

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

336. Band.

Mittheilungen aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingelaufen den 17. Juli 1886.)

I. Zur Condensation von Thioharnstoff und Acetessigäther;

von *Reinhold List*.

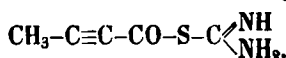
Im Jahre 1882 fanden Nencki und Sieber *), daß Thioharnstoff und Acetessigäther, in molecularen Mengen mit einander erhitzt, einen schön krystallisirenden Körper der Formel $C_5H_8N_2SO$ lieferten.

Dieses Product, dessen Entstehung, wie die genannten Forscher darlegten, einfach auf einer Abspaltung von einem Molecul Wasser und einem Molecul Alkohol beruht, gemäß der Gleichung :

$$C_6H_{10}O_5 + CSN_2H_4 = C_5H_8N_2SO + H_2O + C_2H_6O,$$

bildet sich in verhältnißmäßsiger Menge.

Nach einer kurzen Charakterisirung seiner äußeren Eigenschaften beschränken sich Nencki und Sieber darauf, diesem Körper, auf Grund der Analyse eines Silbersalzes $C_5H_4Ag_2N_2SO$, die Constitutionsformel zu geben :



*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 35, 72.

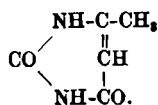
Danach nehmen sie eine Condensation innerhalb des Moleculs des Acetessigäthers an. Die Stellung des Schwefels in der Verbindung : mit seinen beiden Valenzen nicht an ein Kohlenstoffatom, sondern an zwei gebunden zu sein, interpretire die Eigenschaft des Körpers, durch Metalloxyde nicht entschwefelt zu werden.

Mit der Richtigkeit letzterer Vorstellungen vermochte sich Bernthsen *) nicht einverstanden zu erklären.

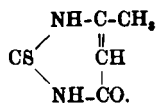
Behrend **) vermuthete auf Grund seiner Untersuchung über die Condensation von Harnstoff und Acetessigäther, dafs der Nencki-Sieber'sche Körper seinem zweiten Condensationsproduct aus Acetessigäther und Harnstoff, dem „Methyluracil“, wie er diese Verbindung nannte, entspreche.

Besitzt der schwefelhaltige Körper schon physikalisch ähnliche Eigenschaften wie das Methyluracil, so rechtfertigt vor allem die ganz analoge Entstehung diese Annahme.

Behrend bezeichnet den Nencki-Sieber'schen Körper als ein Methyluracil, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist. Letzteres besitzt die Structurformel :



Demnach ist das entsprechende Thioharnstoffderivat constituirt :



Herr Dr. Behrend übertrug mir die Lösung der Frage, ob Thioharnstoff und Acetessigäther einer gleichen Condensation fähig wären wie Harnstoff und Acetessigäther.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 569.

**) Ann. Chem. 229, 13.

In der That ergab die Untersuchung, dafs sich zwischen Thioharnstoff und Acetessigäther eine völlig analoge Condensation vollzieht und dafs sich bei der Verseifung des zunächst entstehenden Products ein Körper bildet, der mit dem von Nencki und Sieber erhaltenen identisch ist.

Diese dem Methyluracil entsprechende Verbindung, welche zum Ausgangspunkt der weiteren Untersuchung diene, sei der Kürze wegen als „Thiomethyluracil“ bezeichnet.

Zunächst ist die Darstellung des Thiomethyluracils, sowie einzelner Derivate desselben näher beschrieben. Daran reihen sich die Versuche, welche unternommen wurden, um den Beweis für die von Behrend vorgeschlagene Structurformel zu liefern.

I. Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigäther.

Darstellung des Thiomethyluracil.

Man läfst 13 g Acetessigäther (1 Mol.) und 8 g Thioharnstoff (1 Mol. = 7,6 g) nebst 10 cbcm absoluten Alkohol, mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, in einem geschlossenen Gefäße einige Tage stehen und schüttelt die Mischung von Zeit zu Zeit um. Schon nach einem Tage beginnt sie, zu einem festen, krystallinischen, aus asbestartig verfilzten Nadeln bestehenden Kuchen zu erstarren. Nach etwa dreitägigem Stehen wird das so gebildete Product in einen evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, um den Alkohol und das bei der Condensation eventuell gebildete Wasser zu entfernen.

Es entsteht so eine eigenthümlich riechende, krystallinische Masse, welche aus dem neugebildeten Product und unverändertem Thioharnstoff besteht.

Sehr maßgebend für eine gute Ausbeute am Condensationsproduct ist die Beschaffenheit des zu verwendenden Thioharnstoffs. Mit sehr reinem, in den charakteristischen,

rhombischen Prismen krystallisirendem verläuft die Condensation äußerst träge und schlecht. Am besten geeignet erweist sich ein noch stark rhodan ammoniumhaltiger, der durch zweimaliges Umkrystallisiren der Rhodan ammoniumschmelze gewonnen wurde. Mit einem solchen Thioharnstoff vollzieht sich die Condensation mitunter momentan unter merklicher Wärmeentwicklung.

Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse zu walten wie bei der Bildung des Cyanamids aus Thioharnstoff, welche, wie Traube *) nachwies, sich auch nur bei Gegenwart von Rhodan ammonium vollzieht.

Für den guten Verlauf der Condensation ist es zweckmäßig, nur mit kleinen Mengen zu operiren.

Es wurden verschiedene Versuche gemacht, das zunächst gebildete, in asbestartigen Nadeln krystallisirende Product behufs einer Analyse zu isoliren, doch scheiterten alle Versuche an der außerordentlichen Unbeständigkeit desselben.

Mit Wasser zerfällt es sofort in seine Componenten : Acetessigäther und Thioharnstoff. In Aether ist es kaum löslich. Wasserfreier Alkohol löst es schon in der Kälte zum großen Theil unter Zurücklassung von Thioharnstoff; jedoch scheiden sich aus der Lösung neben den asbestartig verfilzten Nadeln des neuen Körpers die bekannten Prismen und Nadeln des Thioharnstoffs aus.

Zur weiteren Verarbeitung kocht man das rohe Condensationsproduct mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler. Schon nach kurzem Kochen, wobei Ammoniak und etwas Mercaptan entweichen, erstarrt die Lösung. Es bildet sich das Kalisalz des Thiomethyluracils. Es wird abgesaugt und wiederholt mit Aetheralkohol gewaschen, um es von färbenden Verunreinigungen zu befreien.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 461.

Von den Eigenschaften dieses Salzes, welches nur aus dem Thiomethyluracil selbst analysenrein zu erhalten ist, wird weiter unten die Rede sein. Das Kalisalz wird in Wasser gelöst und aus der Lösung das Thiomethyluracil durch Salzsäure ausgefällt.

Thiomethyluracil.

Aus der kalten alkalischen Lösung scheidet sich der neue Körper beim Zusatz von Salzsäure in kleinen, gezackten, rhombischen Blättchen ab. Aus der siedend heißen alkalischen Lösung fällt ihn Salzsäure in Form von großen, zersägten Blättchen aus, die bisweilen, dem Salmiak ähnlich, gitterartig verwachsen sind. In kaltem Wasser ist das Thiomethyluracil sehr schwer, in kochendem ziemlich schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab :

1000 g Wasser von 21° lösen 0,54 g.

Auch in Alkohol und Aether ist es nahezu unlöslich. Zu seiner Reinigung wird es aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich dann in Gestalt von rosettenförmig zackigen, blätterigen Aggregaten allmählich aus. Aus seiner stark verdünnten wässrigen Lösung krystallisirt es in getrennten, unregelmäßig begrenzten, sechsseitigen, zuweilen kreuzartig verzwilligten Blättchen.

Die Analyse *) des einmal aus Wasser umkrystallisirten Körpers lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_5H_6N_2SO$ passen.

I.	0,2120 g	gaben	0,3254 CO_2	und	0,0862 H_2O .
II.	0,2148 g	"	0,3323 "	"	0,0890 "
III.	0,2118 g	"	87,5 ccm Stickstoff	bei 17°	und 740 mm Druck.
IV.	0,2577 g	"	0,4296 $BaSO_4$.		

*) Alle Verbrennungen der schwefelhaltigen Körper wurden im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und chromsaurem Blei ausgeführt. Der Schwefel wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

	Berechnet für C ₈ H ₆ N ₂ SO	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	42,25	41,8	42,2	—	—
H	4,2	4,5	4,6	—	—
N	19,7	—	—	20,0	—
S	22,5	—	—	—	22,9.

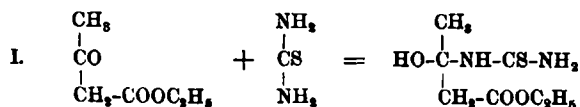
Das Thiomethyluracil besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 280° beginnt es, sich nach und nach unter Braunfärbung zu zersetzen.

Zur Vergleichung wurde der Körper nach Nencki und Sieber's Verfahren dargestellt. Acetessigäther und Thioharnstoff wurden zu gleichen Theilen kurze Zeit, bis zum Schmelzen des letzteren, auf 150° erhitzt; die Schmelze wurde mit Wasser extrahirt. Es hinterblieb eine braune, in zersägten Blättchen krystallisirende Substanz, die sich sowohl in Bezug auf die Krystallform und Löslichkeit, als auch namentlich auf Grund des gleich zu erwähnenden Silbersalzes als völlig identisch mit dem Thiomethyluracil erwies. Die färbenden Verunreinigungen, welche dem nach Nencki und Sieber dargestellten Producte, selbst bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, beharrlich anhaften, lassen sich durch Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle entfernen.

Bildungsvorgang des Thiomethyluracils.

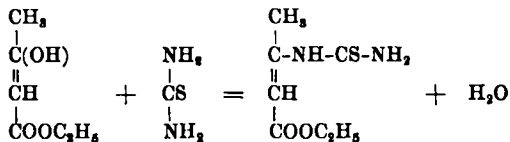
Der Entstehungsproceß des Thiomethyluracils aus Acetessigäther und Thioharnstoff scheint unter den obwaltenden Verhältnissen in zwei Phasen zu verlaufen.

Zunächst bildet sich wahrscheinlich ein Additionsproduct — ähnlich wie sich ketonartige Körper mit Ammoniak, Blausäure und Bisulfiten vereinigen — nach der Gleichung :



Die Eigenschaften des zuerst entstehenden, in asbestartigen Nadeln krystallisirenden Körpers deuten auf ein solches Additionsproduct hin.

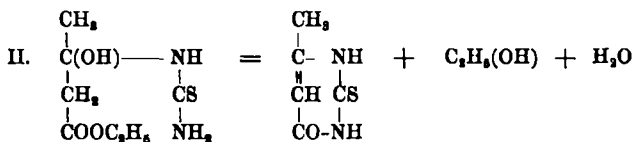
Die große Unbeständigkeit, welche lebhaft an das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther in der Kälte entstehende, leicht zersetzliche, intermediäre Additionsproduct erinnert; seine äusseren Eigenschaften, seine Unlöslichkeit in Aether lassen dieser Auffassung den Vorzug geben vor einer zweiten, wonach zwischen Thioharnstoff und Acetessigäther eine der Harnstoff-Acetessigäthercondensation analoge Reaction eintritt, nach der Gleichung :



Das so gebildete, als β -Thiouramidocrotonsäureäther zu bezeichnende Product würde dann durchaus andere Eigenschaften besitzen als der entsprechende β -Uramidocrotonsäureäther Behrend's *), der ja relativ beständig und in Aether leicht löslich ist.

Uebrigens spricht auch das von Behrend isolirte Additionsproduct von Diphenylharnstoff und Acetessigäther für einen Verlauf nach der oben erwähnten Gleichung.

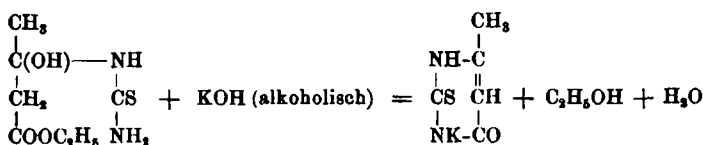
Das Additionsproduct giebt dann weiterhin bei geeigneten Bedingungen unter Wasser- und Alkoholabspaltung Thiomethyluracil, gemäß der Gleichung :



*) Ann. Chem. 229, 6.

Möglicher Weise geht der Bildung des Thiomethyluracils intermediär die des β -Thiouramidocrotonsäureäthers voraus, so dafs der Procefs also in drei Phasen verläuft.

Dafs in dem ersten Product der Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigäther jedenfalls ein Aether vorliegt, wird bewiesen durch die glatte Verseifung durch alkoholisches Kali nach der Gleichung :



Es resultirt das Kalisalz des Thiomethyluracils, aus welchem Mineralsäuren die Säure frei machen.

Trägt man der Unbeständigkeit des Additionsproductes, sowie der Abhängigkeit des Verlaufes von gewissen, oben bezeichneten Nebenbedingungen Rechnung, so mufs die durchschnittlich erhaltene Ausbeute von 40 bis 50 pC. der theoretisch möglichen Quantität Thiomethyluracil als eine relativ günstige betrachtet werden. Einmal gelang es sogar eine Ausbeute von 68 pC. zu erreichen; Nencki und Sieber erhielten nach ihrem Verfahren nur 15 pC. der theoretisch möglichen Menge.

II. Derivate des Thiomethyluracils.

a) Salze.

Das Thiomethyluracil verhält sich wie eine Säure. Es löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und giebt in wässriger Lösung direct mit Metallsalzen Fällungen.

Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es beim Verdunsten des Ammoniaks in Gestalt sternförmig gruppirter, verzwilligter Blättchen wieder aus.

Silbersalz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ag}_2\text{N}_2\text{SO}$. — Versetzt man die kochende

wässrige Lösung des Thiomethyluracils mit Silbernitrat, so entsteht eine außerordentlich voluminöse, amorphe, weisse Fällung des schon von Nencki und Sieber dargestellten Silbersalzes.

Dieses Salz kann nur durch wiederholtes Decantiren gereinigt werden, da es die Poren des Filters sofort verstopft. In mäßig verdünnter Salpetersäure und Ammoniak ist es fast ganz unlöslich. Es ist wenig lichtempfindlich. An der Luft getrocknet erhärtet es unter geringer Bräunung zu einer Gelatine. Die Analyse des bei 110° getrockneten gepulverten Salzes ergab :

- I. 0,2187 g gaben 0,1290 CO₂ und 0,0236 H₂O.
 II. 0,2996 g „ 0,1725 Ag.

	Berechnet für C ₅ H ₄ Ag ₂ N ₂ SO	Gefunden	
		I.	II.
C	16,7	16,8	—
H	1,1	1,4	—
Ag	60,7	—	60,0.

Kupfersalz, C₅H₄CuN₂SO. — Bei Zusatz von Kupfersulfat zu einer heiss gesättigten Lösung des Thiomethyluracils scheidet sich das Kupfersalz sofort als amorpher, hellgelber, flockiger Niederschlag aus, welcher an der Luft getrocknet eine den Schwefelblumen ähnliche Farbe besitzt. Das Salz ist wasserfrei.

0,234 g gaben 0,0905 CuO.

	Berechnet für C ₅ H ₄ CuN ₂ SO	Gefunden
Cu	31,1	30,8.

Quecksilbersalz, (C₅H₅N₂OS)₂Hg. — Setzt man Quecksilberchlorid zu der kochenden wässrigen Lösung des Thiomethyluracils, so fällt das Quecksilbersalz als ein aus atlasglänzenden, mikroskopisch feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Das Salz ist wasserfrei. Lufttrocken analysirt liefert es folgende Zahlen :

- I. 0,2915 g gaben 28,5 cbcm N bei 7° und 760 mm Druck.
 II. 0,3075 g „ 0,1465 HgS.

	Berechnet für (C ₅ H ₅ N ₂ OS) ₂ Hg	Gefunden	
		I.	II.
N	11,6	11,8	—
Hg	41,5	—	41,1.

Auch mit Bleiacetat erzeugt das Thiomethyluracil eine allmählich sich ausscheidende weiße Fällung, welche sich unter dem Mikroskop als ein aus amorphen Flocken und krystallinischen Warzen bestehendes Gemenge erweist. Da bei dieser Reaction sich auch in geringer Menge Schwefelblei bildet, also Entschwefelung eintritt, eine Erscheinung, die später ausführlich erörtert werden soll, so wurde von einer Analyse des Bleisalzes Abstand genommen.

Kalisalz, C₅H₅KN₂SO + 1/2 H₂O. — Das Kalisalz entsteht direct durch Verseifen des ursprünglich erhaltenen Condensationsproductes mit alkoholischem Kali. Leichter und reiner erhält man es durch Kochen von Thiomethyluracil mit alkoholischem Kali. Es scheidet sich dann aus der alkoholischen Lösung in Gestalt feiner, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender, warziger Aggregate aus. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, in kaltem Alkohol beinahe unlöslich, in siedendem ziemlich schwer löslich.

An der Luft zieht es Kohlensäure an, so dafs aus seiner wässerigen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Thiomethyluracil vollständig ausgefällt werden kann.

Das exsiccatorrockene Salz enthält 1/2 Mol. Krystallwasser, welches es bei 100° allmählich, bei 180° rasch verliert.

- I. 0,193 g bei 180° getrocknet gaben 0,2345 CO₂ und 0,0525 H₂O.
 II. 0,3324 g bei 180° getrocknet verloren 0,0170 H₂O und gaben 0,1514 K₂SO₄.

	Berechnet für $C_5H_5KN_2SO$	Gefunden	
		I.	II.
C	33,3	33,1	—
H	2,8	3,0	—
K	21,7	—	21,5
+ $\frac{1}{2} H_2O$	4,8	—	5,1.

Natronsalz, $C_5H_5NaN_2SO + 2H_2O$. — Es bildet sich durch Erhitzen von Thiomethyluracil mit Natriumalkoholat. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator krystallisirt es in grossen, compacten, wasserhellen Krystallen von prismatischem Habitus mit lebhaftem Glanze aus. An der Luft verwittert das Salz sofort; es wird trübe und zerfällt zu einem weissen Pulver.

In Bezug auf seine Löslichkeit gleicht es vollkommen dem Kalisalz. Wie jenes ist es auch sehr empfindlich gegen Kohlensäure.

Der Krystallwassergehalt des frisch bereiteten Salzes läfst sich nicht mit Sicherheit feststellen. Das bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknete Salz enthält noch 2 Mol. Wasser, die es beim Erhitzen auf 170° rasch verliert.

- I. 0,3435 g (bei 170° getrocknet) gaben 0,4575 CO_2 und 0,1640 H_2O .
 II. 0,3790 g verloren bei 170° getrocknet 0,0670 H_2O und gaben 0,1310 Na_2SO_4 .
 III. 0,2580 g verloren bei 170° getrocknet 0,046 H_2O und gaben 0,0915 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_5H_5NaN_2SO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36,6	36,3	—	—
H	3,05	3,4	—	—
Na	14,0	—	13,7	14,0
+ $2H_2O$	18,0	—	18,0	17,8.

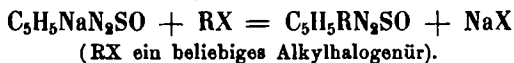
Die Lösungen des Kali- und Natronsalzes geben mit Metallsalzlösungen durch Doppelzersetzung amorphe voluminöse Fällungen und zwar : mit Kupfersulfat eine schmutzig-grüne,

mit Bleiacetat, Zink- und Cadmiumsulfat eine weisse, mit Mangan-, Nickel- und Kobaltsalzen erst beim Kochen amorphe, flockige Niederschläge, während Baryum-, Strontium- und Calciumsalze keine Abscheidungen hervorrufen.

Es sei noch erwähnt, dafs es selbst bei Verwendung von überschüssigem Kali resp. Natron nicht gelingt, Salze zu erhalten, in welchen zwei Wasserstoffatome des Thiomethyluracils durch Alkalimetall substituirt sind. Dies ist auffällig, da sich das Thiomethyluracil den Schwermetallen gegenüber wie eine zweibasische Säure verhält.

b) *Aether des Thiomethyluracils.*

Das Natron- oder Kalisalz liefert mit Alkylhalogenen gekocht mit größter Leichtigkeit die den verwendeten Alkylhalogenen entsprechenden Aether. Die Reaction findet nach der allgemeinen Gleichung statt :



Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}$. — Erhitzt man 1 Mol. Thiomethyluracil mit 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. Jodmethyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler, so reagirt schon nach kurzem Kochen die Lösung neutral.

Beim Erkalten scheidet sich der Methyläther in regelmäßsig begrenzten, wasserhellen, prismatischen Blättchen aus.

Die Mutterlauge enthält aufer dem bei der Reaction gebildeten Jodnatrium noch erhebliche Mengen des neuen Productes. Durch Abdestilliren des Alkohols und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser läfst sich der in kaltem Wasser beinahe unlösliche Aether sehr leicht vom Jodnatrium befreien. Man erhält so den Methyläther in der theoretisch möglichen Menge nahekommender Ausbeute.

In kochendem Wasser ist er ziemlich schwer löslich. Er krystallisirt daraus in langen verfilzten Nadeln, die Kry-

stallwasser enthalten, welches sie an der Luft rasch verlieren.

Auch in Aether ist er etwas löslich.

Schon bei 120° beginnt der Methyläther sich zu verflüchtigen unter Verbreitung eines höchst charakteristischen, an faulen Rettig erinnernden, unangenehmen Geruches. Der sublimirte Aether krystallisirt in langen gezackten Nadeln und Blättchen.

Er schmilzt bei 219 bis 220° (uncorrigirt), doch beginnt er schon bei 210° zu erweichen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe :

- I. 0,2042 g gaben 0,344 CO₂ und 0,0943 H₂O.
 II. 0,139 g " 0,2355 " " 0,0675 "
 III. 0,1888 g " 0,8195 " " 0,0885 "
 VI. 0,2270 g " 35,5 cbcm N bei 12° und 748 mm Druck.
 V. 0,3160 g " 0,463 BaSO₄ *).

	Berechnet für C ₆ H ₈ N ₄ SO	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	46,15	45,8	46,2	46,3	—	—
H	5,10	5,1	5,4	5,2	—	—
N	17,95	—	—	—	18,25	—
S	20,50	—	—	—	—	20,25.

Analyse I wurde mit zweimal aus Alkohol umkrystallisirtem, Analyse II mit aus Wasser erhaltenem, bei 100° getrocknetem, Analyse III mit sublimirtem Aether ausgeführt.

Der Methyläther löst sich leicht in Alkalien und concentrirten Säuren, ohne damit isolirbare Salze zu geben. Durch Säuren wird er unverändert aus seiner alkalischen, durch Alkalien aus seiner sauren Lösung gefällt.

*) Der Anschluß des Methyläthers mit concentrirter Salpetersäure im Rohr gelang erst vollständig bei 4 bis 5 stündigem Erhitzen auf 260 bis 270°. Bei anhaltendem Erhitzen auf 230° hatten sich nur Spuren von Schwefelsäure gebildet. Das gleiche gilt für den Aethyläther.

Im allgemeinen verhält er sich gegenüber starken Alkalien recht widerstandsfähig. Selbst durch längeres Kochen mit concentrirtem wässerigen oder alkoholischen Kali wird er nicht angegriffen.

Seine heiße gesättigte wässerige Lösung giebt außer mit Silbernitrat mit Metallsalzen keine Fällung.

Silbersalz des Methyläthers, $C_6H_7AgN_2SO$. — Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Aethers mit Silbernitrat und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich ein voluminöser weißer Niederschlag aus, der aus feinen mikroskopischen, dicht verfilzten Nadelchen besteht. Das Silbersalz ist ziemlich lichtbeständig. In Ammoniak ist es fast unlöslich, hingegen leicht löslich unter Zersetzung in selbst stark verdünnter Salpetersäure, weshalb es unzweckmäßig ist, die wässerige Lösung des Aethers direct mit Silbernitrat zu fällen. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab :

I. 0,3825 g lieferten 0,2065 AgCl.

II. 0,3140 g „ 0,3126 CO_2 und 0,080 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_7AgN_2SO$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	41,05	40,6	—
C	27,4	—	27,1
H	2,7	—	2,8.

Eine Spaltung, welche der Methyläther bei höherer Temperatur unter Druck erleidet, aus der sich ein Schlufs auf die Constitution der Aether des Thiomethyluracils machen läßt, soll späterhin erörtert werden.

Aethyläther, $C_7H_{10}N_2OS$. — Man erhält ihn, ganz analog dem Methyläther, durch Erhitzen von Thiomethyluracil, Natriumalkoholat und Jodäthyl in äquivalenten Mengen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt er in zierlichen, sternförmig vereinigten Täfelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145° (uncorrigirt).

In seinen Eigenschaften gleicht er vollkommen dem

Methyläther. Wie dieser ist er in kaltem Wasser und Aether sehr schwer, in kaltem Alkohol und kochendem Wasser ziemlich schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt er in langen, durchsichtigen, wasserhaltigen Nadeln, die an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers rasch verwittern. Er ist ebenfalls unzersetzt flüchtig; er sublimirt in gezackten Blättchen und Spießsen. Die Analyse wurde mit dem aus Alkohol umkrystallisirten Aether ausgeführt.

- I. 0,2118 g gaben 0,3812 CO₂ und 0,1150 H₂O.
 II. 0,2132 g „ 0,2955 BaSO₄.
 III. 0,2153 g „ 30,5 cbcm N bei 8° und 760 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₁₀ N ₂ OS	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49,4	49,1	—	—
H	5,9	6,0	—	—
S	18,8	—	19,0	—
N	16,5	—	—	17,1.

Gegenüber Alkalien und concentrirten Säuren verhält er sich wie der Methyläther. Seine ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat ein weißes, flockiges, amorphes Salz.

Auch complicirtere Radicale lassen sich mit Leichtigkeit auf diesem Wege in das Thiomethyluracil einführen.

Thiomethyluracilessigäther, C₉H₁₂N₂SO₃. — Kocht man das Natronsalz des Thiomethyluracils mit Chloressigäther in alkoholischer Lösung, so tritt sehr bald reichliche Abscheidung von Kochsalz ein und die Lösung reagirt nach kurzem Kochen neutral.

Aus der vom Kochsalz abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143° (uncorrigirt) aus.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende :

- I. 0,1840 g gaben 0,3195 CO₂ und 0,0920 H₂O.
 II. 0,154 g „ 17 cbcm N bei 18° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2SO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	47,4	47,35	—
H	5,3	5,4	—
N	12,3	—	12,4.

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ constatirt.

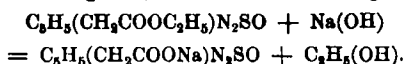
Der Bildungsproceß des neuen Körpers ist ein der Bildung der alkylirten Aether ganz analoger Vorgang. Er vollzieht sich nach der Gleichung :



Der neue Aether ist den früher besprochenen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

Aus seiner ätherischen Lösung krystallisirt er in büschelförmig aggregirten Nadeln. In siedendem Wasser ist er ziemlich schwer löslich; beim Erkalten desselben scheidet er sich in langen, Krystallwasser enthaltenden Spiessen aus, welche ihr Wasser allmählich an der Luft verlieren. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat eine amorphe, ziemlich lichtempfindliche Fällung, welche in Ammoniak leicht, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich ist.

Thiomethyluracilelessigsäure, $C_7H_8N_2SO_3$. — Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Natron tritt glatte Verseifung ein, nach der Gleichung :



Es bildet sich das Natronsalz der dem Aether entsprechenden Säure. Letzteres stellt eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche syrupöse Masse dar.

Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes die Thiomethyluracilelessigsäure in Form von zickzackförmigen flachen Täfelchen, deren Analyse folgende Resultate ergab :

- I. 0,1940 g gaben 0,2950 CO_2 und 0,0755 H_2O .
- II. 0,1620 g „ 21 cbcm N bei 24° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₈ N ₂ SO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	41,0	41,4	—
H	4,0	4,8	—
N	14,0	—	14,4.

Die Säure löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in kochendem Wasser und siedendem Alkohol. Aus ersterem krystallisirt sie in sternförmig angeordneten diamantglänzenden Nadeln. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Bei ungefähr 180° beginnt die Säure sich zu bräunen; sie schmilzt unter Zersetzung bei 203 bis 204°.

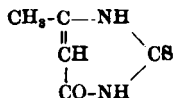
III. Versuche zur Ermittlung der Constitution des Thiomethyluracils.

Die bisherigen Versuche haben ergeben, dafs sich das Thiomethyluracil in mancher Hinsicht verschieden von Behrend's Methyluracil verhält.

Während letzteres aufser den Salzen der Alkalien keine oder nur aufserordentlich unbeständige Salze zu bilden vermag, liefert ersteres eine ganze Reihe von Schwermetallsalzen. Erfolgt weiterhin die Aetherbildung bei dem Methyluracil nur äufserst schwer, unter Druck bei höherer Temperatur, so ist das Thiomethyluracil einer Aetherification schon bei niedriger Temperatur sehr leicht fähig.

Gerade diese Abweichungen sind nun aber ganz entsprechend denen, welche das Carbamid vom Thiocarbamid unterscheiden.

Kommt dem Thiomethyluracil, analog dem Methyluracil die Constitutionsformel :



zu, so muß es einerseits seine Beziehungen zu letzterem

durch gewisse Reactionen offenbaren, andererseits sich durch sein Verhalten als ein echtes Schwefelharnstoffderivat charakterisiren.

In dieser Richtung hin wurde die Constitution nach drei Seiten zu ermitteln versucht :

1) Vermag das Thiomethyluracil, wie das Methyluracil bei der Einwirkung von Halogenen und Halogensäuren unter Lösung der Doppelbindung Additionsproducte zu bilden ?

2) Läßt es sich als disubstituierter Schwefelharnstoff durch Metalloxyde, Jod u. s. w. entschwefeln ?

3) Wie verhalten sich das Thiomethyluracil und besonders auch die Aether bei höherer Temperatur unter Druck gegen Säuren und Alkalien? Lassen die entstehenden Spaltungsproducte einen Schlufs auf die Constitution der ursprünglichen Körper zu ?

Die angestellten Versuche haben im Allgemeinen ergeben, dafs der Schwefel nur verhältnismäfsig lose im Thiomethyluracil gebunden ist, indem es unter dem Einflufs gewisser Agentien schon bei niederer Temperatur leichter und glatter indessen bei höherer, in das Methyluracil resp. Derivate desselben übergeht.

1) *Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen.*

a) Bromwasserstoff. Trägt man fein gepulvertes Thiomethyluracil in eine concentrirte, bei 0° gesättigte Lösung von Bromwasserstoffsäure ein, so löst es sich darin auf. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich eine in großen wasserhellen Prismen krystallisirende Verbindung aus, die sehr unbeständiger Natur ist. Aus ihrer Mutterlauge herausgenommen, zersetzt sie sich augenblicklich in Bromwasserstoff und Thiomethyluracil. Wahrscheinlich liegt hier ein sehr loses Additionsproduct vor.

b) Trockenes Brom und Chlor. Trockenes Brom reagirt

sehr energisch mit Thiomethyluracil. Setzt man letzteres einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen zu, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein gelbes, Bromwasserstoff aushauchendes Pulver. Es erwies sich als nicht einheitlich. Von kochendem Wasser wird es partiell gelöst; der in Wasser schwer lösliche Antheil giebt beim weiteren Umkrystallisiren verschiedene, durch ihre Löslichkeit und Krystallform von einander abweichende Producte.

Eine in gitterförmigen Aggregaten krystallisirende, Brom und Schwefel enthaltende Substanz lieferte bei der Elementaranalyse Zahlen, welche mit keiner Formel in Einklang zu bringen waren. Alkohol löst ebenfalls einen nicht unbeträchtlichen Antheil des ursprünglichen Pulvers, doch gelang es auch hier nicht, ein einheitliches Product zu fassen.

Auch mit Chlor scheint eine sehr complicirte Reaction einzutreten. Leitet man trockenes Chlor über fein gepulvertes Thiomethyluracil, so backt letzteres zu einer zähen, harzigen Masse zusammen, die sehr wenig beständig ist. Mit Wasser und Alkohol erhitzt zersetzt sie sich. Es bildet sich eine amorphe, Chlor und Schwefel enthaltende, gelblich gefärbte Verbindung, welche in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Alkalien unlöslich ist. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Ferner entsteht ein eigenthümlich riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Ein weiterer Körper, welcher sehr leicht löslich ist, befindet sich in der wässerigen Flüssigkeit. Die Untersuchungen über diesen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen.

c) Brom und Chlor in wässriger Lösung. Viel einfacher und glatter reagirt Brom in wässriger Lösung mit dem Thiomethyluracil. Suspendirt man den fein gepulverten Körper in Wasser und gießt unter fortwährendem Umrühren Brom in kleinen Mengen zu, so geht nach und nach bei gelinder

Erwärmung alles in Lösung. Man fährt so lange mit dem Zusatz von Brom fort, bis die Flüssigkeit, die sich zunächst entfärbte, eine dauernd braunrothe Färbung annimmt.

Nach eintägigem Stehen scheiden sich neben einem in geringer Menge entstehenden, flüchtigen, Augen und Schleimhäute heftig reizenden Oel große, durchsichtige, unsymmetrisch viereckige Tafeln aus, welche, wahrscheinlich in Folge einer sehr stumpf aufsitzenden Pyramide, eine briefcouvertähnliche Zeichnung besitzen. Der Körper erwies sich als schwefelfrei; seine Analyse führte zur Formel $C_5H_6Br_2N_2O_3$.

Es zeigte sich, daß der Körper identisch ist mit dem von Behrend durch Einwirkung von Brom auf Methyluracil in wässriger Lösung erhaltenen Dibromoxymethyluracil.

- I. 0,3483 g gaben 0,2664 CO_2 und 0,0680 H_2O .
 II. 0,3208 " " 0,2340 " " 0,0583 "
 III. 0,2710 " " 0,3680 AgBr.
 IV. 0,3336 " " 0,4148 "
 V. 0,3272 " " 27 cbcm N bei 15° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_6Br_2N_2O_3$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	19,9	20,1	19,9	—	—	—
H	2,0	2,2	2,0	—	—	—
Br	58,0	—	—	52,9	52,85	—
N	9,3	—	—	—	—	9,7.

Die von diesen Krystallen abgesaugte Mutterlauge enthält neben Bromwasserstoff große Mengen Schwefelsäure.

Da sich das Dibromoxymethyluracil auf diesem Wege in den bereits erwähnten großen Tafeln ausschied, während es Behrend nur in kleinen glänzenden kubischen Prismen erhalten hatte, so wurden vergleichende Bestimmungen der auf beiden Wegen dargestellten Producte ausgeführt, welche die Identität unzweifelhaft darlegten.

Zunächst gelang es unter Innehaltung derselben Lösungs-

bedingungen, Behrend's Körper in gleichen Krystallen zu erhalten.

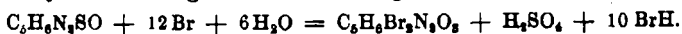
Wie mir Herr Dr. Behrend privatim mittheilte, zersetzt sich das Dibromoxymethyluracil beim Kochen in wässriger Lösung relativ leicht.

Eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung konnte daher bei der nahezu vollkommenen Unlöslichkeit des Körpers in kaltem Wasser nur in der Weise ausgeführt werden, daß gleiche Quantitäten in einem gleichen Volumen kochenden Wassers gelöst und die nach dem Erkalten auskrystallisirenden Mengen gewogen wurden.

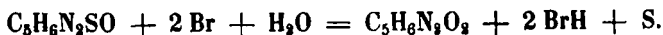
Eine derartige Bestimmung ergab :

Von 2 g Dibromoxymethyluracil aus $\left\{ \begin{array}{l} \text{I. Thiomethylur.} \\ \text{II. Methyluracil} \end{array} \right.$
in 100 g kochenden Wassers gelöst, schieden sich beim Erkalten aus : von $\left\{ \begin{array}{l} \text{I. 1,17 g} \\ \text{II. 1,13 g.} \end{array} \right.$

Die Bildung des Dibromoxymethyluracils aus dem Thiomethyluracil erfolgt mithin nach folgender Gleichung :



Wahrscheinlich wirkt das Brom bei Gegenwart von Wasser zunächst entschwefelnd. Es entsteht Methyluracil neben freiem Schwefel nach der Gleichung :



Letzterer wird dann weiter zu Schwefelsäure oxydirt.

Eine derartige directe Ueberführung eines Thioharnstoffderivats in einen Harnstoffabkömmling durch Brom ist in der Fettsäurereihe noch nicht beobachtet worden, wohl aber in der aromatischen.

So constatirte Otto *), daß symmetrischer Diphenylsulfonharnstoff durch Brom in alkoholischer Lösung unter Schwefelabscheidung in Dibromphenylharnstoff übergeführt wird.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 410.

Ganz analog dem Brom wirkt Chlor auf in Wasser suspendirtes Thiomethyluracil. In dem Masse, als sich die Flüssigkeit mit Chlor sättigt, geht der Körper unter schwachem Erwärmen in Lösung. Aus dieser, welche reichliche Mengen Schwefelsäure enthält, krystallisiren grofse, wasserhelle Tafeln.

Der Körper ist als das dem Dibromoxymethyluracil entsprechende Dichloroxymethyluracil anzusprechen :

0,2046 g lieferten 0,2760 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_6Cl_2N_2O_2$	
Cl	33,5	33,15.

Das Dichloroxymethyluracil löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und siedendem Alkohol. Analog dem Dibromoxymethyluracil spaltet es beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab, auf Zusatz von Silbernitrat sofort in der theoretisch berechneten Menge.

Jod wirkt weder in alkalischer noch neutraler wässriger Lösung auf das Thiomethyluracil ein; auch in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod läfst es unverändert.

2) Entschwefelungsversuche.

Besitzt das Thiomethyluracil die oben angegebene Structur, so liegt die Vermuthung nahe, dafs es als Derivat des Schwefelharnstoffs, wie dieser selbst, unter Einfluss geeigneter Agentien entschwefelt werden könne.

Schon Nencki und Sieber haben sich mit der Entschwefelung befasst und die sehr grofse Beständigkeit gegen Metalloxyde und Jod festgestellt.

Kocht man die wässrige Lösung des Thiomethyluracils mit frisch gefälltem Silber- oder Quecksilberoxyd, so bilden sich die früher besprochenen Salze, welche selbst in stark alkalischer Lösung nicht weiter verändert werden.

Anders gestaltet sich der Versuch mit Bleioxyd oder Bleiacetat. Zwar entsteht auch hierbei das Bleisalz des Thiomethyluracils, indessen tritt geringe Abscheidung von Schwefelblei ein. Die Entschwefelung verläuft selbst bei anhaltendem Kochen äußerst träge. Etwas rascher geht sie in alkalischer Lösung vor sich. Erhitzt man Thiomethyluracil mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in stark alkalischer Lösung, so findet bald eine schwache Fällung von Schwefelblei statt. Will man die Reaction so lange fortführen, bis sich kein Schwefelblei mehr ausscheidet, so ist hierzu, selbst bei Anwendung nur kleiner Mengen Material, ein 5 bis 6 tägliches Kochen erforderlich.

Die Lösung wurde sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit, mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockene eingedampft. Siedender Alkohol extrahirte aus dem Rückstand einen in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen Körper. In kochendem Wasser löste er sich verhältnißmäßig leicht; er schied sich daraus in Form von seidenglänzenden büschelförmig gruppirten Nadeln ab.

Die neue Substanz war in allen ihren Eigenschaften identisch mit Behrend's Methyluracil.

0,2080 g gaben 0,3444 CO₂ und 0,0958 H₂O.

	Berechnet für C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	Gefunden
C	47,6	47,3
H	4,8	5,2.

Das Methyluracil liefert ein höchst charakteristisches gelatinöses Silbersalz; das aus dem Entschwefelungsproduct dargestellte besitzt die gleichen Eigenschaften.

Das Thiomethyluracil reiht sich demnach in seinem Verhalten zu Bleioxyd einigen symmetrisch disubstituirten Thioharnstoffen an, welche, wie Hofmann *) zeigte, durch

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 600.

Quecksilberoxyd leicht entschwefelt werden und in die entsprechenden Harnstoffe übergehen.

Es war daher der Schlufs gerechtfertigt, dafs durch Einwirkung von Bleihydroxyd bei Gegenwart von Ammoniak der Schwefel des Thiomethyluracils durch die Imidgruppe ersetzbar sein könnte, analog, wie es gelingt, aus disubstituirten Harnstoffen auf diesem Wege substituirte Guanidine zu erzeugen.

Ein dem Methyluracil entsprechendes Guanidinderivat $C_5H_5(NH)N_2O$ ist im hiesigen Laboratorium durch Erhitzen von kohlensaurem Guanidin und Acetessigäther dargestellt worden.

Thiomethyluracil wird beim Kochen mit Bleioxydhydrat und wässerigem Ammoniak nicht angegriffen. Eine Abscheidung von Schwefelblei tritt jedoch ein, wenn man die Entschwefelung unter Druck bei höherer Temperatur vor sich gehen läfst.

Thiomethyluracil wurde mit frischgefälltem, überschüssigen Bleioxydhydrat und concentrirtem, wässerigen Ammoniak fünf Stunden auf 150 bis 160° im Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des letzteren zeigte sich kein Druck. Der Rohrinhalt bestand aus einer wässerigen Flüssigkeit und einem durch ausgeschiedenes Schwefelblei schwarz gefärbten Rückstand. Letzterer wurde wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt und das mit der Flüssigkeit vereinigte Filtrat mäfsig eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer gelatinösen Masse, aus der sich geringe, zur Analyse unzureichenden Mengen eines in Warzen krystallisirenden Körpers allmählich abschieden.

Die Untersuchung des festen Rückstands ergab die reichliche Beimengung organischer Materie. Beim Zersetzen des fein gepulverten, in ammoniakalischem Wasser suspendirten Rückstandes durch Schwefelwasserstoff fiel sehr viel Schwefelblei aus, und beim Eindampfen der von

letzterem abfiltrirten Lösung schied sich der größte Theil des angewandten Thiomethyluracils wieder ab.

Offenbar hatte sich das selbst bei hoher Temperatur durch Ammoniak sehr schwer angreifbare Bleisalz gebildet.

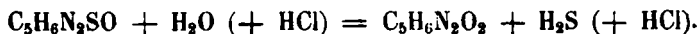
Es gelingt also nicht, auf diesem Wege ein Guanidinderivat darzustellen.

3) Spaltung des Thiomethyluracils und des Methyläthers bei höherer Temperatur.

Einwirkung von Salzsäure.

Thiomethyluracil wurde mit concentrirter Salzsäure wenige Stunden auf 150 bis 160° im Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des letzteren war starker Druck vorhanden; Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen und in demselben Maße nahm die Ausscheidung eines in nadelförmigen Aggregaten krystallisirenden Productes zu. Beim Eindampfen des gesammten Rohrinhalt und Umkrystallisiren des Rückstands aus kochendem Wasser resultirte ein in verfilzten, seidenglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der sich durch seine Eigenschaften sofort als Methyluracil charakterisirte.

Der Proceß verläuft demnach nach der Gleichung :



Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Der Versuch wurde unternommen in der Absicht, zu einem acetylirten Thiomethyluracil zu gelangen.

Essigsäureanhydrid reagirt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf Thiomethyluracil; selbst bei 170° im Rohr wird letzteres noch nicht angegriffen. Bei 180 bis 190° jedoch wirken beide lebhaft auf einander ein. Das Rohr öffnet sich mit sehr geringem Druck. Der Inhalt besteht aus einer braunen, humusartigen Masse, aus welcher kochendes Wasser einen in Nadeln krystallisirenden Körper auszieht. Analyse

und äufere Eigenschaften bestätigen seine Identität mit Methyluracil :

I. 0,1990 g gaben 0,8440 CO₂ und 0,0880 H₂O.

II. 0,1740 g „ 84 cbcm N bei 15,5° und 749 mm Druck.

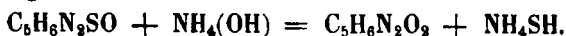
	Berechnet für C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	47,6	47,7	—
H	4,8	4,9	—
N	22,2	—	22,5.

So findet also hier eine der Spaltung mit Salzsäure ganz entsprechende Reaction statt.

Einwirkung von Ammoniak.

Die äußerst glatt vor sich gehende Entschwefelung durch Salzsäure gab der Hoffnung Raum, dafs vielleicht das Thiomethyluracil einer Substitution des Schwefels durch Imid mit Hilfe von Ammoniak unter Druck bei Abwesenheit von Bleioxyd eher fähig wäre.

Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt. Wird Thiomethyluracil mit concentrirtem wässerigen Ammoniak auf 140 bis 150° im Rohr erhitzt, so tritt ein der Spaltung mit Salzsäure analoger Procefs ein. Der Schwefel wird eliminiert und durch Sauerstoff ersetzt. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff vereinigt sich mit dem vorhandenen Ammoniak zu Schwefelammonium. Die Spaltung findet demnach nach der Gleichung statt :



Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf den Methyläther.

Interessant und entscheidend für die Constitution der Aether ist die Zersetzung, welche der Methyläther bei Einwirkung von Salzsäure unter Druck erfährt.

Der fein gepulverte Aether wurde im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 180 bis

190° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer mit Krystallnadelchen durchsetzten wässerigen Lösung, auf der eine Oelschicht schwamm. Letztere gab sich beim Oeffnen des Rohres sofort durch ihren widerlichen Geruch als Mercaptan zu erkennen. Die ätherische Lösung dieses, schon bei niedriger Temperatur äußerst flüchtigen Mercaptans — das Methylmercaptan siedet bei 20° — erzeugte mit alkoholischem Bleiacetat das charakteristische, amorphe, gelbe Bleisalz, mit Quecksilberchlorid die weisse Fällung des Doppelsalzes, sowie beim Kochen mit Quecksilberoxyd das mikrokrystallinische Quecksilbermercaptid.

Die wässerige Flüssigkeit wurde sammt der krystallinischen Ausscheidung eingedampft. Der Rückstand, der sich in kochendem Wasser relativ leicht löste, krystallisirte aus der erkalteten Lösung in Gestalt concentrisch gruppirter farbloser Nadelchen, die sich als Methyluracil erwiesen.

I. 0,2280 g gaben 0,3960 CO₂ und 0,0980 H₂O.

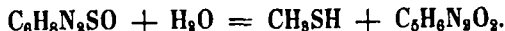
II. 0,1875 g „ 37,5 cbcm N bei 17° und 742 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	47,6	47,4	—
H	4,8	5,3	—
N	22,2	—	22,6.

Die Identität wurde durch das gelatinöse Silbersalz, durch die Darstellung des leicht zu erhaltenden Dibromoxymethyluracils, sowie eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung zweifellos nachgewiesen. Letztere ergab :

100 g Wasser lösten bei 22° 0,73 von dem durch Spaltung des Aethers erhaltenen Producte, 0,75 von Behrend's Methyluracil.

Demnach geht die Zersetzung des Aethers nach der Gleichung vor sich :



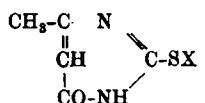
Für diesen Verlauf spricht auch die der berechneten

Menge nahekommende Ausbeute an Methyluracil. Methylamin hatte sich, wie ein Versuch ergab, nicht gebildet.

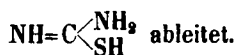
4) *Zur Constitution des Thiomethyluracils und der Aether desselben.*

Die Spaltung des Methyläthers durch Salzsäure liefert den strikten Beweis, dafs in den durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf das Natriumsalz des Thiomethyluracils hervorgehenden Aethern das Alkyl an Schwefel gebunden ist.

Nach dem vorliegenden Versuche mufs daher für die Aether die Constitutionsformel :



in Anspruch genommen werden, welche sich von der sogenannten unsymmetrischen Formel des Schwefelharnstoffes :



Welche Structur kommt nun dem Thiomethyluracil selbst zu? Besitzt es die unsymmetrische, den Aethern entsprechende oder die dem Methyluracil analoge Constitution?

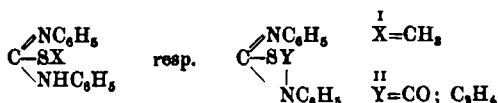
Letztere Auffassung nöthigt zu der Annahme, dafs bei der Bildung der Aether eine Umlagerung, eine Wanderung des Wasserstoffs vom Stickstoff zum Schwefel eintritt.

Nun sind aber gerade bei der Einwirkung von Alkylhalogenen auf Thioharnstoff und dessen Derivate häufig Umlagerungen beobachtet worden, so dafs auch die symmetrische Formel des Thiomethyluracils zulässig erscheint. So geht aus den Untersuchungen von Bernthsen und Klinger*) und von Andreasch**) hervor, dafs den aus Thioharnstoff und Alkylhalogenen entstehenden Additionsproducten auf Grund

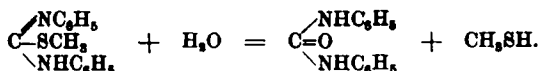
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 493 und **12**, 574.

**) Wiener Acad. Ber. 1883, 4, 142.

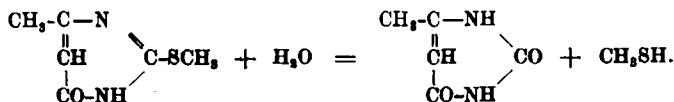
ihres leichten Zerfalls in Dicyanamid und Mercaptan und wegen ihrer Isomerie mit den am Stickstoff alkylsubstituirten Thioharnstoffen unzweifelhaft die Constitution $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C-SX}$ zukommt. Rathke *) und besonders Will **) zeigten, dafs Thiocarbanilid mit Phosgen, in Benzol gelöst, mit Jodmethyl und Aethylenbromid schön krystallisirende Producte giebt, deren Spaltung durch Alkalien nur unter der Voraussetzung einer unsymmetrischen Structur nach der allgemeinen Formel :



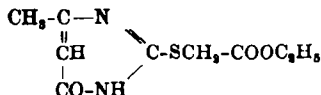
erklärt werden kann. So zerfällt z. B. das aus Jodmethyl und Thiocarbanilid resultirende Product mit wässrigem Kali in Carbanilid und Mercaptan nach der Gleichung :



Ebenso spaltet sich der Aether des Thiomethyluracils mit Salzsäure :



Dem aus Thiomethyluracil und Chloressigäther entstehenden Körper kommt wahrscheinlich die Structurformel :



zu. Die daraus durch Verseifung entstehende Säure entspricht dann der von Maly ***) aus Schwefelharnstoff und chloressigsäurem Natron dargestellten Thiohydantoinsäure :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1774.

) Dasselbst **14, 1485 und **15**, 338.

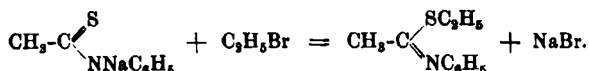
***) Ann. Chem. **189**, 380.

NH
 $\text{NH}_2 \searrow \text{C-SCH}_2\text{-COOH}$ *), welche sehr leicht in ihr Anhydrid, das Thiohydantoïn, übergeht. Die Entstehung und Spaltung des Thiohydantoïns **) beweist klar, dafs die Wasserstoffatome des Thioharnstoffes sehr leicht verschiebbar sind.

Namentlich aus den epochemachenden Arbeiten Hofmann's ***) über die Sulfoeyanursäure geht hervor, dafs die Atomgruppe $\text{C}\equiv\text{N-SH}$ zu einer Umlagerung in die isomere C-S-NH besonders geeignet ist.

Als Analogon für die hier angenommene Umlagerung bei der Aetherificirung des Thiomethyluracils mag auch die Bildung der Aether der Thiacetanilide Erwähnung finden, welche nach den Untersuchungen Wallach's †) als „alkyilirte Isothiamide“ anzusehen sind.

So reagirt das Natriumsalz des Thiacetanilids mit Bromäthyl im Sinne der Gleichung :



Die Bildung der Aether des Thiomethyluracils ist ein ganz entsprechender Vorgang.

Wollte man dennoch für das Thiomethyluracil, um bei der Aetherbildung die Annahme einer Atomwanderung zu vermeiden, der unsymmetrischen Formel den Vorzug geben,

*) Hier sei noch eine Beobachtung erwähnt, welche diese Annahme rechtfertigt. Kocht man die wässerige Lösung der Thiomethyluracileessigsäure längere Zeit, so giebt sie mit Eisenchlorid eine rasch wieder verschwindende, indigblaue Färbung. Diese höchst charakteristische Reaction kennzeichnet die Thioglycolsäure. Wahrscheinlich tritt hier schon beim Kochen mit Wasser eine dem Thiohydantoïn analoge Spaltung in Methyluracil und Thioglycolsäure ein.

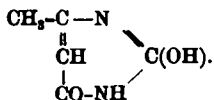
) Liebermann, Ann. Chem. **207, 121; Andreasch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1885; **19**, 1422.

***) Dasselbst **19**, 2196, 2795.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1590.

so würde andererseits der relativ leichte Zerfall in Methyluracil und Schwefelwasserstoff zu der Voraussetzung einer Umlagerung des Wasserstoffes nöthigen.

Freilich könnte man sich auch das Methyluracil unsymmetrisch gebaut denken nach der Formel :



Dann müfste aber beim Uebergang desselben in Allozan *) wiederum eine Umlagerung stattfinden. Darüber läfst sich bis jetzt kein entscheidendes Urtheil abgeben.

Man mufs aber im allgemeinen mit der Annahme molecularer Umlagerungen so sparsam als möglich sein, da unsere ganzen Schlüsse auf die Constitution der Verbindungen nur auf der Voraussetzung beruhen, dafs derartige Umlagerungen wenigstens zu den Ausnahmen gehören.

Wir nehmen daher in unserem Falle eine Atomverschiebung nur da an, wo eine solche durch zahlreiche Analogieen gestützt erscheint, nämlich bei der Aetherbildung.

Dafs eine Atomwanderung etwa schon bei der Bildung der Alkalisalze stattfindet, so dafs also das Metall an Schwefel gebunden ist, wie Liebermann **) letzteres für das Silber-

salz des Phenylxanthogenamids $\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C-SAg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$ in Anspruch nimmt,

erscheint sehr zweifelhaft. Wenigstens spricht die Thatsache, dafs Jod nicht auf das Natriumsalz einwirkt — ein mercaptanartig constituirter Körper liefse die Bildung eines Disulfides erwarten — gegen eine solche Auffassung.

Wir belassen deshalb dem Thiomethyluracil, vor allem auch auf Grund seiner dem Methyluracil ganz entsprechenden

*) Ann. Chem. **339**, 43.

) Daselbst **307, 148.

Entstehungsweise, die symmetrische Structur, so lange man solche dem Thioharnstoff resp. Harnstoff vindicirt, oder bis dringende Gründe die Annahme einer Umlagerung erforderlich machen.

II. Ueber Nitroderivate des Methyluracils;

von *Albin Köhler*.

(Eingelaufen den 9. August 1886.)

Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Methyluracil *) hat R. Behrend zwei Verbindungen erhalten: Die Nitrouracilcarbonsäure und einen Körper, für den er die empirische Formel $C_5H_2N_4O_5$ fand. Die Nitrouracilcarbonsäure, die R. Behrend nur in Gestalt ihres Kalisalzes kannte, wurde nicht untersucht, da sie zunächst nur als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Hydroxyxanthins diente. Die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ wurde in so geringen Mengen erhalten, daß ein genaueres Studium behufs Aufklärung der Constitution unmöglich wurde.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Behrend habe ich es unternommen, diese Lücken auszufüllen. Nach den verfolgten Zwecken gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Theile:

I. Sollten die Nitrouracilcarbonsäure und deren Derivate studirt werden.

II. Sollte der Körper $C_5H_2N_4O_5$ auf sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien geprüft werden, um womöglich einen Einblick in die Constitution desselben zu gewinnen.

III. Da nach Behrend die Ausbeuten an beiden Körpern mangelhaft sind, so war zunächst durch geeignete Abänderung

*) Ann. Chem. **220**, 32.