

wurde hier auf etwa 50°, das zweite auf 10–15° gehalten. Die Ausbeute an reinem Chlor-acetylfluorid betrug etwa 15 % der theoretisch berechneten. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 74°.

0.1789 g Sbst.: 0.1651 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O. — 1.3441 g Sbst.: 0.5403 g CaF<sub>2</sub>. — 0.4011 g Sbst.: 0.5876 g AgCl.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClOF. Ber. C 25.00, H 2.07, F 19.79, Cl 36.46.  
Gef. » 25.17, » 2.31, » 19.56, » 36.24.

Der Siedepunkt des durch Erhitzen von Dichlor-essigsäure mit Fluorsulfonsäure entstehenden und aus dem Rohprodukt durch wiederholte Fraktionierung rein dargestellten Dichlor-acetylfluorids liegt unter gewöhnlichem Druck bei 71–72°.

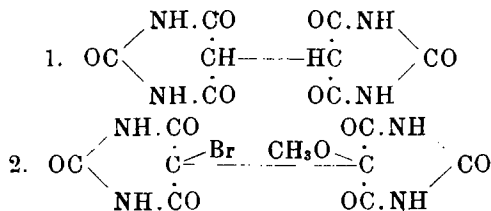
0.5186 g Sbst.: 0.3406 g CO<sub>2</sub>, 0.0347 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>OF. Ber. C 18.46, H 0.79.  
Gef. » 17.91, » 0.75.

#### 141. Heinrich Biltz und Myron Heyn: Hydurilsäure und symmetrische Dimethyl-hydurilsäure.

(Eingegangen am 5. Mai 1919).

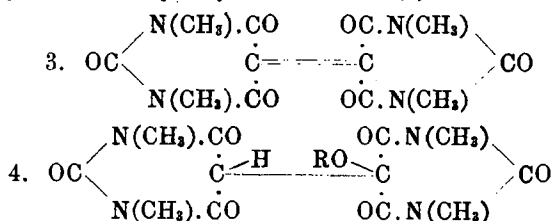
Vor einigen Jahren fanden wir bei einer unter Mitwirkung von Fr. Dr. Hamburger durchgeführten Untersuchung<sup>1)</sup>, daß sich Hydurilsäure (1) und Tetramethyl-hydurilsäure mit Brom und Methyl- oder Äthylalkohol in 5-Brom-5'-alkoxylverbindungen (2) überführen lassen. Reduktion mit Stannochlorwasserstoff gab aus



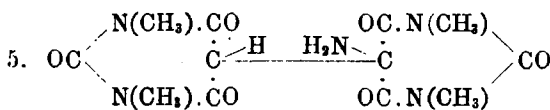
ihnen die entsprechenden Hydurilsäuren zurück. Gleichzeitig wurde die damals noch unbekannte 5.5'-Dibrom-tetramethyl-hydurilsäure dargestellt und bei ihr ein interessantes Verhalten festgestellt: sie verliert beim Erhitzen auf 140–180° den Bromgehalt, und es entsteht Tetramethyl-[dehydro-hydurilsäure] (3), ein Vertreter einer bisher unbekannten Stoffklasse. Sie ließ sich durch Stannochlorwasserstoff leicht zu Tetramethyl-hydurilsäure reduzieren, nahm glatt zwei Atome Brom auf, wobei 5.5'-Dibrom-tetramethyl-hydurilsäure

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, T. Hamburger, B. 49, 662 [1916].

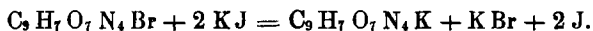
zurückgebildet wurde und ließ sich mit Methyl- oder Äthylalkohol in 5-Alkoxy-tetramethyl-hydurilsäuren (4) überführen, die ihrer-



seits mit Brom in die oben erwähnten Bromalkoxylverbindungen übergingen. Auch Ammoniak konnte unter Bildung einer 5-Amino-tetramethyl-hydurilsäure (5) leicht aufgenommen werden. Dieser Stoff gab bei Reduktion mit Jodwasserstoff Dimethyl-uramil, mit Brom 5.5-Dibrom-1.3-dimethyl-barbitursäure, woraus seine Konstitution gefolgert wurde.



Versuche zur Gewinnung der Dehydro-hydurilsäure selbst erschienen aussichtslos, weil die wohlbekannte 5.5'-Dichlor-hydurilsäure durch Erhitzen nicht zu einer glatten Chlorabgabe veranlaßt werden kann, eine 5.5' Dibrom-hydurilsäure andererseits fehlte, und Versuche zu ihrer Gewinnung fehlschlügen. Da half ein neuer Weg, den Hr. Dr. Heyn fand. Die oben erwähnten 5-Brom-5'-alkoxy-hydurilsäuren lassen sich durch milde Reduktionsmittel, wie Kaliumjodid oder Natriumsulfit, reduzieren: dabei wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt; und es entstehen 5-Alkoxy-hydurilsäuren. Wie titrimetrisch festgestellt wurde, werden dabei 2 Atome Jod frei. Der Verlauf der Umsetzung wird also durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Diese Alkoxy-hydurilsäuren verlieren bei stärkerem Erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eine Molekel Alkohol und liefern die gesuchte Dehydro-hydurilsäure. Am besten eignet sich hierzu die Methoxy-hydurilsäure. Die Dehydro-hydurilsäure lagerte glatt Methylalkohol oder Chlor an, wobei die bekannten Produkte erhalten wurden; ferner Ammoniak, wobei die 5-Amino-hydurilsäure entstand. Die Konstitution der Amino-hydurilsäure konnte durch Reduktion mit Stannochlorwasserstoff erwiesen werden, die als Spaltungsstücke Cramil und Barbitursäure ergab. Schließlich gelang es, aus

Dehydro-hydurilsäure und Brom in Gegenwart von Wasser die bisher vergeblich gesuchte 5.5'-Dibrom-hydurilsäure zu erhalten, die beim Erwärmen die erwartete Spaltung zeigte: Brom entwich und Dehydro-hydurilsäure blieb zurück.

Die neue Arbeitsweise bewährte sich auch in der Reihe der Tetramethyl-hydurilsäure: Ihre 5-Brom-5'-alkoxyverbindungen wurden glatt durch Kaliumjodid zu den 5-Alkoxy-tetramethyl-hydurilsäuren reduziert; und diese verloren, wie schon früher beschrieben wurde, beim Erhitzen auf 190° eine Molekel Alkohol und gingen in die Tetramethyl-[dehydro-hydurilsäure] über. Von ihr ist hier nachzutragen, daß sie leicht eine Molekel Chlor anlagert: dabei entsteht die gleiche Dichlor-tetramethyl-hydurilsäure, die früher aus Tetramethyl-hydurilsäure und Chlor<sup>1)</sup> unter Substitution erhalten worden war.

Die noch fehlende symmetrische Dimethyl-hydurilsäure stellten wir durch Erhitzen von symmetrischem Dimethyl-alloxantin her. Auch hier gelang es, die 5-Brom-5'-alkoxy-dimethyl-hydurilsäuren und die 5'-Alkoxy-dimethyl-hydurilsäuren zu fassen. Dagegen ließen diese sich nicht in reine Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure] überführen. Versuche mit Hochvakuum, die vielleicht zum Ziele führen würden, haben wir nicht angestellt. Das Rohprodukt von Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure], das wir im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erhielten, konnte charakterisiert werden durch Reduktion zu Dimethyl-hydurilsäure und durch Anlagerung von Brom, wobei 5.5'-Dibrom-dimethyl-hydurilsäure entstand. Die entsprechende 5.5'-Dichlor-dimethyl-hydurilsäure wurde durch Chlorieren von Dimethyl-hydurilsäure erhalten.

Methylierung von Dimethyl-hydurilsäure mit Dimethylsulfat gab die bekannte Tetramethyl-hydurilsäure.

Die Darstellung von Dimethyl-hydurilsäure und ihrer Bromalkoxyverbindungen wurde von Hrn. Dr. Bülow ausgearbeitet.

Die neu beschriebenen Stoffe führten zu einem neuen Wege der Reinigung des Rohproduktes von Hydurilsäure, den wir auch zur Reinigung der Dimethyl-hydurilsäure mit Erfolg anwandten. Diese Rohprodukte bestehen im wesentlichen aus den sauren Ammoniumsalzen. Wegen der außerordentlich starken Acidität der Hydurilsäuren läßt sich ihr Ammoniakgehalt durch Mineralsäuren nicht völlig

---

<sup>1)</sup> R. Biltz, T. Hamburger, B. 49, 660 [1916].

entfernen. Deshalb stellt man nach v. Baeyers Vorschrift<sup>1)</sup> die Cuprisalze her und zerlegt erst sie mit Salzsäure. Nach unseren Erfahrungen ist es wesentlich bequemer, das Rohprodukt mit Brom und Alkohol in eine 5-Brom-5'-alkoxy-hydurilsäure zu verwandeln und diese mit Stannochlorwasserstoff zu reduzieren.

Im Verlaufe dieser Untersuchung stießen wir mehrfach auf Stoffe, die wohl mit der v. Baeyerschen »Oxy-hydurilsäure«<sup>2)</sup> gleich sind. v. Baeyer beobachtete, daß Hydurilsäure beim Erhitzen mit Silbernitrat oder Ferrichlorid verändert wird. Das leicht lösliche Umsetzungsprodukt konnte nicht rein dargestellt werden; es wurde nur durch die Farbreaktion mit Ferrichlorid nachgewiesen. Matignon<sup>3)</sup> fand gleiches bei der Tetramethyl-hydurilsäure und stellte die Formel einer 5-Oxy-tetramethyl-hydurilsäure auf, ohne sie durch eine nähere Untersuchung oder eine Analyse begründen zu können. Mit dieser Auffassung steht unsere Beobachtung im Einklange, daß ersichtlich das gleiche Produkt bei Oxydation von Hydurilsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht; dabei wäre die Überführung eines der in 5 stehenden, auch sonst besonders umsetzungs-fähigen Wasserstoffatome in Hydroxyl durchaus wahrscheinlich. Noch durchsichtiger ist der zweite Weg, bei dem in Analogie zu der Anlagerung von Alkoholen Wasser an die Doppelbindung der Dehydro-hydurilsäure angelagert wird. Bei Aufarbeitung der Lösungen erhielten wir in beiden Fällen leicht lösliche, nicht krystallisations-fähige Produkte, die nicht gereinigt werden konnten. Sie gaben die von v. Baeyer beschriebene Braunrotfärbung mit Ferrichlorid. Die Analyse führte zu keiner Formel; die Analyse eines krystallisierten Silbersalzes widersprach nicht der angenommenen Formel. Zweifel an ihr weckt höchstens die Tatsache, daß es uns auf keine Weise gelang, aus unseren Präparaten durch Reduktion Hydurilsäure zurück zu erhalten. Es ist anzunehmen, daß der neue Darstellungsweg aus Dehydro-hydurilsäure doch noch zur völligen Aufklärung der jetzt noch unsicheren »Oxy-hydurilsäure« führen wird.

Auffallend ist die auch in der vorliegenden Untersuchung zutage tretende Neigung der symmetrischen Hydurilsäure zur Bildung unsymmetrischer Abkömmlinge, die verschiedene Substituenten an den rein formelmäßig gleichen Stellen 5 und 5' tragen.

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, A. 127, 14, 199 [1863].

<sup>2)</sup> A. v. Baeyer, A. 127, 24 [1863].

<sup>3)</sup> C. Matignon, A. ch. [6] 28, 342 [1893].

## Versuche mit Hydurilsäure.

### Hydurilsäure.

Hydurilsäure wird gewöhnlich nach der alten v. Baeyerschen Vorschrift durch Erhitzen eines Gemisches von Dialursäure mit Glycerin hergestellt und über das Kupfersalz gereinigt. In zweierlei Weise wurde dieser Weg<sup>1)</sup> verbessert. Einmal zeigte sich, daß der Zusatz des in den letzten Jahren schwieriger zu beschaffenden Glycerins fortbleiben kann, wenn man die Umsetzungstemperatur um 40—50° steigert; dabei sinkt die Ausbeute allerdings etwas. Und dann läßt sich das Rohprodukt viel bequemer als über das Kupfersalz durch Überführung in 5-Brom-5'-äthoxy-hydurilsäure und Reduktion dieses Zwischenproduktes rein erhalten; die Ausbeute ist bei dieser Reinigung besser als bei dem alten Verfahren. Bei Anwendung beider Vorschläge ist die Gesamtausbeute etwa ebenso groß als früher und beträgt rund ein Drittel der angewandten Menge Dialursäure. Wenn Glycerin zur Verfügung steht, erscheint die alte Herstellung mit Glycerin und die neue Reinigung über die Brom-äthoxyl-Verbindung empfehlenswert.

66.5 g Dialursäure<sup>1)</sup>, die aus roher Harnsäure hergestellt<sup>2)</sup> worden war, wurde 3—4 Stunden in einem Rundkolben mittels Ölbadess auf etwa 190—200° erhitzt. Das rötlichbraune Rohprodukt wurde mit 800 ccm siedendem Wasser übergossen und durch Zugabe von Ammoniaklösung fast völlig aufgenommen. Nach Zusatz von etwas Tierkohle wurde einige Minuten gekocht, dann durch einen Büchner-Trichter mit einem Polster aus Papiermasse gesaugt, mit Salzsäure angesäuert und nach völligem Abkühlen abgesaugt. So wurden 30—40 g eines Rohproduktes erhalten. Hiervon wurden je 5 g mit 40 g Äthylalkohol und einem Überschuß an Brom, nämlich 12—13 g, versetzt, und die Mischung auf siedendem Wasserbade erwärmt. Zunächst entstand eine klare Lösung; bald schied sich Brom-äthoxy-hydurilsäure ab. Sie wurde nach Abkühlen auf Zimmertemperatur in einer Ausbeute von 5 g abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Reduziert wurde durch Übergießen mit einer Lösung von 10 g kristallisiertem Stannochlorid in 10 ccm konzentrierter Salzsäure, Aufkochen und Verdünnen mit 50 ccm Wasser. Ausbeute je 3 g Hy-

<sup>1)</sup> Alloxantin ließ sich in gleicher Weise nicht auf Hydurilsäure verarbeiten; wohl aber nach J. Murdoch und O. Döbner (B. 9, 1102 [1876]) durch Erhitzen eines krystallwasserhaltigen Präparates im Rohre auf 170°. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Aus 35 g wurde 12 g Rohprodukt erhalten.

<sup>2)</sup> H. Biltz, P. Damm, B. 46, 3664 [1913].

durilsäure. Zur Reduktion konnten auch größere Mengen auf einmal verwandt werden.

Oxydation von Barbitursäure zu Hydurilsäure. Aus bestimmten Gründen interessierte uns, zu erfahren, was bei der Oxydation von Barbitursäure entsteht. Wir gaben zu einer Lösung von 5 g reiner Barbitursäure in 300 ccm Wasser bei Zimmertemperatur nach und nach eine Lösung von 1.5 g Kaliumpermanganat ( $\frac{1}{4}$  Mol.) in 50 ccm Wasser. Sofort setzte Entfärbung ein. Die Mischung blieb  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Dann wurde filtriert, mit Salzsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 50 ccm heißem Wasser aufgenommen. Nach Abkühlen wurde 0.2 g Kaliumsalz abgesaugt, das sich durch sein Verhalten und das der zugrunde liegenden Säure als hydurilsaures Kalium erwies; aus dem Filtrate wurde 0.1 g Barbitursäure zurückerhalten. — Die Ausbeute stieg auf 1 g Hydurilsäure, als die doppelte Menge Permanganat genommen wurde, und war am besten, als bei erhöhter Temperatur oxydiert wurde. Wir versetzten eine Lösung von 3 g Barbitursäure in 60 ccm siedendem Wasser nach und nach mit einer heißen Lösung von 1.8 g Kaliumpermanganat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in 60–80 ccm Wasser und erhitzen das Gemisch 10 Minuten auf siedendem Wasserbade. Dann wurde durch Filtrierpapiermasse gesaugt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ccm heißem Wasser aufgenommen; aus der Lösung krystallisierte 2.5 g hydurilsaures Kalium aus. Trotz befriedigender Ausbeute ist dieser Weg zur Herstellung von Hydurilsäure weniger zu empfehlen, da Barbitursäure verhältnismäßig schwer zugänglich ist.

Hydurilsäure wird durch einen Überschuß von Kaliumpermanganat weiter angegriffen. Dabei entsteht vielleicht 5-Oxy-hydurilsäure. 2 g Hydurilsäure wurden mit 1.2 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm warmem Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur nach und nach mit einer Lösung von 1.6 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde durch ein Polster aus Papiermasse gesaugt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Eis gekühlt. Dabei schied sich etwas Hydurilsäure ab. Das Filtrat wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel ausgezogen, wobei Kaliumchlorid zurückblieb, und das Filtrat wieder eingeeengt. Es entstand eine farblose, glasig-amorphe Masse, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die wäßrige Lösung färbte sich mit wenig Ferrichlorid dunkelbraunrot. Über einen vermutlich gleichen Stoff ist im Folgenden bei der Dehydro-hydurilsäure gehandelt. Ebenso wie dort gelang es auf keine Weise, die Präparate zu reinigen und in eine Form überzuführen, die eine zuverlässige Analyse gewährleisten würde. Auch gelang es nicht, sie zu Hydurilsäure zu reduzieren, was gegen die Formel einer Oxyhydurilsäure spricht.

Wenn Barbitursäure in saurer Lösung oxydiert wird, entsteht keine Hydurilsäure. Eine Lösung von 6 g Barbitursäure und 10 g konzentrierter Schwefelsäure in 120 ccm warmem Wasser wurde nach und nach mit einer Lösung von 3 g Kaliumpermanganat in 60 ccm Wasser versetzt. Mit Ammoniak wurde alkalisch und dann mit Essigsäure sauer gemacht. Nach starkem Einengen auf dem Wasserbade krystallisierte 0.9 g Barbitursäure aus. Aus dem Filtrate war weiter nichts festes Organisches herauszuarbeiten. Entsprechend war der Verlauf, als mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert wurde.

#### 5-Methoxy-hydurilsäure.

Methoxy-hydurilsäure wurde zuerst beobachtet, als ein Gemisch von 5 g 5-Brom-5'-methoxy-hydurilsäure<sup>1)</sup> und 120 ccm Wasser mit 10 g Kaliumjodid versetzt wurde. Es entstand eine klare, durch freigesetztes Jod tiefbraune Lösung. Bald schieden sich aus ihr schwarze Kryställchen ab: kürzere oder gestreckte Täfelchen von sechseitigem Umriss. Nach mehrfachem Umschütteln und zehnminutelangem Stehenlassen wurde mit etwas konzentrierter Natriumsulfitlösung entfärbt, mit Salzsäure angesäuert und mit Eis gekühlt. Nach etwa 1 Stunde konnten 3.8 g abgesaugt werden. Derbe Täfelchen von sechseitigem Umriss. Sintern von etwa 170° ab; Zersetzungspunkt etwa 230—240° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Rötung. Der Stoff löste sich in siedendem Wasser, zersetzte sich dabei aber größtenteils; von den meisten organischen Lösungsmitteln wurde er wenig oder gar nicht aufgenommen. Er ließ sich aus der zehnfachen Menge Methylalkohol umkrystallisieren, wobei sich seine Eigenschaften nicht änderten.

0.1080 g Sbst.: 0.1518 g CO<sub>2</sub>, 0.0327 g H<sub>2</sub>O. — 0.0850 g Sbst.: 14.7 ccm N (17°, 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 38.0, H 2.8, N 19.7.

Gef. » 38.3, » 3.4, » 19.9.

Die Umsetzung von 5-Brom-5'-methoxy-hydurilsäure mit Kaliumjodid konnte titrimetrisch verfolgt werden. 0.1684 g machten dabei soviel Jod frei, als 8.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Natriumthiosulfatlösung entspricht, d. h. 0.11 g Jod. Für 2 Atome Jod berechnet sich 0.12 g. Daraus leitet sich die in der Einleitung angeführte Gleichung ab.

Bei weiteren Versuchen stellte sich heraus, daß das Kaliumjodid bei der Umsetzung entbehrt werden kann. Es genügt, 2 g Brommethoxy-hydurilsäure mit 2 g neutralem Natriumsulfit und 20 ccm Wasser in einer Stöpselflasche 5 Minuten kräftig zu schütteln. Unter

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, T. Hamburger, B. 49, 664 [1916].

dem Mikroskope konnte man die Umsetzung deutlich verfolgen: die Methoxy-hydurilsäure fiel durch bessere Ausbildung der Krystalle und höheren Glanz auf. Es wurde angesäuert,  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Eiswasser gekühlt, abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.6 g, d. h. quantitativ.

Methoxy-hydurilsäure entstand auch, als eine Lösung von 2 g Brom-methoxy-hydurilsäure und 10 ccm 2-n.-Natronlauge in 50 ccm Wasser einige Minuten gekocht wurde. Nach Abkühlen und Ansäuern schied sich 0.7 g ab. Die Ausbeute war also nicht schlecht, zumal der Verlauf der Umsetzung sicher nicht einfach ist.

Stärkere Reduktionsmittel führen Brom-methoxy-hydurilsäure in Hydurilsäure über. Daß Stannochlorwasserstoff so wirkt, ist früher mitgeteilt worden. Es sei hinzugefügt, daß auch Natriumamalgam Hydurilsäure liefert.

Bromierung von Methoxy-hydurilsäure führte zu Brom-methoxy-hydurilsäure. Aus 0.2 g wurde nach Mischen mit 5 ccm Wasser auf Zugabe von 3 Tropfen Brom alsbald 0.15 g erhalten.

Chlorierung von Methoxy-hydurilsäure. In ein Gemisch von 0.5 g Methoxy-hydurilsäure und 10 ccm Wasser wurde Chlor geleitet, bis die Krystalle verschwanden, und ein feines Krystallmehl entstand. Das dauerte einige Minuten. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen wurde 0.35 g erhalten. Der Stoff wurde in einigen Kubikzentimetern siedendem Alkohol gelöst und durch Zugabe von 4—5 ccm kaltem Wasser zur Krystallisation gebracht. Es kamen die früher beschriebenen Prismen von 5.5'-Dichlor-hydurilsäure<sup>1)</sup>. Auch in den übrigen Eigenschaften zeigte sich Gleichheit.

#### 5-Äthoxy-hydurilsäure.

In ganz entsprechender Weise wurde Äthoxy-hydurilsäure durch Schütteln von 2 g Brom-äthoxy-hydurilsäure mit 2 g krystallisiertem Natriumsulfid und 20 ccm Wasser hergestellt. Die Ausbeute war quantitativ und betrug 1.6 g. Pyramiden oder Doppelpyramiden, deren Spitzen oft abgeschnitten waren. Rötung von etwa 210° ab. Zersetzungspunkt gegen 242° (k. Th.) unter Aufschäumen zu einer gelbroten Masse.

0.1226 g Sbst.: 0.1805 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O. — 0.0928 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 768 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 40.3, H 3.4, N 18.8.

Gef. » 40.2, » 3.6, » 18.9.

<sup>1)</sup> H. Biltz, T. Hamburger, B. 49, 658 [1916].



Äthoxy-hydurilsäure zersetzte sich mit kochendem Wasser. Sie löste sich in organischen Lösungsmitteln kaum, ließ sich also nicht umkrystallisieren. Beim Erwärmen spaltete sie Alkohol ab; bei längerer Erhitzungsdauer fand aber zugleich weitgehende Zersetzung unter Bräunung statt. Mit Brom und Wasser ging sie leicht in Brom-äthoxy-hydurilsäure über.

Die Alkoxy-hydurilsäuren sind noch starke Säuren. Sie spalten aus Kaliumcarbonatlösung lebhaft Kohlensäure ab. Besonders stark sauer ist das in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom. Die Kaliumsalze lösen sich wenig in Wasser und krystallisieren schön.

Kaliumsalz der Methoxy-hydurilsäure. Es löst sich in etwa der zehnfachen Menge siedenden Wassers und krystallisiert als derbe Täfelchen von rechteckigem Umriss.

0.1820 g Sbst.: 0.0487 g  $K_2SO_4$ .

$C_9H_7O_7N_4K$ . Ber. K 12.1. Gef. K 12.0.

#### Dehydro-hydurilsäure.

Nach den Erfahrungen, die wir früher mit den 5-Alkoxy-tetramethyl-hydurilsäuren gemacht hatten, erschien es möglich, aus den 5-Alkoxy-hydurilsäuren durch Abspaltung von Alkohol die zugrunde liegende Dehydro-hydurilsäure selbst zu erhalten. Die Zersetzung, die die Alkoxy-hydurilsäuren bei der Schmelzpunktbestimmung zeigten, und die geringe Schärfe des Zersetzungspunktes wiesen auf beginnende Alkohol-Abspaltung. Wurde der Schmelzpunkt in einem geschlossenen und oben zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchen bestimmt, so sah man deutlich, daß sich in der Spitze ein wenig farblose Flüssigkeit sammelte. Die Abspaltung von Alkohol konnte quantitativ mit der 5-Methoxy-hydurilsäure durchgeführt werden. 4.1 g Methoxy-hydurilsäure wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe langsam auf 190—200° in einem Trockenschranke erhitzt, bis Gewichtsgleichheit eingetreten war. Es blieb 3.5 g lockere, aufgeblähte Masse; ber. für Verlust einer Molekel Methylalkohol 3.6 g. Die blaßgelbe Masse ließ sich leicht zu einem lockeren Pulver verreiben. Sie ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen war von etwa 230° ab beginnende Zersetzung und gegen 250° (k. Th.) Aufschäumen und Bräunung zu beobachten.

0.1007 g Sbst.: 0.1427 g  $CO_2$ , 0.0175 g  $H_2O$ . — 0.1024 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 758 mm).

$C_8H_4O_6N_4$ . Ber. C 38.1, H 1.6, N 22.2.

Gef. » 38.6, » 1.9, » 22.4.

Dehydro-hydurilsäure löst sich beim Schütteln mit Wasser langsam, aber unter Umsetzung.

Wurde die wäßrige Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet, so blieb eine glasige Masse, in der wahrscheinlich eine 5-Oxy-hydurilsäure<sup>1)</sup> vorliegt. Ihre wäßrige Lösung färbte sich mit wenig Ferrichlorid tief braunrot. Unterschiede gegen das oben beschriebene, durch Oxydation von Hydurilsäure erhaltene Präparat wurden nicht gefunden.

Eine Reinigung des Rohproduktes wurde über das Silbersalz versucht. Eine Lösung von 7.5 g Dehydro-hydurilsäure in 300 ccm kochendem Wasser wurde mit 7.5 g frischem Silberoxyd während einer Minute kräftig geschüttelt. Aus dem Filtrate schied sich beim Abkühlen 2.8 g Silbersalz aus, das in vierseitigen Prismen mit meißelförmiger Endigung schön krystallisiert war. Es wurde bei 120° getrocknet. Nach der Analyse scheint ein Gemisch von gleich viel Mono- und Disilbersalz der Oxy-hydurilsäure vorzuliegen.

0.2833 g Sbst.: 0.2201 g CO<sub>2</sub>, 0.0236 g H<sub>2</sub>O, 0.1023 g Ag. — 0.2163 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. C 22.3, H 1.0, N 13.0, Ag 37.6.

Gef. » 21.2, » 0.9, » 13.3, » 36.1.

Das Silbersalz wurde mit Salzsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein sehr leicht in Wasser löslicher Rückstand, dessen wäßrige Lösung sich mit wenig Ferrichlorid tief braunrot färbte. Mit Stannochlorwasserstoff wurde keine Hydurilsäure erhalten. Der Stoff scheint durch den Reinigungsversuch also nicht verändert zu sein. Seine unerfreulichen Eigenschaften veranlaßten uns, von einer weiteren Untersuchung abzusehen.

Feste Dehydro-hydurilsäure ließ sich durch Kaliumjodidlösung zu Hydurilsäure reduzieren. Während Jod frei wurde, schied sich diese als Kaliumsalz ab. Ebenso wirkte Stannochlorwasserstoff.

Die Beobachtung, daß eine wäßrige Lösung von Dehydro-hydurilsäure sich nicht mit Kaliumjodid umsetzt, spricht erneut dafür, daß Wasser beim Lösen auf Dehydro-hydurilsäure einwirkt. Wir nehmen wie gesagt an, daß die Umsetzung mit Wasser ebenso wie die Anlagerung von Alkoholen erfolgt.

Überführung in 5-Methoxy-hydurilsäure. 0.2 g Dehydro-hydurilsäure löste sich in 20 ccm siedendem Methylalkohol zu einer klaren Lösung. Beim Einkochen und Abkühlen schied sich 0.15 g 5-Methoxy-hydurilsäure ab.

Überführung in 5.5-Dichlor-hydurilsäure. In ein Gemisch von 0.5 g Dehydro-hydurilsäure und 10 ccm Alkohol wurde Chlor geleitet. Die bald entstehende klare Lösung wurde auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft. Dieser sonderte beim Verreiben mit einigen Kubikzentimetern Wasser 0.3 g Dichlor-hydurilsäure ab.

<sup>1)</sup> Vergl. A. v. Baeyer, A. 127, 24 [1863].

## 5.5' Dibrom-hydurilsäure.

Frühere Versuche, Hydurilsäure in eine Dibrom-hydurilsäure überzuführen<sup>1)</sup>, waren gescheitert. Ebensowenig gelang es, Brom an Dehydro-hydurilsäure anzulagern, solange reines Brom verwandt wurde. Erst in Gegenwart von Wasser wurde das Ziel erreicht.

2 g Dehydro-hydurilsäure wurde mit 6 g Brom übergossen und das Gemisch mit 20 ccm Wasser geschüttelt. Die Umsetzung erfolgte, ohne daß Lösung eintrat. Nach viertelstündigem Kühlen mit Eis wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton gestrichen. Ausbeute 2 g. Nicht sehr gut ausgebildete, feine, lange, vierseitige Prismen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sah man von etwa 110° ab Brom entweichen; gegen 160° (k. Th.) fand Aufschäumen statt.

0.1583 g Sbst.: 0.1302 g CO<sub>2</sub>, 0.0220 g H<sub>2</sub>O, 0.0602 g Br.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 23.3, H 1.0, Br 38.8.

Gef. » 22.4, » 1.6, » 38.0.

Das Dibromid ließ sich nicht umkrystallisieren. Beim Erwärmen mit Wasser erlitt es weitgehende Zersetzung. Mit Alkoholen gab es die bekannten Brom-alkoxyl-hydurilsäuren. In den sonstigen organischen Lösungsmitteln löste es sich wenig oder nicht.

Es gelang, das Brom durch zweistündiges Erhitzen bei Unterdruck auf 120° abzuspalten. Es blieb eine leicht zu Pulver zerreibliche Masse, die in allen Eigenschaften mit Dehydro-hydurilsäure gleich war. Ihre wäßrige Lösung färbte sich mit Ferrichlorid braunrot; auch nahm sie Alkohol auf und ging in 5-Alkoxy-hydurilsäure über.

Die 5.5'-Dibrom-hydurilsäure entspricht also völlig der früher beschriebenen 5.5'-Dibrom-tetramethyl-hydurilsäure.

Dehydro-hydurilsäure wirkte auf Acetessigester oder Malonester nicht ein, gleichgültig ob Wasser zugegen war oder nicht; wohl aber lagerte sie Ammoniak an.

## 5-Amino-hydurilsäure.

Beim Eintragen von 1 g Dehydro-hydurilsäure in 25 ccm stark verdünnte Ammoniaklösung bildete sich eine klare, rote Lösung. Unter Kühlung durch Eiswasser wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Bei kräftigem Rühren schieden sich 0.5 g farblose, lanzettliche Blättchen ab. Der Stoff begann beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von 70° ab Zersetzungserscheinungen zu zeigen. In Wasser oder organischen Lösungsmitteln löste er sich kaum oder gar nicht. Mit starker Salzsäure gab er ein Salz. Er

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, T. Hamburger, B. 49, 662 [1916].

schien Krystallwasser zu enthalten, das aber wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht unmittelbar bestimmt werden konnte. Für Anwesenheit einer Molekel Krystallwasser spricht die Stickstoffbestimmung.

0.0810 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_8H_7O_6N_5 + H_2O$ . Ber. N 24.4. Gef. N 24.6.

Reduktion. 0.5 g Amino-hydurilsäure wurden mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 2 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht. Die dabei entstandene Lösung wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt und wieder gekocht, worauf Uramil auskrystallisierte. Durch Absaugen der noch warmen Lösung wurden 0.2 g erhalten. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 3 ccm verdünnter Salzsäure gut verrieben, abgesaugt und dadurch von einem geringen Reste Uramil befreit. Es blieben 0.15 g Barbitursäure. Täfelchen von rhombischem Umriss. Schmp. 245° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reiner Barbitursäure.

Amino-hydurilsäure ging mit Kaliumcyanat oder mit schmelzendem Harnstoff lebhaft in Umsetzung; doch konnte bisher in keinem Falle ein krystallisierender Stoff gewonnen werden.

Dehydro-hydurilsäure setzte sich auch mit Harnstoff um. 1 g löste sich in einer Lösung von 2 g Harnstoff in 6 ccm Wasser zu einer klaren roten Lösung; beim Ansäuern mit Salzsäure kamen 0.65 g lange, rechteckige Täfelchen mit abgerundeten Ecken. Der Stoff löste sich leicht in Wasser, wenig oder gar nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sintern gegen 130°; Schmp. etwa 140° unter Aufschäumen. Da er sich schon beim Trocknen rötete und Zersetzungserscheinungen zeigte, wurde von seiner Analyse abgesehen. Reduktion mit Stannochlorwasserstoff führte zu keinem festen Produkte. Bemerkt sei noch, daß er nicht erhalten wurde aus einer wäßrigen Lösung von Dehydro-hydurilsäure mit Harnstoff, offenbar weil die hierbei vorliegende Lösung von Oxy-hydurilsäure zu seiner Bildung ungeeignet war.

### Versuche mit Tetramethyl-hydurilsäure.

5-Methoxy-tetramethyl-hydurilsäure wurde früher durch Anlagern von Methylalkohol an Tetramethyl-[dehydro-hydurilsäure] gewonnen<sup>1)</sup>. Es gelang nunmehr, sie auf dem im Vorstehenden beschriebenen, wesentlich einfacheren Wege aus der leicht zugänglichen 5-Brom-5'-methoxy-tetramethyl-hydurilsäure zu erhalten.

1 g Brom-methoxy-tetramethyl-hydurilsäure wurde mit 20 ccm Wasser verrieben. Auf Zugabe von 3 g Kaliumjodid entstand beim

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, T. Hamburger, B. 49, 669 [1916].

Umschütteln eine durch abgeschiedenes Jod braun gefärbte Lösung. Sie entfärbte sich nach Zugabe von 1 g krystallisiertem Natriumsulfit; beim Kühlen und Rühren krystallisierten 0.8 g 5-Methoxy-tetramethyl-hydurilsäure aus. Sie wies die früher beschriebenen Eigenschaften auf: derbe Prismen. Sintern und Alkoholabgabe von 170° ab. Aufschäumen und Rötung bei etwa 284° (k. Th.).

In gleicher Weise und mit gleicher Ausbeute wurde 5-Äthoxy-tetramethyl-hydurilsäure aus 5-Brom-5'-äthoxy-tetramethyl-hydurilsäure erhalten. In beiden Fällen gelang es nicht, das Kaliumjodid zu umgehen und die Reduktion mit Sulfitlösung allein durchzuführen.

5.5'-Dichlor-tetramethyl-hydurilsäure. An Tetramethyl-[dehydro-hydurilsäure] lagert sich leicht Chlor an, wobei die früher beschriebene<sup>1)</sup> Dichlor-tetramethyl-hydurilsäure entsteht. In ein Gemisch von 0.5 g Tetramethyl-[dehydro-hydurilsäure] und 10 ccm Alkohol wurde einige Minuten Chlor geleitet. Beim Kühlen und Anreiben schieden sich aus der klaren Lösung 0.3 g Dichlorid aus. Es lieferte beim Umkrystallisieren aus 6 ccm Eisessig 0.2 g reine Dichlor-tetramethyl-hydurilsäure. Schmp. 265—266° (k. Th.) unter schwacher Zersetzung und Gelbfärbung. Täfelchen von sechseckigem Umriss.

### Versuche zur Herstellung einer Monomethyl-hydurilsäure.

Als Ausgangsmaterial wurde Monomethyl-alloxantin gewählt. Es wurde nach der Vorschrift von Andreasch<sup>2)</sup> durch Mischen einer Lösung von 8 g Dialursäure in 100 ccm siedendem Wasser mit einer Lösung von 8 g Methylalloxan in 15 ccm siedendem Wasser hergestellt. Beim Kühlen und Rühren krystallisierten 5—6 g Monomethyl-alloxantin. Ein gleiches Präparat entstand beim Mischen heißer Lösungen von 9.5 g Methyl-dialursäure<sup>3)</sup> in 60 ccm Wasser und 9.5 g Alloxan-monohydrat in 50 ccm Wasser. Ausbeute 5—6 g. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge hätte die Ausbeute jedenfalls erhöht werden können. Das Rohprodukt ließ sich aus etwa der 14-fachen Menge Wasser gut umkrystallisieren. Lang gestreckte Täfelchen von rhombischem Umriss. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen setzte von etwa 150° ab Gelbfärbung oder Rötung ein, und

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, T. Hamburger, B. 49, 660 [1916].

<sup>2)</sup> R. Andreasch, M. 3, 431 [1882].

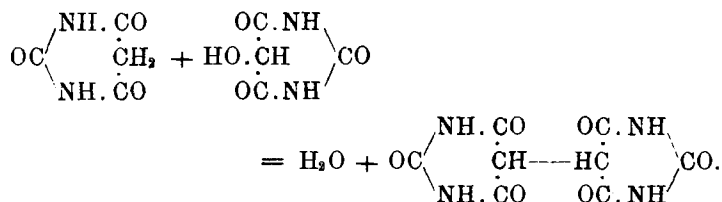
<sup>3)</sup> H. Biltz, P. Damm, B. 46, 3665 [1913]. — Methyl-dialursäure war Andreasch noch nicht zugänglich. Dagegen hatte er in der eben angeführten Abhandlung gezeigt, daß unsymmetrisches Dimethyl-alloxantin auf beiderlei Wege erhalten werden kann.

bei 230° (k. Th.) erfolgte Zersetzung unter Aufschäumen. Die Löslichkeit in siedendem Wasser betrug rund 7. In den üblichen organischen Lösungsmitteln war sie sehr gering; nur in siedendem Methylalkohol löste sich der Stoff auffallenderweise reichlich.

Thermische Umsetzung des Monomethyl-alloxantins. Monomethyl-alloxantin zersetzte sich bei längerem Erhitzen im Einschmelzrohre oder offenen Probierglase weitgehend, gleichgültig ob die Temperatur auf 150° oder höher gesteigert wurde. Es gelang, die Zersetzung durch Zugabe von Oxalsäure wesentlich zurückzudrängen.

Ein inniges Gemisch von 15 g Monomethyl-alloxantin, das bei 110° getrocknet war, mit 20 g entwässerter Oxalsäure wurde im Paraffinbade 2—3 Stunden auf 170° erhitzt. Die anfangs starke Gasentwicklung ließ nach, die Umsetzung mäßigte sich, und schließlich erstarrte die rötlichgelbe Schmelze völlig. Sie wurde mit 150—200 ccm stark verdünnter, heißer Ammoniaklösung aufgenommen; die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, durch Filtrierpapiermasse abgesaugt und mit Salzsäure angesäuert. Beim Kühlen schieden sich 6.5 g eines Ammoniumsalzes ab, das sich bei näherer Untersuchung als das wohlbekannte saure Ammoniumsalz der Hydurilsäure erwies. Es ließ sich mit Brom und Äthylalkohol in der oben beschriebenen Weise in Brom-äthoxy-hydurilsäure überführen und dadurch identifizieren.

Einen weiteren Weg zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Hydurilsäuren hat C. Matignon<sup>1)</sup> gewiesen. Er beobachtete, daß Hydurilsäure beim Erhitzen eines Gemisches von Barbitursäure und Dialursäure entsteht und formulierte die Umsetzung:



Bei Verwendung substituierter Barbitursäure und Dialursäure oder von Barbitursäure und substituierten Dialursäuren hätten unsymmetrisch substituierte Hydurilsäuren entstehen können.

Das war nicht der Fall. Als wir ein inniges Gemisch von 2 g Diäthyl-barbitursäure und 1.5 g Dialursäure 2 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzen, die Schmelze mit Ammoniaklösung auf-

<sup>1)</sup> C. Matignon, A. ch. [6] 28, 329 [1893].

nahmen und die Lösung mit Salzsäure fällten, erhielten wir 0.6 g eines Rohproduktes, das im wesentlichen aus hydurilsaurem Ammonium bestand. Identifiziert wurde durch Überführung in Brom-methoxy-hydurilsäure.

Hieraus ergibt sich, daß die von Matignon angenommene Umsetzung nicht eintritt. Seine übrigens nur qualitativ bei Probierversuchen angestellte Beobachtung, daß Hydurilsäure beim Verschmelzen von Barbitursäure und Dialursäure entsteht, ist richtig. Die Hydurilsäure bildet sich bei seinen Versuchen aber ebenso wie bei den unseren nur aus Dialursäure in bekannter thermischer Umsetzung, nicht aber durch Zusammentritt der Dialursäure mit Barbitursäure.

### Versuche mit symmetrischer Dimethyl-hydurilsäure.

(Zum Teile bearbeitet von Hrn. Dr. H. Bälou.)

#### *symm.* Dimethyl-hydurilsäure.

*symm.* Dimethyl-alloxantin, das bei 110° getrocknet war, wurde in einem weiten Probiervase mittels eines Paraffinbades auf 150° erhitzt. Unter geringer Gasentwicklung entstand eine gelblich oder hellrot gefärbte Schmelze. Sie wurde nach etwa 2 Stunden mit der 25-fachen Menge heißer, stark verdünnter Ammoniaklösung aufgenommen. Die Lösung wurde mit Tierkohle gereinigt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich ein Rohprodukt von Dimethyl-hydurilsäure ab, das beim Befeuchten mit konzentrierter Kalilauge Ammoniak entwickelte, also Ammoniumsalz enthielt. Aus 2 g Dimethyl-alloxantin wurden 1.1 g, aus 10 g wurden 5.4—5.9 g erhalten.

5-Brom-5'-methoxy-dimethyl-hydurilsäure. Die Reinigung des Rohproduktes gelang am einfachsten auf die zu Anfang dieser Abhandlung beschriebene Weise über die Brom-alkoxyl-Verbindungen. Ein Gemisch von 7 g Rohprodukt und 50 ccm Methylalkohol wurde mit 18 g Brom, nämlich so viel, daß ein Teil davon ungelöst blieb, einige Zeit auf siedendem Wasserbade erhitzt. Ohne daß eine Lösung entstand, bildeten sich derbe, anscheinend sechseckige Prismen mit rhombischen Seitenflächen. Nur wenn die doppelte Menge Methylalkohol oder mehr genommen wurde, trat vorübergehend Lösung ein. Ausbeute 8.5 g. Sintern von etwa 225° ab Zersetzung bei 235—240° (k. Th.). Der Stoff löste sich in den üblichen Lösungsmitteln außerordentlich wenig und konnte deshalb nicht umkristallisiert werden.

0.1352 g Sbst.: 0.1635 g CO<sub>2</sub>, 0.0383 g H<sub>2</sub>O, 0.0288 g Br.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Br. Ber. C 33.8, H 2.8, Br 20.4.

Gef. • 33.0, • 3.2, » 21.3.

*symm.* Dimethyl-hydurilsäure. 20 g Brom-methoxy-dimethyl-hydurilsäure wurden mit einer Lösung von 40 g krystallisiertem Stannochlorid in 60 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Das Gemisch wurde einige Minuten gekocht. Dann wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und gekühlt, zuletzt mit Eiswasser. Dabei schieden sich 13—15 g Täfelchen von rhombischem Umrisse ab. Der Stoff ließ sich aus der 70-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisieren. Die Krystallform blieb. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen erfolgte von 270° ab Bräunung und bei 306—308° (k. Th.) Zersetzung unter Aufschäumen. Die Löslichkeit in siedendem Wasser betrug etwa 1.4; in organischen Lösungsmitteln war sie außerordentlich klein. Eine Verreibung des Stoffes mit Wasser gab mit etwas Ferrichlorid die bekannte Grünfärbung der Hydurilsäuren.

0.1111 g Sbst.: 0.1741 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1096 g Sbst.: 19.1 ccm N (23°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 42.5, H 3.6, N 19.9.

Gef. » 42.7, » 3.9, » 19.5.

#### Methylierung von Dimethyl-hydurilsäure.

Eine Lösung von 2 g *symm.* Dimethyl-hydurilsäure in 20 ccm 2-n. Natronlauge wurde mit 4 g Dimethylsulfat 5 Minuten kräftig geschüttelt. Überschüssiges Dimethylsulfat wurde auf einem angefeuchteten Filter zurückgehalten und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und gekühlt. Es schieden sich 1.3 g eines Präparates ab, das zunächst bei 205° schmolz. Wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig Eisessig lieferte reine Tetramethyl-hydurilsäure in den bekannten vierseitigen Prismen mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden. Schmp. 260—262° (k. Th.) ohne Zersetzung.

#### 5-Brom-5'-äthoxy-dimethyl-hydurilsäure.

Ein Gemisch von 2 g fein zerriebener Dimethyl-hydurilsäure und 20 ccm entwässertem Alkohol wurde mit 5 g Brom, also einem starken Überschuß, versetzt, wobei sich die Masse erwärmte. Dann wurde 10 Minuten auf siedendem Wasserbade erhitzt. Dabei verschwand der Bromüberschuß, und es entstand manchmal eine klare Lösung, aus der das Umsetzungsprodukt alsbald auskrystallisierte. In anderen Fällen setzte die Krystallabscheidung schon ein, ehe die Dimethyl-hydurilsäure völlig in Lösung gegangen war. Ausbeute 2.4 g. Der Stoff ließ sich schlecht umkrystallisieren; am besten noch aus der vierzigfachen Menge Alkohol. Täfelchen von rhombischem Umrisse. Zersetzung 206—207° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.



0.1224 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{12}H_{13}O_7N_4Br$ . Ber. N 13.9. Gef. N 13.6.

Die Löslichkeit in siedendem Methylalkohol betrug etwa 2.5. Das Bromatom ließ sich aus den Brom-alkoxyl-Verbindungen durch Reduktionsmittel leicht herausnehmen.

#### 5-Methoxy-dimethyl-hydurilsäure.

2 g Brom-methoxy-dimethyl-hydurilsäure wurden in einer Stöpselflasche einige Minuten mit einer zimmerwarmen Lösung von 2 g krystallisiertem Natriumsulfit in 20 ccm Wasser geschüttelt. Meist ging die Umsetzung vor sich, ohne daß Lösung erfolgte. Ausbeute 1.5 g lanzettlicher Blättchen, die sich bei etwa 145° unter starkem Aufschäumen zersetzten. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in der zehnfachen Menge Wasser unter Umschütteln und Zutropfen von verdünnter Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und gekühlt. Der Verlust bei dieser Reinigung betrug kaum 10 %. Schön glänzende, dünne, rechteckige, langgestreckte Täfelchen, deren Längskanten meist ein wenig einwärts gekrümmt waren. Sintern von 150° ab; Zersetzung von 155° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Wurde im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so war von 150° ab deutlich zu erkennen, daß sich in der Spitze etwas Alkohol verdichtete. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löste sich der Stoff kaum. Mit siedendem Wasser zersetzte er sich weitgehend.

0.1031 g Sbst.: 0.1598 g  $CO_2$ , 0.0403 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{13}O_7N_4$ . Ber. C 42.3, H 3.9.

Gef. » 42.1, » 4.4.

#### 5-Äthoxy-dimethyl-hydurilsäure.

2 g Brom-äthoxy-dimethyl-hydurilsäure wurden mit 20 ccm Wasser und 2 g gepulvertem, krystallisiertem Natriumsulfit fünf Minuten kräftig geschüttelt. Das Umsetzungsprodukt schied sich ab, ehe alles gelöst war. Ausbeute etwa 1 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in verdünnter Natronlauge gelöst und die farblose Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei wurde etwa 80 % rein erhalten. Rechteckige Blättchen. Der Stoff zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen oberhalb 300° langsam steigend Zersetzung. Der Unterschied gegen das Verhalten der Methoxylverbindung ist auffallend.

0.1630 g Sbst.: 0.2660 g  $CO_2$ , 0.0701 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_7N_4$ . Ber. C 44.2, H 4.3.

Gef. » 44.5, » 4.8.

### Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure].

Methoxy-dimethyl-hydurilsäure wurde während 1—2 Stunden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 150° erhitzt. Unter Aufschäumen entstand eine Schmelze, die beim Erkalten amorph erstarrte. Sie konnte auf keine Weise krystallisiert oder sonstwie von vielleicht vorhandenen Beimengungen befreit werden. Auffallend war die große Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln, die zum Teile auf die Verunreinigungen zurückzuführen ist; vielleicht löst sich aber auch der reine Stoff leicht, wie sich Dimethyl-alloxantin viel reichlicher löst und niedriger schmilzt als Alloxantin und als Tetramethyl-alloxantin<sup>1)</sup>. Eine Analyse gab die wenig befriedigenden Werte 35.0% C (ber. 42.8) und 3.3% H (ber. 2.9). Daß das Rohprodukt aber dennoch die gewünschte Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure] enthält, zeigte die Reduktion, die Dimethyl-hydurilsäure lieferte; und ferner die Bromierung zu Dibromdimethyl-hydurilsäure.

Reduktion 1 g rohe Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure] wurde mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Stannochlorid in 2 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht. Nach Verdünnen mit 10 ccm Wasser und Abkühlen schieden sich 0.1—0.2 g Dimethyl-hydurilsäure ab. Sie wurde durch die Schmelzerscheinungen und die Färbung mit Ferrichlorid erkannt.

Aus der methylalkoholischen Lösung der rohen Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure] wurde keine Methoxy-dimethyl-hydurilsäure, sondern nur ein halbfester Rückstand erhalten.

### 5.5'-Dibrom-dimethyl-hydurilsäure.

1 g gepulverte, rohe Dimethyl-[dehydro-hydurilsäure] wurde mit 4 g Brom gemischt, nach und nach mit 20 ccm Wasser übergossen und das Gemisch aufgekocht. Ohne daß Lösung eintrat, fand Umsetzung statt. Nach viertelstündigem Kühlen mit Eiswasser wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 0.3—0.5 g sehr kleine, schlecht ausgebildete Kryställchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von 80° an Abspaltung von Brom und weiterhin Zersetzung beobachtet.

0.1433 g Sbst.: 0.1290 g CO<sub>2</sub>, 0.0194 g H<sub>2</sub>O, 0.0582 g Br.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 27.3, H 1.8, Br 36.3.

Gef. » 24.6, » 1.5, » 40.6.

<sup>1)</sup> H. Biltz, B. 45, 3675 [1912]. Auf der drittletzten Zeile dieser Abhandlung sind die Löslichkeiten der Alloxantine in siedendem Wasser genannt, wobei für Tetramethyl-alloxantin irrtümlich 11 statt 1.1 angegeben ist.

Das Präparat war also nicht rein. Es hätte jedenfalls ebenso wie die gleich zu beschreibende Dichlor-dimethyl-hydurilsäure durch Aufnehmen mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit Säure gereinigt werden können. Dazu reichte unser Material nicht mehr. In organischen Lösungsmitteln löste sich Dibrom-dimethyl-hydurilsäure sehr wenig; mit kochendem Alkohol ging sie in Äthoxy-brom-dimethyl-hydurilsäure über. Es gelang somit nicht, sie einfach umzukristallisieren.

#### 5.5'-Dichlor-dimethyl-hydurilsäure.

In ein Gemisch von 3 g Dimethyl-hydurilsäure und 10 ccm halbkonzentrierter Salzsäure wurde unter Umschwenken nach und nach 1.5 g gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen. Die Umsetzung erfolgte, ohne daß ein Lösungsvorgang zu erkennen war. Ausbeute 3.2 g. Täfelchen von rhombischem Umriss. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen war von 270° ab Gelbfärbung und beginnende Zersetzung, bei 295—300° Aufschäumen und Bräunung wahrzunehmen. Da der Stoff in allen üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war, wurde er zur Reinigung mit der fünfzigfachen Menge Wasser gemischt und unter Umschwenken durch Zugabe von Natronlauge gelöst. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Eis gekühlt: dabei schieden sich 90 % der angewandten Menge als rhombisch begrenzte Täfelchen ab. Auch dies Präparat begann sich von 270° gelb zu färben und zu zersetzen und schäumte bei 300—305° (k. Th.) unter Bräunung auf.

0.1171 g Sbst.: 0.1459 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O, 0.0232 g Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 34.2, H 2.3, Cl 20.2.

Gef. » 34.0, » 3.0, » 19.8.

Es gelang nicht, den gleichen Stoff durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Dichlor-hydurilsäure mit Dimethylsulfat zu erhalten.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

#### 142. R. F. Weinland und Josef Heinzler: Über Arsensäure-brenzcatechin-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen].

(Eingegangen am 6. Mai 1919.)

Aus konzentrierten Lösungen von Arsensäure und Brenzcatechin in heißem Wasser scheidet sich beim Erkalten bezw. nach einigem Stehen eine Brenzcatechin-arsensäure in farblosen, großen, dickplattigen Krystallen in reichlicher Menge aus: