**Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der
Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.**

**Beiträge zur Kenntnis der Ureide und der
acydlierten Carbaminsäureester.**

Von H. Beckurts.

Die nachstehend beschriebenen Arbeiten auf dem Gebiete der Ureide und Carbaminsäurederivate bezwecken dasselbe sowohl in Bezug auf die offenen acidylierten Verbindungen, wie auch namentlich hinsichtlich der cyclischen Ureide zu erweitern. Letztere bieten namentlich in sofern Interesse, als die meisten derselben nicht mehr einfache Abkömmlinge des Harnstoffs darstellen, sondern vielmehr als Derivate heterocyklischer Verbindungen aufzufassen sind, welche im Gegensatze zu einfachen acidylierten Verbindungen grosse Beständigkeit, namentlich gegen Laugen zeigen.

Als Ausgangsprödukte benutzten wir die leicht darstellbaren Chloracetylđerivate der Harnstoffe und Urethane, deren Chloratome leicht gegen andere Gruppen austauschbar sind.

Durch Umsetzung der Chloracetylverbindungen mit Benzol- und p-toluolsulfinsäuren Alkalisalzen wurden die Derivate der Phenyl- und p-Tolylsulfonessigsäure, die Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylharnstoffe und -Urethane als gut krystallisierende Körper erhalten. Durch Alkalien werden diese Verbindungen zum Teil schon in der Kälte gespalten. Durch Kochen mit Natronlauge erhält man ausser Kohlensäure und Ammoniak, und bei den Urethanen Alkohol, die Phenylsulfonessigsäure resp. die p-Tolylsulfonessigsäure; beim Kochen mit Kalilauge aber durch Spaltung der letzteren Säuren Methylphenylsulfon resp. Methyl-p-Tolylsulfon.

Durch Behandlung der Chloracetylverbindungen der Harnstoffe und Urethane mit Kaliumsulfhydrat wurden die Derivate der

Thiodiglykolsäure $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ > \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ erhalten, dagegen gelang es nicht,

Verbindungen der Thioglykolsäure $\text{CH}_2(\text{SH})\text{COOH}$ auf diesem Wege zu gewinnen. Die Thiodiglykolsäurederivate der Urethane sind in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, gut krystallisierende Körper; die analog

zusammengesetzten Harnstoffderivate sind in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlösliche, amorphe und unschmelzbare Körper.

Besonderes Interesse boten die aus den Chloracetylverbindungen durch Umsetzung mit Rhodankalium erhaltenen Produkte. Durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylurethane entstehen zunächst die Derivate der bisher unbekannten Isorhodanessigsäure: $\text{CH}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{N}=\text{C}=\text{S} \end{smallmatrix}$, welche leicht durch einfaches Erhitzen ihrer Lösungen in die Verbindungen der normalen Rhodanessigsäure $\text{CH}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{S}-\text{C}=\text{N} \end{smallmatrix}$ verwandelt werden.

Dieses eigentümliche Verhalten ist um so bemerkenswerter, weil ja bekanntlich durch Einwirkung von Rhodankalium auf Halogenalkyle zuerst die Derivate des normalen Rhodanwasserstoffs entstehen, welche sich durch molekulare Umlagerung in die Verbindungen des Isorhodanwasserstoffs, in die Senföle verwandeln lassen:

Gegen Alkalien verhalten sich die normalen Rhodanacetylverbindungen wie die Rhodanessigsäure, die Isorhodanacetylverbindungen geben mit Laugen schon in der Kälte tiefrotgelbe Lösungen, welche nach dem Erhitzen beim Ansäuern reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln.

Ein anderes Verhalten gegen Rhodankalium zeigen die Chloracetylharnstoffe. Auch hier entstehen zunächst die Isorhodanacetylverbindungen, welche aber sehr unbeständig sind. Ein Teil derselben lagert sich um zu den sehr beständigen normalen Rhodanacetylverbindungen, die Hauptmenge der Isoverbindungen erleidet aber eine Spaltung, indem die Gruppe CONH, resp. $\text{CON}\cdot\text{CH}_3$ od. CONC_6H_5 austritt, und der dabei übrig bleibende Rest sich ringförmig schliesst wobei unter gleichzeitiger Umlagerung der $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ Gruppe in $-\text{S}-\text{C}=\text{N}$ in allen Fällen Thiohydantoin $\text{HNC} < \begin{smallmatrix} \text{NHCO} \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ entsteht.

Die abgespaltenen Gruppen CONH, resp. CONCH_3 und CONC_6H_5 entweichen entweder unverändert, wie das Methylkarbonimid CONCH_3 , oder zerfallen, wie CONH beim Versuch in wässriger Lösung in CO^2 und NH_3 , oder sie verbinden sich mit dem Lösungsmittel wie Alkohol oder Wasser, so CONH mit $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$ zu Allophansäureester oder CONC_6H_5 mit H_2O zu Kohlendioxyd und Diphenylharnstoff, mit Alkohol zu Phenylurethan.

Durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf die Chloracetylverbindungen entstehen die Derivate der verschiedenen Glycine, von denen diejenigen des Phenyls, p- und o-Tolyls, sowie des p-Aethoxyphenylglycins dargestellt wurden.

Diese Verbindungen besitzen grosse Neigung zur Bildung heterocyklischer Derivate, der β -Hydantoine von der Formel:

Aeusserst leicht geht die Bildung der Hydantoine bei den Urethanderivaten unter Abspaltung von Alkohol vor sich, z. B.:

Etwas beständiger sind dagegen die Derivate der Harnstoffe, aber auch diese spalten beim Erhitzen Ammoniak oder die entsprechenden Amine ab und bilden Hydantoine, z. B.:

Eine Hydantoinbildung tritt aber nicht ein bei den Derivaten derjenigen Glycine, welche sich von sekundären Aminen, wie z. B. Methylanilin oder Aethylanilin ableiten. Hier entstehen nur durch Ersatz des Chloratoms durch $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ oder $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ Methyl- oder Aethylphenylglycinderivate, z. B.:

Grosse Neigung zur Bildung heterocyklischer Verbindungen besitzen auch die aus den Chloracetylderivaten der Urethane und Harnstoffe mit Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen. Hier sind die entstehenden Verbindungen teilweise noch komplizierter zusammengesetzt, da das Chloratom nicht nur mit einem Wasserstoffatom

der NH^2 -Gruppe, sondern auch mit dem Wasserstoffatom der NH -Gruppe des Phenylhydrazins reagieren kann, und weil durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Harnstoffe und Urethane an sich schon heterocyklische Verbindungen entstehen können. Verschiedene der hierbei auftretenden Körper sind nur schlecht zu reinigen, da sie nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden können. Die Vervollständigung dieses Teiles unserer Untersuchungen ist späteren Arbeiten vorbehalten. Ebenso möchte ich mir die Einwirkung verschiedener anderer Körper auf die chloracetylirten Harnstoffe und Urethane für einige Zeit reservieren.

1. Ueber die Einwirkung von alkylsulfin-sauren Salzen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.

Von Dr. G. Frerichs.

Chloracetylurethan

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 80 g Aethylurethan mit 100 g Chloracetylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Aus der schon in der Kälte entstandenen klaren Lösung entwichen beim Erwärmen reichliche Mengen Salzsäuregas und nach einiger Zeit erstarrte der Kolbeninhalt plötzlich unter Aufschäumen zu einer Krystallmasse, welche nach dem Erkalten zerrieben und mit viel Wasser geschüttelt wurde. Der in Wasser unlösliche Körper wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Chloracetylchlorid und Aethylurethan wirken aufeinander nach folgender Gleichung ein:

Das Chloracetyläthylurethan krystallisiert in kleinen, farblosen Krystallen, welche bei 129° schmelzen. Es ist ziemlich schwer löslich in Aether, Essigäther, Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol.