

holischer Lösung mit Salzsäure entsteht der Nitrouracilcarbonsäureäther $C_7H_7N_3O_6$.

4) Zinn und Salzsäure reduciren die Nitrouracilcarbonsäure zu Amidouracilcarbonsäure $C_5H_5N_3O_4$.

5) Nitrouracilcarbonsäureäther wird durch Zinn und Salzsäure zu einem Gemisch von Amido- und Oxyuracilcarbonsäureäther reducirt.

6) Durch Verseifen dieses Products entsteht die Amido-uracilcarbonsäure $C_5H_5N_3O_4$.

7) Letztere geht durch Kohlensäureabspaltung in Amido-uracil $C_4H_5N_3O_2$ über.

8) Werden die Umstände festgestellt, unter denen bei der Oxydation des Methyluracils durch Salpetersäure sich vorwiegend entweder Nitrouracilcarbonsäure oder der schwer lösliche Körper $C_5H_2N_4O_5$ bildet.

9) Methyluracil wird durch rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure zu Nitrouracil oxydirt.

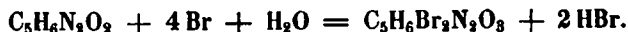
10) Die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure den Amidokörper $C_5H_4N_4O_3 + 2 H_2O$.

III. Ueber eine neue Bildungsweise der Dibrom- und Dichlorbarbitursäure;

von Robert Behrend.

(Eingelaufen den 7. August 1886.)

Vor einiger Zeit*) habe ich eine aus dem Methyluracil durch Einwirkung von Bromwasser entstehende Verbindung $C_5H_6Br_2N_2O_3$, das Dibromoxymethyluracil, beschrieben. Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung :



*) Diese Annalen 229, 18.

Derselbe Körper wird auch aus dem Brommethyluracil durch Bromwasser erzeugt, nach der Gleichung :



Da das Brommethyluracil das Brom sehr fest gebunden hält, das aus demselben durch einfache Addition der Elemente der unterbromigen Säure entstehende Dibromoxymethyluracil aber bei der Einwirkung von Alkalien mit größter Leichtigkeit beide Bromatome abgibt, ohne dafs es gelang, sonstige fafsbare Producte zu erhalten, so erschien es zweifelhaft, ob das Dibromoxymethyluracil überhaupt noch in näherer Beziehung zum Methyluracil steht. Eine genauere Untersuchung hat ergeben, dafs diese Beziehungen in der That bestehen.

Versuche, bei der Zersetzung des Körpers durch Alkalien oder Carbonate von Metallen neben Brommetall fafsbare Producte zu gewinnen, sind bis jetzt an den wenig einladenden Eigenschaften dieser Körper gescheitert, doch konnte festgestellt werden, dafs sich dabei weder Harnstoff noch Ammoniak bildet.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Dibromoxymethyluracil ebenfalls zersetzt. In geringer Menge bildet sich dabei ein schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Geruch des Aethylenbromids.

Bessere Resultate lieferte die Zersetzung durch Alkohol. Beim Kochen am Rückfluskühler wird Brommethyluracil gebildet, während gleichzeitig der Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt wird.

6 g Dibromoxymethyluracil wurden mit Alkohol am Rückfluskühler gekocht. Zuerst entstand eine feuerrothe Lösung, welche sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlages entfärbte. Der Niederschlag wurde abfiltrirt; er zeigte genau die Eigenschaften des Brommethyluracils.

0,2262 g gaben 0,2078 AgBr, entsprechend 89,0 pC. Br, während sich nach der Formel $C_5H_5BrN_2O_4$ 39,0 pC. berechnen.

Der Alkohol roch stark nach Aldehyd (bei Reduction größerer Mengen tritt der Geruch des Essigäthers auf), die ersten Antheile des Destillates reducirten alkalische Silberlösung.

Von Brommethyluracil waren 4 g entstanden, genau die nach der Gleichung :



berechnete Menge.

Nach dem Gesagten ergibt sich als geeignetste Methode zur Darstellung des Brommethyluracils, das Methyluracil zunächst in Dibromoxymethyluracil überzuführen und dieses durch Alkohol zu reduciren. Beide Reactionen verlaufen quantitativ und man vermeidet das unangenehme Verreiben des Methyluracils mit trockenem Brom oder einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff.

Jedenfalls ist der glatte Verlauf der Anlagerung der Elemente der unterbromigen Säure an die ungesättigte Verbindung des Brommethyluracils und die ebenso glatte Abspaltung dieser unterbromigen Säure unter Regenerirung des ungesättigten Brommethyluracils sehr bemerkenswerth.

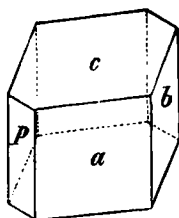
Dichloroxymethyluracil.

Das Dichloroxymethyluracil entsteht analog der entsprechenden Bromverbindung sehr leicht und nahezu in der berechneten Menge, wenn man fein gepulvertes Methyluracil in Wasser suspendirt und unter zeitweisem Umschütteln Chlor einleitet, bis die Lösung gerade eben dauernd grünlich gefärbt wird. Leitet man zu lange Chlor ein, so erfolgt eine geringe Gasentwicklung und die Ausbeute wird verringert. Auch ist es nicht zweckmäßig, zu viel Wasser, d. h. mehr als die 4 bis 5fache Menge des Methyluracils anzuwenden, da sonst

ein Theil des Productes gelöst bleibt und nur durch Eindampfen gewonnen werden kann, wobei immer theilweise Zersetzung eintritt.

Das Dichlormethyluracil ist in seinen Eigenschaften der Bromverbindung sehr ähnlich, nur ist es im Allgemeinen weniger leicht zersetzlich. In Wasser löst es sich leichter als jene und krystallisirt bei langsamem Verdunsten in grofsen tafelförmigen Krystallen, deren Messung Herr Dr. Grünhut auszuführen so freundlich war.

„Krystallsystem : *Asymmetrisch*.



Axenverhältniss $a : b : c = 0,9468 : 1 : ?$

$$\alpha = 105^{\circ}6'$$

$$A = 79^{\circ}12'$$

$$\beta = 48^{\circ}35'$$

$$B = 49^{\circ}44'$$

$$\gamma = 55^{\circ}21'$$

$$C = 56^{\circ}49'$$

Beobachtete Flächen : $a = (100) = \infty \bar{P} \infty$.

$b = (010) = \infty \bar{P} \infty$. $c = (001) = 0P$.

$p = (\bar{1}20) = \infty \bar{P} 2$.

Man hätte ebenso gut der Fläche p das Symbol ∞P ertheilen können, allein dann hätten sich — wenn man daran festhalten will, daß die Brachydiagonale auf den Beschauer zuläuft — die Krystalle nicht so aufstellen lassen, daß die drei Pinakoide im Quadranten vorn rechts oben drei stumpfe Winkel einschließen.

Die Messungen ergaben :

	Berechnet	Gemessen
$100 : 010 =$	—	$*49^{\circ}44'$
$100 : 001 =$	—	$*56^{\circ}49'$
$100 : \bar{1}20 =$	—	$*88^{\circ}58,5'$
$010 : \bar{1}20 =$	$84^{\circ}12,5'$	$34^{\circ}7'$
$001 : 010 =$	—	$*79^{\circ}12'$
$001 : \bar{1}20 =$	$77^{\circ}51,5'$	$77^{\circ}45'$

Die Krystalle sind deutlich spaltbar nach der Basis.“

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Dichloroxy-methyluracil langsamer als die Bromverbindung, unter Bildung

geringer Mengen eines nach Chloroform riechenden Oeles. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° tritt völlige Zersetzung ein, unter Bildung von Ammoniak und anderen, zum Theil schwer löslichen, noch nicht näher untersuchten Producten.

In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, beim Kochen wird es nicht zersetzt, sondern läßt sich beim Eindampfen vollständig wiedergewinnen. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140 bis 150° tritt Reaction ein, das Product riecht stark nach Essigäther, doch wird kein Chlormethyluracil gebildet, sondern ein anderer schwer löslicher Körper, der noch nicht genauer untersucht ist.

Aether nimmt das Dichloroxymethyluracil in nicht unbedeutender Menge auf.

Beim Erhitzen mit Alkalien wird alles Chlor als Chlor-
metall ausgeschieden.

Die Analyse ergab :

- I. 0,2014 g gaben 0,2698 AgCl.
 II. 0,2041 g „ 0,2107 CO₂ und 0,0562 H₂O.
 III. 0,1919 g „ 0,1983 „ „ 0,0545 „

	Berechnet für C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	28,2	—	28,2	28,2
H	2,8	—	3,1	3,2
Cl	33,3	33,1	—	—

Die Ueberführung in Monochlormethyluracil gelingt, wie bemerkt, nicht durch Kochen mit Alkohol; man muß zu stärkeren Reductionsmitteln greifen. Am besten erhitzt man das Dichloroxymethyluracil mit einem Ueberschuß einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure auf dem Wasserbade. Zuerst löst sich alles auf, dann scheidet sich allmählich schon aus der heißen Lösung das Chlormethyluracil ab. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Lösen in

heißem Ammoniak und Fällern mit Salzsäure leicht rein erhalten.

I. 0,1982 g gaben 0,2753 CO₂ und 0,0568 H₂O.

II. 0,1993 g „ 0,1781 AgCl.

	Berechnet für C ₅ H ₅ ClN ₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	37,4	37,9	—
H	3,1	3,2	—
Cl	22,1	—	22,1.

Die Ausbeute ist gut; aus 3 g Dichloroxymethyluracil wurden 1,9 g Chlormethyluracil erhalten, entsprechend 84 pC. der theoretisch möglichen Menge.

In Wasser ist das Chlormethyluracil sehr schwer löslich, aus heißem scheidet es sich beim Erkalten in stark lichtbrechenden Nadelchen ab; in Alkohol ist es gleichfalls schwer, in Aether fast gar nicht löslich.

Dibrombarbitursäure.

Dibromoxymethyluracil wird durch rothe rauchende Salpetersäure ohne äußere Wärmezufuhr, durch schwächere beim Erwärmen zu Dibrombarbitursäure oxydirt. Nach mehrfachen Versuchen wurde folgendes Verfahren als das zweckmäßigste beibehalten. Man trägt fein gepulvertes Dibromoxymethyluracil in durch Wasser gekühlte rothe rauchende Salpetersäure in kleinen Mengen so lange ein, als es sich unter Gasentwicklung auflöst. Nach einigem Stehen scheidet sich die Dibrombarbitursäure aus. Ihre Menge beträgt etwa 50 pC. des Ausgangsmaterials oder 52 pC. der nach der Gleichung :

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 berechneten Menge.

Die salpetersaure Lösung, welche von den Krystallen getrennt wurde, scheidet beim Verdünnen mit Wasser ein die Schleimhäute stark angreifendes, nach Chlorpikrin riechen-

des Oel ab. Beim Eindampfen hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der jedenfalls noch Dibrombarbitursäure enthält, die aber bis jetzt noch nicht daraus isolirt wurde.

Die ursprünglich ausgeschiedene Dibrombarbitursäure läßt sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure leicht rein erhalten. Ihre Eigenschaften stimmen völlig mit den von Baeyer *) angegebenen überein.

- I. 0,2012 g gaben 0,1238 CO₂ und 0,0154 H₂O.
 II. 0,2040 g „ 0,1270 „ „ 0,0145 „
 III. 0,2077 g „ 17,7 cbcm N bei 9° und 757 mm Druck.
 IV. 0,2182 g „ 0,2860 AgBr.

	Berechnet für C ₄ H ₂ Br ₂ N ₂ O ₃	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	16,8	16,8	17,0	—	—
H	0,7	0,9	0,8	—	—
N	9,8	—	—	10,2	—
Br	55,9	—	—	—	55,8.

Ueber die Krystallform theilt Herr Dr. Grünhut Folgendes mit :

„Die vorliegenden Krystalle gehören, wie die optische Untersuchung zeigt, dem rhombischen System an und stellen eine Combination der drei Pinakoide dar. Es ist dies auch an dem von Rammelsberg untersuchten Präparat die häufigste Erscheinungsform gewesen, doch konnte ein näherer Vergleich wegen des Fehlens jeglicher anderer Flächen nicht durchgeführt werden.“

Zur weiteren Identificirung wurde die Dibrombarbitursäure durch Bromwasser in Tribromacetylharnstoff übergeführt. Letzterer schied sich unter Kohlensäureentwicklung in langen Nadeln ab. Er besaß die von Baeyer **) angegebenen Eigenschaften. Nur habe ich den Schmelzpunkt bei Proben

*) Diese Annalen 127, 229 und 130, 130.

**) Dasselbat 130, 149.

verschiedener Darstellung, sowie nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und verdünntem Alkohol stets bei 158° nach vorherigem Erweichen gefunden, während Baeyer 148° angiebt.

0,2304 g gaben 0,3829 AgBr, entsprechend 70,7 pC. Br, während sich für Tribromacetylharnstoff 70,8 pC. berechnen.

Die Darstellung der Dibrombarbitursäure ist hierdurch eine ziemlich einfache Operation geworden; aus dem leicht in gröfserer Menge erhältlichen Methyluracil gewinnt man durch Bromirung bei Gegenwart von Wasser fast die 2 $\frac{1}{2}$ -fache Menge an Dibromoxymethyluracil und aus diesem die Hälfte an Dibrombarbitursäure; aus 100 g Methyluracil also circa 120 g Dibrombarbitursäure.

Dichlorbarbitursäure.

Die Dichlorbarbitursäure ist bisher noch nicht beschrieben; man erhält dieselbe durch Oxydation des Dichloroxymethyluracils. Letztere Verbindung wird von Salpetersäure bei weitem nicht so leicht angegriffen wie das Dibromoxymethyluracil.

Wenn man rauchende Salpetersäure in der Kälte einwirken läfst, so bleibt stets ein beträchtlicher Antheil des Ausgangsmaterials unverändert und läfst sich dann durch Krystallisation kaum von der Dichlorbarbitursäure trennen.

Man verfährt am besten folgendermafsen. In 8 bis 10 cbcm heifser, rother, rauchender Salpetersäure wird Dichloroxymethyluracil in kleinen Mengen eingetragen, so lange als unter starkem Aufbrausen die Lösung erfolgt. Man kann etwa 5 bis 7 g auf diese Weise in Lösung bringen. Alsdann läfst man erkalten und filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab. Dieselben werden in nicht allzuviel kaltem Wasser gelöst, nöthigenfalls von etwas ungelöst bleibendem Dichloroxymethyluracil abfiltrirt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Die Dichlorbarbitursäure scheidet sich in grofsen

prismatischen oder tafelförmigen Krystallen ab, welche leicht von geringen Mengen in Nadelchen krystallisirender Substanz durch Auslesen getrennt werden können.

Die Ausbeute ist wegen der verhältnißmäßig leichten Löslichkeit der Dichlorbarbitursäure, vielleicht auch weil man bei höherer Temperatur arbeiten muß, weit ungünstiger als die an Dibrombarbitursäure. Man erhält etwa ein Drittel der berechneten Menge.

Auch hier tritt beim Verdünnen der salpetersauren Lösung ein flüchtiger ölförmiger Körper auf, der die Schleimhäute sehr stark angreift.

Analysen : I. 0,1903 g gaben 0,1697 CO_2 und 0,0280 H_2O .

II. 0,1897 „ „ 0,1686 „ „ 0,0183 „

III. 0,1808 „ „ 0,2610 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	24,4	24,3	24,2	—
H	1,0	1,6	1,1	—
Cl	36,0	—	—	35,7.

Ueber die Krystallform theilt Herr Dr. Grünhut mit :

„Krystallsystem : rhombisch“.

Axenverhältniß $a : b : c = 0,7766 : 1 : 0,8929$.

Die Krystalle sind isomorph mit denen der von Rammeisberg (Handb. d. krystallogr.-physik. Chemie 2, 262, Leipzig 1882) untersuchten Dibrombarbitursäure. Das Axenverhältniß dieser ist :

$a : b : c = 0,7916 : 1 : 0,9318$.

Die Uebereinstimmung tritt also aufs deutlichste zu Tage.

Beobachtete Flächen : $a = (100) = \infty \check{P} \infty$. $b = (010) = \infty \check{P} \infty$. $c = (001) = 0 P$. $m = (430) = \infty \check{P} \frac{4}{3}$. $p = (110) = \infty P$. $n = (560) = \infty \check{P} \frac{6}{5}$. $l = (120) = \infty \check{P} 2$. $q = (014) = \frac{1}{4} \check{P} \infty$. $s = (035) = \frac{3}{5} \check{P} \infty$. $o = (212) = \check{P} 2$. $u = (7 \cdot 16 \cdot 8) = 2 \check{P} \frac{16}{7}$.

Fig. 1.

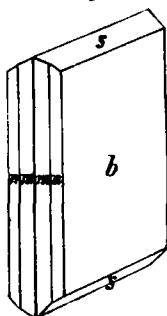
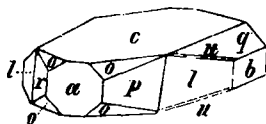


Fig. 2.



Die vorliegenden Krystalle weisen zweierlei wesentlich verschiedene Arten der Ausbildung auf. Die einen (Fig. 1) sind tafelförmig nach dem Brachypinakoid und besitzen als Randflächen nur die stark gestreiften *m*, *n* und *s*. Die anderen (Fig. 2) bei weitem schöner ausgebildeten zeichnen sich durch Vorwalten der Basis aus; an ihnen finden sich die übrigen der oben angeführten, zum Theil gut spiegelnden Flächen. Doch ist auch hier in der Brachydomenzone Streifung in Folge oscillatorischer Combination zu bemerken.

Die Messungen ergaben :

	Berechnet	Gemessen
100 : 110	= —	*37°50'
100 : 120	= 57°13,5'	56°59'
010 : 560	= 47°1'	46°18' approx.
010 : 430	= 59°47'	59°15' approx.
001 : 014	= —	*12°35'
010 : 035	= 61°49'	61°42'
100 : 212	= 43°36,5'	43°23'
001 : 212	= 50°58'	50°53'
120 : 7.16.8	= 26°13'	27° approx.

Spaltbarkeit parallel dem Brachypinakoid“.

In Wasser ist die Dichlorbarbitursäure wesentlich leichter löslich, als die Dibrombarbitursäure; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich.

Die letzten Mutterlaugen von der Dichlorbarbitursäure

geben mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür versetzt einen schwer löslichen Niederschlag, der zuweilen aus feinen verfilzten Nadelchen, zuweilen aus derben tafelförmigen Krystallen besteht. Einmal waren nach eintägigem Stehen die Nadeln in die Tafeln verwandelt. Es scheinen also erstere ein intermediäres Reductionsproduct darzustellen, was auch durch die Analyse bestätigt wird. Zuweilen verminderte sich die Menge der Nadeln beim Stehen mit überschüssigem Zinnchlorür, ohne daß, selbst nach dem Einengen, die Tafeln erschienen; zuweilen auch gingen die abfiltrirten Nadeln beim Waschen mit reinem Wasser fast ganz in Lösung, während sie sich meist ohne Verlust auswaschen ließen. Die geringen Ausbeuten haben bisher verhindert, in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen; jedenfalls stellen die Nadeln trotz ihres homogenen Aussehens ein Gemenge verschiedener Körper dar. Eine einfache Formel läßt sich aus den analytischen Daten nicht berechnen.

I. 0,2013 g gaben 0,1770 CO_2 und 0,0651 H_2O .

II. 0,2040 „ „ 26,6 cbcm N bei 20° und 754 mm Druck.

III. 0,2119 „ „ 0,1781 AgCl.

C = 24,0. H = 3,6. Cl = 20,8. N = 14,7.

Ebenso wie die wässerigen Mutterlaugen von der Dichlorbarbitursäure verhält sich auch die Lösung, welche man erhält, wenn man die ursprüngliche, von den Krystallen durch Filtration befreite salpetersaure Lösung eindampft und den Rückstand mit Wasser aufnimmt.

Die tafelförmigen Krystalle erweisen sich als Barbitursäure. Sie enthalten Krystallwasser, welches über Schwefelsäure vollständig entweicht.

0,2917 g verloren bei 100° 0,0626 H_2O = 21,5 pC., während sich nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 22,0 pC. berechnen.

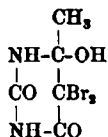
0,1923 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0,2633 CO_2 und 0,0582 H_2O .

0,2037 g gaben 38,7 cbcm N bei 19° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	37,5	37,3	—
H	3,1	3,4	—
N	21,9	—	21,7.

Die Barbitursäure dürfte durch Reduction der Dichlorbarbitursäure entstanden sein.

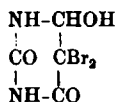
Durch die vorliegenden Thatsachen wird die für das Dibromoxymethyluracil früher *) angenommene Formel :



bestätigt.

Aus der glatten Ueberführung in Monobrommethyluracil geht hervor, daß bei der Bildung des Dibromoxymethyluracils eine wesentliche Umlagerung nicht stattgefunden hat.

Ferner beweist die Bildung der Dibrombarbitursäure, daß beide Bromatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Bei der Oxydation wird vermuthlich zuerst die Methylgruppe in Carboxyl übergeführt; die entstandene Dibromoxymethyluracilcarbonsäure spaltet dann gerade so wie die Nitrouracilcarbonsäure leicht Kohlensäure ab. Die intermediär entstehende Verbindung :



wird dann weiter durch Oxydation der Oxymethylengruppe zu Carbonyl in Dibrombarbitursäure übergeführt.

Für das Dichloroxymethyluracil muß man natürlich eine ganz analoge Constitution annehmen.

*) Diese Annalen **229**, 20.