

	Berechnet für $C_7H_9N_2O_4$	Gefunden
C	42,21	42,37
H	4,52	4,54
N	21,14	21,23

Auch diesen Körper hat bereits Lehmann dargestellt; er giebt den Schmelzp.  $106-109^\circ$  für die krystallwasserhaltige Substanz an, während der von uns beobachtete Schmelzp.  $124^\circ$  der wasserfreien Substanz zukommt.

Von dem wasserfrei bei  $106^\circ$  schmelzenden 1-Methyl-3-äthylnitrouracil ist der Körper sicher verschieden; da die Schmelzpunkte dieser Verbindungen durch Verunreinigungen, besonders durch einen Wassergehalt stark beeinflusst werden, so wurde noch besonders festgestellt, dass ein Gemisch der beiden wasserfreien, isomeren Körper sich bereits bei  $85-93^\circ$  verflüssigt.

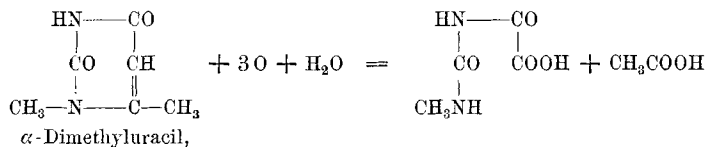
## II. Ueber die Oxydation des Methyluracils;

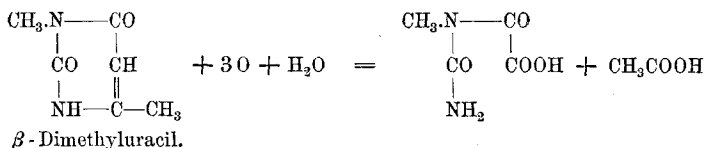
von *Robert Behrend* und *Richard Grünewald*.

### Theoretisches.

Durch die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Versuche ist es festgestellt, dass das  $\alpha$ -Dimethyluracil als 3,4-Dimethyluracil und die  $\beta$ -Verbindung als 1,4-Dimethyluracil anzusprechen ist.

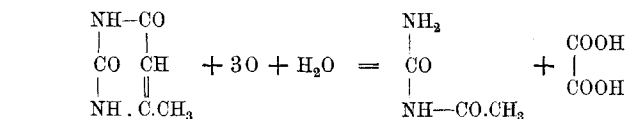
Auffällig bleibt es nun, dass beide Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Methyloxalursäure gaben. Man hätte vielmehr die Entstehung zweier isomerer Säuren erwarten sollen:



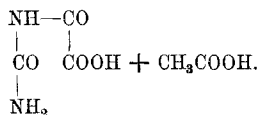


Um den abnormen Verlauf der Oxydation aufzuklären, haben wir uns veranlasst gesehen, den Vorgang einem eingehenderen Studium zu unterwerfen, um so mehr, als dadurch vielleicht auch die merkwürdige Thatsache dem Verständniss näher gebracht werden konnte, dass die 1- und 7-Methylharnsäure einerseits und die 3- und 9-Methylharnsäuren andererseits nur je ein Methylallantoin geben <sup>1)</sup>, während man die Entstehung von vier verschiedenen Methylallantoinen hätte erwarten sollen.

Da die Dimethyluracile verhältnissmässig schwer in grösserer Menge zugänglich sind, haben wir zunächst die analog verlaufende Oxydation des Methyluracils untersucht. Dieselbe liefert Acetylharnstoff und Oxalursäure <sup>2)</sup>,



und

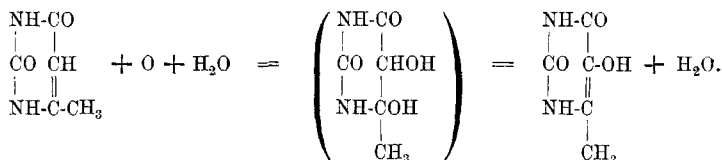


Zunächst hat sich dabei herausgestellt, dass der Verlauf der Reaction sehr wesentlich von der Temperatur abhängt; in der Kälte entsteht als Hauptproduct Acetylharnstoff, in der Hitze vorwiegend Oxalursäure, bei mittlerer Temperatur (40° bis 50°) beide Körper in annähernd gleicher Menge nebeneinander.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2723.

<sup>2)</sup> Behrend und Dietrich, diese Annalen **309**, 275.

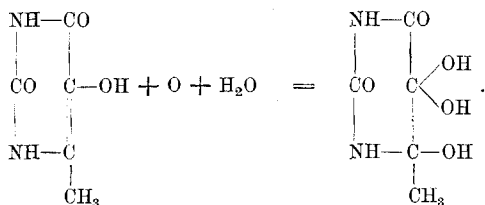
Verwendet man zur Oxydation nur die einem At. entsprechende Menge Sauerstoff, so gelingt es, ein Zwischenproduct zu isoliren, das Oxymethyluracil,



Das Oxymethyluracil besitzt noch dieselbe Atomgruppierung wie das Methyluracil. Mit der einem At. Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat oxydirt, liefert es in der Kälte vorwiegend Acetylharnstoff, in der Hitze Oxalursäure. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe wird durch die Bildung einer Acetylverbindung bewiesen.

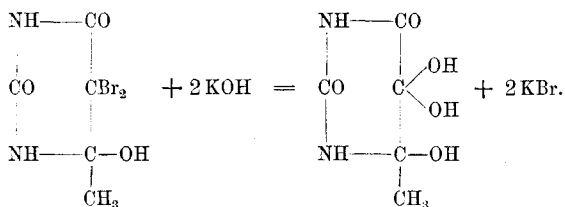
Vermuthlich entsteht zunächst das oben formulirte Zwischenproduct, denn wenn man das Methyluracil in der Kälte oxydirt, so tritt erst nach dem Erhitzen des Filtrates vom Braunstein die für das Oxymethyluracil charakteristische Blaufärbung mit Eisenchlorid auf.

Es liegt nun die Annahme nahe, dass bei weiterer Oxydation mit einem At. Sauerstoff wiederum zwei Hydroxylgruppen angelagert werden unter Bildung eines Trioxydihydro-methyluracils:



Ein solches Zwischenproduct liess sich allerdings nicht isoliren; vermuthlich fällt es viel leichter der weiteren Oxydation anheim, als das Methyluracil oder das Oxymethyluracil; auch dürften, wie aus dem Folgenden hervorgeht, seine Eigenschaften die Isolirung des Körpers sehr erschweren.

Dagegen war es möglich, dass sich das gesuchte Zwischenproduct aus dem Dibromoxymethyluracil<sup>3)</sup> bildete, welches bei der Behandlung mit Alkalien die beiden Bromatome leicht abgibt:



In der That erhält man bei der Zersetzung des Dibromoxymethyluracils mit Kalilauge eine Lösung, welche kein Dibromoxymethyluracil mehr enthält, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aber dieselben Producte liefert, wie das Methyluracil.

In der Hitze entsteht fast ausschliesslich Oxalursäure, in der Kälte Acetylharnstoff, daneben freilich nicht unbedeutende Mengen Oxalursäure. Letztere Thatsache kann nicht befremden, denn die Lösung des hypothetischen Trioxydihydromethyluracils ist gegen Temperaturerhöhung und namentlich gegen überschüssiges Alkali sehr empfindlich. Kocht man sie einige Zeit, so liefert sie auch nach dem Erkalten bei der Oxydation ausschliesslich Oxalursäure, ebenso, wenn man sie in der Kälte kurze Zeit bei Gegenwart von Alkali stehen lässt.

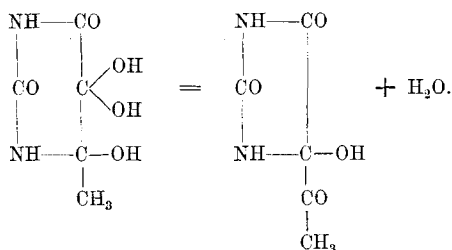
Unter diesen Umständen muss also der Körper eine Umlagerung erfahren, welche die Entstehung von Acetylharnstoff bei der Oxydation unmöglich macht. Wir halten es für höchst wahrscheinlich, dass sich die Umlagerung unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes vollzieht.

Diese Vermuthung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dass die Lösung des Dibromoxymethyluracils in Kalilauge beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure eine sehr gute Ausbeute an Oxymethyluracil giebt. Er-

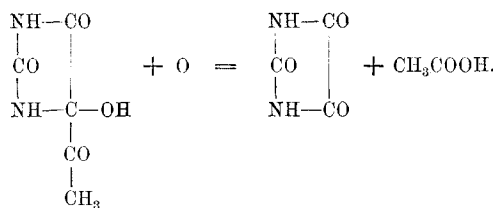
<sup>3)</sup> Diese Annalen **229**, 18.

hitzt man die Lösung aber vor der Reduction, so erhält man, auch wenn man in der Kälte reducirt, keine Spur von Oxy-methyluracil.

Das Product der Umlagerung könnte man als C-Acetylallantursäure bezeichnen:



Bei der Oxydation müsste dieser Körper zunächst Parabansäure liefern, welche natürlich in alkalischer Lösung zu Oxalursäure aufgespalten werden muss:



In der That bildet sich Parabansäure, wenn man die Lösung des hypothetischen Trioxydihydromethyluracils nach dem Erhitzen mittelst Chromsäure oxydirt oder auch mittelst Permanganat, vorausgesetzt, dass die Entstehung von freiem Alkali verhindert wird.

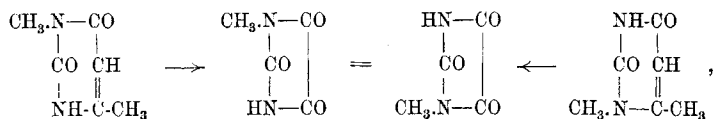
Durch die Entstehung der Parabansäure wird aber das Vorliegen eines Körpers mit fünfgliedrigem Ringe bewiesen.

Ebenso erhält man auch Parabansäure, wenn man behufs Gewinnung des Oxymethyluracils das Methyluracil mit der einem At. Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat behandelt und dann die eingeeengten Mutterlaugen, welche Trioxydihydromethyluracil oder vielmehr dessen Umlagerungsproduct enthalten, mit Chromsäure oxydirt.

Die Versuche, Methyluracil von vornherein in saurer oder neutraler Lösung zu oxydiren, um anstatt der Oxalursäure Parabansäure zu erhalten, sind bisher resultatlos verlaufen. Chromsäure greift kaum an; verwendet man Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, so bleibt viel Methyluracil unverändert, während der Rest weitergehend verändert wird. Setzt man soviel Essigsäure zu, dass die Reaction nicht alkalisch wird, so entsteht auch in der Hitze vorwiegend Acetylharnstoff, während in alkalischer Lösung in der Hitze fast nur Oxalursäure gebildet wird. Diese Thatsache ist wiederum auf Grund der oben entwickelten Ansichten sehr wohl erklärlich; das normale Oxydationsproduct des intermediär gebildeten Trioxydihydromethyluracils dürfte der Acetylharnstoff sein, nur wenn die Umlagerung in Acetylallantursäure vor der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels eintritt, entsteht Parabansäure oder Oxalursäure. Und diese Umlagerung wird durch Wärme, ganz besonders aber durch Alkali beschleunigt, wie aus dem oben geschilderten Verhalten der aus Dibromoxymethyluracil erhaltenen Lösung hervorgeht.

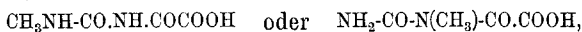
Wenn nun diese Anschauungen richtig sind, dann bietet auch die Entstehung derselben Methyloxalursäure aus den beiden structurverschiedenen Dimethyluracilen nichts Auffälliges mehr.

Denn beide müssen zunächst dieselbe Methylparabansäure geben:



und natürlich weiter dieselbe Methyloxalursäure.

Wie Behrend und Dietrich<sup>4)</sup> gezeigt haben, entsteht nur eine der beiden möglichen Säuren,



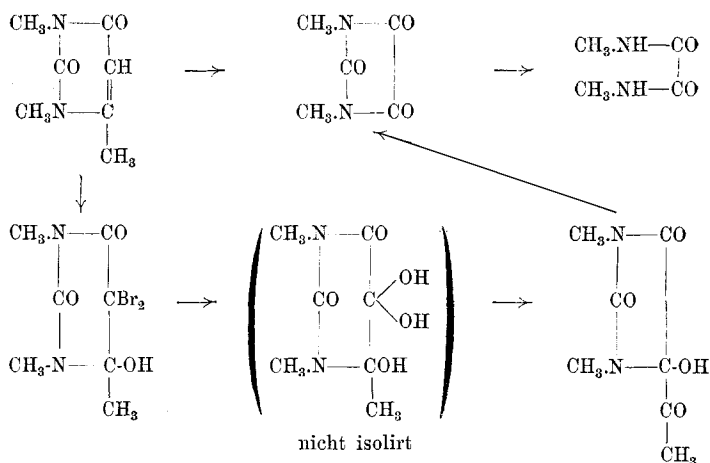
deren Constitution jetzt natürlich wieder zweifelhaft ist.

<sup>4)</sup> Diese Annalen **309**, 262; vergl. auch die vorige Abhandlung.  
Annalen der Chemie **323**. Bd.

Wenn nun auch diese Anschauungen eine sehr einfache und einleuchtende Erklärung des Verhaltens des Methyluracils und seiner Alkylderivate bei der Oxydation gestatten, so ist doch nicht zu verkennen, dass ihre Grundlage insofern unsicher ist, als einmal weder das Trioxydihydromethyluracil noch die Acetylallantursäure in reinem Zustande isolirt werden konnten und zweitens, die Parabansäure stets nur in ziemlich geringer Menge erhalten wurde.

Es scheint daher angebracht, schon an dieser Stelle zur Stütze der Speculationen einige Ergebnisse einer später ausführlicher mitzutheilenden Untersuchung vorweg zu nehmen.

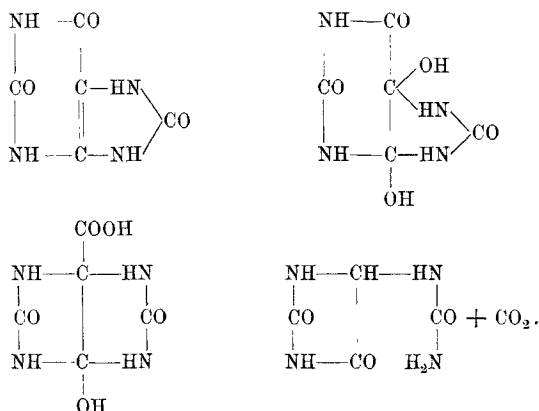
Das Trimethyluracil liefert nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr guter Ausbeute Dimethylparabansäure und deren Zersetzungsproduct Dimethyloxamid und ferner kann man aus dem Producte der Umsetzung des Dibromoxytrimethyluracils mit Alkali die Acetyldimethylallantursäure thatsächlich isoliren. Dieselbe wird durch Chromsäure glatt in Dimethylparabansäure übergeführt.



Dass die Ausbeuten an Parabansäure aus Methyluracil nicht gross sind, kann nicht auffallen; denn es ist, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, nicht leicht, die Versuchsbedingungen

so zu gestalten, dass die Parabansäure einerseits überhaupt gebildet wird und andererseits nicht aufgespalten wird.

Es ist sehr wohl denkbar, dass auch die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung ähnlich verläuft, wie diejenige des Methyluracils.



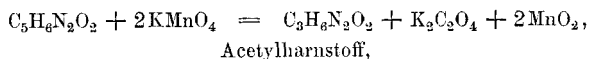
Die Entstehung desselben  $\beta$ -Methylallantoïns aus 1- und 7-Methylharnsäure und desselben  $\alpha$ -Methylallantoïns aus 3- und 9-Methylharnsäure wäre dann selbstverständlich wegen des symmetrischen Baues des zweiten Zwischenproductes.

Auf einen derartigen Verlauf der Reaction scheint auch die von M. Scholtz<sup>5)</sup> beobachtete Bildung von Tetracarbonimid aus harnsaurem Natron und Wasserstoffsperoxyd hinzuweisen.

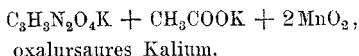
Ehe sich jedoch hierüber Bestimmteres aussagen lässt, sind noch weitere Untersuchungen, vor allem die sichere Bestimmung der Constitution der beiden Methylallantoïne nöthig.

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4130.



**Experimenteller Theil.***Oxydation des Methyluracils mit drei At. Sauerstoff.*

und



Die Oxydation des Methyluracils wurde stets in folgender Weise durchgeführt. Die Lösungen der Reagentien wurden bei der gewünschten Temperatur gemischt und nach eingetretener Entfärbung und Absitzen des Braunsteins mit Hülfe eines Pukallfilters abgesaugt. Die Reaction verlief in der Hitze momentan, bei Zimmertemperatur in höchstens fünf bis zehn Minuten. Die Reactionswärme wurde nöthigenfalls durch Kühlung unschädlich gemacht.

Die stets ziemlich stark alkalisch reagirenden Filtrate vom Braunstein wurden mit Salzsäure genau neutralisirt und stark eingengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden mit 95 procentigem Alkohol erschöpfend ausgekocht, wobei der Acetylharnstoff gelöst wurde. Letzterer wurde meist durch den Schmelzpunkt identificirt, welcher an ganz reinen Präparaten bei 216—217° gefunden wurde, durch geringe Mengen von Verunreinigungen aber leicht auf 214—215° herabgedrückt wird. Eine etwaige Beimengung von oxalursaurem Kalium wird leicht durch die Chlorcalciumreaction erkannt.

Aus dem Rückstande wurde durch Krystallisation aus heissem Wasser oxalursaures Kalium gewonnen. Zur Charakterisirung dienten die folgenden Eigenschaften. Das Salz scheidet sich in schönen, prismatischen Kryställchen aus, welche sich je nach der Art des Erhitzens bei 232—242° unter stürmischer Gasentwicklung zersetzen.

Die Lösung giebt mit Chlorcalcium erst nach Zusatz von Ammoniak einen flockigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag (Abwesenheit von Oxalsäure!), beim Kochen der ammoniakalischen Lösung entsteht pulveriges, in Essigsäure unlösliches

Calciumoxalat. Salzsäure fällt aus der Lösung des Kalisalzes sofort die sehr schwer lösliche Oxalursäure in Gestalt runder Knollen. Gewogen wurde das oxalursäure Kalium stets lufttrocken; dass der Krystallwassergehalt zwischen 3,5 pC. und 9,5 pC. schwankt<sup>6)</sup>, wurde nicht berücksichtigt, da die hierdurch verursachte Ungenauigkeit in die Grenzen der Versuchsfehler fiel.

Die letzten Laugen enthielten reichliche Mengen von Harnstoff, Kaliumacetat und oxalsäurem Kalium. Die Oxalsäure wurde zuweilen quantitativ bestimmt, ihre Menge entsprach niemals der erwarteten; offenbar wird ein Theil zu Kohlensäure oxydirt, wofür auch die alkalische Reaction der Lösungen nach beendigter Oxydation spricht. Wenn die Reaction vollständig im Sinne der oben aufgestellten Gleichungen verlief, so müssten die entstehenden Säuren zur völligen Neutralisation des Alkali ausreichen. Die Isolirung intermediärer Oxydationsproducte, welche nothwendig vorhanden sein müssen, wenn ein Theil des Sauerstoffes zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht wird, ist nicht gelungen.

Bei den Versuchen, bei welchen eine alkalische Reaction der Lösung vermieden werden sollte, wurde dem Permanganat so viel Essigsäure zugesetzt, dass die Hälfte des Kaliums in Acetat übergeführt werden konnte. Die Reaction war dann nach der Oxydation amphoter oder schwach sauer; es erwies sich dann als nöthig, vor dem Absaugen des Braunsteins mit Natriumcarbonat eben alkalisch zu machen, weil sonst Mangan ins Filtrat ging, welches später als schwer lösliches Manganoxalat die Reinigung der Producte fast unmöglich machte.

Oxydirte man bei Gegenwart von Essigsäure in der Kälte, so blieb immer etwas Oxymethyluracil unverändert, welches von dem Acetylharnstoff und oxalursäurem Kalium nicht völlig getrennt werden konnte. Wenn die Mengen dieser Verunreinigung auch sehr gering waren, so konnten sie doch durch die intensive Blaufärbung, welche das Oxymethyluracil mit Eisenchlorid giebt,

---

<sup>6)</sup> Diese Annalen **309**, 276.

deutlich erkannt werden und sie genügten, um den Schmelzpunkt des Acetylharnstoffes um einige Grade herabzudrücken. Spätere Versuche haben übrigens in ähnlichen Fällen gezeigt, dass man das Oxymethyluracil durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat entfernen kann; vermuthlich würde dies Verfahren auch hier zum Ziele führen.

Die Ergebnisse einer Reihe von Oxydationsversuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

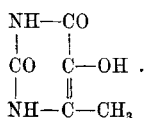
Methyluracil	KMnO <sub>4</sub>	Temperatur	Acetyl- harnstoff	Oxalurs. Kalium
5 g in 500 Wasser	12,6 in 300 Wasser	circa 20°	1,2	nicht isolirt
5 g in 500 „	12,6 in 300 „	„ 20°	1,7	„ „
5 g in 500 „	12,6 in 300 „	„ 20°	1,6	sehr wenig
5 g in 700 „	12,6 in 300 „	17—19°	1,6	0,05
10 g in 400 „	25,2 in 500 „	circa 30°	2 × 1,3	sehr wenig
10 g in 400 „	25,2 in 500 „	50—60°	2 × 1,57	2 × 1,5
5 g in 200 „	12,6 in 200 „	Siedehitze	0,15	2,9
5 g in 200 „	12,6 in 200 „	„	0,17	3,1
5 g in 200 „	12,6 in 200 „	„	0,6	1,97
5 g in 200 „	12,6 in 200 „	„	1,6	1,25
	+ 2,4 g Eisessig			
5 g in 500 „	12,6 in 200 Wasser	22°	2,2	0,5
	+ 2,4 g Eisessig.			

In alkalischer Lösung entsteht hiernach in der Kälte fast nur Acetylharnstoff, in der Hitze ganz vorwiegend Oxalursäure; wird die Lösung während der Reaction neutral oder schwach sauer gehalten, so tritt die Oxalursäure zu Gunsten des Acetylharnstoffes zurück, so dass letzterer nunmehr auch in der Hitze vorwiegt.

Dass sich bei dem letzten Versuche auch in der Kälte verhältnissmässig viel Oxalursäure gebildet hatte, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass unter diesen Bedingungen die Oxydation ganz ausserordentlich langsam von statten ging. Die Rothfärbung war erst nach etwa drei Stunden verschwunden, die Reaction gegen Lackmus amphoter. Unter diesen Umständen dürfte das intermediär gebildete Trioxydihydromethyluracil Zeit

gefunden haben, sich vor weiterer Oxydation theilweise umzulagern.

*Oxymethyluracil,*



Oxydirt man das Methyluracil mit der nur einem At. Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, so gelingt es, als Zwischenproduct das Oxymethyluracil zu fassen; da dieser Körper aber schon in der Kälte und noch schneller als das Methyluracil oxydirt wird, so sind die Ausbeuten immer recht gering. Man erhält stets viel Acetylarnstoff und Oxalursäure neben unverändertem Methyluracil. Die Oxydation wurde in der oben beschriebenen Weise vorgenommen. Erst nach dem Erhitzen giebt das Filtrat vom Braunstein die dem Oxymethyluracil eigene Blaufärbung mit Eisenchlorid; vermuthlich bildet sich zunächst das Dioxydihydromethyluracil, welches erst in der Hitze Wasser abspaltet. (Vergl. die Formulirung im theoretischen Theile.) Wenn die Lösung auf 150—250 ccm für je 5 g Methyluracil eingeengt ist, scheidet sich, meist schon in der Wärme, jedenfalls aber nach dem Erkalten und Reiben der Gefässwände das Oxymethyluracil als sehr schwer lösliches, sandiges Pulver aus. Durch Lösen in heissem, ammoniakhaltigem Wasser und Fällen mit Salzsäure kann es leicht gereinigt werden.

Die Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen unverändertes Methyluracil und die Oxydationsproducte des Oxymethyluracils. Alle späteren Krystallisationen enthalten noch etwas Oxymethyluracil, doch kann man dasselbe daraus nicht mehr in reinem Zustande gewinnen.

Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man bei 20—40° oxydirt, bei 0° entsteht wesentlich weniger, bei Siedehitze fast gar kein Oxymethyluracil, ebensowenig, wenn man das Methyluracil in der eben nöthigen Menge Kalilauge löst. Dagegen

erweist es sich als vortheilhaft, der Permanganatlösung eine dem Kalium äquivalente Menge Essigsäure zuzusetzen.

Bei den Versuchen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurde das Methyluracil meist in einprocentiger, das Kaliumpermanganat — wenn nichts anderes bemerkt, ein At. Sauerstoff auf ein Methyluracil — in zwei-procentiger Lösung verwendet. Die theoretische Ausbeute ist aus dem angewendeten Methyluracil berechnet.

Methyl- uracil angew.	reines Oxy- methyluracil theoret. Ausbeute	Methyl- uracil zurück- gew.	Bemerkungen
g	g	pC.	g
5	0,13	2,3	2,4 $\frac{1}{2}$ At. O, t = circa 50°
5	0,45	8	? 2 At. O, t = circa 50°
5	0	0	2,9 Methyluracil in KOH gelöst, t = 0°
5	0,15	2,7	1,9 Methyluracil in 1000 Wasser, t = 0°
5	0	0	? Siedehitze
5	0	0	1,5 „
5	0,4	7	? 30–40°
5	0,63	11	1,6 30°
5	0,65	12	? 20°
5	0,62	11	1,55 20°
5	0,23	4,1	2,85 20°
15	1,0	5,9	8,25 20°
10	1,24	11	5,72 20°
10	1,02	9,1	5,0 20°
10	1,70	15,1	5,02 20°
10	1,65	14,6	4,6 20°
5	1,42	25,2	1,2 1,6 g Eisessig; circa 20°
5	1,30	23,1	? 1,6 g Eisessig; circa 20°

Zur Darstellung des Oxymethyluracils löst man demnach am besten 5 g Methyluracil in 500 g Wasser, kühlt auf Zimmer-temperatur ab und fügt eine Lösung von 4,2 g Kaliumperman-ganat und 1,6 g Eisessig in 200 g Wasser hinzu. Die rothe Farbe verschwindet alsbald, der Braunstein flockt meist erst nach längerem Stehen. Falls die Lösung neutral oder sauer reagirt, macht man, um gelöstes Mangan zu entfernen, mit Soda

schwach alkalisch, saugt ab, neutralisirt mit Salzsäure und dampft auf etwa 200 ccm ein. Das beim Erkalten abgeschiedene Oxymethyluracil wird in heissem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst und durch Ansäuern gefällt. Etwa beigemengtes Methyluracil kann an der Krystallform leicht erkannt werden. Ausbeute: 1,3—1,4 g. Aus den Laugen kann man viel Methyluracil wiedergewinnen, welches allerdings durch etwas Oxymethyluracil verunreinigt ist.

Das Oxymethyluracil ist in Wasser und Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich, leicht dagegen in überschüssigem Alkali oder Ammoniak; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren schon in der Hitze gefällt.

Es bildet kleine, allseitig ausgebildete Krystalle von fast kubischer Form mit pyramidalen Endflächen; unter den langsamer ausgeschiedenen Krystallen findet man oft vierseitige, fast rechtwinklige, kurze Prismen, die meist an einer Seite schräg abgeschnitten sind und parallel und senkrecht zu dieser schrägen Begrenzungslinie Auslöschung des polarisirten Lichtes zeigen.

Mit neutraler Eisenchloridlösung giebt das Oxymethyluracil eine sehr intensive Blaufärbung, welche nach einiger Zeit von selbst, sofort aber beim Erwärmen oder nach Zusatz von Säure oder Alkali verschwindet.

Wird die ammoniakalische Lösung mit einer Spur eines Eisenoxydulsalzes versetzt, so entsteht eine tief bordeauxrothe Färbung, welche an der Luft beständig ist, aber beim Ansäuern verschwindet.

Beide Reactionen zeigt auch das niedere Homologe des Oxymethyluracils, die Isobarbitursäure, nicht aber das Aminomethyluracil.

Die Analyse des Oxymethyluracils ergab meist  $\frac{1}{2}$ —1 pC. Kohlenstoff zuviel, obgleich die Substanz unter dem Mikroskope durchaus einheitlich aussah. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde daran nichts geändert; für die Analysen X, XI und XII wurde ein Präparat verwendet, welches durch Reduc-

tion des Trioxydihydromethyluracils dargestellt war, für die Analysen XIII, XIV und XV ein aus der Acetylverbindung regeneriertes. Auch diese weisen den Mehrgehalt an Kohlenstoff auf, während die Acetylverbindung die berechneten Zahlen gegeben hatte.

- I. 0,1795 g gaben 30 ccm feuchtes Stickgas bei 10° und 767,5 mm Druck.  
 II. 0,1503 g gaben 25,3 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 770,5 mm Druck.  
 III. 0,1635 g gaben 28,4 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 754,5 mm Druck.  
 IV. 0,1740 g gaben 0,2775 CO<sub>2</sub> und 0,0658 H<sub>2</sub>O.  
 V. 0,1210 g „ 0,1909 CO<sub>2</sub> „ 0,0455 H<sub>2</sub>O.  
 VI. 0,1933 g „ 0,3036 CO<sub>2</sub> „ 0,0740 H<sub>2</sub>O.  
 VII. 0,2144 g „ 0,3356 CO<sub>2</sub> „ 0,0809 H<sub>2</sub>O.  
 VIII. 0,1700 g „ 0,2695 CO<sub>2</sub> „ 0,0640 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden							
C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	42,26	—	—	—	43,51	43,02	42,83	42,68	43,24
H	4,23	—	—	—	4,20	4,18	4,24	4,19	4,18
N	19,72	20,22	20,25	19,99	—	—	—	—	—
O	33,79	—	—	—	—	—	—	—	—

- IX. 0,1660 g gaben 0,2634 CO<sub>2</sub> und 0,0714 H<sub>2</sub>O.  
 X. 0,1474 g „ 0,2287 CO<sub>2</sub> „ 0,0567 H<sub>2</sub>O.  
 XI. 0,1258 g „ 0,1971 CO<sub>2</sub> „ 0,0534 H<sub>2</sub>O.  
 XII. 0,1305 g „ 0,2051 CO<sub>2</sub> „ 0,0535 H<sub>2</sub>O.  
 XIII. 0,1606 g „ 0,2525 CO<sub>2</sub> „ 0,0716 H<sub>2</sub>O.  
 XIV. 0,1637 g „ 0,2549 CO<sub>2</sub> „ 0,0609 H<sub>2</sub>O.  
 XV. 0,1171 g „ 0,1850 CO<sub>2</sub> „ 0,0492 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden							
C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	Mittel
C	42,26	43,25	42,34	42,77	42,85	42,90	42,46	43,12	42,91
H	4,23	4,76	4,27	4,69	4,52	4,92	4,16	4,70	4,42
N	19,72	—	—	—	—	—	—	—	20,15

### *Acetyloxymethyluracil.*

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Oxymethyluracil wird durch die Bildung einer Acetylverbindung bewiesen, Me-

thyluracil liefert keine solche. 1 g Oxymethyluracil wird mit 60—80 ccm Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung gekocht, beim Erkalten scheidet sich etwa 1 g der Acetylverbindung in feinen, verfilzten Nadelchen aus. Der Körper lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, er giebt keine Reaction mit Eisenchlorid und schmilzt unter Zersetzung bei 238—241°. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird er unter Rückbildung von Oxymethyluracil leicht verseift.

0,1854 g gaben 0,3107 CO<sub>2</sub> und 0,0730 H<sub>2</sub>O.

0,1255 g „ 16,5 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	45,65	45,68
H	4,35	4,37
N	15,22	15,07

#### *Oxydation des Oxymethyluracils.*

Die Oxydation des Oxymethyluracils mit zwei At. Sauerstoff liefert dieselben Producte, wie diejenige des Methyluracils mit drei At. Sauerstoff; in der Hitze entsteht vorwiegend Oxalursäure, in der Kälte Acetylharnstoff.

1 g Oxymethyluracil wurde in 100 ccm heissen Wassers gelöst und eine heisse Lösung von 1,42 g Kaliumpermanganat (entsprechend zwei At. O) und 0,26 g Kalihydrat hinzugefügt. Der Zusatz des Kali ( $\frac{2}{3}$  Aequivalente) erfolgte, da die bei der Oxydation entstehenden Säuren zur Neutralisation zwei Aequivalente Alkali gebrauchen, während die zwei At. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat ( $\frac{4}{3}$  KMnO<sub>4</sub>) nur  $\frac{4}{3}$  Aequivalente liefert.

Die weitere Verarbeitung gestaltete sich genau wie bei der Oxydation des Methyluracils.

Ausbeute 0,1 g Acetylharnstoff und 0,43 g oxalursaures Kalium.

Bei einem anderen Versuche, welcher ohne Zusatz von Kali ausgeführt wurde, gaben 0,5 g Oxymethyluracil 0,02 g



Acetylharnstoff und 0,25 g oxalursaures Kalium. Die Oxydation bei Zimmertemperatur wurde in derselben Weise durchgeführt, nur mussten 500 g Wasser verwendet werden, um 1 g Oxymethyluracil in Lösung zu halten.

Ausbeute 0,33 g Acetylharnstoff, oxalursaures Kalium konnte nicht isolirt werden.

Bei einem anderen, in der Kälte ohne Alkalizusatz angestellten Versuche wurden aus 0,4 g Oxymethyluracil 0,1 g Acetylharnstoff gewonnen; daneben 0,1 g eines Körpers, welcher äusserlich dem oxalursauen Kalium sehr ähnlich war, sich aber schon bei 226° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzte und mit oxalursauem Kalium gemischt den Zersetzungspunkt von 235° auf 220° herabdrückte. Die Substanz war frei von Oxalsäure, gab aber mit Chlorcalcium und Ammoniak erhitzt reichlich Calciumoxalat. Die concentrirte wässrige Lösung gab beim Ansäuern nicht die charakteristischen Knollen der Oxalursäure, sondern schied erst nach einiger Zeit Krystalle ab, welche nach der Krystallform — vier- und sechsseitige Blättchen — und dem Verhalten gegen Chlorcalcium und Ammoniak als Parabansäure angesprochen werden mussten. Zur sicheren Identificirung reichte die geringe Menge nicht aus.

Es sei hier eingeschaltet, dass vielfache Versuche, das Oxymethyluracil aus dem Brommethyluracil<sup>7)</sup> durch Ersatz des Broms durch Hydroxyl darzustellen, erfolglos waren. Silberoxyd und Acetat waren von vornherein ausgeschlossen, weil das Oxymethyluracil dieselben reducirt. Alkalien wirken zwar schon beim Kochen langsam, schneller bei 120—130° ein, doch tritt gleichzeitig weitgehende Zersetzung unter Bildung von Kohlenensäure und Ammoniak ein.

Natriumacetat bewirkt erst bei 140° sehr langsam tiefer gehende Zersetzung; Bleiacetat reagirt selbst bei dieser Temperatur noch nicht, die Verwendung von Bleioxyd war ebenfalls erfolglos.

---

<sup>7)</sup> Diese Annalen **229**, 17.

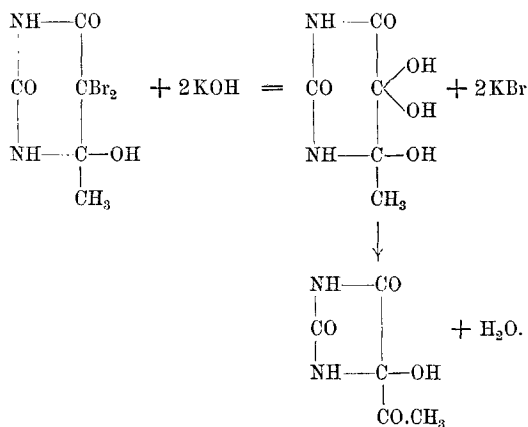
Aehnliche Erfahrungen hat Gabriel<sup>8)</sup> mit dem Methylaminobrompyrimidin gemacht, welches, dem Brommethyluracil analog gebaut, das Bromatom ebenfalls nicht austauscht.

Auch die Versuche, das Aminomethyluracil in Oxymethyluracil überzuführen, sind fehlgeschlagen.

*Das hypothetische Trioxydihydromethyluracil und sein Umlagerungsproduct (Acetylallantursäure?).*

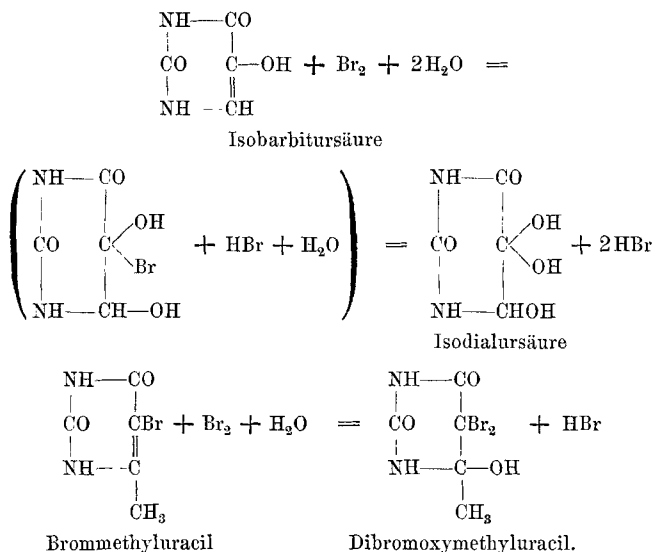
Wie im theoretischen Theile erörtert wurde, gelingt es nicht, die Oxydation des Methyluracils bei einem Zwischenproducte zwischen dem Oxymethyluracil und den Endproducten aufzuhalten, wenigstens konnte ein solches nicht isolirt werden.

Man erhält jedoch durch Umsetzung des Dibromoxymethyluracils mit Alkalien Lösungen, welche sich genau so verhalten, als ob sie jenes hypothetische Zwischenproduct, das Trioxydihydromethyluracil, enthielten. Diese Lösungen sind aber gegen höhere Temperatur und namentlich gegen Alkalien äusserst unbeständig; das Trioxydihydromethyluracil wird durch diese Agentien höchst wahrscheinlich in eine Verbindung mit fünfgliedrigem Ringe — C-Acetylallantursäure verwandelt:



<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1239.

Die Bildung des Trioxydihydromethyluracils ist vollkommen analog derjenigen der Isodialursäure<sup>9)</sup>, welche das niedere Homologe desselben, Trioxydihydrouracil, darstellt. Auch hier bildet sich wohl zunächst ein dem Dibromoxymethyluracil analoger Körper, welcher aber schon in der sauren wässrigen Lösung das Brom gegen Hydroxyl austauscht, während das Dibromoxymethyluracil das Brom erst an Alkali abgibt:



Um eine Lösung des Trioxydihydromethyluracils zu erhalten, muss man genau die folgende Vorschrift beachten:

6 g Dibromoxymethyluracil werden in der 10—20fachen Menge Wasser suspendirt und unter Kühlung und Umrühren  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$  der für zwei Mol. berechneten Menge Kalilauge zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, dass die anfangs eintretende alkalische Reaction gegen Lackmus vor weiterem Zusatze der Lauge verschwunden ist. Man decantirt nun durch ein Filter, was sich ohne grössere Verluste ausführen lässt, da sich das Dibromoxymethyluracil leicht absetzt. Der Rückstand wird

<sup>9)</sup> Diese Annalen **251**, 242.

neuerdings mit Wasser übergossen und mit derselben Menge Kalilauge behandelt. Der beim abermaligen Decantiren bleibende Rückstand wird durch Wiederholung des Verfahrens bis auf geringe Spuren in Lösung gebracht.

Zur vollständigen Lösung genügen so ziemlich genau zwei Mol. Kali, während man bei unvorsichtigem Arbeiten leicht 20 pC. mehr verbraucht.

Unmittelbar nach der Herstellung reagirt die Lösung schwach alkalisch, doch schon nach kurzem Stehen amphoter gegen Lackmus. Beim Erhitzen wird sie deutlich sauer. Um die Reaction gegen Lackmus, welches man der Lösung direct zusetzen kann, auch in der Hitze alkalisch zu halten, verbraucht man noch  $\frac{1}{3}$  Mol. Alkali, während Phenolphthalein erst nach Zusatz von  $1\frac{1}{3}$ — $1\frac{1}{2}$  Mol. Alkali dauernd geröthet wird.

Schon in der Kälte wird alles Brom abgespalten<sup>10)</sup>, beim Ansäuern scheidet sich keine Spur des schwer löslichen Dibromoxymethyluracils ab.

Dass die Lösung des Dibromoxymethyluracils in Kalilauge das Zwischenproduct der Oxydation zwischen Oxymethyluracil und den Endproducten der Oxydation des letzteren enthält, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Lösung bei der Reduction Oxymethyluracil, bei der Oxydation dagegen Oxalursäure und Acetylharnstoff liefert.

#### *Reduction des Trioxydihydromethyluracils.*

Zur Durchführung der Reduction wurde 1 g Dibromoxymethyluracil unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von Zinkstaub unter gelegentlichem Umschütteln einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Alsdann wurde zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten schieden sich 0,35 g reines Oxymethyluracil ab, entsprechend 74,5 pC. der berechneten Menge. Ein Controlversuch ergab dieselbe Ausbeute.

---

<sup>10)</sup> Vergl. diese Annalen **229**, 19.

Nachdem die Lösung des Dibromoxymethyluracils zum Sieden erhitzt war, lieferte sie auch bei der Reduction in der Kälte keine Spur von Oxymethyluracil, sondern nur eine gelbbraune Gallerte, welche keine Eisenchloridreaction gab.

Ebensowenig wurde Oxymethyluracil erhalten, wenn die Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Alkali einige Zeit in der Kälte gestanden hatte. Jedenfalls ist also unter diesen Umständen das Trioxydihydromethyluracil verändert werden.

### *Oxydation des Trioxydihydromethyluracils.*

Während Dibromoxymethyluracil durch Kaliumpermanganat auch bei langem Stehen kaum angegriffen wird, bewirkt das durch Alkalien erzeugte Umsetzungsproduct schon in der Kälte augenblicklich Entfärbung des Permanganats.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen von Dibromoxymethyluracil wurden in Kalilauge unter den beschriebenen Vorsichtsmassregeln gelöst. Die Oxydation wurde im Wesentlichen wie diejenige des Methyluracils ausgeführt; doch wurde natürlich nur die einem At. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verwendet und der Lösung desselben  $\frac{4}{3}$  Aequivalente Kalihydrat auf ein Mol. Dibromoxymethyluracil zugesetzt, um dieselbe Alkalinität wie bei der Oxydation des Methyluracils zu erzielen. Vergl. Seite 193.

Die Anwesenheit des leicht löslichen Kaliumbromids störte die Isolirung der Oxydationsproducte nicht.

- I. 10 g Dibromoxymethyluracil. Lösung halbirt.
  - a. Hälfte bei Siedetemperatur oxydirt.
    - 1,22 g oxalursaures Kalium, Spuren von Acetylharnstoff.
  - b. Hälfte in der Kälte oxydirt.
    - 0,35 g oxalursaures Kalium neben etwas mehr Acetylharnstoff.
- II. 5 g Dibromoxymethyluracil in der Kälte oxydirt:
  - 0,82 g oxalursaures Kalium, 0,25 g Acetylharnstoff.
- III. 6 g Dibromoxymethyluracil in der Kälte oxydirt:
  - 0,55 g oxalursaures Kalium, 0,52 g Acetylharnstoff.
- IV. 6 g Dibromoxymethyluracil in der Kälte oxydirt:
  - 0,65 g oxalursaures Kalium, 0,50 g Acetylharnstoff.

- V. 6 g Dibromoxymethyluracil in der Kälte oxydirt:  
0,20 g oxalursaures Kalium, 0,60 g Acetylharnstoff.
- VI. 6 g Dibromoxymethyluracil in saurer Lösung eben aufgeköcht, bei 50° oxydirt: 1,35 g oxalursaures Kalium, 0,30 g Acetylharnstoff.
- VII. 6 g Dibromoxymethyluracil in saurer Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde geköcht, kalt oxydirt: 1,8 g oxalursaures Kalium, 0 g Acetylharnstoff.
- VIII. 6 g Dibromoxymethyluracil geköcht, kalt oxydirt:  
2,32 g oxalursaures Kalium, 0 g Acetylharnstoff.
- IX. 5 g Dibromoxymethyluracil geköcht, kalt oxydirt:  
1,05 g oxalursaures Kalium, 0 g Acetylharnstoff.
- X. 6 g Dibromoxymethyluracil in Wasser suspendirt, die zur Lösung und Erhaltung der Alkalinität nöthige Menge Kali =  $3\frac{1}{3}$  Äquivalente, der Permanganatlösung zugesetzt, in der Kälte oxydirt:  
Erhalten 1,16 g oxalursaures Kalium, 0,41 g Acetylharnstoff.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass das hypothetische Trioxydihydromethyluracil dieselben Oxydationsproducte liefert, wie das Methyluracil und das Oxymethyluracil. Beim Vergleich der Ausbeuten muss man sich natürlich erinnern, dass 302 g Dibromoxymethyluracil 126 g Methyluracil entsprechen. Die aus ersterem gewonnenen Ausbeuten müssen also mit rund  $2\frac{1}{2}$  multiplicirt werden, um mit den aus Methyluracil erzielten verglichen werden zu können.

Bei Versuch VIII wurden aus 6 g Dibromoxymethyluracil 2,32 g oxalursaures Kalium erhalten; 6 g Methyluracil würden demnach 5,6 g oxalursaures Kalium entsprechen, während die grösste Ausbeute bei der directen Oxydation des Methyluracils 3,7 g betrug.

Die Ausbeute in Versuch VIII betrug 62—70 pC. der berechneten, je nach dem nicht ermittelten Krystallwassergehalte. Da das Dibromoxymethyluracil aus dem Methyluracil leicht in nahezu der theoretisch möglichen Menge gewonnen wird, so dürfte sich die Methode recht gut zur Darstellung der Oxalursäure eignen.

Acetylharnstoff entsteht bei der Oxydation in der Hitze gar nicht. Ebenso wird auch in der Kälte kein Acetylharnstoff gebildet, wenn man nicht bei der Lösung des Dibromoxy-

methyluracils einen dauernden Ueberschuss von Alkali sorgfältig vermeidet, wie die ersten Oxydationsversuche gezeigt haben, welche angestellt wurden, als die Bedeutung dieses Umstandes noch nicht erkannt war.

Aber auch Erhitzen der Lösung bei Abwesenheit von Alkali wirkt in dem Sinne, dass dann auch bei der Oxydation in der Kälte kein Acetylharnstoff mehr entsteht, dafür aber um so mehr Oxalursäure.

Hohe Temperatur und vor allem Alkali bewirken eben die Umwandlung des Trioxydihydromethyluracils, dessen Oxydationsproduct der Acetylharnstoff ist, in Acetylallantursäure, welche zu Oxalursäure oxydirt wird.

Hierdurch erklären sich auch die bei der Oxydation des Methyluracils beobachteten Thatsachen in einfacher Weise.

Dass auch bei sorgsamer Darstellung des Trioxydihydromethyluracils die Oxydation in der Kälte verhältnissmässig viel mehr Oxalursäure liefert, als die des Methyluracils, ist leicht begreiflich. Denn erstens ist es beim Lösen des Dibromoxymethyluracils gar nicht zu vermeiden, dass die Reaction zeitweise alkalisch wird und zweitens wird bei der Oxydation freies Alkali schon mit dem Permanganat zugesetzt, während es bei der Oxydation des Methyluracils erst während der Reaction entsteht. Vielleicht würden sich die Ausbeuten an Acetylharnstoff noch verbessern lassen, wenn man bei der Oxydation überhaupt kein Alkali zusetzte, oder dasselbe in Gestalt von Carbonat verwendete, vielleicht auch das Trioxydihydromethyluracil mit Hülfe von Alkalicarbonat darstellte. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Bisher ist es noch nicht gelungen, das Trioxydihydromethyluracil oder die Acetylallantursäure zu isoliren, doch werden die Versuche hierüber noch fortgesetzt.

Die in der Kälte bereitete Lösung des Dibromoxymethyluracils in Kalilauge giebt mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, doch tritt diese sehr intensiv auf, wenn man die Lösung erhitzt und nach dem Erkalten Eisenchlorid zusetzt. Jedenfalls ist

diese Farbenreaction der durch Umlagerung entstandenen Acetylallantursäure eigen.

Ganz ähnlich verhält sich auch das niedere Homologe des Trioxydihydromethyluracils, die Isodialursäure, sie giebt mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, wohl aber wenn man ihre Lösung auf dem Wasserbade eindampft. Dialursäure giebt die Reaction nicht.

Gegen Alkalien ist die Isodialursäure ebenso empfindlich, wie das Trioxydihydromethyluracil; sie wird durch dieselben schon in der Kälte augenblicklich in Dialursäure verwandelt<sup>10)</sup>. Eine analoge Umwandlung kann beim Trioxydihydromethyluracil nicht eintreten.

Wenn man die Lösung des Dibromoxymethyluracils in Kalilauge eindampft, so hinterbleibt ein von Bromkalium durchsetzter Syrup, der vermuthlich die Acetylallantursäure enthält. Durch Aufnehmen in heissem Alkohol, der das Bromkali grösstentheils zurücklässt, kann der Körper als Syrup erhalten werden, der allmählich zu einem in Wasser leicht löslichen Lack eintrocknet. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung sowie neutrale Silberlösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte.

Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin geben keine fassbaren Derivate; essigsaures Phenylhydrazin reagirt in der Kälte langsam, in der Hitze sofort. In beiden Fällen tritt Stickstoffentwicklung und reichliche Harzbildung ein. Aus dem Harze konnten nur geringe Mengen von Krystallen gewonnen werden, die bei 208° schmolzen, sich mit wenig Natronlauge blauviolett färbten, im Ueberschusse mit gelber Farbe lösten und durch Säuren wieder gefällt wurden.

Die im theoretischen Theile erwähnte, aus dem Trimethyluracil gewonnene Acetyldimethylallantursäure zeigte ganz ähnliche Eigenschaften.

---

<sup>10)</sup> Diese Annalen **315**, 247, 255.



*Darstellung von Parabansäure aus Trioxydihydromethyluracil und Methyluracil.*

Falls thatsächlich aus dem Trioxydihydromethyluracil durch Umlagerung Acetylallantursäure entsteht, welche bei der Oxydation zunächst Parabansäure liefert, die dann durch das vorhandene Alkali zu Oxalsäure aufgespalten wird, so durfte man hoffen, die Parabansäure fassen zu können, wenn man die Oxydation in saurer oder wenigstens neutraler Lösung vollzog. Die Versuche haben diese Erwartung bestätigt.

Je 6 g Dibromoxymethyluracil wurden in Kalilauge gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, das Extract nach Entfernung des Alkohols in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure ( $\frac{2}{3}$ —1 At. Sauerstoff auf ein Mol. Dibromoxymethyluracil) versetzt. Die Reaction trat sofort ein, die Lösung schied, zuweilen erst nach dem Einengen, dünne, farblose Blättchen von Parabansäure aus. Aus dem Filtrate konnten durch Extraction mit Aether, in welchem die Parabansäure, wenn auch schwierig, löslich ist, weitere Mengen gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser wurde die Säure leicht rein erhalten.

Die Ausbeuten betrugen bei verschiedenen Versuchen 0,19, 0,40 und 0,36 g, das ist 8—18 pC. der theoretisch möglichen.

Bei anderen Versuchen wurde die Lösung des Dibromoxymethyluracils in Kalilauge auf 20—30 ccm eingeeengt, ohne Entfernung des Bromkaliums mit Chromsäure oxydirt und im Hagemann'schen Apparate ausgeäthert.

Die Ausbeute an Parabansäure betrug 0,13 und 0,30 g. Es sei hier erwähnt, dass das Oxymethyluracil bei der Oxydation mit Chromsäure keine Parabansäure giebt.

Auch durch Permanganat kann das Trioxydihydromethyluracil zu Parabansäure oxydirt werden, wenn kein Alkali zugesetzt wird.

Je 6 g Dibromoxymethyluracil wurden in Kalilauge gelöst, erhitzt und noch so viel Kalihydrat zugesetzt, dass die Lösung in der Hitze alkalisch blieb ( $\frac{1}{3}$  Mol.). Nachdem die Lösung fünf Minuten gekocht war, wurde sie mit Salzsäure eben angesäuert und abgekühlt. Dann wurde mit 2,1 g Kaliumpermanganat in 200 g Wasser (entsprechend ein At. Sauerstoff) ohne Zusatz von Kali oxydirt. Das sauer reagirende Filtrat vom Braunstein wurde zur Trockne verdampft und im Soxhlet'schen Apparate ausgeäthert. Erhalten wurden 0,15 und 0,50 g Parabansäure. Ein anderer Versuch, bei welchem die Temperatur während der Oxydation auf 70—80° gehalten wurde, lieferte 0,40 g. Daneben konnte stets Oxalursäure nachgewiesen werden.

Da bei diesen Versuchen die Parabansäure möglicherweise beim Eindampfen der Lösungen aus Oxalursäure entstanden sein konnte, so wurde oxalursaures Kalium mit der 50—75fachen Menge Wasser und der äquivalenten Menge Essigsäure einige Zeit gekocht, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether im Soxhlet'schen Apparate extrahirt. In keinem Falle konnte eine Spur von Parabansäure nachgewiesen werden.

Nach den oben entwickelten Ansichten sollte das Trioxy-methyluracil und Acetylallantursäure auch bei der Oxydation des Methyluracils als Zwischenproduct auftreten und es war daher zu erwarten, dass, wenn auch nur geringe Mengen dieses Körpers in den bei der Darstellung des Oxymethyluracils fallenden Laugen vorhanden wären. Diese Laugen wurden also auf wenige Cubikcentimeter verdampft und nach Entfernung der ausgeschiedenen Krystalle der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Sie gaben dann stets an Aether Parabansäure ab. Wenn auch immer nur einige Centigramme isolirt werden konnten, so genügten sie doch zur sicheren Identificirung.

Die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Präparate von Parabansäure wurden stets mit einem nach der Vorschrift von Liebig und Wöhler aus Harnsäure dargestellten Präparate verglichen, welches durch die Analyse als reine Parabansäure charakterisirt war.

Beide Proben zeigten einzeln, wie auch gemischt, bei ziemlich schnellem Erhitzen den gleichen Zersetzungspunkt bei 242—244°, beide krystallisirten aus Wasser in gleichen Formen, Blättchen mit zwei parallelen Begrenzungslinien, mit denen die anderen Seiten, welche die Figur zum Vier- oder Sechseck abschliessen, verschiedene Winkel bildeten. Die allerdings nicht sehr genau ausführbaren mikroskopischen Messungen zeigten die Gleichheit dieser Winkel bei beiden Präparaten; parallel und senkrecht zu den parallelen Begrenzungslinien wurde Auslöschung des polarisirten Lichtes beobachtet.

Die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether liess keine Verschiedenheit erkennen; die Lösungen in Wasser blieben auf Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak klar, schieden aber beim Erwärmen reichlich in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat aus.

Wir glauben aus den mitgetheilten Versuchen schliessen zu dürfen, dass die vorgetragenen Ansichten über den Verlauf der Oxydation des Methyluracils und seiner Alkylderivate im Wesentlichen den Thatsachen entsprechen.

---