Ueber Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubensäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 6. VII 1894)

Die Tribrombrenztraubensäure oder Isotribromglycerinsäure zersetzt sich schon beim Kochen der wässrigen Lösung und spaltet bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Ammoniak, Bromoform und Oxalsäure ab. Die Reaktion verläuft aber nicht durchaus gemäß der Gleichung:

Es entsteht vielmehr nur etwa zwei Drittel dieser Menge an Oxalsäure, sowie sehr wenig Kohlensäure. So wurden beispielsweise folgende Resultate gewonnen:

0,4035 g Säure lieferten nach Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium, Erhitzen bis zum Vertreiben des Bromoforms 0,1265 g unlösliches, bei 110° getrocknetes Kalksalz mit 37,15 Kalkgehalt, während Calciumoxalat 34,14 Proz. Kalk fordert. Der Theorie nach hätten 0,1929 g Calciumoxalat entstehen müssen.

Grimaux hat durch mehrstündiges Erhitzen von gleichen Teilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100° einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_5 \text{H}_4 \text{Br}_3 \text{N}_4 \text{O}_2$, gemäß der Gleichung:

erhalten, welchen er Tribromanhydropyvuril nannte. Seine Angabe ist mir erst beim Niederschreiben dieser Zeilen zu Gesicht gekommen; ich habe anders operiert und andere Resultate erhalten.

Verreibt man in einem Mörser Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff oder Sulfoharnstoff im Molekulargewichtsverhältnis 1:2 energisch mit einander, so erfolgt Verflüssigung der Mischungen und in letzterem Falle tritt außerdem eine mit beträchtlicher Temperaturerhöhung verbundene, durch Alkoholzusatz zu mäßigende Reaktion ein, deren Hauptprodukt mit Eisensalzen, insbesondere auch Ferrosulfat eine violette Färbung giebt. Ueber diesen Gegenstand soll später berichtet werden.

Die aus der Tribromsäure und Harnstoff bereitete teigigflüssige Masse wurde mit absolutem Alkohol angerührt und in Lösung ge-

bracht, welche hierauf bei mäßiger Wärme konzentriert wurde, da sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade der Geruch nach Bromoform deutlich bemerklich machte. Die hierbei entweichenden Dämpfe röteten zudem blaues Lakmuspapier, enthielten also Bromwasserstoffsäure. Die dicklich gewordene Flüssigkeit schied eine weißse Krystallmasse aus, welche auf porösen Thontellern abgepresst, dann mit Aether extrahiert wurde. Gleichfalls wurde der davon getrennte dicke Sirup mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und verdunstet.

Tribrombrenztraubensäurer Harnstoff. Die in Aether nicht lösliche Krystallmasse wurde rasch in warmem Wasser gelöst und die schwach nach Bromoform riechende Flüssigkeit sofort durch ein Filter gegossen. Aus dem Filtrat fielen alsbald grofse, farblose, derbe prismatische, salpeterähnliche, im trockenen Zustande glasglänzende Krystalle aus. Dieselben lösen sich schwer in kaltem Wasser. Der Körper schmilzt bei 125° unter stürmischem Aufschäumen. Beim Kochen der wässrigen Lösung desselben entweicht Bromoform. In der kalten wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich teilweise in Salpetersäure löst. Der Rückstand ist Bromsilber. Die Krystalle werden beim Uebergießen mit Ammoniak zunächst opak, dann fließt von denselben Bromoform ab. In der Lösung ist mit Silbersalpeter und Salpetersäure keine Bromwasserstoffsäure nachweisbar. Die Lösung enthält Oxalsäure und Kohlensäure. Die Salze dieser Säuren wurden durch Zusatz von Chlorcalcium abgeschieden.

0,4232 g Substanz lieferten 0,1884 g bei 110° getrocknete Kalksalze, welche 44,32 Proz. Kalk enthielten.

Die Salze bestehen demnach aus einem Gemenge nahezu gleicher Moleküle Oxalat und Carbonat. Die neue Substanz spaltet sich also anders wie die Tribrombrenztraubensäure. Ihre wässrige Lösung läßt auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen dichten weißen Niederschlag fallen, der auf Zugabe von verdünnter Soda-lösung nicht gelb wird. Die Krystalle werden beim Uebergießen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure undurchsichtig. Beim Erhitzen lösen sie sich unter Abgabe von Bromwasserstoff und Brom, verhalten sich also diesbezüglich wie die Tribrombrenztraubensäure.

Die angeführten Eigenschaften deuten an, daß der neue Körper das Harnstoffsalz der Tribrombrenztraubensäure ist und mit dieser Auffassung harmonieren auch die analytischen Bestimmungen, denn es lieferten:

0,0999 g Substanz 0,1411 g Bromsilber oder 60,06 Proz. Brom.

0,2397 g Substanz 0,01955 g Ammoniak oder 6,72 Proz. Stickstoff.

Die Formel $C_4H_7Br_3N_2O_5$ verlangt 59,55 Proz. Brom und 6,94 Proz. Stickstoff.

Tribrombrenztraubensäureureid. Aus der oben erwähnten ätherischen Lösung scheiden sich beim langsamen Verdunsten durchsichtige, unregelmäßig sechsseitige Täfelchen aus, welchen sich später eine weißliche Masse*) beimischt. Der Körper wurde darum durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser weiter gereinigt. Er bildet farblose, kleine Krystalle, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Der Körper fängt bei 182° an sich zu bräunen und schmilzt bei $198-199^\circ$, also höher wie das Tribromanhydropyrvuril, welches bei 180° schmelzen soll. Die kochende wässrige Lösung meines Ureids riecht nicht nach Bromoform. Seine kalte Lösung giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weißen, pulvrigen Niederschlag, welcher in verdünnter Soda unlöslich ist und davon nicht gefärbt wird. Bleiacetat erzeugt weder in der kalten, noch in der heißen Lösung der Substanz Fällung; die Tribromsäure und deren Harnstoffsalz liefern mit dem Reagens Bromoform und einen vorwiegend aus Oxalat bestehenden Niederschlag. Kupfersulfat fällt bei folgendem vorsichtigen Ammoniakzusatz einen grünweißen Niederschlag aus der wässrigen Lösung, der im Ueberschuß der Base löslich ist. Wird die Lösung des Körpers mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt, so bleibt sie klar. Beim Aufkochen wird sie gelb und nur ganz wenig getrübt. Aus dem Filtrat schlägt Ammonoxalat den Kalk rosafarben nieder. Wenn die kalte Lösung des Körpers mit Silbersalpeter versetzt wird, so bleibt sie klar, auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak entsteht ein im Ueberschuß der Base löslicher weißer Niederschlag, der bei unmittelbarem Zusatz von verdünnter Salpetersäure völlig verschwindet, während bei verspätetem Zusatz dieser Säure Bromsilber ungelöst

*) Aus Tribrombrenztraubensäure bestehend.

bleibt. Reduktion und Bromsilberbildung erfolgt, wenn die mit ammoniakalischer Silberlösung versetzte Lösung des Körpers erwärmt wird. Letzteres Verhalten ist auch dem Tribromanhydropyvuril eigentümlich. Das Ureid löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erhitzen dieser Lösung entweichen Bromwasserstoff und Brom.

Die bei der Analyse des Körpers gefundenen Zahlen passen für das Diureid der Tribrombrenztraubensäure aber nicht für Tribromanhydropyvuril.

0,0981 g Substanz lieferten 0,1305 g Bromsilber oder 56,61 Proz. Brom.

0,139 g Substanz lieferten 0,0221 g Ammoniak oder 13,1 Proz. Stickstoff.

Die sich vom Tribromanhydropyvuril durch den Mehrgehalt von zwei Molekülen Wasser unterscheidende Formel $C_5 H_7 Br_3 N_4 O_4$ verlangt 56,2 Proz. Brom und 13,11 Proz. Stickstoff.

Darmstadt, den 5. Juli 1894.

Chem.-Techn. Laboratorium (Privat.)

Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfuvinursäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 12. VII. 1894.)

Nencki und Sieber¹⁾ haben im Jahre 1882 durch Umsetzung der Bibrombrenztraubensäure mit Sulfoharnstoff eine mit basischen und sauren Eigenschaften ausgestattete Substanz erhalten, welche sie Sulfuvinursäure nannten, deren Bildungsweise und Konstitution sie jedoch nicht richtig deuteten. Letzteres geschah durch Hantzsch, welcher die fragliche Substanz als ein Thiazolderivat erkannte und dieselbe insbesondere mit Steude²⁾ sowohl aus den Bibrom- als auch aus der unreinen Monobrombrenztraubensäure darstellte. Steude bereitete auch den Aether der Sulfuvinursäure oder Amidothiazolcarbonsäure durch Digestion des bromierten Brenztraubensäureäthers mit Sulfoharnstoff.

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie n. F. 25, 72.

²⁾ Liebigs Annalen der Chemie 261.