

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Dinitro-tolan mit tief blauvioletter Farbe. Setzt man die je nach der Konzentration hellgelb bis gelb gefärbte Pyridinlösung des Tolan-Körpers dem Sonnenlicht aus, so färbt sie sich bald tief orangerot; beim Verdunsten der belichteten Lösung scheiden sich die rubinroten Blättchen des Nitrophenyl-isatogens vom Schmp. 205—206° ab. Ausbeute etwa 62%.

Gibt man zur ätherischen Lösung des Dinitro-tolans Brom hinzu und läßt dann die Flüssigkeit langsam verdunsten, so hinterbleibt ein gelblicher, krystallinischer Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol fast farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln vom Schmp. 141—142° gibt; es liegt hier das Dibromid des *o,p*-Dinitro-tolans vor.

Analyse. Die Analysen des Dinitro-tolans und Dinitro-tolan-bromids beziehen sich auf Substanzproben, die aus einem mit Dinitro-stilben verunreinigten Dinitro-brom-stilben dargestellt worden waren (siehe hierzu die Angaben über die Bildung des Monobrom-Körpers, B. 45, 1815, 1816 [1912]); sie enthielten demnach etwas der entsprechenden Stilben-Körper, Dinitro-stilben resp. Dinitro-stilben-bromid beigemengt, was aber für die angegebenen Analysen ohne Bedeutung ist.

Dinitro-tolan. 0.1308 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1120 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 726 mm).

Ber. N 10.48. Gef. N 10.47, 10.39.

Dinitro-tolan-bromid. 0.1102 g Sbst.: 0.0965 g AgBr. — 0.1344 g Sbst.: 0.1179 g AgBr.

Ber. Br 37.38. Gef. Br 37.27, 37.33.

Zürich, Chem. Universitäts-Laborat. im November 1913.

467. Heinrich Biltz und Paul Damm:

Über die Gewinnung von Dialursäuren und Uramilen.

(Eingegangen am 8. November 1913.)

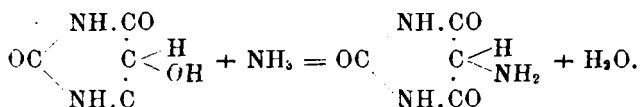
Zu Synthesen brauchten wir größere Mengen von Uramil und seinen Methyl-Derivaten. Von den letzteren waren einige nicht in reinem Zustande bekannt; bei fast allen war der Weg der Darstellung nicht bequem und die Ausbeute mangelhaft. Wir haben deshalb versucht, bekannte Methoden zu verbessern und neue zu finden.

Die Uramile werden entweder durch Zersetzung von thionursauren Salzen mit Mineralsäuren¹⁾ oder aus Alloxantinen durch Kochen mit Ammoniumchlorid-Lösung²⁾ erhalten; statt Ammonium-

¹⁾ Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 268, 274 [1838].

²⁾ Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 310 [1838].

chlorid empfahlen Piloty und Finckh¹⁾ ein Gemisch von Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat; Uramil erhielten sie auch durch Wasserabspaltung aus trockenem, dialursauerm Ammonium. Bei der Darstellung der Uramile aus Alloxantinen bleibt die Ausbeute unterhalb 50 % der berechneten, während in der Mutterlauge das entsprechende Alloxan vorhanden ist. Daraus war zu folgern, daß nur die andere Komponente des Alloxantins, nämlich die Dialursäure, sich an der Uramil-Bildung beteiligt. War das richtig, so mußten sich Uramile in bedeutend besserer Ausbeute aus Dialursäuren und Ammonium- oder Methylammonium-Salzen gewinnen lassen:



Diese Vermutung bestätigte sich in der Tat. Es wurden Vorschriften ausgearbeitet, nach denen jetzt Uramil und seine Methyl-Derivate äußerst bequem und in kürzester Zeit hergestellt werden können. Für die Gewinnung von Uramil selbst empfahl es sich, Dialursäure in wäßriger Lösung mit Ammoniumchlorid zu kochen, während bei Herstellung seiner Methyl-Derivate essigsäure Lösungen bevorzugt wurden.

Dialursäuren werden bekanntlich durch Reduktion von Alloxan oder Alloxantin oder ihrer Methyl-Derivate hergestellt. Als Reduktionsmittel für Alloxan benutzten Wöhler und Liebig²⁾ Schwefelwasserstoff bei Siedehitze oder Zink und Salzsäure; später wurde eine salzsaure Lösung von Stannochlorid³⁾ empfohlen, die sich bei unseren Versuchen als ganz besonders geeignet erwies, wenn sie bei höherer Temperatur zur Anwendung kommt. Für die Reduktion der Alloxantine eignete sich Natriumamalgam⁴⁾ und Wasser. Die bisher nicht bekannte 1-Methyl-dialursäure⁵⁾ wurde von uns auf beiden Wegen erhalten.

Die Dialursäuren sind starke einbasische⁶⁾ Säuren; ihre Salze werden weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure gespalten. Vollkommen trockne Präparate halten sich lange Zeit an trockner Luft fast unverändert. Feuchte Präparate sind unbeständig: sie oxy-

¹⁾ O. Piloty und K. Finckh, A. 333, 64 [1904].

²⁾ Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 276 [1838].

³⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 13 [1863].

⁴⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 12 [1863]; W. Techow, B. 27, 3082 [1894].

⁵⁾ Methyl-alloxan konnte mit Schwefelwasserstoff nicht in Methyl-dialursäure übergeführt werden. R. Andreasch, M. 3, 431 [1882].

⁶⁾ R. Behrend und H. Friedrich, A. 344, 1 [1905].

dieren sich unter starker Wärmeabgabe zu Alloxantinen; wenn die Präparate sonst rein sind, röten sie sich dabei nicht, wohl aber wenn sie Alkalimetallsalz enthalten. Die feuchten Alkalimetallsalze der Dialursäure und namentlich der methylierten Dialursäuren zersetzen sich an der Luft äußerst leicht und lebhaft. Die Löslichkeiten der Dialursäuren in Wasser zeigen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie die der entsprechenden Alloxantine¹⁾. Die Löslichkeit der Dialursäure in siedendem Wasser beträgt etwa 17, die der Methyl-dialursäure etwa 30, die der Dimethyl-dialursäure etwa 3, während die entsprechenden Werte in der Reihe der Alloxantine²⁾ 6, 55, 1.1 betragen. Entsprechendes zeigen die Schmelzpunkte: wir fanden bei Dialursäure Schmp. 214—215° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung, bei krystallwasserfreier Methyl-dialursäure Schmp. 184—185° (k. Th.) unter Aufschäumen, bei krystallwasserfreier Dimethyl-dialursäure Schmelzpunkt etwa 218° (k. Th.) unter Zersetzung und intensiver Rötung. Zur Prüfung der Präparate von Dialursäuren auf die entsprechenden Alloxantine verwandten wir in üblicher Weise Bariumhydroxyd-Lösung, die das Präparat nicht färben darf, während Alloxantine oder damit verunreinigte Präparate sich mit Bariumhydroxyd-Lösung bald violett färben. Es zeigte sich, daß unsere frischen Präparate von Dialursäure keine Alloxantine enthielten, wohl aber in geringer Menge die älteren.

Experimenteller Teil.

Dialursäure.

Ein Gemisch von 30 g Harnsäure, 60 g konzentrierter Salzsäure und 60 ccm Wasser wird durch langsame Zugabe von 8 g fein gepulvertem Kaliumchlorat unter Schütteln bei 30—40° oxydiert³⁾. Das dauert etwa $\frac{3}{4}$ Stde. Zur Entfernung freien Chlors wird durch die erhaltene Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. Luft gesaugt. Dann werden 50 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 g krystallisiertes Stannochlorid zugegeben, und die tiefgelbe Lösung aufgekocht. Wird nun gekühlt, zuletzt mit Eiswasser, und heftig geschüttelt, so setzt Krystallabscheidung ein, und die Lösung geht in einen dicken Brei über. Es ist sehr zu empfehlen, dabei mit etwas fester Dialursäure anzupipfen; wenn solche nicht vorhanden ist, nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen aus der gekühlten Lösung, bringt ihn durch Anreiben mit einem zweiten Glasstabe zur Krystallisation und impft damit an. Die Ausbeute an Dialursäure sinkt auffallenderweise etwas, wenn sich der Stoff langsam aus unbewegter Flüssigkeit abscheidet.

¹⁾ H. Biltz, B. 45, 3675 [1912].

²⁾ Es sei an dieser Stelle auf einen Fehler aufmerksam gemacht, der die Löslichkeit des Tetramethyl-alloxantins betrifft. Sie beträgt in siedendem Wasser 1.1 und nicht, wie B. 45, 3675 [1912] angegeben ist, 11.

³⁾ Nach E. Fischer; vergl. auch A. Schlieper, A. 55, 261 [1845].

sigkeit abscheidet. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt, mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 20–23 g, d. h. 80–90% der berechneten. Die so erhaltenen Präparate sind für fast alle Zwecke rein genug. Manchmal enthalten sie etwas Zinn; man kann sie davon befreien, indem man ihre Lösung in siedendem Wasser mit Salzsäure schwach ansäuert, mit Schwefelwasserstoff warm ausfällt und das Filtrat auskrystallisieren läßt. Dabei erleidet man nur geringen Verlust. Zur Herstellung größerer Mengen Dialursäure oxydierten wir die Harnsäure in Portionen zu je 30 g und verarbeiteten die erhaltenen Lösungen zusammen weiter.

Zur Darstellung von Dialursäure kann man statt reiner Harnsäure ebenso gut die zum billigen Preise von 8 Mk. für das Kilogramm käufliche rohe Harnsäure verwenden. Nur muß die mit Stannochlorid reduzierte braune Lösung vor der Krystallisation noch warm filtriert werden; zweckmäßig durch einen Bausch angefeuchteter Watte, der in einem entsprechend großen Trichter liegt. Aus 120 g roher Harnsäure wurden regelmäßig rund 80 g Dialursäure (fast 80% der berechneten Ausbeute) erhalten, die hellbräunlich aussah, aber zu allen weiteren Umsetzungen vollkommen brauchbar war.

Dialursäure krystallisiert in farblosen, meist kurzen, derben Prismen oder bei schneller Krystallabscheidung in schmalen, dünnen Blättchen, deren Enden vielfach gerundet sind; der Stoff rötet sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von etwa 180° an tief und schmilzt bei 214–215° (k. Th.) unter Aufschäumen.

Zur Prüfung unserer Präparate von Dialursäure ließen wir eine Probe sich mit Alloxan zu Alloxantin vereinigen. Beim Mischen konzentrierter wäßriger Lösungen von 1 g Dialursäure und 1.2 g Alloxan-monohydrat (ber. 1.1 g) schied sich fast augenblicklich 1.8 g Alloxantin ab, ber. 2.0 g.

Über die Gewinnung von Dialursäure aus Alloxantin mittels Reduktion durch Natriumamalgam ist in der Dissertation J. Kartte, Breslau 1913, S. 30 berichtet.

1-Methyl-dialursäure.

1. Aus Dimethyl-alloxantin¹⁾. Ein dicker Brei aus 10 g Dimethyl-alloxantin und 15 ccm Wasser wird unter gelegentlicher Kühlung durch Wasser nach und nach mit 2½-prozentigem Natriumamalgam unter Schütteln versetzt. Je nach der Konzentration des Amalgams werden 50–80 g verbraucht. Sollte der Brei zu dick werden, so wird noch etwas Wasser zugesetzt. Schließlich wird die breiige Masse aus methyl-dialursaurem Natrium vom Quecksilber abgossen, dieses mit wenig Wasser nachgespült und alles durch Zugabe von heißer, verdünnter Salzsäure gelöst. Die gelbbraune Lö-

¹⁾ Über die Gewinnung von Dimethyl-alloxantin aus Theobromin ist berichtet B. 45, 3674 [1912].

sung wird schnell filtriert. Beim Abkühlen des stark sauren Filtrats mit Eiswasser krystallisiert die Methyl-dialursäure in fast farblosen, seideglänzenden Fäserchen aus; Übersättigung wird durch Animpfen oder Ankratzen der Gefäßwandung aufgehoben. Nach beendeter Krystallisation wird das Präparat abgesaugt, mit etwas Wasser und nach dessen Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute übersteigt oft 90 % der berechneten.

Durch Krystallisation aus der vierfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers unter Zugabe von etwas Tierkohle erhält man in 80 % der zur Krystallisation angewandten Menge farblose, kugelige Aggregate aus feinen, seideglänzenden Nadelchen oder schmal lanzettlichen Blättchen. Schmelzpunkt etwa 167–168° (k. Th.) ohne Zersetzung.

Das Rohprodukt genügt für die meisten Zwecke.

0.1281 g Sbst.: 0.1603 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.2200 g Sbst. gab bei 110–120° 0.0223 g Wasser ab.

C₅H₆O₄N₂ + H₂O. Ber. C 34.1, H 4.6, H₂O 10.2.

Gef. » 34.1, » 4.9, » 10.1.

1-Methyl-dialursäure löst sich sehr leicht in kochendem Wasser (Löslichkeit etwa 30), leicht in heißem Alkohol (Löslichkeit etwa 5), Eissessig; wenig in Aceton, Essigester, kaltem Alkohol und kaum in Äther, Benzol, Chloroform.

Krystallwasserfreie 1-Methyl-dialursäure erhält man durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Auch zur Reinigung ist Krystallisation aus Alkohol zu empfehlen, da sie mit nur geringen Verlusten verknüpft ist. Glänzende, derbe Rhomboeder. Schmp. 184–185° (k. Th.) ohne Zersetzung; oberhalb 200° beginnt die Schmelze sich zu röten.

2. Aus Theobromin. Noch bequemer und schneller als auf dem eben beschriebenen Wege erhält man Methyl-dialursäure direkt aus Theobromin nach folgender Vorschrift, die in ihrem ersten Teile allerdings besondere Sorgfalt und am besten einige Übung verlangt.

In vier Portionen von je 30 g Theobromin, 40 g konzentrierter Salzsäure und 50 cm Wasser wird unter sehr häufigem, kräftigem Schütteln in sehr kleinen Portionen nach und nach je 15 g feingepulvertes Kaliumchlorat eingetragen. Dabei erwärmt sich die Mischung. Durch gelegentliches Kühlen wird dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 60° steigt. Die Oxydation dauert 1½–2 Stunden. Dabei schüttelt man die Gefäße der Reihe nach und trägt entsprechend, der Reihe nach, Kaliumchlorat ein, so daß man dauernd beschäftigt ist. Wird weniger sorgfältig gearbeitet, so sinkt die Ausbeute wesentlich. Nun werden die trüben Lösungen sogleich gekühlt und unter Kühlung mit Eiswasser mittels Luftdurchsaugens von freiem Chlor befreit. Gleichzeitig scheidet sich etwa 12 g 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol ab. Dies wird abgesaugt, und das Filtrat mit 160 g konzentrierter Salzsäure und 160 g krystallisiertem Stannochlorid versetzt. Die tiefgelbe Lösung wird aufgekocht, abgekühlt und in Eiswasser auskrystallisieren gelassen; durch An-

reiben der Gefäßwandung oder Impfen und Umschütteln kann die Krystallbildung beschleunigt werden. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Farblose, stark glänzende Bündelchen von Fasern, die vielfach zu sehr dünnen, schmalen Blättchen verbreitert sind. Schmp. 167—168° (k. Th.) ohne Rötung, Ausbeute 90—100 g; berechnet 117 g. Da rund 10% vom Theobromin als Dimethyl-harnsäureglykol erhalten werden, ist die Ausbeute also vortrefflich. Die Präparate konnten für alle Umsetzungen ohne weiteres verwandt werden. Aus Wasser oder Alkohol ließen sie sich in der beschriebenen Weise umkrystallisieren.

1.3-Dimethyl-dialursäure.

Es gelang uns nicht, 1.3-Dimethyl-dialursäure durch Reduktion von Dimethyl-alloxan mit Stannochlorid zu erhalten. Dagegen bewährte sich das von Techow¹⁾ angegebene Verfahren, wobei Tetramethyl-alloxantin mit Natriumamalgam reduziert wird. Zur Vermeidung von Mißerfolgen, wie wir sie zuerst hatten, seien einige Ergänzungen zu Techows Vorschrift gegeben.

Seiner Angabe entsprechend wurde ein dicker Brei von Tetramethyl-alloxantin²⁾ und Wasser unter Schütteln mit 2½-prozentigem Natriumamalgam, gelegentlich auch mit wenig Wasser versetzt, bis auf erneuten Zusatz von Natriumamalgam keine Färbung mehr auftrat. Der entstandene Brei des schwerlöslichen Natriumsalzes der Dimethyl-dialursäure wurde durch Zugabe eines reichlichen Überschusses von heißer, starker Salzsäure in Lösung gebracht. Die grüngelbe Lösung wurde schnell filtriert. Das Filtrat gab beim Abkühlen mit Eis und Anreiben der Gefäßwandung, schneller nach Animpfen eine reichliche Krystallabscheidung von Prismen mit Dach oder schräger Endigung. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 60% der berechneten.

Das Präparat enthielt ein Mol. Krystallwasser, das teilweise schon beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator, völlig bei 110° abgegeben wurde.

0.2211 g Sbst.: 0.3079 g CO₂, 0.1067 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 20.2 ccm N (17°, 755 mm). — 0.3618 g Sbst. verloren bei 110° 0.0335 g Wasser.

C₆H₈O₄N₂ + H₂O. Ber. C 37.9, H 5.3, N 14.7, H₂O 9.5.

Gef. » 38.0, » 5.4, » 14.9, » 9.3.

¹⁾ W. Techow, B. 27, 3082 [1894].

²⁾ Über die Darstellung vergl. H. Biltz, B. 45, 3674 [1913]. Auch bei Oxydation von Kaffein mit Kaliumchlorat und Salzsäure muß das Kaliumchlorat sehr langsam und unter häufigem, sehr lebhaftem Schütteln eingebracht werden.

Techow hat offenbar ein völlig entwässertes Präparat analysiert; wenigstens gibt er von dem Krystallwassergehalte frischer Präparate nichts an. Unsere Präparate krystallwasserhaltiger Dimethyl-dialursäure schmolzen etwas unterhalb 100° und zersetzten sich unter Rötung bei etwa 210° (k. Th.). Krystallwasserfreie Dimethyl-dialursäure, die durch drei- bis vierstündiges Erhitzen auf 120° erhalten war, schmolz bei etwa 218° (k. Th.) unter Aufschäumen und starker Rötung, welche letztere von 190° etwa einsetzte. Techow gab an: Rötung von 100°, Zersetzung gegen 170°.

Entwässerte Dimethyl-dialursäure unterscheidet sich von Tetramethyl-alloxantin in der prozentigen Zusammensetzung kaum. Auch in Löslichkeit und Aussehen sind beide Stoffe recht ähnlich. Daß der Zersetzungspunkt des Tetramethyl-alloxantins etwa 30° höher liegt, ist nicht sehr charakteristisch. Wesentlich ist aber der Gehalt eines Mols Krystallwasser in der Dimethyl-dialursäure. Einen weiteren Unterschied gibt das in der Einleitung erwähnte Verhalten gegen Bariumhydroxyd-Lösung. Schließlich liefert Dimethyl-dialursäure mit etwa 80% Ausbeute Dimethyl-uramil, während Tetramethyl-alloxantin höchstens 50% Ausbeute geben kann.

Wenn man bei der Darstellung von Dimethyl-dialursäure den Brei von dimethyl-dialursäurem Natrium nur eben ansäuert, so erhält man beim Erwärmen eine Lösung, aus der beim Abkühlen das Natriumsalz der Dimethyl-dialursäure auskrystallisiert: lange, balkenartige, meist zugespitzte Prismen; bei Zusatz von Alkohol ist die Fällung fast quantitativ. Das Natriumsalz ist im Gegensatz zur freien Dimethyl-dialursäure gegen Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich. Wird es abgesaugt, und die feuchte Krystallmasse nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt, so erfolgt plötzlich unter Tiefschwarzviolett-Färbung und starker Wärmeabgabe Oxydation, während die anhaftende Feuchtigkeit wegdampt. Ein Kaliumsalz wurde von Techow dargestellt und analysiert. Wenn man bei der Darstellung von Dimethyl-dialursäure zu wenig Salzsäure zum Ansäuern verwendet, kann sich neben Dimethyl-dialursäure auch etwas von ihrem Alkalimetallsalze ausscheiden. Solche Präparate sind in feuchtem Zustande gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich. Wir erhielten sie zunächst mehrfach; auch Techow scheint sie nach seiner Beschreibung gelegentlich in Händen gehabt zu haben.

Uramile aus Dialursäuren.

Uramil.

Uramil wird am bequemsten aus Dialursäure hergestellt.

Die nach der im Vorstehenden gegebenen Vorschrift aus 120 g Harnsäure erhaltene Dialursäure (80–90 g) wird gleich nach dem Absaugen, wasser-

feucht, in 750 ccm kochendes Wasser eingetragen und die, wenn von roher Harnsäure ausgegangen ist, hellbraune Lösung nach Zugabe von 100 g Ammoniumchlorid in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt. Nach 10–15 Minuten Kochens beginnt Abscheidung von Uramil; es wird weiter gekocht und dabei umgerührt, bis ein dicker Brei entstanden ist. Nach Erkalten wird abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen, wobei es sich zweckmäßig erweist, die abgesaugte Masse noch einmal mit Wasser zu verreiben und wieder abzusaugen, das Wasser unter Pressen möglichst fortzusaugen und schließlich mit Alkohol nach Möglichkeit zu verdrängen. Da Uramil sich in äußerst feiner Verteilung ausscheidet, dauert die Trocknung solcher Präparate im Vakuumexsiccator einige Tage. Schneller trocknet man bei erhöhter Temperatur; es empfiehlt sich, das Präparat in einem Fraktionierkolben in der bei Vakuumdestillationen üblichen Weise unter Luftdurchsaugen aus einer Capillare auf dem Wasserbade zu trocknen, was 2–3 Stunden in Anspruch nimmt. Dabei färbt sich das Präparat meist schwach rotstichig. Die Ausbeute ist bei Verarbeitung kleiner Mengen quantitativ; bei Verarbeitung größerer Mengen sind sehr geringe Verluste.

Uramil läßt sich aus einer sehr großen Masse kochenden Wassers umkrystallisieren, wobei sehr feine, an den Schmalseiten tief ausgezackte Blättchen entstehen. Schmelzpunkt etwa 310–320° (k. Th.) unter Schwärzung. Es löst sich leicht in Natronlauge und kann aus der Lösung mit Säuren wieder gefällt werden.

In der Dissertation von Hrn. Dr. J. Kartte, Breslau 1913, S. 31 ist im Anschlusse an Angaben C. Matignons¹⁾ eine Vorschrift gegeben, Harnsäure in einer Operation in thionursäures Ammonium überzuführen, woraus leicht Uramil zu erhalten ist. Aus 100 g roher Harnsäure wurden rund 64 g Uramil erhalten.

1-Methyl-uramil²⁾.

Eine Lösung von 5 g Methyl-dialursäure in 40 ccm siedendem Wasser wird mit 15 ccm 20-prozentiger Ammoniaklösung, die mit Eisessig angesäuert ist, versetzt. Es wird auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation eingedampft und nach dem Abkühlen abgesaugt.

Schiefe sechsseitige Täfelchen, die zu Aggregaten vereinigt sind. Ausbeute 3.5 g; ber. 4.5 g. Schmp. etwa 272° (k. Th.) unter Schwärzung und starkem Aufschäumen. Die Löslichkeit in kochendem Wasser beträgt etwa 1.3; in kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich. Aus viel Wasser läßt es sich gut umkrystallisieren, nur ist längeres

¹⁾ C. Matignon, A. ch. [6] 28, 312 [1893].

²⁾ Eine sich an E. Fischer (B. 30, 3091 [1897]) eng anschließende Vorschrift zur Gewinnung von 1-Methyl-uramil aus Theobromin über 1-Methylthionursäure befindet sich in der Dissertation von Hrn. Dr. J. Kartte, Breslau 1913, auf S. 47. Aus 180 g Theobromin wurden etwa 72 g 1-Methyl-uramil erhalten.

Erhitzen zu vermeiden; aus schwefeldioxyd-haltigem Wasser kommen farblose Krystalle. In Alkohol löst es sich nicht.

7-Methyl-uramil¹⁾.

Ein Gemisch von 20 g Dialursäure und 300 ccm siedendem Wasser wird mit 50 g wäßriger 33-prozentiger Methylamin-Lösung (3 Mol.), die mit starker Essigsäure angesäuert ist, versetzt. Die tiefviolette Lösung wird beim Kochen farblos. Nun wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingeeengt, der dicke Krystallbrei nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Rohprodukt sieht gewöhnlich schwach rosa aus, ist aber für weitere Umsetzungen genügend rein.

Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von 250° ab langsam unter Violettfärbung. Durch Umkrystallisieren aus viel Wasser kann es ohne erheblichen Verlust völlig gereinigt werden. Löslichkeit in kochendem Wasser etwa 0.31. Feine seideglänzende Nadelchen.

0.1546 g Sbst.: 0.2150 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₅H₇O₅N₃. Ber. C 38.2, H 4.5.

Gef. » 37.9, » 4.9.

Es gelang in diesem Falle ebensowenig wie bei der Darstellung anderer in Stellung 7 methylierter Uramile mit weniger als der angegebenen Menge Methylamin auszukommen.

1.3-Dimethyl-uramil²⁾.

1. Aus 1.3-Dimethyl-dialursäure. Ein Gemisch von 5 g 1.3-Dimethyl-dialursäure und 40 ccm siedendem Wasser wird mit 15 ccm 20-prozentiger Ammoniaklösung, die mit Eisessig angesäuert ist, versetzt. Eine vorübergehende Violettfärbung geht beim Einengen auf dem Wasserbade schließlich in Gelb über. Man engt auf dem Wasserbade ein, bis reichlich Krystalle kommen. Nach Erkalten wird abgesaugt und mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt rund 4.2 g; ber. 5.0.

1.3-Dimethyl-uramil kann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden, wobei seideglänzende, verfilzte Nadelchen kommen, die sich im Schmelzpunktröhrchen von 220° ab röten und gegen 300° (k. Th.) unter Zersetzung schmelzen. W. Techow gab als ungefähre Zersetzungstemperatur 200° an.

¹⁾ 7-Methyl-uramil wurde zuerst, aber nicht in ganz reinem Zustande, von E. Fischer über 7-Methyl-thionursäure erhalten (B. 30, 561 [1897]). Rein wurde es aus Dimethyl-alloxantin von O. Piloty und K. Finckh gewonnen (A. 333, 64 [1904]).

²⁾ 1.3-Dimethyl-uramil wurde zuerst von W. Techow (B. 27, 3087 [1894]) aus dimethyl-thionursaurem Ammonium hergestellt.

2. Aus Tetramethyl-alloxantin. Noch bequemer, aber nicht ganz so rein, erhält man 1.3-Dimethyl-uramil aus dem leicht zugänglichen Tetramethyl-alloxantin direkt.

5 g Tetramethyl-alloxantin wird in 25 g 20-prozentiger Ammoniaklösung gelöst, die tiefviolette Lösung mit Eisessig angesäuert, wobei die Färbung verschwindet, und bei Zimmertemperatur unter Vermeidung größerer Erwärmung nach und nach mit 80–100 g 2½-prozentigem Natriumamalgam reduziert. Dabei wird die Masse unter Abscheidung eines rosafarbenen Krystallniederschlags dickflüssig. Der Brei wird unter Nachspülen mit wenig Wasser vom Quecksilber abgossen und durch Ansäuern mit heißer, verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Nach schnellem Filtrieren krystallisiert 1.3-Dimethyl-uramil in feinen, seidglänzenden Nadelchen, die meist rosafarben aussehen, zu dickem Krystallbrei aus. Ausbeute etwa 80% der berechneten.

1.7-Dimethyl-uramil.

1.7-Dimethyl-uramil wurde zuerst von E. Fischer und Clemm¹⁾ über das entsprechende Thionursäure-Salz erhalten. Es entstand ein durch etwas 1-Methyl-uramil verunreinigtes Präparat. Unser Verfahren lieferte uns reines 1.7-Dimethyl-uramil.

1. Aus Methyl-dialursäure. Eine Lösung von 20 g 1-Methyl-dialursäure in 80 ccm siedendem Wasser wird mit 50 ccm 33-prozentiger Methylamin-Lösung versetzt. Beim Ansäuern mit Eisessig schlägt die Rotviolett-färbung in Braungelb um. Nun wird auf dem Wasserbade eingeeengt, bis aus der wieder violett gewordenen Lösung sich Krystalle abscheiden. Nach Erkalten wird abgesaugt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 15–18 g.

Das Rohprodukt, das zu allen Umsetzungen genügt, ist schwach rötlich gefärbt und besteht aus vierseitigen Prismen mit dachförmigem Ende. Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gibt bei schneller Abkühlung der Lösung kürzere Krystalle, die unter Vergrößerung des Domas entstanden zu denken sind und sich als derbe, fast farblose, glänzende Rhomboeder erweisen. Im Schmelzpunktröhrchen wird das Präparat von etwa 225° ab tiefviolett und schmilzt bei 276° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1673 g Sbst.: 0.2580 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 27.5 ccm N (18°, 748 mm).

C₆H₉O₃N₃. Ber. C 42.1, H 5.3, N 24.5.

Gef. » 42.1, » 5.7, » 24.0.

1.7-Dimethyl-uramil löst sich in Wasser mäßig leicht zu einer violetten, in Eisessig zu einer roten Lösung; nicht merklich löst es sich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Reine Präparate lassen sich im Exsiccator oder im gut ver-

¹⁾ E. Fischer und H. Clemm, B. 30, 3095 [1897].

schlosseneu Glase lange aufbewahren, ohne Veränderung zu erleiden; an der Luft röten sie sich bald.

2. Aus Dimethyl-alloxantin. Ehe das oben beschriebene Verfahren gefunden war, stellten wir uns 1.7-Dimethyl-uramil nach der zur Herstellung von 7-Methyl-uramil von Piloty und Finckh ausgearbeiteten Vorschrift her.

Eine Lösung von 2 g Dimethyl-alloxantin in 10 ccm Wasser von 80° wurde mit 10 g wäßriger 33-prozentiger Methylamin-Lösung, die mit 3.3 g Eisessig gemischt und dann mit Kohlendioxyd gesättigt war, versetzt. Beim Ansäuern der Lösung mit Eisessig schlug die Farbe von Tiefviolett in Hellbraun um. Nun wurde auf dem Wasserbade bis zur Krystallabscheidung eingengt und nach dem Erkalten abgesaugt. Die Ausbeute betrug fast 50% der berechneten Menge. Das Präparat war mit dem oben beschriebenen vollkommen gleich.

Zur weiteren Identifizierung und zum Nachweise seiner Reinheit führten wir unser 1.7-Dimethyl-uramil in die in reinem Zustande noch nicht bekannte 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure über.

1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure. Ein Gemisch von 10 g 1.7-Dimethyl-uramil, 7.5 g reinem Kaliumcyanat und 40 ccm Wasser wurde auf dem Wasserbade unter kräftigem Rühren erhitzt, bis nach vorübergehender, von der Oberfläche ihren Ursprung nehmender Rotfärbung eine helle, klare Lösung entstanden war. Beim Abkühlen und Ansäuern mit Salzsäure schied sich 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure als farbloses Krystallpulver fast quantitativ ab. Krystallisation aus Wasser gab leicht derbe Rhomboeder, die bei 120° getrocknet werden konnten. Schmp. 236° (k. Th.) unter Zersetzung. Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, nicht aber in Alkohol.

0.1534 g Sbst.: 0.2204 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 25.5 ccm N (20°, 752 mm).

C₇H₁₀O₄N₄. Ber. C 39.2, H 4.7, N 26.2.

Gef. » 39.2, » 4.7, » 25.9.

1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure ließ sich leicht in die von E. Fischer und Clemm¹⁾ eingehend untersuchte 1.7-Dimethyl-harnsäure überführen. Die Umsetzung erfolgte in diesem Falle besonders leicht. Schon beim Lösen von 10 g 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure in 80 g heißer 20-prozentiger Salzsäure trat Reaktion ein, und 1.7-Dimethyl-harnsäure begann sich auszuscheiden. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Umsetzung beendet. Die Ausbeute war fast quantitativ. Eine ohne besondere Vorsicht ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab in siedendem Wasser die Löslichkeit 0.8, während E. Fischer und Clemm bei sorgfältigerer Messung 0.88

¹⁾ E. Fischer und H. Clemm, B. 30, 3096 [1897].

gefunden hatten. Krystallisation aus Wasser gab schöne, glänzende, beiderseits zugespitzte Prismen oder gelegentlich auch schmale Blättchen, die — ebenfalls im Einklange mit den Beobachtungen von E. Fischer und Clemm — gegen 390° unter Zersetzung schmolzen.

1.3.7-Trimethyl-uramil.

Ein Gemisch von 10 g Dimethyl-dialursäure und 40 ccm siedendem Wasser wird mit 20 g wäßriger, 33-prozentiger Methylamin-Lösung, die mit Eisessig angesäuert ist, versetzt, wobei Lösung eintritt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade kommen bald Kryställchen; und beim Rühren entsteht ein dicker Krystallbrei. Nun wird abkühlen gelassen, abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das fast farblose Rohprodukt kann aus Wasser umkrystallisiert werden: es kommen Nadelchen; doch sind dabei Verluste nicht zu vermeiden; übrigens genügt das Rohprodukt zur weiteren Verwendung vollauf. Im Schmelzpunktröhrchen rötet sich der Stoff bei etwa 180° und zersetzt sich bei etwa 220° (k. Th.) unter Braunschwarzfärbung. Ausbeute 8 g.

Trimethyl-uramil ist schon von E. Fischer¹⁾ über Dimethylthionursäure hergestellt worden. Die Eigenschaften seines Präparates waren denen des unseren gleich; nur lag unser Zersetzungspunkt, was übrigens nicht sehr charakteristisch ist, etwas höher.

1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure. Zur Charakterisierung unseres Trimethyl-uramils wurde aus ihm nach E. Fischers Vorschrift 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure hergestellt. Sie krystallisierte aus Wasser zu schönen, glänzenden Prismen mit schiefen Endigungen oder bei kürzerer Ausbildung der Krystalle in schönen, glänzenden, flächenreichen Krystallen, die oft wie Oktaeder aussahen. Schmp. 195° (k. Th.) unter Zersetzung und Dunkelrotfärbung, nachdem von 170° ab gelinde Rötung eingetreten war. Alles im Einklange mit E. Fischers Angaben.

Breslau, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ E. Fischer, B. 30, 564 (1897).