[Mitteilungen aus dem chemischen Institute der Universität
Breslau.]

1. Zur Einführung in die folgenden Abhandlungen:

von *Heinrich Biltz*.

(Eingelaufen am 3. August 1920).

Die folgenden Abhandlungen bringen gewissermaßen den Abschluß einer ausgedehnten Untersuchung über die Chemie der Harnsäure.

Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Reaktionsfähigkeit der in Stellung 4,5 stehenden Doppelbindung der Harnsäure und ihrer Alkylderivate. Diese Bindung vermag Halogene, Hydroxyle, Alkoxye anzulagern. Und die dabei entstehenden Stoffe zeigen zahlreiche Umlagerungs- und Aufspaltungserscheinungen, die zu interessanten, teilweise schon seit länger bekannten, damals aber in ihrem Aufbaue noch nicht erkannten Stoffen führen. Eine Übersicht über diese Stoffklassen ist vor einigen Jahren gegeben.¹⁾ Auf sie sei ausdrücklich hingewiesen.

Inzwischen sind die damals noch fehlenden Harnsäuren hergestellt und untersucht worden. Es liegt nunmehr das Material über die Harnsäure selbst, ihre 15 Methylderivate, über 9 Äthyl enthaltende Harnsäuren und über je eine Propyl und Butyl enthaltende Dimethylharnsäure vor. Eine weitere wesentliche Ausdehnung ist nicht beabsichtigt.

Einige der im folgenden besprochenen Harnsäuren waren nicht leicht zugänglich; zumal die 1,9-Dimethylharnsäure und 1,3,9-Trimethylharnsäure, für deren Gewinnung erst neue Wege gefunden werden mußten. Das führte zu einem Studium der Stoffklasse der *Isoxanthine*, die im Gegensatze zu den bisher gut bekannten $\Delta^{8,9}$ -

¹⁾ H. Biltz, diese Annalen 413, 1 (1916).

Xanthenen die eine Doppelbindung an der Stelle 7,8 besitzen. Sämtliche Isoxanthine enthalten ein Alkyl in Stellung 9, dessen Gegenwart die ihnen charakteristische Lage der Doppelbindung bedingt; sie lassen sich zum Teile in Harnsäuren mit einem Alkyle in eben dieser Stellung 9 verwandeln. Ein anderer neuer Weg führte zu Harnsäuren, in denen die in 1 und 3 stehenden Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind. Es wurde nämlich gefunden, daß Pseudoharnsäuren beim Methylieren mittels Dimethylsulfats und Lauge glatt an diesen beiden Stellen, und zwar auch nur an ihnen methyliert werden. So wird 1,3-Dimethylharnsäure bequem und billig aus Pseudoharnsäure erhalten, die aus Harnsäure, wie vor einigen Jahren gezeigt wurde, hergestellt werden kann. Aus 7-Äthylpseudoharnsäure entstand die sonst nicht erreichbare 1,3-Dimethyl-7-äthylharnsäure.

Angefügt sind einige kleinere Arbeiten verschiedenen Inhalts: in der einen wird zusammenfassend über die *Synthese von Harnsäureglykolen* aus Alloxanen und Harnstoffen gehandelt. In anderen wird das *1,3-Diäthylhydantoin*, ein Abbauprodukt des 7,9-Diäthylharnsäureglykols, und das *1,3,7,7-Tetramethyluramil* beschrieben. Es folgt eine Zusammenfassung der zur Zeit bekannten *Abkömmlinge der Alloxansäure*, die wegen ihrer nahen Beziehungen zur Chemie der Harnsäuren interessieren. Schließlich wurden einige Irrtümer richtig gestellt, die sich über die *Alkylierung des Theobromins* in der Literatur finden.

Demjenigen, der ein größeres Interesse für die Harnsäurechemie besitzt, wird ein Literaturnachweis erwünscht sein. Da die älteren Untersuchungen, zumal die grundlegenden Arbeiten E. Fischers und seiner Mitarbeiter an anderen Stellen¹⁾ leicht zu finden sind, sind hier nur die neueren Arbeiten von mir und meinen Mitarbeitern angeführt.

¹⁾ Z. B. E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 435 (1899).

Es bedeutet: A. = diese Annalen; B. = Ber. d. d. chem. Ges.

- p>
Harnsäure A. 413, 7. 60, 77 (1916); B. 45, 1677 (1912); B. 47, 459 (1914); Abhandlung Nr. 17 dieser Reihe.
1-Methylharnsäure A. 413, 124 (1916); diese Reihe Nr. 13.
3-Methylharnsäure A. 413, 98 (1916); B. 52, 768, 784 (1919).
7-Methylharnsäure Diese Reihe Nr. 2.
9-Methylharnsäure A. 413, 87 (1916); B. 43, 1516 (1910); B. 45, 1669 (1912); B. 52, 768, 784 (1919).
1,3-Dimethylharnsäure A. 404, 131, 137 (1914); A. 413, 155 (1916); diese Reihe Nr. 6.
1,7-Dimethylharnsäure A. 413, 137 (1916).
1,9-Dimethylharnsäure Diese Reihe Nr. 9.
3,7-Dimethylharnsäure B. 44, 1524 (1911); B. 45, 1667 (1912); A. 406, 22, 59 (1914).
3,9-Dimethylharnsäure Diese Reihe Nr. 12.
7,9-Dimethylharnsäure B. 43, 1514, 1589 (1910); B. 45, 1670 (1912); diese Reihe Nr. 4.
1,3,7-Trimethylharnsäure B. 43, 1618, 3553 (1910); B. 44, 282 (1911); A. 413, 179 (1916); diese Reihe Nr. 7.
1,3,9-Trimethylharnsäure Diese Reihe Nr. 11.
1,7,9-Trimethylharnsäure Diese Reihe Nr. 5.
3,7,9-Trimethylharnsäure A. 413, 186 (1916); diese Reihe Nr. 4.
1,3,7,9-Tetramethylharnsäure B. 43, 1600 (1910); B. 44, 294 (1911); A. 413, 197 (1916).
7-Äthylharnsäure Diese Reihe Nr. 3.
9-Äthylharnsäure B. 43, 1518 (1910); B. 45, 1670 (1912).
4-Methyl-9-äthylharnsäure Diese Reihe Nr. 10.
1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure A. 414, 85 (1917).
1,3-Dimethyl-7-äthylharnsäure Diese Reihe Nr. 7.
1-Äthyl-trimethylharnsäure A. 414, 68 (1917).
3-Äthyl-trimethylharnsäure B. 53, 2338 (1920).
7-Äthyl-trimethylharnsäure B. 53, 2337 (1920).
9-Äthyl-trimethylharnsäure A. 414, 54 (1917).
7,9-Diäthylharnsäure B. 43, 1517 (1910); B. 44, 1611 (1911); diese Reihe Nr. 14.
1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure A. 414, 79 (1917).
1-n-Propyl-3,7-dimethylharnsäure Diese Reihe Nr. 18.
1-n-Butyl-3,7-dimethylharnsäure Diese Reihe Nr. 18.

Ich möchte anfügen, daß mit diesen Arbeiten mein Interesse für die Chemie der Harnsäure nicht erschöpft ist. In Kürze werden Untersuchungen über einen sehr eigenartigen Abbau solcher Harnsäuren, die an den Stellen 7 und 9 Alkyle tragen, veröffentlicht werden. Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der Harnsäureumsetzungen werden folgen. Sie bieten besondere Reize, wurden aber mit Absicht auf eine Zeit aufgespart, zu der die experimentellen Schwierigkeiten, die die Darstellung der dafür erforderlichen Stoffe bietet, im wesentlichen überwunden sind, und ein reiches Vergleichsmaterial vorliegt. Interessante Ergebnisse sind erreicht; es fragt sich, in welchem Umfange es hierbei gelingen wird, in die Tiefe zu dringen.

2. 7-Methylharnsäure und ihre Abkömmlinge;

von *Heinrich Biltz; Karl Marwitzky¹⁾, Myron Heyn.*

Die neueren Untersuchungen über die Harnsäure und über alkylierte Harnsäuren haben eine Reihe interessanter Umsetzungen kennen gelehrt, die man den bisher als nicht gerade sehr reaktionsfähig angesehenen Stoffen kaum zugetraut hätte. Gemeinsam ist diesen Umsetzungen, daß sie das Harnsäureskelett bei der Doppelbindung angreifen, wobei Halogen, Hydroxyl, Alkoxyl angelagert werden; weitere Umsetzungen dieser primären Produkte können folgen. Unterschiede treten insofern zutage, als nicht bei allen Harnsäuren alle diese Abkömmlinge zu fassen sind: je nach Zahl und Stellung

¹⁾ Herr Dr. Karl Marwitzky fiel am 5. Oktober 1917 in Flandern als Vizewachtmeister im Feldartillerie-Regiment 25, kurz vor seiner Beförderung zum Offizier. Er war ein treuer Mann und versprach viel.