

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.

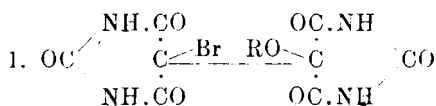
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

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-

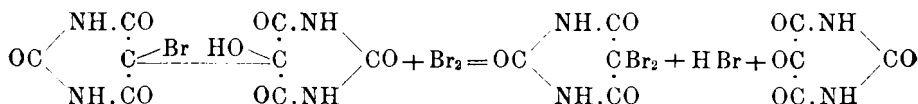


ferte die Tetramethyl-hydurilsäure. Alle diese Stoffe sind auffallend beständig, namentlich auch gegen starke Säuren und gegen Chlor; Reduktion führt sie in die Hydurilsäuren zurück. Bemerkenswert ist, daß nur ein Alkoxyl in die Hydurilsäuren eingeführt werden konnte: es gelang auf keine Weise, eine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

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

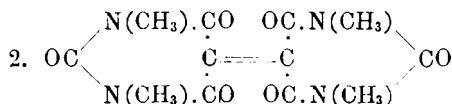
¹⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 230 [1863].

wasser erleidet: sie wird dadurch in 1 Mol. Dibrom-barbitursäure und 1 Mol. Alloxan gespalten. Wir sind geneigt, als Zwischenprodukt eine wenig beständige Brom-oxy-hydurilsäure anzunehmen, die mit weiterem Brom nach folgender Gleichung zerfällt:

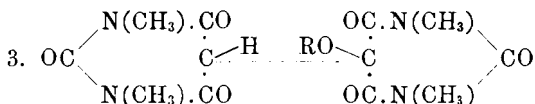


Brom-oxy-hydurilsäure konnte bisher nicht gefaßt werden.

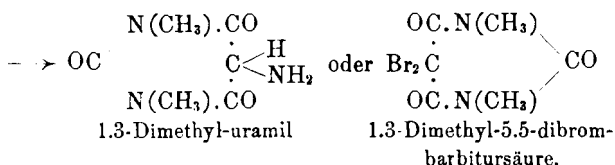
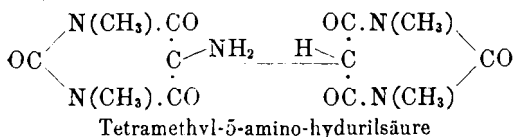
Während, wie gesagt, Hydurilsäure nicht bromiert werden konnte, gelang dies mit ihrem Tetramethylderivate, als Wasser vollkommen ausgeschlossen wurde. Mit Alkoholen geht das Dibromid in die eben beschriebenen Brom-alkoxy-verbindungen über. Beim Erwärmen auf etwa 140° verliert Tetramethyl-5.5-dibrom-hydurilsäure quantitativ ihren Bromgehalt und liefert einen Stoff, den wir Tetramethyl-dehydro-hydurilsäure (2) nennen wollen. Ihrer unge-



sättigten Konstitution entsprechend, nimmt Tetramethyl-dehydrohydurilsäure leicht Brom oder Wasserstoff auf. Auch Methyl- und Äthylalkohol lagern sich an, wobei Tetramethyl-5-alkoxy-hydurilsäuren (3)



entstehen, die ihrerseits durch Brom in die oben erwähnten Tetramethyl-5-brom-5-alkoxy-hydurilsäuren überzuführen sind; durch diese Umsetzung wird bewiesen, daß die eben beschriebenen Alkoxyverbindungen nicht als Molekelverbindungen aufzufassen sind. Gleiches gilt für die Anlagerung von Ammoniak oder Aminen, die zu Tetramethyl-5-alkamino-hydurilsäuren führt. Bewiesen wurde diese Auffassung bei der Tetramethyl-5-amino-hydurilsäure, die bei Reduktion in 1.3-Dimethyl-uramil überging, während Brom sie in 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure verwandelte. In beiden Umsetzungen wurde etwas weniger als 1 Mol. der Stoffe erhalten; im ersteren Falle wurde ersichtlich der den Ammoniak-Rest tragende Barbitursäure-Kern, im zweiten der andere gefaßt:



Die Alkoxy- und Aminoverbindungen der Tetramethyl-hydurilsäure haben Säurenatur, die auf das eine in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom zurückzuführen ist.

Abweichend von Ammoniak und Aminen gab Pyridin mit Tetramethyl-dehydrohydurilsäure nur ein lockeres Anlagerungsprodukt, das leicht in die Komponenten gespalten werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

5-Brom-5-methoxy-hydurilsäure.

Ein Gemisch von 2 g Hydurilsäure und 15 ccm Methylalkohol wurde mit Brom im Überschusse versetzt und gekocht. Zunächst entstand eine klare Lösung; bald erfolgte reichliche Abscheidung von Krystallen, die sich beim Abkühlen vermehrte. Ausbeute 2.5 g. Derbe, sechseckige Tafeln. Zersetzungspunkt oberhalb 360°.

0.1179 g Sbst.: 0.1306 g CO₂, 0.0260 g H₂O, 0.0263 g Br. — 0.0997 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 746 mm).

C₉H₇O₇N₄Br. Ber. C 29.8, H 1.9, N 15.4, Br 22.0.
Gef. » 30.2, » 2.5, » 15.5, » 22.3.

Der Stoff löste sich äußerst wenig in den üblichen organischen Lösungsmitteln; kochendes Wasser zersetzte ihn. Deshalb wurde er nicht umkrystallisiert.

5-Brom-5-äthoxy-hydurilsäure.

Die Äthoxylverbindung wurde in gleicher Weise wie die Methoxylverbindung hergestellt. Vor Abscheidung der Krystalle konnte die Lösung filtriert werden. Ausbeute 2.5 g. Derbe, langgestreckte Prismen. Zersetzungspunkt oberhalb 360°.

0.1325 g Sbst.: 0.1556 g CO₂, 0.0329 g H₂O, 0.0281 g Br. — 0.1062 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₀H₉O₇N₄Br. Ber. C 31.8, H 2.4, N 14.9, Br 21.2.
Gef. » 32.0, » 2.8, » 15.0, » 21.2.

Wasser und anderen Lösungsmitteln gegenüber verhielt sich der Stoff wie die Methoxylverbindung.

Reduktion. 0.5 g lösten sich beim Erwärmen mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure. Bald kamen Krystalle. Nach Zugabe von 3 ccm Wasser und bei gutem Kühlen war die Ausbeute an Hydurilsäure quantitativ, nämlich 0.3 g. Die Hydurilsäure wurde an ihrer Krystallform und ihrem Verhalten gegen Ferrichlorid erkannt.

Es wurden zahlreiche Versuche zur Gewinnung von 5.5-Dibromhydurilsäure gemacht. So ließen wir Bromwasser auf Hydurilsäure unterhalb 10° einwirken, erhielten aber nur Dibrombarbitursäure; ebenso als wir Hydurilsäure mit Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure behandelten, also entsprechend der v. Baeyerschen Vorschrift zur Bereitung von Dichlorhydurilsäure. In Eisessiglösung wurde Hydurilsäure durch Brom nur wenig angegriffen; auch hier entstand etwas Dibrombarbitursäure. Wurde statt Eisessig Tetrachlorkohlenstoff genommen, so erfolgte keine Einwirkung.

Tetramethyl-5-brom-5-methoxy-hydurilsäure.

Ein Gemisch von 2 g Tetramethylhydurilsäure und 40 ccm Methylalkohol wurde mit Brom im Überschusse versetzt und gekocht. Aus der zunächst entstehenden Lösung schied sich bald in fast quantitativer Ausbeute das Brommethoxylderivat aus. Ausbeute 2.6 g. Umkrystallisiert wurde ohne wesentlichen Verlust aus der achtfachen Menge Methylalkohol. Gestreckte Täfelchen von rhombischem Umrisse. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei $245\text{--}247^{\circ}$ (k. Th.), wobei Aufschäumen und Gelbfärbung eintrat; auffallenderweise zersetzte sich das umkrystallisierte Produkt regelmäßig um etwa 6° niedriger.

0.1236 g Subst.: 0.1683 g CO_2 , 0.0445 g H_2O , 0.0235 g Br. — 0.1123 g Subst.: 13.2 ccm N (12° , 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}$. Ber. C 37.2, H 3.6, N 13.4, Br 19.1.

Gef. » 37.1, » 4.0, » 13.7, » 19.0.

Der Stoff löste sich reichlich in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol; sonst wenig, auch nicht wesentlich in Wasser, mit dem er sich anscheinend umsetzte.

Es gelang nicht, das Brom durch Alkoxy zu ersetzen. So nicht, als 0.5 g mit 5 ccm entwässertem Methylalkohol im Rohre zwei Stunden auf 100° erhitzt wurden. Die rote Lösung hinterließ beim Eindampfen einen Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war;

ebenso war das Ergebnis, als in dem Alkohol etwas Natrium aufgelöst war.

Tetramethyl-5-brom-5-äthoxy-hydurilsäure.

In der beschriebenen Weise wurden aus 2 g Tetramethylhydurilsäure, 20 ccm entwässertem Äthylalkohol und Brom 2.7 g der Brom-äthoxylverbindung erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der etwa 40-fachen Menge Äthylalkohol. Gestreckte, sechsseitige Tafeln. Schmp. 199—200° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1164 g Sbst.: 0.1662 g CO₂, 0.0450 g H₂O, 0.0215 g Br. — 0.1086 g Sbst.: 12.3 ccm (10°, 738 mm).

C₁₄H₁₇O₇N₄Br. Ber. C 38.8, H 4.0, N 12.9, Br 18.5.
Gef. » 38.9, » 4.0, » 13.1, » 18.5.

Da Stoffe eines neuen Typus vorlagen, wurde eine Molekelgewichtsbestimmung ausgeführt. Je 18.79 g Benzol gaben 0.1137 und 0.2139 g, die Gefrierpunktserniedrigungen 0.065° und 0.130°.

C₁₄H₁₇O₇N₄Br. Mol.-Gew. Ber. 433. Gef. 475, 447.

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Benzol, Chloroform; weniger in Äthylalkohol. Kochendes Wasser löste schwer und anscheinend unter Zersetzung.

Reduktion. 0.5 g wurden mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht. Beim Abkühlen und Verdünnen mit 2 ccm Wasser krystallisierten die Oktaeder der Tetramethylhydurilsäure vom Schmp. 261° (k. Th.); ebenso schmolz ein Gemisch mit reiner Tetramethylhydurilsäure. Ausbeute 0.3 g.

Die Tetramethyl-brom-alkoxy-hydurilsäuren sind außerordentlich beständige Stoffe. Weder durch siedende konzentrierte Salzsäure, noch durch siedende konzentrierte Salpetersäure wurden sie verändert. Konzentrierte Schwefelsäure löste sie und ließ sie auf Wasserzusatz unverändert wieder ausfallen. Chlor wirkte auf ihre Lösung in Chloroform nicht ein. Eine konzentrierte wäßrige Ammoniaklösung veränderte bei Zimmertemperatur nicht, wohl aber weitgehend beim Sieden.

Es gelang nicht, entsprechende Chlor-alkoxyl-verbindungen zu gewinnen. Als in ein Gemisch von 0.5 g Tetramethylhydurilsäure und 10 ccm heißem, entwässertem Alkohol während einiger Minuten Chlor geleitet wurde, entstand, ohne daß ein Lösungsvorgang zu erkennen war, 0.4 g Tetramethyl-dichlor-hydurilsäure. 0.5 g Tetramethylbrom-äthoxyhydurilsäure veränderte sich nicht, als in ihr Gemisch mit 3 ccm Chloroform bei Zimmertemperatur Chlor geleitet wurde.

Tetramethyl-5.5-dibrom-hydurilsäure.

Wird Tetramethylhydurilsäure mit Brom übergossen, und das freie Brom dann weggeraucht, so bleibt eine orangefarbene Masse. Eine wirkliche Verbindung entsteht dabei nicht; denn aus dem Produkte läßt sich mit Äther alles Brom fortwaschen. Wirkt Brom in Gegenwart von Wasser auf Tetramethylhydurilsäure, so erfolgt ebenso wie bei Hydurilsäure¹⁾ Spaltung: die eine Hälfte der Molekel krystallisiert als Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure aus, während die andere wahrscheinlich in Dimethyl-alloxan übergeht. Wir erhielten 2 g Dimethyldibrombarbitursäure, als wir ein Gemisch von 2 g Tetramethylhydurilsäure, 20 ccm Wasser und überschüssigem Brom bis zur Lösung kochten und dann auskrystallisieren ließen.

Dagegen gelang es, Substitution ohne Spaltung der Molekel zu erzielen, als eine Lösung von Tetramethylhydurilsäure in Chloroform mit Brom gekocht wurde. Es entwich reichlich Bromwasserstoff. Als schließlich eingedampft wurde, blieb eine amorphe Masse, die zweifellos Tetramethyl-5.5-dibrom-hydurilsäure enthielt: sie konnte durch Alkohole in die Brom-alkoxyl-Verbindungen übergeführt werden. Aber weder diese noch das Dibromid konnte so rein erhalten werden.

Zum Ziele kamen wir erst, als wir Tetrachlorkohlenstoff zum Lösungsmittel wählten und Feuchtigkeit ausschlossen. Ein Gemisch von 10 g Tetramethylhydurilsäure, 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 15 ccm Brom, die alle völlig wasserfrei waren, wurde in einem Kolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler im Wasserbade zum Kochen erhitzt. Nach fünf Stunden war alles gelöst. Nun wurde unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbade zu einem Sirup eingedampft, der manchmal krystallinisch erstarrte. Gleichgültig, ob das der Fall war oder nicht, wurde der Rückstand mit 40 ccm warmem Chloroform aufgenommen, das Filtrat mit einer Kältemischung gekühlt und unter starkem Umrühren nach und nach mit 50 ccm wasserfreiem Äther versetzt. Plötzlich erfolgte reichliche Abscheidung von Krystallen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde in entsprechender Weise aus Chloroform und Äther umkrystallisiert. Ausbeute 12 g, ber. 15 g. Schnee-weiße, sechsseitige oder lanzettliche Blättchen. Der Stoff löste sich in viel kochendem Wasser, offenbar unter Zersetzung.

0.0988 g Stbst.: 0.1160 g CO₂, 0.0275 g H₂O, 0.0325 g Br. — 0.0908 g Stbst.: 10.1 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₂H₁₂O₆N₄Br₂. Ber. C 30.8, H 2.6, N 12.0, Br. 34.2.

Gef. » 32.0, » 3.1, » 12.7, » 32.9.

¹⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 230 [1863].

Überführung in Tetramethyl-brom-äthoxy-hydurilsäure. 0.5 g Tetramethyldibromhydurilsäure wurde in 2 ccm siedendem, wasserfreiem Äthylalkohol gelöst. Beim Abkühlen kamen 0.3 g Brom-äthoxylverbindung in langgestreckten, sechsseitigen Tafeln. Schmp. 199—200° (k. Tb.) Zers.

Reduktion. 0.5 g Tetramethyldibromhydurilsäure wurde mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht. Nach Zugabe von 3 ccm Wasser schieden sich aus der Lösung beim Abkühlen 0.3—0.4 g Tetramethylhydurilsäure ab. Auch beim Erhitzen mit Aceton entstand Tetramethylhydurilsäure, während sich Bromaceton bildete.

Auch ohne daß Ersatz durch Wasserstoff erfolgte, gab Tetramethyldibromhydurilsäure ihren Bromgehalt leicht ab. Schon oberhalb 120°. Bei 140° war die Bromabgabe vollständig: der Rückstand war halogenfrei und schmolz unter Zersetzung gegen 300°.

0.1448 g Sbst. verloren bei 140° 0.0480 g Br.

$C_{12}H_{12}O_6N_4Br_2$. Ber. Br 34.2. Gef. Br 33.2.

Die hier zutage tretende leichte Abgabe von Brom erklärt die Werte der obigen Vollanalyse: das Präparat hatte offenbar schon etwas Brom verloren.

Tetramethyl-dehydro-hydurilsäure.

18 g Tetramethyldibromhydurilsäure wurden in einem Kölbchen zwei Stunden mittels eines Ölbadess auf 140° und später auf 180° erhitzt; frei werdender Bromdampf wurde abgesaugt. Beginnende Sublimation war zu beobachten. Es blieben 12 g fast farbloses, halogenfreies Produkt, d. h. die berechnete Menge. Zersetzung undeutlich gegen 300°. Der Stoff löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig; kochendes Wasser nahm ihn langsam auf, scheinbar unter Umsetzung; kochender Eisessig zersetzte unter Rötung. Da nicht umkrystallisiert werden konnte, waren keine ganz scharf stimmenden Analysenwerte zu erwarten, wie die erste der folgenden Analysen zeigt.

0.1006 g Sbst.: 0.1703 g CO_2 , 0.0403 g H_2O . — 0.1013 g Sbst.: 16.2 ccm N (13°, 757 mm). — 0.1187 g Sbst.: 0.2043 g CO_2 , 0.0467 g H_2O . — 0.0802 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{12}H_{12}O_6N_4$. Ber. C 46.7, H 4.0, N 18.2

Gef. » 46.2, 46.9, » 4.5, 4.4, » 18.8, 18.6.

Reduktion. 0.5 g wurden mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht. Nach Verdünnen mit 2 ccm Wasser schieden sich 0.5 g Tetramethylhydurilsäure ab; ber. 0.5 g.

Anlagerung von Brom. Ein Gemisch von 2 g Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und 2 ccm Chloroform wurde mit Brom versetzt und bis zur Lösung gekocht. Nach Verdünnen der stark gekühlten Lösung mit dem doppelten Raume Äther krystallisierten 2 g Tetramethyl-dibrom-hydurilsäure aus.

Reine Präparate von Tetramethyl-dehydrohydurilsäure entstehen beim Erhitzen der gleich zu beschreibenden Tetramethyl-5-alkoxy-hydurilsäure, wobei Alkohol entweicht. Aus 5 g Tetramethyl-5-methoxy-hydurilsäure erhielten wir durch einviertelstündiges Erhitzen im Ölbade auf 190° ein schwach gelbliches Rohprodukt, aus dem mit heißem Chloroform Reste des Ausgangsstoffes usw. gewegewaschen wurden. Ausbeute 0.4 g. Schm. 284° (k. Th.) unter Zersetzung. Die zweite der obigen Analysen rührt von einem solchen Präparate her.

Tetramethyl-5-methoxy-hydurilsäure.

1 g Tetramethyl-dehydrohydurilsäure löste sich in 150 ccm siedendem Methylalkohol binnen 5—10 Minuten auf. Die Lösung wurde auf etwa 25 ccm eingekocht. Bei starkem Kühlen krystallisierten 0.5 g Tetramethylmethoxyhydurilsäure. Derbe vierseitige Prismen. Schmp. 284° (k. Th.) unter Rötung und Aufschäumen; doch war schon von 170° ab Sintern zu beobachten. Daß dabei Methylalkohol abgespalten wird, sah man deutlich, als eine Substanzprobe im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen erhitzt wurde. Der Schmelzpunkt ist für den Stoff nicht charakteristisch; er kommt der beim Erhitzen entstehenden Dehydroverbindung zu.

0.1318 g Sbst.: 0.2210 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.0917 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₃H₁₆O₇N₄. Ber. C 45.9, H 4.7, N 16.5
Gef. » 45.7, » 4.9, » 16.6.

Der Stoff löste sich reichlich in Chloroform, Benzol, Eisessig; weniger in Alkohol, kaum in Äther; kochendes Wasser schien ihn zu zersetzen. Wäßrige Ammoniaklösung nahm ihn unter Salzbildung leicht auf; beim Ansäuern der Lösung schied er sich quantitativ wieder ab. Diese Salzbildung beweist, daß das Molekül Methylalkohol sich an die Doppelbindung angelagert hat; dadurch kommt in die eine der Stellungen 5 ein Wasserstoffatom zu stehen, das den Stoff sauer macht.

Reduktion. 0.5 g wurden mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 1 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht. Nach Zugabe von etwas Wasser schieden sich fast 0.5 g Tetramethyl-hydurilsäure ab.

Tetramethyl-5-äthoxy-hydurilsäure.

Eine bei längerem Kochen von 0.5 g Tetramethyldehydrohydurilsäure und 150 ccm entwässertem Äthylalkohol entstandene Lösung wurde auf 10 ccm eingekocht und stark gekühlt. Es krystallisierten 0.5 g Prismen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen erfolgte oberhalb 100° Sintern und Abgabe von Äthylalkohol. Schmp. 284° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

0.1235 g Sbst.: 0.2164 g CO₂. - 0.1130 g Sbst.: 0.0565 g H₂O. —
0.1014 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₄H₁₈O₇N₄. Ber. C 47.4, H 5.1, N 15.8.

Gef. » 47.8, » 5.6, » 15.8.

Die Kohlenstoffbestimmungen dieses und des vorigen Stoffes müssen sorgfältig ausgeführt werden, damit der beim Erhitzen zunächst entweichende Alkohol völlig oxydiert wird.

Bromierung. Zu einem Gemische von 0.5 g Äthoxylverbindung und 3 ccm Chloroform wurde Brom gegeben. Unter Selbsterwärmung entstand eine Lösung, die nach Zugabe von Äther langsam 0.5 g Tetramethyl-5-brom-5-äthoxy-hydurilsäure auskrystallisieren ließ. Diese glatte Umsetzung beweist, daß Äthoxyl in Stellung 5 steht.

Es gelang nicht, in entsprechender Weise Tetramethyl-5-chlor-5-äthoxy-hydurilsäure herzustellen. Als in eine Lösung von 1 g Äthoxylverbindung in 2 ccm Chloroform Chlor geleitet wurde, entstand 1 g Tetramethyldichlorhydurilsäure, die beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückblieb.

Tetramethyl-5-amino-hydurilsäure.

Ein Gemisch von 1 g Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und 10 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, bis die Masse deutlich nach Ammoniak roch. Nun wurde umgerührt, bis sich binnen etwa 5 Minuten alles zu einer klaren, roten Lösung gelöst hatte. Beim Ansäuern schieden sich sofort reichlich Krystalle ab. Seideglänzende Blättchen von rhombischem Umriss. Ausbeute 1 g. Zersetzungspunkt 295—300° (k. Th.). Der Stoff löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln kaum; siedendes Wasser zersetzte ihn unter starker Kirschrotfärbung. Wäßrige Ammoniaklösung nahm ihn unter Bildung eines Ammoniumsalzes auf. Der Stoff ähnelte in seinen Eigenschaften und seiner Zersetzungstemperatur auffallend dem 1.3-Dimethyl-uramil. Während dieses aber mit kalter Kalilauge ein Kaliumsalz liefert, wird unser Stoff dadurch unter Methylamin-Abgabe zersetzt. Er enthält Krystallwasser, dessen Entweichen man bei vorsichtigem Erhitzen im Probiergläschen

beobachten kann. Eine direkte Wasserbestimmung gelang nicht, da der letzte Teil Krystallwasser erst oberhalb 130° entweicht, gleichzeitig aber bei längerem Erhitzen schon Zersetzung beginnt. Analysiert wurden frische Präparate.

0.1036 g Sbst.: 0.1593 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 0.2367 g CO_2 (nach Messinger-Fritsch). — 0.1016 g Sbst.: 18.0 ccm N (18° , 750 mm). — 0.1015 g Sbst.: 17.9 ccm N (15° , 747 mm). — 0.0975 g Sbst.: 17.3 ccm N (20° , 761 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 42.0, H 5.0, N 20.4.

Gef. » 41.9, 42.3, » 5.6, » 20.2, 20.2, 20.3.

Reduktion zu 1.3-Dimethyl-uramil. 0.5 g wurden mit 2 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure unter gelegentlicher Zugabe von etwas Phosphoniumjodid reduziert. Aus der mit 15 ccm Wasser verdünnten Lösung krystallisierten bei guter Kühlung 0.2 g 1.3-Dimethyl-uramil. Zersetzungspunkt $295\text{--}300^{\circ}$ (k. Th.). Zur Identifizierung wurde es mit Kalilauge in sein Kaliumsalz, mit Cyansäure in 1.3-Dimethyl-pseudobarnsäure (Schmp. 210° [k. Th.] Zersetzung), mit Chlorameisensäureäthylester in 1.3-Dimethyl-uramil-7-carbonsäureäthylester (Schmp. 134° [k. Th.])¹⁾ übergeführt.

Bromierung zu 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure. Ein Gemisch von 1 g Tetramethylaminohydurilsäure mit 3 ccm Methylalkohol wurde kurze Zeit mit Brom gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Beim Abkühlen krystallisierten 0.9 g Dimethyldibrombarbitursäure. Schmp. $172\text{--}173^{\circ}$ (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Tetramethyl-5-methylamino-hydurilsäure.

Ein Gemisch von 2 g Tetramethyl-dehydrohydurilsäure und 10 ccm Wasser wurde tropfenweise mit 33-prozentiger Methylaminlösung versetzt. Die dabei entstehende klare, bisweilen rote Lösung schied beim Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen mit 20 ccm Wasser 1.5 g der Methylaminverbindung aus. Tafeln von rhombischem Umriss. Gereinigt wurde durch Lösen in verdünnter, wäßriger Methylaminlösung, wobei das Methylammoniumsalz wieder entstand, und Ansäuern mit Salzsäure. Der Stoff zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt; oberhalb 130° erfolgte langsame Zersetzung unter Gelbrotfärbung.

0.1103 g Sbst.: 0.1843 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.0874 g Sbst.: 16.4 ccm N (16° , 752 mm). — 0.1093 g Sbst.: 16.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_5$. Ber. C 46.0, H 5.1, N 20.7.

Gef. » 45.6, » 5.9, » 21.6, 21.4.

¹⁾ H. Biltz und K. Strufe, A. 404, 150 [1914].

Die Analyse lehrt, daß das Präparat noch etwas Methylammoniumsalz enthielt. Ganz ließ sich dies nicht entfernen, auch nicht, als wir die wäßrige Lösung des Methylammoniumsalzes langsam und unter Umrühren in überschüssige, verdünnte Salzsäure eingossen. Die Analyse eines solchen Präparates ist in der Dissertation von Frl. Dr. Hamburger angeführt.

Tetramethyl-5-anilino-hydurilsäure.

1. Anilinsalz. Ein Gemisch von 1 g Tetramethyldehydrohydurilsäure und 15 ccm Chloroform wurde mit 3 g Anilin versetzt. Unter geringer Selbsterwärmung entstand eine klare, rote Lösung. Nach Zugabe von wasserfreiem Äther bis zur Trübung und Kühlen krystallisierten bei kräftigem Rühren 1.5 g sehr feine Nadelchen aus.

0.1071 g Stbst.: 0.2284 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.0891 g Stbst.: 12.9 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₈H₁₉O₆N₅, C₆H₅.NH₂. Ber. C 58.3, H 5.3, N 17.0.

Gef. » 58.2, » 5.5, » 16.7.

Das Salz schmolz bei 134° (k. Th.) unter Rötung. Bei vorsichtigem Erhitzen im Probiergläschen gab es Anilin ab. Es löste sich reichlich in Wasser; beim Erhitzen zersetzte sich die Lösung unter Rötung. Auch in den üblichen organischen Lösungsmitteln löste es sich, konnte aus diesen Lösungen aber durch Äther nicht gefällt werden. Reduktion mit Stannochlorwasserstoff gab Tetramethylhydurilsäure.

2. Tetramethyl-anilino-hydurilsäure. Beim Schütteln von 5 g des Anilinsalzes mit 10 ccm verdünnter Salzsäure erfolgte Umsetzung, ohne daß sichtbar Lösung erfolgte. Die undeutlich ausgebildeten Nadelchen wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.3 g. Schmp. 160—161° (k. Th.) unter Rötung und Aufschäumen.

0.1349 g Stbst.: 0.2656 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.0581 g Stbst.: 9.0 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₈H₁₉O₆N₅. Ber. C 53.9, H 4.8, N 17.5.

Gef. » 53.7, » 5.0, » 17.6.

In siedendem Wasser und Alkohol löste sich der Stoff unter Zersetzung und Rötung. Ohne Veränderung löste er sich leicht bei Zimmertemperatur in Chloroform und ließ sich durch Zugabe von Äther wieder fällen.

Bei Reduktion verhielt sich Tetramethylanilinohydurilsäure anders als Tetramethylaminohydurilsäure und die Methylaminoverbindung: unter Abspaltung von Anilin entstand Tetramethylhydurilsäure. Wir redu-

zierten 0.5 g mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure und erhielten nach Zugabe von 15 ccm Wasser 0.3 g Tetramethylhydursäure.

0.5 g Tetramethyl-dehydrohydursäure löste sich bei Zugabe von 1.5 g Pyridin unter Wärmeabgabe in 5 ccm Chloroform. Bei vorsichtigem Ätherzusatz krystallisierten 0.7 g Anlagerungsstoff aus, der bei etwa 116° schmolz. Das Präparat roch stark nach Pyridin und konnte nicht umkrystallisiert werden; deshalb wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

65. K. Brand und Th. Eisenmenger: Über die Umwandlung von 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol. Bemerkungen zu der Arbeit von Anschütz und Zimmermann¹⁾ über die gleiche Reaktion.

(Eingegangen am 14. Februar 1916.)

Anschütz und Zimmermann haben bei Abfassung ihrer Abhandlung über die Umwandlung von 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol eine Arbeit von Brand und Eisenmenger²⁾ übersehen, in der sich eine genaue Beschreibung und auch schon die richtige Deutung der gleichen Reaktion befindet. Diese Arbeit enthält denn auch bereits die wesentlichen Befunde der Untersuchung von Anschütz und Zimmermann und damit auch eine Richtigstellung der Angaben von J. B. Cohen³⁾ und seinen Mitarbeitern.

Wir erhielten das 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol, dessen Schmelzpunkt wir zu 143°⁴⁾ fanden, in recht guter Ausbeute durch elektro-

¹⁾ B. 48, 152 ff. [1915]. In der Überschrift zur Arbeit von Anschütz und Zimmermann ist versehentlich 2.6-Dinitro-4-azoxybenzol gedruckt, und auch in der Arbeit selbst hieße es wohl besser an Stelle von 2.6-Dinitro-4-azoxytoluol: 2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-azoxytoluol.

²⁾ J. pr. [2] 87, 487—507 [1913]; s. auch Eisenmenger, Dissertat., Gießen 1911.

³⁾ Soc. 81, 27 [1902]; 87, 1265 [1905]; s. auch C. 1902, I, 115 und 1905, II, 1330.

⁴⁾ Unsere im J. pr. angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf ein kurzes Thermometer. Vor Drucklegung der Arbeit im J. pr. wurden sie von mir nochmals geprüft und dann auch von Hrn. Dr. Eisenmenger mit einem