

304. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Barbitursäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Königlichen Forstlehranstalt
Aschaffenburg].

(Eingegangen am 9. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich leiten sich von der Barbitursäure, die zuerst von Baeyer¹⁾ als Derivat der Harnsäure dargestellt und ihrer Constitution nach von demselben als Malonylharnstoff erkannt wurde, eine grosse Reihe verschiedener Spaltungsprodukte der Harnsäure, des Coffeins, Theobromins u. s. w. ab, über deren Natur bisher sich keine sicheren und durch experimentelle Grundlagen gestützten Ansichten geltend machen konnten.

Nach den Erfolgen, von welchen die Untersuchung behufs Ueberführung der Malonsäure in ihre Homologen begleitet war, glaubten wir auch der Bearbeitung des Themas über die Zusammensetzung der vom Malonylharnstoff sich ableitenden Körper näher treten zu können. Dabei handelte es sich für uns zunächst um die Frage, ob in den barbitursauren Salzen die Metallatome direkt an Kohlenstoff oder an Stickstoff gebunden seien.

Barbitursäure, aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid nach den Vorschriften von Grimaux²⁾ dargestellt, wurde genau abgewogen, in Wasser gelöst (1 Theil Säure in 100 Theilen Wasser) und dazu die zur Bildung des sogenannten neutralen barbitursauren Ammons nötige Menge einer ihrem Gehalt nach bekannten Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt. Die erhaltene neutrale Lösung wurde mit der erforderlichen Silbernitratlösung versetzt und dadurch alle Barbitursäure als weisses, amorphes, flockiges Silbersalz von der Zusammensetzung $C_4N_2O_3H_2Ag_2$ abgeschieden.

	Berechnet	Gefunden
Ag	63.16	63.53 pCt.

Wird diese Verbindung mit Jodmethyl zusammengebracht, so tritt eine heftige Umsetzung unter Bildung von Jodsilber und Dimethylbarbitursäure ein. Letzteres löst sich in heissem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 200° noch nicht schmelzen, sich aber leicht sublimiren lassen.

	Berechnet für $C_6H_8O_3N_2$	Gefunden
C	46.15	45.58 pCt.
H	5.13	5.19 -
N	17.95	18.48 -

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 136.

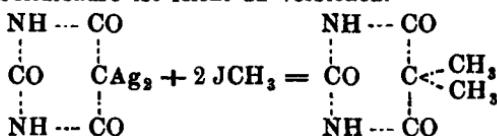
²⁾ Diese Berichte XII, 378.

Das Verhalten der so gewonnenen Dimethylbarbitursäure stimmt nicht mit den Eigenschaften der von E. Mulder aus Malonsäure und Dimethylbarbitursäure dargestellten Verbindung überein. — Um Aufklärung über die Constitution der eben beschriebenen Säure zu erhalten, wurde dieselbe mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Nachdem sich beim Kochen kein Ammoniak mehr entwickelte, wurde die flüssige Reaktionsmasse mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten eine schön krystallisierte Säure, die bei 120° sublimirte und bei 185° unter Abgabe von Kohlensäure und Bildung von Buttersäure schmolz. Es kommt derselben die Formel $C_5H_8O_4$ zu.

	Berechnet	Gefunden
C	45.45	44.97 pCt.
H	6.06	6.34 -

Ihrer Entstehung nach kann dieselbe nichts anderes als Dimethylmalonsäure sein. Da aber für dieselbe von Markownikoff¹⁾, der sie aus Bromisobuttersäureester und Cyankalium dargestellt hatte, der Schmelzpunkt bei 170° angegeben wird, so bereitete dieselbe Herr Dr. L. T. Thorne aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und Jodmethyl. Der zunächst von demselben erhaltene Dimethylmalonsäureester siedet zwischen $194-196^{\circ}$ und hat bei $25^{\circ} C.$ das spezifische Gewicht 0.9965 gegen Wasser von $15^{\circ} C.$ Die daraus durch Verseifung resultirende Dimethylmalonsäure schmilzt bei 186° unter Zersetzung.

So dürfte es als festgestellt zu betrachten sein, dass in der Barbitursäure die beiden am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome leichter beweglich sind als die am Stickstoff gebundenen. Die Bildung der Dimethylbarbitursäure ist leicht zu verstehen.



Es verhält sich die Barbitursäure ganz dem Malonsäureester entsprechend, wie dies auch durch die Existenz der Dibrombarbitursäure und Violursäure bestätigt wird.

Durch Neutralisiren der schwach sauer reagirenden wässerigen Dimethylbarbitursäurelösung mit Ammoniak und Silbernitrat gelingt es auch noch die am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatome durch Metallatome zu substituiren.

Wir hoffen durch die in der angedeuteten Richtung noch weiter auszuführenden Untersuchungen zu verschiedenen anderen Harnsäure-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 886.

derivaten zu gelangen und haben diese Mittheilung nur aus dem Grunde schon jetzt gemacht, um uns die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu sichern.

Herrn Dr. L. T. Thorne sprechen wir für seine Unterstützung bei dieser Arbeit unsren Dank aus.

305. W. Mann: Ueber Methyldesoxybenzoin.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Desoxybenzoin entsteht nach der Beobachtung der HHrn. Graebe und Bungener¹⁾ leicht und reichlich durch Einwirkung des Chlorids der Phenyllessigsäure auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich die Aufgabe übernommen, diese Reaktion zur Darstellung einer dem Desoxybenzoin homologen Verbindung zu benutzen. Im Folgenden theile ich kurz die wesentlichsten Resultate mit. In einer ausführlichen Arbeit sollen dieselben vollständiger zusammengestellt werden.

Da über die Darstellung der Phenyllessigsäure keine genaueren Vorschriften veröffentlicht sind, so habe ich mich zuerst mit der Ermittelung der günstigsten Verhältnisse beschäftigt und bin durch eine grössere Anzahl Versuche zu folgendem Verfahren gekommen.

Darstellung der Phenyllessigsäure. Es ist wichtig, reines Cyankalium an Stelle des gewöhnlichen, welches cyansaures Kali enthält, anzuwenden. Ich habe ein als 99 prozentiges Präparat als geeignet gefunden. Man löst 60 g desselben in 55 g Wasser, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befinden. Man giesst dann allmählig zu der erwärmt Lösung durch die Kührlöhre hindurch ein Gemenge von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erwärmt während drei Stunden auf dem Sandbad. Die obenaufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird von der unteren wässerigen und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und destillirt. Alles bis zu 236° übergehende wird zusammen aufgefangen und in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist und in dem man 45 g Kalihydrat in 25 g Wasser gelöst hat, vorsichtig hineingegossen. Man erwärmt dann ebenfalls auf dem Sandbade so lange, bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrzunehmen ist, was nach 5–6 Stunden der Fall ist. Man destillirt dann den Alkohol ab, verjagt ihn zuletzt vollständig in einer Schale auf dem Wasserbad und fügt soviel Wasser hinzu, als nötig ist alles Salz zu

¹⁾ Diese Berichte XII, 1079.