Gefunden	
		I.	II.
C	28·64%	28·60	—
H	3·82	4·03	—
Cl	16·95	—	17·13

Wie nicht anders zu erwarten war, hat das Dimethylnitromalonamid durch den Eintritt des Chlors seine sauren Eigenschaften vollständig eingebüsst; die Lösung reagiert neutral, es bildet keine Salze mehr, da eben das einzige für die Salzbildung in Betracht kommende Wasserstoffatom substituiert worden ist.

Kocht man das Dimethylchlornitromalonamid mit Zinkstaub, engt das Filtrat ein und säuert zur Zersetzung des gebildeten Zinksalzes mit Salzsäure an, so krystallisiert Dimethylnitromalonamid aus, das an seiner Krystallform und dem verlangten Schmelzpunkte von 156° leicht zu erkennen ist. Es wurde also durch den Zinkstaub das Chloratom wieder durch Wasserstoff ersetzt.

Dimethylbromnitromalonamid.



In ganz gleicher Weise wie die Chlorverbindung erhält man das betreffende Bromderivat, in dem man Bromwasser zu einer warmen Lösung des Dimethylnitromalonamides so lange zusetzt, bis sich ein Überschuss von Brom durch die Farbe verräth; man engt dann ein und erhält beim Erkalten leicht

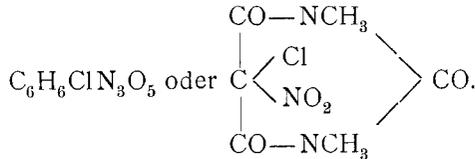
lösliche, vierseitige Tafeln, welche ebenfalls häufig keilförmig zusammengelegt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 137—138° (uncorrigirt). Der Körper löst sich auch leicht in Weingeist; die Lösungen reagieren neutral.

0·2426 g exsiccatorrockener Substanz gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·178 g Bromsilber, entsprechend 0·0757 g Brom.

	Berechnet für $C_5H_8BrN_3O_4$	Gefunden
Br	31·50%	31·20

Auch das Bromid wird durch Zinkstaub leicht reducirt.

Dimethylchlordilitursäure.



Die leichte Substituierbarkeit des einzigen noch übrig gebliebenen Wasserstoffatoms der Malonsäure in dem Amide machte auch für die Muttersubstanz, die Dimethyldilitursäure, ein analoges Verhalten sehr wahrscheinlich; der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Löst man die Dimethyldilitursäure in Wasser und leitet Chlorgas ein, so bewirkt schon die erste Blase die Abscheidung eines weissen Niederschlages, der sich rasch vermehrt; man leitet so lange ein, bis die gelbe Farbe der Dilitursäure verschwunden ist. Der Niederschlag stellt nach dem Abfiltriren ein blendend weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar; zur Reinigung krystallisirt man am besten aus kochendem Weingeist um, und erhält dann die Substanz in Form eines grobkrystallinischen Pulvers, das unter dem Mikroskope octaëdrische Krystalle erkennen lässt. Von Äther und Benzol wird der Körper nur in der Wärme reichlicher aufgenommen, sehr leicht ist er in Chloroform löslich und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in feinen, caffeinähnlichen Nadeln. Beim

Erhitzen im Röhrechen färbt sich das Chlorid bei 150° gelb unter sichtlicher Zersetzung, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen.

Analyse:

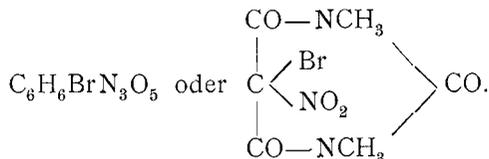
- I. 0·2667 g exsiccatorrockener Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleikaliumchromat im Bajonnetrohr 0·2998 g CO₂ und 0·0687 g H₂O, entsprechend 0·08176 g Kohlenstoff und 0·00763 g Wasserstoff.
- II. 0·2366 g gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1455 g Chlorsilber, entsprechend 0·03599 g Chlor.

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₆H₆ClN₃O₅</u>	I.	II.
C	30·57%	30·66	—
H	2·55	2·86	—
Cl	15·07	—	15·21

Die Dimethylchlordilitursäure ist auch in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in körnigen Krystallen; bei längerem Erwärmen tritt aber Zersetzung ein, wie man daraus erkennen kann, dass aus der Lösung durch Silbernitrat Chlorsilber gefällt wird, was bei der frisch bereiteten Lösung nicht der Fall ist. Noch schneller wird die Säure beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung des Chlors zersetzt.

Der Körper reagirt vollkommen neutral und bildet keine Salze mehr.

Dimethylbromdilitursäure.



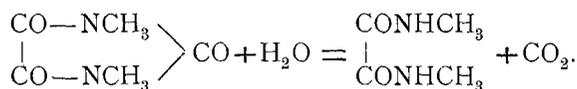
Dimethyldilitursäure wird in warmem Wasser gelöst und dazu Bromwasser getropft; jeder Tropfen erzeugt sofort weisse Wolken in der gelben Flüssigkeit. Man setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit rein weiss geworden ist, filtrirt

den Niederschlag rasch ab und krystallisirt noch feucht aus siedendem Alkohol um. Beim Erkalten erhält man das Bromsubstitutionsproduct in kleinen weissen Krystallkörnern, die dem entsprechenden Chlorkörper vollkommen ähnlich sehen und auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Die Lösungen reagiren neutral. Im Capillarröhrchen erhitzt, färbt sich das Bromid bei 149° gelb und schmilzt theilweise bei etwa 152°.

0·2416 g exsiccatorrockener Substanz gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1615 g Bromsilber, entsprechend 0·06872 g Brom.

	Berechnet für $C_6H_6BrN_3O_5$	Gefunden
Br	28·57 ⁰ / ₀	28·44

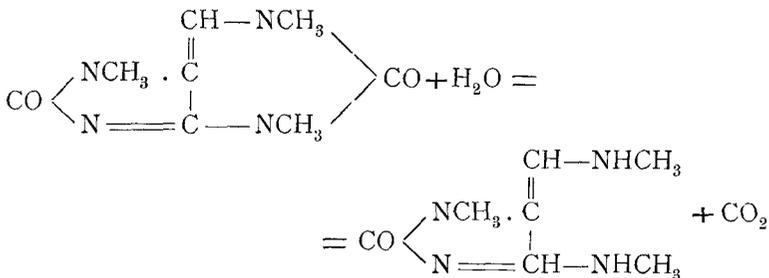
Wie im Vorstehenden beschrieben wurde, zersetzten sich die beiden methylirten Malonylharnstoffderivate bei vorsichtiger Einwirkung von Basen nicht, wie man leicht anzunehmen geneigt wäre, in Dimethylharnstoff und die betreffende substituirte Malonsäure, sondern es wird die Carbonylgruppe des Harnstoffs unter Aufnahme von Wasser als Kohlendioxyd abgespalten und das betreffende Säureamid gebildet. Dieser Zerfall scheint allen Malon- und Oxalsäurederivaten der symmetrisch substituirten Harnstoffe zuzukommen. Maly und Hinteregger haben denselben Verlauf für das Cholestrophan (Dimethylparabansäure¹) und ich für das Thiocholestrophan² nachgewiesen; ersterer Körper zerfällt durch Digeriren mit kohlen-saurem Baryt in Kohlendioxyd und Dimethyloxamid:



Übrigens ist auch die Umwandlung des Caffeïns in Caffeïdin durch Barythydrat ein vollständig analoger Process:

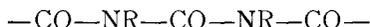
¹ Monatshefte für Chemie, 2, 427 (1881).

² Ibid., 2, 923 (1881).

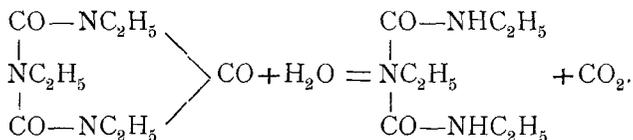


und sehe ich gerade darin einen weiteren Wahrscheinlichkeitsbeweis für die von E. Fischer, Maly und mir¹ angenommene Constitution des Cafféidins, entgegen der Ansicht von E. Schmidt.²

Ein solcher Zerfall scheint übrigens allen, die Atomgruppierung



besitzenden Körpern zuzukommen; so zerfällt der Triäthylester der Cyanursäure nach Limpricht und Habich, sowie nach v. Nencki³ bei der Barytbehandlung in Kohlensäure und Triäthylbiuret:



Ob sich auch die einfach substituirten Harnstoffderivate der Malon- und Oxalsäure analog verhalten werden, soll noch untersucht werden und wurde dazu bereits die Monomethylviolursäure aus Theobromin dargestellt; sehr wahrscheinlich ist ein gleicher Verlauf hier keineswegs, da das Theobromin, welches ein vom Methylharnstoff sich ableitendes Ureid ist, keine dem Cafféidin entsprechende Verbindung liefert.

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 900 (1883).

² Annal. Chem. Pharm., 217.

³ Citirt nach Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, III. Aufl., I. Bd., S. 1270 und 1307.