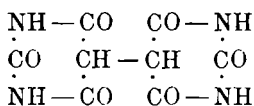


335. Georg Roeder: Zur Kondensation von Harnstoffen mit Säureestern.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juli 1913.)

Im Jahre 1907 hat Conrad aus Äthan-tetracarbonsäureester und Guanidin mit nachheriger Verseifung der Imidgruppen eine Synthese der Hydurilsäure gemacht und damit für diese Säure die Formel

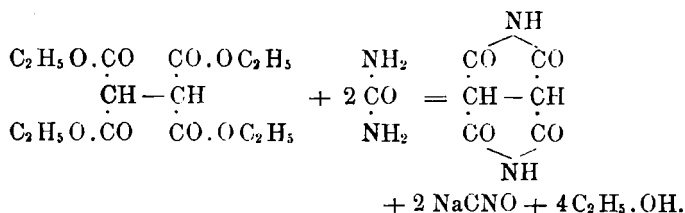


bewiesen¹⁾.

Es hätte am nächsten gelegen, diese Synthese direkt aus dem Ester und Harnstoff mit Natriumäthylat auszuführen, genau so, wie bekanntlich die einfachen Barbitursäuren hergestellt werden.

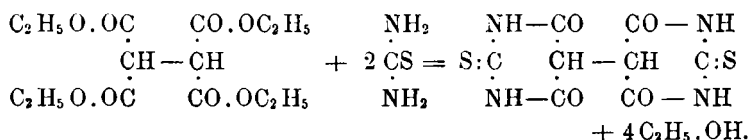
Conrad hat diesen Versuch auch zuerst gemacht, aber keine nennenswerten Mengen Hydurilsäure dabei bekommen. Von festen Reaktionsprodukten bekam er nur unverändertes Ausgangsmaterial; auf Hydurilsäure deutete allein eine grüne Eisenchlorid-Reaktion seiner Filtrate. Da die gewünschte Synthese mit Guanidin glückte, ist die Harnstoff-Reaktion weiterhin von ihm außer acht gelassen worden.

Ich habe nun, zunächst ohne die Arbeit von Conrad zu kennen, die mir entgangen war, gleichfalls in der Absicht, die Doppelbarbitursäure zu synthetisieren, Harnstoff und Äthan-tetracarbonsäureester mit Natriumäthylat zu kondensieren versucht und habe gefunden, daß die Reaktion dabei ganz anders verläuft, als zu erwarten war. Es bildet sich nämlich, indem der Tetraester als Doppelbernsteinsäureester, nicht als Bismalonsäureester reagiert, das Diimid der Äthan-tetracarbonsäure und nebenbei cyansaures Natrium:



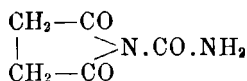
Wenn man dagegen die Kondensation mit Thioharnstoff statt mit Harnstoff ausführt, so erhält man die erwartete Dithio-hydrilsäure, die man leicht zur Hydurilsäure entschwefeln kann:

¹⁾ A. 356, 24.

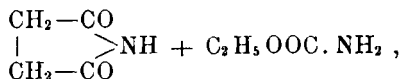


Analysen und chemisches Verhalten geben bereits sicheren Aufschluß über die entstehenden Substanzen. Wenn nun aber die Deutung des ersten Reaktionsproduktes als Diimid einer Doppelbernsteinsäure richtig war, so mußte die Reaktion wohl bei den einfachen 1.2-Dicarbonensäureestern in gleichem Sinne verlaufen. Tatsächlich erhält man, wenn man Bernsteinsäureester, Harnstoff und Natriumäthylat auf einander einwirken läßt, einen alkohol-unlöslichen Körper, nämlich Natriumcyanat, und aus dem Filtrat das Succinimid. Ebenso verläuft die Reaktion beim Phthalsäureester. Mit dem Thioharnstoff wird aber hier ebenfalls nur Phthalimid gebildet.

Will man sich den Gang der Reaktion erklären, so kann man vielleicht annehmen, daß zunächst Körper von der Konstitution



entstehen, die sich mit dem Alkohol in Imid und Urethan umsetzen:



welch letzteres mit dem heißen Natriumalkoholat in normaler Weise zu Alkohol und cyansaurem Salz zerfällt.

Während nun die Harnstoff-Kondensation beim Äthan-tetracarbonensäureester nicht zu der erwarteten Barbitursäure führt, scheint dies dann wieder der Fall zu sein, wenn die beiden Malonsäurereste durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind, also beim Butan-tetracarbonensäureester¹⁾.

Das Mittelglied, der Methylen-dimalonsäureester, ist in dieser Hinsicht bisher nicht untersucht.

Experimenteller Teil.

Äthan-tetracarbonensäure-diimid.

19 g Äthan-tetracarbonensäureester und 10.5 g trockner Harnstoff werden in eine erkaltete Lösung von 6 g Natrium in 250 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Dann wird 9 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und in einer Schale auf dem Wasserbad völlig getrocknet.

¹⁾ A. Wolff, C. 1911, I, 1567 und Remfry, ebenda 1741.

Man übergießt sodann mit verdünnter Schwefelsäure, wobei stürmische Gasentwicklung und der intensive Geruch der Cyansäure zu bemerken ist. Nach dem Erkalten wird der abgeschiedene Niederschlag filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 5 g Rohprodukt = 50 % der Theorie.

Die Substanz krystallisiert aus Wasser in farblosen Rhomboedern und ist in absolutem Alkohol sehr wenig löslich. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern verkoblt allmählich von 270° an. Beim Erwärmen mit Barytwasser entwickelt sie viel Ammoniak und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

0.1762 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.2454 g Sbst.: 36.8 ccm N (22°, 749 mm).

Ber. C 42.86, H 2.38, N 16.67.

Gef. » 42.80, » 2.74, » 16.65.

Dithio-hydurilsäure.

16 g Äthan-tetracarbonsäureester und 8 g Thioharnstoff werden in eine Lösung von 4.6 g Natrium in 150 ccm absolutem Alkohol eingetragen und 7 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Vor der letzten halben Stunde wurden noch 100 ccm Alkohol zugefügt. Die ausgeschiedene Masse wird heiß filtriert, mit heißem Alkohol gewaschen, und in einer Schale auf dem Wasserbad gut getrocknet. Dann wird unter Erwärmen auf etwa 50° mit 45 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure gefällt, nach dem Abkühlen filtriert, mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 8 g = 57 % der Theorie.

Der Körper ist schwer löslich in Wasser. Er löst sich beim Erhitzen in viel heißem Wasser, ohne beim Erkalten auszukrystallisieren, fällt aber sofort aus beim Zufügen von verdünnter Salzsäure. Er löst sich leicht in Alkalien, ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln aber unlöslich. Wenn man ihn mit etwas Pyridin erwärmt und allmählich Wasser zugebt, so löst er sich auf, beim Erkalten scheidet sich dann ein gelbes Pyridinsalz ab.

Zur Reinigung wurden 2 g der Säure in 200 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und 50 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Es wurde filtriert, mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und bei 140° getrocknet. Je nach der Menge der zugefügten Salzsäure krystallisiert die Säure in verschiedenen Formen; wenn die Lösung Kochsalz enthält, in gelblichen Nadeln, die besenförmig vereinigt und verästelt sind. Mit Eisenchloridlösung färbt sich die in Wasser aufgeschlämmte Substanz grün, wie Hydurilsäure. Beim

Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt bis 250° keine Veränderung ein.

0.1712 g Sbst.: 0.2101 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . — 0.1876 g Sbst.: 32.2 ccm N (12° , 737 mm). — 0.1951 g Sbst.: 3186 g BaSO_4 .

Ber. C 33.57, H 2.10, N 19.58, S 22.38.

Gef. » 33.48, » 2.21, » 19.66, » 22.43.

Entschwefelung der Dithio-hydurilsäure.

1.8 g der Thiosäure wurden mit 22 g konzentrierter Schwefelsäure übergossen und 8—10 Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Erst geht alles in Lösung, allmählich scheidet sich Schwefel ab und Geruch nach schwefliger Säure tritt auf. Man läßt über Nacht oder noch länger erkalten, dekantiert die Flüssigkeit von der festen Masse, kocht den Rückstand mit Wasser, filtriert vom Schwefel ab und läßt erkalten. Beim Reiben mit dem Glasstab kristallisiert die Hydurilsäure in kurzen Säulen aus, die meist kugelförmig vereinigt sind. Ausbeute 0.5 g.

Die Säure hatte alle charakteristischen Eigenschaften der Hydurilsäure, färbte sich mit Eisenchloridlösung grün und ergab, bei 140 — 150° getrocknet, folgende Zahlen:

0.2107 g Sbst.: 0.2913 g CO_2 , 0.0471 g H_2O . — 0.1805 g Sbst.: 34.6 ccm N (12° , 751 mm).

Ber. C 37.80, H 2.36, N 22.05.

Gef. » 37.75, » 2.48, » 22.38.

Bernsteinsäureester und Harnstoff.

17.5 g Bernsteinsäureester und 7 g trockner Harnstoff wurden in eine erkaltete Lösung von 4.6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol eingetragen und 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es wird heiß filtriert und mit heißem Alkohol gewaschen. Auf dem Filter bleibt Natriumcyanat. Es wurde aus 50-prozentigem Alkohol umkristallisiert und bei 110 — 120° getrocknet.

0.1168 g Sbst.: 22.2 ccm N (20° , 750 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.2192 g Na_2SO_4 .

Ber. N 21.54, Na 35.38.

Gef. » 21.34, » 35.29.

Das Filtrat vom Cyanat wird mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol sorgfältig neutralisiert. Dann filtriert man vom Kochsalz ab und dampft im Vakuum ein, wobei der Rückstand sehr bald krystallinisch erstarrt. Er wurde in trockenem Aceton aufgenommen, von Resten von Kochsalz durch Filtrieren befreit und die Lösung im Exsiccator verdunstet. Es hinterblieben 5 g Succinimid = 50 % der Theorie.

Zur Analyse wurde einmal aus absolutem Alkohol mit Tierkohle und einmal aus Essigäther umkristallisiert. Krystallform, Schmelzpunkt, Verhalten gegen Alkalien stimmten mit einem Vergleichspräparat überein.

0.1971 g Sbst.: 25.2 ccm N (21°, 753 mm).

Ber. N 14.14. Gef. N 14.35.

Phthalsäureester und Harnstoff.

22.5 g phthalsaures Äthyl und 7 g trockner Harnstoff wurden in eine Lösung von 4.6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol eingetragen und 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Man filtriert heiß, wäscht mit Alkohol, trocknet in einer Schale auf dem Wasserbad und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Die unlösliche Substanz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 6.6 g. Aus dem ersten alkoholischen Filtrat kann man noch 2.4 g durch Eindampfen, Aufnehmen in Wasser und Ansäuern gewinnen. Im ganzen erhält man 9 g = 61 % der Theorie.

Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 233° und erweist sich auch in ihren übrigen Eigenschaften als Phthalimid.

0.2165 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 753 mm).

Ber. N 9.52. Gef. N 9.69.

Wenn man statt Harnstoff den Thiobarnstoff zu dieser Reaktion verwendet, so erhält man gleichfalls Phthalimid.

336. Wilhelm Schepss: Elektrolytische Reduktion von Aldehyden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Juli 1913.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit Julius Tafel¹⁾ über die Ausarbeitung eines Verfahrens zur direkten²⁾ Überführung der Aldehyd-Gruppe in die Methyl-Gruppe am Anisaldehyd berichtet und gezeigt, daß sich zu diesem Zweck die elektrolytische Reduktion an Cadmiumkathoden in schwefelsaurer Lösung besonders gut eignet. Ich habe inzwischen die angekündigte Ausdehnung des Verfahrens auf andere Aldehyde durchgeführt. Hr. Prof. Tafel hat mich dabei ständig mit seinem Rate unterstützt, wofür ich ihm meinen wärmsten Dank sage. Meine Versuche erstrecken sich auf Propionaldehyd³⁾ und Önanthol, ferner auf Benzaldehyd, Salicylaldehyd, *p*-Oxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd,

¹⁾ B. 44, 2148 [1911].

²⁾ Siehe auch die erst kürzlich veröffentlichten Versuche von Clemensen, B. 46, 1837 [1913].

³⁾ Propionaldehyd wurde statt Acetaldehyd gewählt wegen der geringeren Flüchtigkeit und der besseren Vergleichbarkeit mit Aceton.