

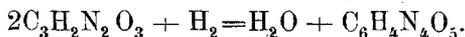
Über ein Reductionsproduct des Cholestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff.

Von **Rudolf Andreasch**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

H. Limpricht¹ erhielt durch Reduction des Oxalylharnstoffs mittelst Zink und Salzsäure die dem Alloxantin entsprechende Verbindung aus der Parabansäurereihe, das Oxalantin nach der Gleichung:



Es war von Interesse zu untersuchen, ob sich aus dem Cholestrophan die entsprechende methylyrte Verbindung darstellen liesse. Herr Prof. Maly hatte die Freundlichkeit, mir zu diesem Zwecke eine grössere Quantität aus Caffein gewonnenen Cholestrophans zur Verfügung zu stellen. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass sich die dimethylyrte Parabansäure wesentlich anders verhält, als die einfache Verbindung.

Zur Reduction brachte ich das Cholestrophan in Partien von etwa 5 Grm. in einen Cylinder, überschichtete mit 60—70 C. C. Wasser, dem einige Tropfen conc. Schwefelsäure zugesetzt waren, und stellte mehrere Zinkblechstreifen hinein. Dabei verminderte sich in der schwach Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit das Cholestrophan sichtlich; von Zeit zu Zeit, soferne die Gasentwicklung sehr träge geworden, setzte ich wieder etwas conc. Schwefelsäure zu, bis endlich alle Dimethylparabansäure ver-

¹ Annal. Chem. Pharm. **111**. 133.

schwunden war, was bei obiger Menge meist in 24 Stunden eintrat. Behufs weiterer Verarbeitung wurde die farblose und vollständig klare Flüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Zink abgegossen, etwaige freie Säure durch zugesetztes Zinkoxyd abgestumpft und das Filtrat am Wasserbade bei 60—70° eingeengt. Bei zunehmender Concentration bemerkt man die Ausscheidung farbloser, öartiger, auf der Salzlösung schwimmender Tropfen; man dampft ohne Rücksicht darauf soweit ein, bis sich Zinkvitriol ausscheidet, versetzt dann die noch warme Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols und trennt nach längerem Stehen die alkoholische Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol keine organische Substanz mehr enthält und nur aus Zinksulfat besteht.

Die vereinten alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Weingeistes einen farblosen oder schwach gelblich gefärbten Syrup, der meist schon vollkommen aschefrei ist. Im Gegenfalle löst man denselben nochmals in sehr starkem Alkohol, wodurch die letzten Spuren Zinkvitriols entfernt werden. Nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure oder im Vacuum setzen sich in dem sehr zähe gewordenen Syrup kleine, aus concentrisch angeordneten Nadeln bestehende Krystalldrusen an, die sich langsam vergrössern; reibt man nun mit einem Glasstabe, so erstarrt nach Kurzem die ganze Masse zu einem festen krystallinischen Kuchen, etwa von dem Aussehen des käuflichen Traubenzuckers.

Der Körper ist in Alkohol und Wasser ungemein leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther; die syrupösen Lösungen erstarren meist sehr schwierig wieder.

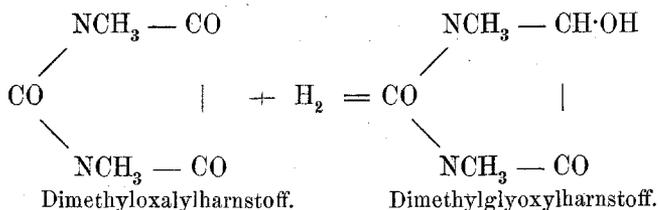
Zur Analyse diente die abgepresste und längere Zeit im Vacuum getrocknete Substanz.

1. 0.218 Grm. Substanz gaben im Schiffehen verbrannt 0.3315 Grm. CO_2 und 0.114 Grm. H_2O .
2. 0.23825 Grm. Substanz neutralisirten, mit Natronkalk unter Zusatz von Zucker verbrannt, 12 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3.81 Mgrm. N, entsprechend 0.04572 Grm. N.
3. 0.208 Grm. Substanz gaben 0.314 Grm. CO_2 und 0.1065 Grm. H_2O .

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Dimethylglyoxylharnstoffes $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, welche verlangt:

		Berechnet		Gefunden		
		für $C_5H_8N_2O_3$		1.	2.	3.
C_5	—	60	41·67	41·47	—	41·17
H_8	8	5·56	5·81	—	5·69
N_2	28	19·44	—	19·19	—
O_3	48	33·33	—	—	—
Mol. =		144	100·00			

Es geht also bei der beschriebenen Einwirkung die Reduc-tion weiter, als bei der gewöhnlichen Parabansäure, indem durch Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff der Oxalsäurerest in den Rest der Glyoxylsäure übergeht, gemäss dem Schema:



Die Verbindung schmilzt schon unter 100° zu einer farb-losen Flüssigkeit, die, weiter erhitzt, sich ohne Zersetzung ver-flüchtigt und zu öligen Tropfen an den kälteren Theilen des Röhre-chens sublimirt. Die wässrige Lösung reagirt neutral und gibt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Durch oxydirende Substanzen wird der Dimethylglyoxyl-harnstoff in Cholestrophan zurückverwandelt; kocht man die Lösung z. B. mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so färbte sie sich grün, und beim hierauf folgenden Ausschütteln mit Äther nimmt dieser nur Cholestrophan auf.

Einwirkung von Barythydrat auf den Dimethylglyoxyl-harnstoff.

In der Literatur werden mehrere Körper (Lantanursäure, Allantursäure, Diffluan etc.) als Glyoxylharnstoffe angesprochen, von denen es noch zweifelhaft ist, ob sie wirklich identisch sind. Am genauesten ist von ihnen der durch Medicus¹ bei der Zer-setzung der Uroxansäure durch kochendes Wasser erhaltene

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 9. 1162. u. 10. 544.

Körper untersucht, welcher durch die Analyse seiner Barytverbindung, sowie durch die Zerlegung in Kohlensäure, Ammoniak, Oxal- und Essigsäure (letztere als Spaltungsproducte der Glyoxylsäure), welche er durch Kalihydrat erleidet, bestimmt als Glyoxylharnstoff zu bezeichnen ist.

Ich habe ebenfalls die Einwirkung von Basen auf das Reductionsproduct des Cholestrophans untersucht und mich dabei des Barythydrates bedient.

Die Verbindung wurde mit überschüssigem Barythydrate in nicht zu verdünnter Lösung in einem Kölbchen anhaltend gekocht und die entweichenden Dämpfe in verdünnte Salzsäure geleitet. Nach Verdampfen der letzteren und Zusatz von Platinchlorid zeigten sich die sechsseitigen Täfelchen des Methylaminplatinchlorids. Der nach 2—3stündigem Kochen im Kölbchen abgeschiedene Niederschlag erwies sich als ein Gemenge von oxalsaurem und kohlensaurem Baryt; aus der davon getrennten Flüssigkeit wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat eingedampft, wobei sich noch etwas Baryumcarbonat abschied. Der syrupöse Rückstand erstarrte alsbald zu hübschen, rosettenförmigen Krystallaggregaten (*A*), denen aber noch eine zweite in dünnen, biegsamen, sehr leicht löslichen Blättchen und flachen Nadeln krystallisirende Substanz (*B*) beigemischt war. Durch Alkohol, in welchem nur der letztere Körper löslich war, konnte die Trennung beider leicht bewirkt werden.

Die erwähnten harten Krystallwarzen (*A*) erwiesen sich bei näherer Prüfung als das Barytsalz einer organischen Säure; am Platinbleche erhitzt, verkohlten sie unter starkem Aufblähen, dabei den Geruch nach verbranntem Zucker entwickelnd. Eine Barytbestimmung in der umkrystallisirten Verbindung zeigte, dass glycolsaurer Baryt vorlag.

0.4635 Grm. Substanzgaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 0.373 Grm.
 $BaSO_4 = 0.2193$ Ba.

Berechnet	Gefunden
für $(C_2H_3O_3)_2Ba$	
47.73% Ba	47.32% Ba

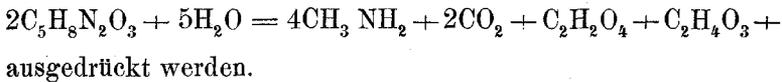
Das von dem Alkohol aufgenommene Zersetzungsproduct (*B*) wurde durch Schmelzpunkt ($102^\circ C.$) und sein übriges

Verhalten als Dimethylharnstoff erkannt, dessen Bildung leicht verständlich erscheint. Eine Stickstoffbestimmung nach Will-Varrantapp lieferte folgendes Resultat:

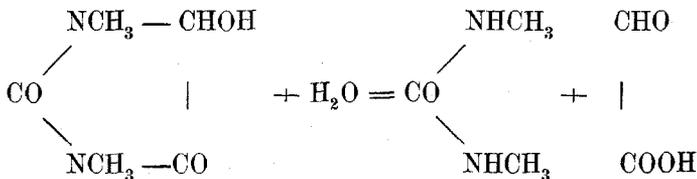
0.221 Grm. neutralisirten, mit Zucker und Natronkalk verbrannt, 18.3 CC Säure, wovon 1 CC. = 3.81 Mgrm. N, entsprechend 0.0697 Grm. N.

Berechnet	
für Dimethylharnstoff	
$\underbrace{C_3H_8N_2O}$	Gefunden
31.82 ⁰ / ₀ N	31.55 ⁰ / ₀

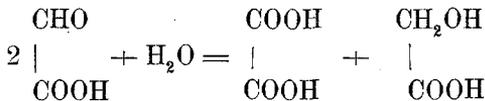
Es ergaben sich mithin als wesentliche Zersetzungsproducte des Dimethylglyoxylharnstoffs durch Baryt: Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure und die Zerlegung kann durch die Gleichung:



Jedenfalls verläuft der Process in zwei Phasen, indem zunächst unter Wasseraufnahme Dimethylharnstoff und Glyoxylsäure



gebildet werden, wovon dann ersterer theilweise in Methylamin und Kohlensäure, letztere aber in Oxalsäure und Glycolsäure zerfällt:



Medicus¹ hat bei der Zersetzung seines Glyoxylharnstoffs durch Kaliumhydroxyd neben Oxalsäure nicht Glycolsäure, sondern Essigsäure als Spaltungsproduct erhalten; möglicherweise liegt die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens in der Art der verwendeten Basis, indem die Glyoxylsäure bei der Zersetzung durch

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**. 544.

Alkaliem in Oxalsäure und Essigsäure, bei der Zersetzung durch Erdalkaliem aber in Oxalsäure und Glycolsäure zu zerfallen scheint.

In einem weiteren Versuche wurde die Spaltung des Dimethylglyoxylharnstoffs durch Baryt quantitativ verfolgt und dabei die Oxalsäure in oxalsauren Kalk übergeführt und als Calciumcarbonat gewogen, aus der, glycolsaures Baryum enthaltenden Flüssigkeit dagegen nach Abscheidung des überschüssigen Barythydrates der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und als Baryumsulfat bestimmt.

1·88 Grm. Substanz lieferten 0·633 Grm. CaCO_3 und 0·751 Grm. BaSO_4 ,
entsprechend 0·5697 Grm. Oxalsäure und 0·490 Grm. Glycolsäure.

Der obigen Zersetzungs- gleichung entspricht	Gefunden
0·496 Grm. Glycolsäure,	0·490 Grm.
0·588 Grm. Oxalsäure.	0·5697 „

Damit ist auch die Auffassung unseres Körpers als Dimethylglyoxylharnstoff des Weiteren bestätigt, denn das in der procentischen Zusammensetzung demselben sehr nahestehende Tetramethylloxalantin, das per analogam bei der Reduction des Cholestrophans zunächst zu erwarten stand, würde bei der Zersetzung durch Baryt wohl ebenfalls Glycolsäure und Oxalsäure aber in wesentlich anderen Verhältnissen liefern.