

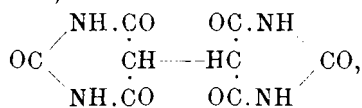
faul Zersetzung statt, und ein Öl schied sich ab, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Alkoholische Ammoniaklösung wirkte auf das Dichlorid nicht ein. Vielleicht wird es glücken, das Monochlorid durch Reduktion mit Stannochlorwasserstoff aus Diäthylchlorbarbitursäure zu erhalten.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

63. Heinrich Biltz und Toni Hamburger: Dichlor-hydurilsäuren.

(Eingegangen am 24. Februar 1916.)

Die von Schlieper¹⁾ entdeckte und von v. Baeyer²⁾ eingehend untersuchte Hydurilsäure ist nach Murdoch und Doebner³⁾ als 5.5-Dibarbitursäure,



aufzufassen. Conrad⁴⁾ hat diese Formel neuerdings bewiesen.

Hydurilsäure ist eine starke zweibasische Säure, deren Acidität ebenso wie die der Barbitursäure jedenfalls auf Ersetzbarkeit der beiden in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome beruht⁵⁾. Mit Sicherheit gilt das für die Tetramethyl-hydurilsäure, die zur Salzbildung nur diese beiden Wasserstoffatome verfügbar hat.

Nun beobachtete v. Baeyer⁶⁾, daß Hydurilsäure unter dem Einflusse von Kaliumchlorat und Salzsäure zu einer Dichlor-hydurilsäure chloriert wird. Es ist anzunehmen, daß hierbei die beiden in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome, auf denen die Säurenatur der Hydurilsäure beruht, durch Chlor ersetzt werden. Denn wenn die Chloratome am Stickstoff ihren Platz hätten, müßten sie sich, wie bei den Chlor-iminen⁷⁾, durch kochenden Alkohol oder sonst in milder Weise wegreduzieren lassen, was nicht der Fall ist. Dichlor-hydurilsäure ist nun, wie v. Baeyer zeigte, eine starke, zweibasische Säure.

¹⁾ A. Schlieper, A. **56**, 11 [1845].

²⁾ A. v. Baeyer, A. **127**, 11, 199 [1863].

³⁾ J. Murdoch und O. Doebner, B. **9**, 1102 [1876].

⁴⁾ M. Conrad, A. **356**, 24 [1907]. ⁵⁾ H. Biltz, A. **404**, 186 [1914].

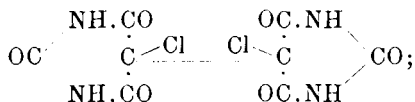
⁶⁾ A. v. Baeyer, A. **127**, 26 [1863].

⁷⁾ H. Biltz und O. Behrens, B. **43**, 1984 [1910].

Ihre Acidität muß also — anders als die der Hydurilsäure — auf Ersetzbarkeit von Wasserstoff, der am Stickstoff steht, beruhen. Da es auffallend erschien, daß die Säurenatur zweier so nahe verwandter Stoffe auf verschiedener Grundlage beruhe, wurde die Vermutung geweckt¹⁾, daß Dichlor-hydurilsäure gar nicht der Formel $C_8H_4O_6N_4Cl_2$ entspräche, sondern einfach als 5-Monochlor-barbitursäure, $C_4H_3O_3N_2Cl$, aufzufassen sei; ihre Entstehung wäre dann durch Lösung der die beiden Barbitursäure-Reste verknüpfenden Bindung der Hydurilsäure und Anlagerung zweier Chloratome zu erklären. Annähernd vergleichbar wäre hiermit die Spaltung, die Hydurilsäure unter dem Einflusse von Bromwasser erleidet: dabei entsteht Dibrom-barbitursäure und Alloxan²⁾.

Der Wunsch, Klarheit zu schaffen, führte zu einem Studium der bisher noch nicht bekannten Monochlor-barbitursäure, worüber in der voranstehenden Abhandlung berichtet worden ist. Ein Vergleich von Dichlor-hydurilsäure und Monochlor-barbitursäure zeigte völlige Verschiedenheit beider Stoffe und ihrer Kaliumsalze; auch konnte Dichlor-hydurilsäure zu Hydurilsäure, Monochlor-barbitursäure zu Barbitursäure reduziert werden. Des weiteren wurde Tetramethyl-dichlor-hydurilsäure hergestellt und mit Dimethyl-5-chlor-barbitursäure verglichen. Auch diese beiden Stoffe waren verschieden. Von letzterer konnte ein Kaliumsalz erhalten werden; erstere ist zur Salzbildung nicht mehr befähigt, da ihr Wasserstoff ausschließlich den Methylen angehört. Schließlich sind die in der folgenden Abhandlung beschriebene Tetramethyl-dibrom-hydurilsäure und Dimethyl-5-brom-barbitursäure ganz verschiedene Stoffe.

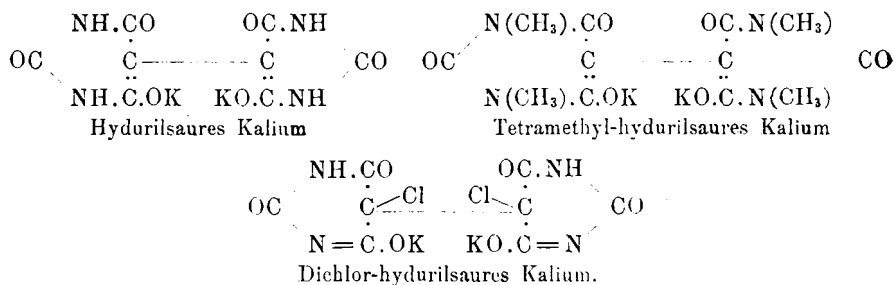
Hieraus ergibt sich zweierlei: einmal, daß die Bildung von Dichlor-hydurilsäure ohne Spaltung der Molekel einfach durch Ersatz der zwei in den Stellungen 5 stehenden Wasserstoffatome durch Chlor erfolgt:



und dann, daß die Säurenatur der Dichlor-hydurilsäure auf anderer Grundlage als die der Hydurilsäure beruht, nämlich auf Ersetzbarkeit von Imin-Wasserstoff. Weshalb nur zwei von diesen Wasserstoffatomen besonders wirksam sind, ist nicht klar; ebensowenig, ob die zwei ersetzbaren Wasserstoffatome einem und demselben Barbitursäure-Kerne

¹⁾ H. Biltz, A. 404, 190 [1914]. ²⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 230 [1863].

angehören oder auf beide verteilt sind; die zweite Auffassung sei bevorzugt. Es gelten für die in Frage kommenden Salze also folgende Formeln:



Durch die Untersuchungen Matignons¹⁾ wissen wir, daß Hydurilsäure eine außerordentlich starke einbasische Säure und eine starke zweibasische Säure ist; hierfür kommen, ebenso wie bei der noch um ein Geringes stärkeren Tetramethyl-hydrilsäure die in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome in Betracht. Außerdem konnte bei Hydurilsäure das Vorhandensein einer dritten, sehr schwachen Basizität nachgewiesen werden, bei der ein Imin-Wasserstoff wirkt. Diese dritte und eine vierte, bei der Hydurilsäure nicht beobachtete Basizität sind es, die in der Dichlor-hydrilsäure zur Geltung kommen; nur sind sie durch Nachbarschaft von Halogen wesentlich verstärkt.

Beschreibung der Versuche.

Hydurilsäure.

Wir stellten Hydurilsäure nach der alten v. Baeyerschen Vorschrift durch Erhitzen von Dialursäure her:



und setzten zur Bindung der Ameisensäure und wohl noch mehr zur Beförderung des Wärmeaustausches Glycerin zu. Wir erhielten aus 45 g getrockneter Dialursäure rund 36 g robes, saures, hydrilsaures Ammonium und aus diesem über das Kupfersalz 12.5–16.5 g Hydurilsäure, d. h. 35–45 % der berechneten Menge. Umkrystallisiert wurde aus der 70-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle, wobei zu beachten ist, daß sich Hydurilsäure in Wasser nur langsam löst. Es kamen rechteckige Täfelchen oder bei dickerer Ausbildung vierseitige Prismen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von 300° ab Zersetzung, von 320° ab Dunkelbraunfärbung und bei

¹⁾ C. Matignon, A. ch. [6] 28, 328 [1893].

330° Verkohlung beobachtet. In kochendem Wasser betrug die Löslichkeit rund 1.6; in kaltem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln löste sich Hydurilsäure kaum oder gar nicht.

Hydurilsäure konnte durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht in eine Acetylverbindung übergeführt werden; auch nicht bei Zugabe von Natriumacetat. Ebenso wenig ließ sie sich alkylieren: so nicht, als ihre Lösung in Kalilauge mit Dimethylsulfat geschüttelt wurde; oder als ihr Bleisalz mit Jodmethyl im Rohre auf 100° erhitzt wurde.

5.5-Dichlor-hydurilsäure.

Dichlorhydurilsäure wurde zunächst nach v. Baeyers Vorschrift dargestellt. Ein Brei von 3 g Hydurilsäure und 3 ccm konzentrierter Salzsäure wurde unter dauerndem Mischen nach und nach mit 1.5 g fein gepulvertem Kaliumchlorat versetzt, bis zuletzt lebhaft Chlor entwich. Die Umsetzung erfolgte, ohne daß Lösung zu beobachten war. Ausbeute 3 g, d. h. rund 80 % der berechneten Menge. Während v. Baeyer durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser reinigte, krystallisierten wir um durch Aufnehmen in der 10-fachen Gewichtsmenge Alkohol, starkes Einkochen bis zur eben beginnenden Trübung, Verdünnen mit warmem Wasser auf das Doppelte und weiteres Kochen, bis reichliche Krystallabscheidung erfolgte. Das Wasser durfte nicht zu früh zugesetzt werden, da bei längerem Kochen der wasserhaltigen Lösung Zersetzung begann. Viersseitige Prismen mit rhombischem Querschnitt und schrägen Endflächen, die anscheinend parallel zu den Endflächen spaltbar sind, weshalb man unter dem Mikroskope bald rhombische, bald rechteckige Tafeln sieht. Dichlorhydurilsäure wurde bei etwa 220° gelb, bei etwa 260° braun und verkohlte von 310° ab.

In quantitativer Ausbeute erhielten wir Dichlorhydurilsäure nach einem neuen Verfahren, das zugleich den Vorteil besaß, daß der Endpunkt der Umsetzung erkannt werden konnte. Unter dauerndem Umschütteln und gutem Kühlen mit Eis wurde in ein Gemisch von 5 g Hydurilsäure und 60 ccm Alkohol Chlor geleitet, bis nach etwa 10 Minuten alles gelöst war. Nun wurde bis zur beginnenden Trübung eingekocht und nach Zugabe von 10 ccm Wasser weiter erhitzt, bis die Krystallisation einsetzte. Ausbeute 6.2 g. Umkrystallisiert wurde nach der obigen Vorschrift. Beide Präparate waren von gleicher Form, verhielten sich im Schmelzpunktröhrchen bei gleichzeitigem Erhitzen gleich und hatten gleiche Löslichkeiten. Sie lösten sich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform; wenig in Eisessig; kaum in Wasser, Äther. Analysen sind in der Dissertation von Fr. Dr. Hamburger angegeben.

Reduktion. 0.5 g Dichlorhydurilsäure wurde mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht. Dabei entwich etwas Gas, und die derben Krystalle gingen in ein feines, krystallinisches Pulver über. Es wurde mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Ausbeute 0.35 g Hydurilsäure, d. h. 90 % der berechneten Menge. Nach Krystallisation aus Wasser war das Präparat rein.

Auch bei Reduktion in alkalischer Lösung bildete sich Hydurilsäure. 0.5 g Dichlorhydurilsäure wurden mit 5 ccm Wasser gemischt und mit Natriumamalgam versetzt, bis alles gelöst war. Beim Ansäuern der Lösung schieden sich 0.3 g Hydurilsäure ab.

Kaliumsalz. Das schon von v. Baeyer beschriebene Dikaliumsalz entstand mit über 80 % der berechneten Ausbeute, als 1 g Dichlorhydurilsäure in 10 ccm 10-prozentiger, heißer Kalilauge gelöst wurde. Aus der rötlichen Lösung krystallisierte 1 g in sechsseitigen Prismen mit dachförmiger Endigung. Das Salz löste sich leicht in Wasser. Im Schmelzpunktröhrchen begann es sich bei 150—160° zu röten. Nach v. Baeyers Analyse enthält es 2 Mol. Krystallwasser.

Vergleich von Dichlorhydurilsäure und Monochlorbarbitursäure.

Während sich Dichlorhydurilsäure ganz allmählich von etwa 300° ab zersetzte, zeigte Monochlorbarbitursäure einen scharfen Zersetzungspunkt von 280° (k. Th.). Die Krystallformen waren gänzlich verschieden: vierseitige Prismen mit schrägen Endflächen, und andererseits Nadeln. Dichlorhydurilsäure löste sich kaum in Wasser, reichlich in Essigester oder Chloroform; Monochlorbarbitursäure wurde von Wasser leicht aufgenommen, war aber in den beiden andern Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Bei der Reduktion der Stoffe entstand Hydurilsäure bzw. Barbitursäure. Schließlich enthielt Monochlorbarbitursäure doppelt so viel Krystallwasser.

Auch die Kaliumsalze zeigten wesentliche Unterschiede. Dichlorhydurilsaures Kalium besaß 2 Mol. Krystallwasser, zersetzte sich von 150° ab und krystallisierte in sechsseitigen Prismen; monochlorbarbitursaures Kalium enthielt kein Krystallwasser, zersetzte sich von 280° ab und krystallisierte in vierseitigen langgestreckten Täfelchen.

Tetramethylhydurilsäure.

Tetramethylhydurilsäure wurde von E. Fischer und L. Reese¹⁾ bei der Destillation von Tetramethylalloxantin entdeckt. Matignon²⁾

¹⁾ E. Fischer und L. Reese, A. 221, 340 [1883]; vergl. auch E. Fischer und L. Ach, B. 28, 2476 [1895].

²⁾ C. Matignon, A. ch. [6] 28, 338 [1893].

fand, daß dreistündiges Erhitzen von Tetramethylalloxantin im Rohre auf 210–220° genügt. Nach dieser Vorschrift haben wir oftmals gearbeitet, litten aber unter der Unbequemlichkeit, daß die Capillare durch ein Sublimat leicht verstopft wird, so daß das Öffnen des Rohres bei dem in ihm herrschenden starken Drucke gefahrvoll war. Schließlich fanden wir, daß die Verwendung von Einschmelzröhren ganz überflüssig ist. Es genügt, Tetramethylalloxantin¹⁾ in offenen, weiten Probiergläsern 3 Stunden im Paraffinbade auf 250° zu erhitzen, wobei die Masse schmolz. Die Schmelze aus 25 g Tetramethylalloxantin wurde in 250 ccm Wasser, dem 40 ccm konzentrierte Ammoniaklösung zugesetzt war, zu einer braunroten Lösung gelöst. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei sich rund 12½ g Tetramethylhydurilsäure ausschieden. Die Ausbeute wechselte etwas. Umkrystallisiert wurde aus wenig Eisessig: gut ausgebildete Oktaeder oder kurze, derbe, vierseitige Prismen mit Pyramiden an beiden Enden. Schmp. 261–262° (k. Tb.) ohne Zersetzung. Reichlich löslich in Eisessig, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform; kaum löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit wenig Ferrichlorid die für Hydurilsäuren bekannte Dunkelgrünfärbung.

Tetramethyl-5.5-dichlor-hydurilsäure.

In eine siedende Lösung von 5 g Tetramethylhydurilsäure in 100 ccm Chloroform wurde Chlor in kräftigem Strome geleitet, wobei Chlorwasserstoff entwich. Als nach etwa 20 Minuten die Umsetzung beendet war, wurde das freie Chlor durch einen Luftstrom entfernt, und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert. Das zurückbleibende krystallinische Rohprodukt wurde aus der 6-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute war fast quantitativ. Unter dem Mikroskope machten die Krystalle den Eindruck von Täfelchen mit meist sechsseitigem Umriss. Hr. Prof. Dr. Beutell hatte die Freundlichkeit, die Krystalle näher zu untersuchen; er berichtete darüber: Kleine, etwa 1 mm große, wasserhelle Krystalle, öfters von schwach rötlicher Farbe, bei denen meist nur die eine Endigung frei ausgebildet war. Die Krystalle waren stengelig und besaßen einen rechteckigen Querschnitt. Das freie Ende war durch vier Flächen zugespitzt. Trotzdem eine Schwingungsrichtung der Längsrichtung parallel verläuft, war parallel dieser Richtung keine Symmetrieebene vorhanden, wie der unsymmetrische Verlauf der kurzen Kante an der Spitze bewies.

¹⁾ H. Biltz, B. 45, 3674 [1912].

Der Stoff war sublimierbar. Schmp. 266° (k. Th.) unter schwacher Zersetzung und geringer Gelbfärbung.

0.1749 g Sbst.: 0.2448 g CO_2 , 0.0561 g H_2O , 0.0329 g Cl. — 0.1289 g Sbst.: 16.7 ccm N (19° , 757 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$. Ber. C 38.0, H 3.2, N 14.8, Cl 18.7.

Gef. » 38.2, » 3.6, » 14.8, » 18.8.

Der Stoff löste sich reichlich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester; mäßig in Eisessig; sehr wenig in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; kaltem Eisessig, Äther. Auf Lackmus wirkte er nicht ein; er löste sich nicht in verdünnter Ammoniaklösung, machte aus Carbonaten keine Kohlensäure frei und wurde durch kalte Kalilauge nicht verändert; bei schwachem Erwärmen dieser Mischung entwich Methylamin. Tetramethyldichlorhydursäure ist also keine Säure. Die wäßrige Lösung gab mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

Reduktion. 0.5 g Tetramethyldichlorhydursäure wurden mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure aufgeköcht. Vorübergehend löste sich alles; dann erfolgte reichliche Krystallabscheidung, die sich auf Zugabe von wenig Wasser noch vermehrte. Ausbeute 0.4 g. Durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig wurde reine, chlorfreie Tetramethylhydursäure erhalten. Schmp. 261° (k. Th.).

Vergleich von Tetramethyl-dichlor-hydursäure und Dimethyl-5-chlor-barbitursäure.

Tetramethyl-dichlor-hydursäure krystallisierte in vierseitigen Prismen mit aufgesetzter Pyramide, die von der Seite den Anblick sechsseitiger Täfelchen gewährten, schmolz bei 266° (k. Th.) unter gelinder Zersetzung und löste sich kaum in Wasser und Alkohol. Reduktion führte sie in Tetramethylhydursäure über. Sie besaß keine Säurenatur, Dimethyl-monochlor-barbitursäure dagegen krystallisierte in Prismen oder moosartig vereinigten Nadelchen, schmolz bei 129° (k. Th.) und löste sich reichlich in Wasser und Alkohol. Reduktion führte sie glatt in Dimethylbarbitursäure über. Es konnte leicht ein charakteristisches Kaliumsalz erhalten werden.

Beide Stoffe sind also völlig verschieden.

Vergleich von Tetramethyl-dibrom-hydursäure und Dimethyl-5-brom-barbitursäure.

Tetramethyl-dibrom-hydursäure¹⁾ krystallisierte in Blättchen, verlor oberhalb 120° Brom und ging dabei in Tetramethyldehydro-

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

hydurilsäure über, die sich gegen 300° zersetzte. Sie löste sich leicht in Chloroform. Dimethyl-brom-barbitursäure krystallisierte in Nadeln, schmolz ohne Zersetzung bei 97—99° und löste sich in Chloroform nur mäßig.

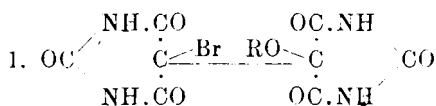
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

64. Heinrich Biltz, Myron Heyn und Toni Hamburger: Neue Abkömmlinge der Hydurilsäure.

(Eingegangen am 24. Februar 1916.)

Von der als Hydurilsäure bezeichneten 5.5-Dibarbitursäure waren, abgesehen von Salzen, bisher nur zwei näherstehende Abkömmlinge bekannt: die 5.5-Dichlor-hydurilsäure und die Tetramethyl-hydurilsäure. Über beide ist in dem voranstehenden Aufsätze gehandelt worden, in dem ihnen als dritter die Tetramethyl-dichlor-hydurilsäure zugesellt wurde.

Die Beschäftigung mit diesen Stoffen gab Anlaß zu einigen weiteren Versuchen, durch die neue Stoffe dieser Klasse gefunden wurden. Hydurilsäure zu bromieren, gelang nicht. Kam aber auf Hydurilsäure Brom und Methyl- oder Äthylalkohol zur Einwirkung, so wurden Stoffe eines ganz neuen Typus erhalten, nämlich 5-Brom-5-alkoxy-hydurilsäuren (1). Entsprechende Abkömmlinge lie-



ferte die Tetramethyl-hydurilsäure. Alle diese Stoffe sind auffallend beständig, namentlich auch gegen starke Säuren und gegen Chlor; Reduktion führt sie in die Hydurilsäuren zurück. Bemerkenswert ist, daß nur ein Alkoxyl in die Hydurilsäuren eingeführt werden konnte: es gelang auf keine Weise, eine Dialkoxy-hydurilsäure zu erhalten.

Diese Versuche werfen Licht auf eine eigenartige, von v. Baeyer¹⁾ gefundene Umsetzung, die Hydurilsäure bei Einwirkung von Brom-

¹⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 230 [1863].