Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds.

Notiz zur Kenntnis der Parabansäuren

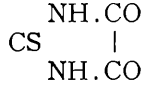
Von

Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium der Bundeshandelsakademie in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Bei der Durchmusterung alter Laboratoriumspräparate fiel mir ein Körper in die Hände, der durch Einwirkung von Cyangas auf Thioharnstoff und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure entstanden war und dunkelbraune, bronzeglänzende Schuppen darstellte. Es sollte sich dabei wohl um die Thioparabansäure



handeln, die erst in jüngster Zeit von H. Biltz und E. Topp[1] durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Thioharnstoff dargestellt worden ist. Der seinerzeit von Michaelis[2] aus Thioharnstoff und Oxalsäureester mit Hilfe von Natriumäthylat erhaltene Körper erwies sich nach diesen Autoren als die bereits von v. Nencki[3] aufgefundene Verbindung von Thioharnstoff und Oxalsäureäthylester.

Obige Schuppen wurden aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und bildeten dann hochgelbe Blättchen und Flimmer, die nach dem Trocknen fast das Aussehen von Bleijodid darboten; sie schmolzen unscharf bei 142 bis 146° Die Substanz wurde von neuem in oben beschriebener Weise dargestellt, wobei sich zeigte, daß es gar nicht der Einwirkung von Salzsäure bedurfte, um einen Körper mit den gleichen Eigenschaften zu erhalten. Da aber die Analysenzahlen zu keiner einfachen Formel, vor allem nicht zu der einer Thioparabansäure führten, wurde die Substanz wiederholt aus Wasser oder Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Dabei nahm die goldgelbe Farbe der Lösungen sichtlich ab, an Stelle der Schuppen wurden lange weiße Nadeln erhalten, die endlich nach nochmaligem Umkrystallisieren den bekannten dicken Tafeln des Thioharnstoffes Platz machten. Der Schmelzpunkt war jetzt auch der des Thioharnstoffes, 149° Es zeigte sich demnach, daß das Cyangas gar nicht auf das Ausgangsmateriale eingewirkt hatte und nur irgendeine aus dem Cyan entstandene Verunreinigung — die mit Cyan behandelten Lösungen färbten sich tiefbraun und schieden humose amorphe

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *46*, 1387 (1913).

Journal für prakt. Chemie, [2], *49*, 35 (1894).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 780 (1874).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Niederschläge ab — die merkwürdige Krystallisation und Farbe des Thioharnstoffes hervorgerufen hatte. Die Analyse ergab jetzt auch die für Thioharnstoff erforderlichen Werte.

Analyse. 0·151 *g* gaben 0·0863 *g* CO_2 und 0·0715 *g* H_2O; 0·146 *g* gaben 48·1 *cm*³ trockenen N bei 17° und 734 *mm* Druck; 0·132 *g* gaben 0·0942 *g* $BaSO_4$.

Gef. 15·59 % C, 5·30 % H, 36·90 % N, 42·00 % S. Ber. 15·77 % C, 5·28 % H, 36·82 % N, 42·12 % S.

Thioharnstoff wird bekanntlich von gelben Quecksilberoxyd oder Silberoxyd in Cyanamid verwandelt; ebenso wirkt ammoniakalische Silbernitratlösung. Man kann dies Verhalten zum Nachweis von Thioharnstoff verwenden. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung im Überschusse, wodurch sofort die Abscheidung von Schwefelsilber und auch von Cyanamidsilber erfolgt; um letzteres zu lösen, fügt man verdünnte Salpetersäure hinzu, filtriert vom Schwefelsilber ab und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak oder noch besser, überschichtet es damit; der eigelbe Niederschlag oder eine gelbe Zone an der Berührungsfläche beider Schichten zeigte die Anwesenheit von Cyanamid und somit von Thioharnstoff an. Auch die oben erwähnten gelben Schuppen gaben diese Reaktion.

Es zeigte sich mithin, daß der Weg, der sich zur Herstellung von zahlreichen einfach und doppelt substituierten Parabansäuren als gangbar erwies, für den nicht substituierten Thioharnstoff nicht zum Ziele führt.

Versuche, an Acetylthioharnstoff Cyangas anzulagern, um so zu einer acetylierten Thioparabansäure zu gelangen, verliefen negativ. Mit Chloressigsäure gibt Acetylthioharnstoff nach längerem Erwärmen in wässeriger Lösung bis zum Verschwinden der Schwärzung von ammoniakalischer Silbernitratlösung und darauffolgendem vorsichtigen Zusatze von Ammoniak oder Sodalösung gewöhnliches Thiohydantoin.

Analyse. 0·1273 *g* gaben 0·1447 *g* CO_2 und 0·0365 *g* H_2O.

Gef. 31·00 % C, 3·21 % H. Ber. 31·01 %, 3·47 % H.

Es wird also kein Acetylthiohydantoin gebildet, sondern der Essigsäurerest bei der Umsetzung, wohl durch den Einfluß der freiwerdenden Salzsäure, abgespalten.

Auch die Behandlung von Harnstoff, Methyl- und Phenylharnstoff mit Cyangas in alkoholischer Lösung führte nicht zur Bildung von Additionsprodukten, es wurde vielmehr das Ausgangsmateriale stets unverändert zurück erhalten.

Äthylparabansäure.

Vor Jahren[1] beschrieb ich die Darstellung der Äthylthioparabansäure durch die Einwirkung von Cyangas auf Äthylthioharnstoff und Behandlung des gebildeten »Cyanides« mit Salzsäure; aus diesem Körper konnte durch Entschwefeln mit Silbernitratlösung Äthylparabansäure erhalten werden.

---

[1] Studienprogramm der Staatsoberrealschule Währing-Wien, 1899; Chem. Zentralblatt, 1899, II, 805.

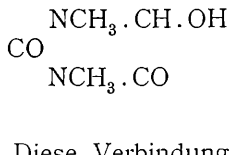
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

H. Biltz und E. Topp[1] haben beim Abbau von Äthylharnsäureglykol ebenfalls Äthylparabansäure erhalten, die aber einen anderen Schmelzpunkt aufwies, weshalb sie annehmen, daß mein durch obige Reaktionen erhaltener Körper keine Äthylparabansäure sei. Ich habe deshalb mein Originalpräparat nochmals untersucht. Es stellte durchkreuzte Nadeln dar, die in kaltem Wasser mäßig löslich waren und bei 125° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den von Biltz und Topp angegebenen Schmelzpunkt von 127 bis 128° Ich habe seinerzeit einen Schmelzpunkt von 45° angegeben; offenbar liegt hier ein Schreib- oder Druckfehler vor. Jedenfalls hat die durch Entschwefelung von Äthylthioparabansäure die von Biltz und Topp für ihre synthetisch dargestellte Äthylparabansäure angegebenen Eigenschaften.

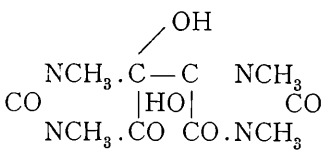
Glyoxyldimethylharnstoff oder 5-Oxy-1, 3-dimethylhydantoin.

Durch Reduktion von Dimethylparabansäure oder Cholestrophan mittels Zink und Schwefelsäure erhielt ich[2] seinerzeit eine Verbindung, welcher ich auf Grund der Analyse und der Alkalispaltung die Formel eines dimethylierten Glyoxylharnstoffes (I)

I.



II.



zuerteilte. Diese Verbindung wurde in jüngster Zeit von H. Biltz und D. Heidrich[3] abermals untersucht und konnten diese Autoren meine Versuchsresultate bestätigen; sie haben auch den zweiten Namen für die Verbindung in Vorschlag gebracht. Als ich den Körper zwecks Untersuchung seiner pharmakologischen Eigenschaften wieder in die Hände bekam, sind mir doch Zweifel gekommen, ob dem Körper nicht die Formel eines Tetramethyloxalantins (II) zukommen könne. Von vornherein ließ sich dies eher erwarten, da die Parabansäure bei der Reduktion mittels Zink und Salzsäure in Oxalantin übergeht. Eine Entscheidung konnte natürlich durch die Elementaranalyse getroffen werden, da der Glyoxyldimethylharnstoff 5·6 % H verlangt, das Tetramethyloxalantin aber nur 4·93 %.[4] Bedenkt man aber, daß die Substanz recht hygroskopisch und schwer vollkommen trocken zu erhalten ist, so gewähren die Analysenzahlen doch eine gewisse Unsicherheit. Ich habe seinerzeit in zwei Analysen die Werte 5·85 und 5·73 % für den Wasserstoff

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *46*, 1387 (1913).
Monatshefte für Chemie, *3*, 23 (1882).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *54*, 1829 (1921).

[4] Die Zahlen sind für 0 = 16 umgerechnet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erhalten, während Biltz und Heidrich sich nur mit einer Stickstoffbestimmung begnügten. Diese Zahlen sprechen natürlich für die erstere Formel; bei den anderen Elementen sind die Differenzen noch weniger ausgesprochen.

Ich habe auf einem anderen Weg eine Entscheidung zu treffen gesucht. Der Glyoxyldimethylharnstoff wird, wie ich schon in der zitierten Abhandlung angegeben, beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure leicht zu Cholestrophan zurückoxydiert. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß Cholestrophan selbst bei längerem Erwärmen mit der Chromsäuremischung nicht angegriffen wird, wurde 1 *g* Cholestrophan genau abgewogen, im Kölbchen mit Zink und Schwefelsäure reduziert und die filtrierte Lösung des Glyoxyldimethylharnstoffes ohne eine Abscheidung des Zinks vorzunehmen, mit der für die Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff berechneten Menge Bichromat und etwas Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Bald trat Verfärbung ein und über Nacht hatte die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen, während sie durch ausgeschiedenes Cholestrophan zu einem dünnen Brei erstarrt war. Nach Absaugen des Cholestrophans konnte im Filtrate durch Jodkalium keine Chromsäure nachgewiesen werden; hätte das Cholestrophan bei der Reduktion nur ein Atom Wasserstoff aufgenommen, d. h. hätte sich dabei Tetramethyloxalantin gebildet, so müßte die Hälfte der verwendeten Chromsäure im Filtrate vorhanden gewesen sein.

Außerdem wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der neuen Rast'schen Methode mit Kampher ausgeführt.

Dazu diente ein durch Vakuumdestillation gereinigtes Präparat von Glyoxyldimethylharnstoff, das dann noch aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es bildete mehrere zentimeterlange, dicke, längsgestreifte Prismen. Beim Zusammenschmelzen mit der etwa 20fachen Menge Kampher zeigte sich, daß der Glyoxyldimethylharnstoff im geschmolzenen Kampher als eine kleine Kugel am Boden herumschwamm, ohne sich zu lösen. Erst nach ein paar Minuten langem stärkeren Erwärmen löste sich die Kugel unter schwachen Spratzen auf; offenbar handelte es sich um die Entfernung kleiner Wassermengen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Abgewogene Substanz	Kampher	beobachtetes Δ	Molekulargewicht		
				ber. für	
g	*g*		gef.	$C_5H_8O_3N_2$	$C_{10}H_{14}O_6N_4$
0·057	1·000	16·5°	138	144	286
0·057	1·000	16	143		

Es spricht also auch die Molekulargewichtsbestimmung für die Formel eines Glyoxyldimethylharnstoffes oder Oxydimethylhydantoins, so daß über die Konstitution der Verbindung kein Zweifel mehr bestehen kann.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Andreasch Rudolf

Artikel/Article: Notiz zur Kenntnis der Parabansäuren. 9-12