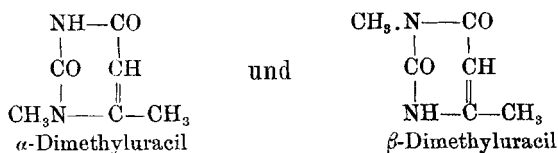


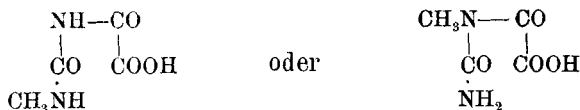
II. Über die Oxydation von α - und β -Dimethyluracil;

von *Paul Henkel*.

Zur Erklärung der Tatsache, daß die beiden Dimethyluracile



bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Methyl-oxalursäure

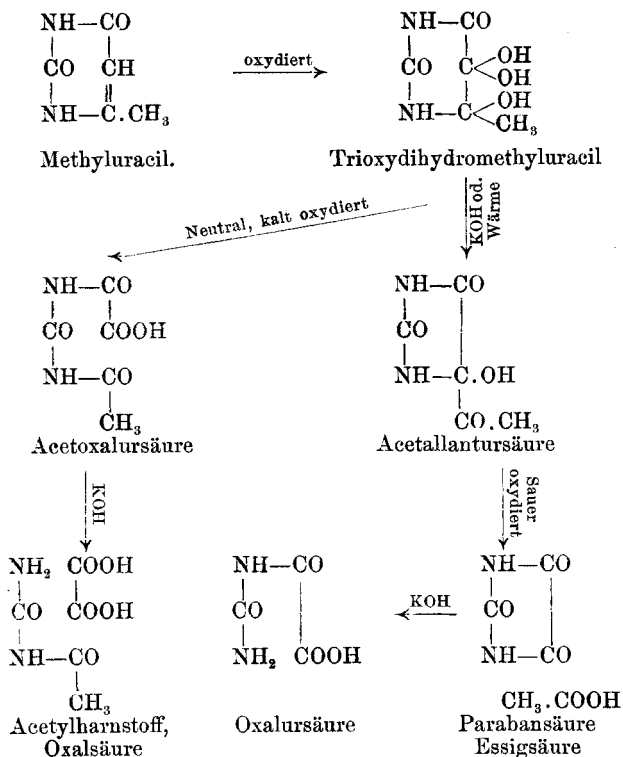


neben Essigsäure liefern, nahmen Behrend und Grünewald¹⁾ an, daß als Zwischenprodukt wenigstens in einem der beiden Fälle Methylparabansäure entstehe, welche dann bei der Aufspaltung beide möglichen Methyl-oxalursäuren geben konnte.

Zur Aufklärung des Verlaufes der Oxydation wurden später eine Reihe von Versuchen zunächst mit dem leichter zugänglichen Methyluracil angestellt. Aus diesen ergaben sich Anschauungen über den Vorgang, welche in einer in diesen Annalen²⁾ veröffentlichten Tabelle kurz zusammengefaßt sind. Die Tabelle ist, unter Weglassung des für die vorliegende Arbeit nicht in Frage kommenden, hier wiedergegeben.

¹⁾ Diese Annalen **323**, 178 (1902).

²⁾ Diese Annalen **343**, 151 (1905).



Ob diese Deutung des Vorganges auch auf die Oxydation der Dimethyluracile übertragen werden darf, blieb noch zu ermitteln; die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen, daß dem in der Tat so ist. Vor allem konnte aus den Oxydationsprodukten beider Dimethyluracile die Methylparabansäure tatsächlich isoliert werden und zwar unter Umständen, unter denen ihre Bildung aus etwa zuerst entstandener Methyloxalursäure ausgeschlossen war.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch der noch ausstehende Beweis geliefert, daß Methylparabansäure bei vorsichtiger Aufspaltung mit Alkali die aus den Dimethyluracilen erhaltene Methyloxalursäure gibt.

Zunächst wurden aus beiden Dimethyluracilen nach

der von Osten¹⁾ für die Darstellung von Trioxydihydro-methyluracil gegebenen Methode die beiden Trioxydihydro-dimethyluracile



bereitet. Beide Körper wurden nur in je einer Form gewonnen, während das Trioxydihydro-methyluracil in Gestalt zweier Isomeren auftritt²⁾. Ebenso gelang es nicht, die der Acetallantursäure entsprechende Methyl-acetallantursäure zu isolieren; wenigstens konnten durch Behandlung der Trioxydihydro-dimethyluracile mit Alkalien oder durch Erwärmen in wäßriger Lösung mit oder ohne Ammoniak keine Substanzen gewonnen werden, welche die für Acetallantursäure charakteristische Blaufärbung mit Eisenchlorid zeigten.³⁾ Daß aber trotzdem bei der Behandlung mit Alkalien, und zwar schon mit Kalium-bicarbonat der sechsgliedrige Ring der Trioxydihydro-dimethyluracile in einen Fünfring übergeht, zeigt das Verhalten der Körper bei der Oxydation. Oxydiert man Trioxydihydro- α -dimethyluracil mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumbicarbonat,⁴⁾ so daß kein freies Alkali entstehen kann, so gelingt es, neben Methyloxalursäure erhebliche Mengen von Methyl-parabansäure zu isolieren, wie schon erwähnt, unter Bedingungen, unter denen Methyloxalursäure nicht in Methylparabansäure übergeht. Ein Methylacetylharnstoff wurde hier ebensowenig wie bei der Oxydation des α -Dimethyluracils selbst gewonnen.

¹⁾ Diese Annalen **343**, 138 (1905).

²⁾ Diese Annalen **343**, 134 (1905) und **362**, 115 (1908).

³⁾ Nachträglich gemachten Beobachtungen zufolge wird die Blaufärbung nicht durch die Acetallantursäure selbst, sondern durch einen ständigen Begleiter verursacht.

⁴⁾ Vgl. diese Annalen **343**, 146 (1905).

Trioxydihydro- β -dimethyluracil gibt, bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat oxydiert, symmetrischen Methylacetylharnstoff und Methyloxalursäure, wie das β -Dimethyluracil selbst, daneben aber auch etwas Methylparabansäure. Läßt man die Lösung vor der Oxydation 24 Stunden mit Kaliumbicarbonat bei Zimmertemperatur stehen, so wird kein Methylacetylharnstoff mehr gefunden, wohl aber eine größere Menge von Methyloxalursäure und Methylparabansäure als in ersterem Falle.

Da Methylacetylharnstoff nur aus einer Substanz entstehen kann, welche noch den Sechsring des Methyluracils (eventuell nach Aufspaltung zwischen NCH_3 - und CO -), Methylparabansäure in der alkalischen Lösung aber nur aus einer Substanz, welche bereits den Fünfring enthält, so ist damit die Umlagerung sicher erwiesen.

Dafür spricht auch der Umstand, daß sich beide Trioxydihydrodimethyluracile, wenn man ihre wäßrige Lösung einige Zeit in der Kälte mit Kaliumbicarbonat und Kaliumcarbonat digeriert, nicht unverändert wiedergewinnen lassen. Die entstehenden Produkte konnten wegen Materialmangel nicht in reinem Zustande gewonnen werden; es ließ sich also nicht feststellen, ob der Acetallantursäure analoge Methylacetallantursäuren entstanden waren.

Bei der Oxydation der Trioxydihydrodimethyluracile bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat wurden niemals die der Acetoxalursäure¹⁾ entsprechenden Methylacetoxalursäuren beobachtet und somit wurde ein weiterer Zweck dieser Arbeit nicht erreicht.

Wäre es gelungen, nur eine der beiden Methylacetoxalursäuren



¹⁾ Diese Annalen 343, 134 (1905).

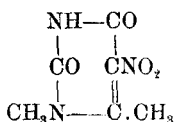
zu erhalten und unter Abspaltung von Acetyl zu ver-seifen, so hätte eine Methyloxalursäure von bekannter Konstitution entstehen müssen und damit wäre die noch immer offene Frage nach der Konstitution der bisher allein dargestellten der beiden möglichen Methyloxalursäuren gelöst gewesen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die Darstellung des α - und β -Dimethyluracils geschah durch Erhitzen von Kaliummethyluracil mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung nach der von Behrend und Thurm¹⁾ gegebenen Vorschrift.

Aitro- α -dimethyluracil.²⁾



5-Nitro-3,4-Dimethyl-2,6-Dioxypyrimidin.

10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,52 wurden in einer weithalsigen Stöpselflasche unter Kühlung mit Eis und Kochsalz innerhalb 10 Minuten mit 6 g Phosphorsäureanhydrid versetzt; das Nitriergemisch wurde unter häufigem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen und darauf im Verlaufe einer Stunde 5,0 g α -Dimethyluracil in kleinen Mengen eingetragen. Das Dimethyluracil ging (meist nach vorübergehender Rotfärbung) in Lösung. Nachdem das Reaktionsgemisch noch etwa 16 Stunden in der allmählich schmelzenden Kältemischung stehen gelassen war, wurde es auf Eisbrei gegossen. Es schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die, mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschen und mit Äther nachbehandelt, einen Schmelzpunkt von 245^o

¹⁾ Diese Annalen 323, 166 (1902).

²⁾ Vgl. Osten, diese Annalen 343, 136 (1905).

zeigten. Die Ausbeuten an Nitrodimethyluracil schwankten zwischen 49 und 87 Proz. der berechneten. Der Grund für das schlechte Ergebnis einzelner Versuche ist darin zu suchen, daß die verwendete Salpetersäure statt eines spezifischen Gewichtes von 1,52 nur ein solches von 1,4975 hatte, bzw. daß das α -Dimethyluracil zu schnell eingetragen wurde. Zur Erlangung guter Ausbeuten unbedingt erforderlich ist, wie schon Osten beim Methyluracil fand, höchst konzentrierte, von niederen Stickstoffoxyden möglichst freie Salpetersäure, gute Kühlung und sehr langsames Eintragen des zu nitrierenden Körpers.

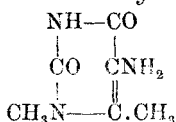
Dagegen scheint es förderlich zu sein, wenn das Gemisch nach dem Eintragen sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt.

Das zweimal aus heißem Wasser umkrystallisierte Rohprodukt bestand aus sattgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 249—250°.

- I. 0,1271 g gaben 0,1838 CO₂ und 0,0492 H₂O.
 II. 0,1369 g „ 0,1937 CO₂ „ 0,0490 H₂O.
 III. 0,1542 g „ 30.55 ccm Stickgas bei 20° u. 756 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₈ H ₇ N ₃ O ₄	I	II	III
C	38,90	39,44	38,59	—
H	3,81	4,23	4,00	—
N	22,71	—	—	22,44

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß eine Reihe von Versuchen unternommen wurde, eines der beiden Nitrodimethyluracile durch Methylieren des Kalisalzes des verhältnismäßig leicht zugänglichen Nitromethyluracils zu erhalten. Kaliumnitromethyluracil setzte sich jedoch beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl nicht um; beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr wurden, selbst wenn eine Temperatur von 100—120° nicht überschritten wurde, nur schmierige Produkte neben reichlichen Mengen gasförmiger erhalten.

Amino- α -dimethyluracil,

5-Amino-3,4-dimethyl-2,6-dioxyypyrimidin.

Die Reduktion des Nitrodimethyluracils wurde nach der von Behrend und Grünwald für die Darstellung von Aminouracil gegebenen Vorschrift¹⁾ ausgeführt. 5 g Nitro- α -dimethyluracil wurden in 200 ccm heißen Wassers gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und 5 g 0,5 mm starker amalgamierter Aluminiumdraht hinzugegeben. Dann wurde 2—3 Stunden gekocht, bis die ursprünglich tiefgelbe Lösung farblos geworden war.

Sie wurde vom Tonerdeniederschlag getrennt, dieser dreimal mit je etwa 150 ccm Wasser ausgekocht und die gesamten Filtrate auf dem Wasserbade stark eingengt. Nach dem Erkalten schieden sich gelb gefärbte Krystalle aus, die, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, einen Schmelzpunkt von 280° zeigten. Aus der Mutterlauge konnten noch zwei weitere nahezu reine Krystallisationen gewonnen werden.

Bei späteren Versuchen erwiesen sich mehrere Proben von käuflichem Aluminiumdraht, die wahrscheinlich durch andere Metalle verunreinigt waren, als ungeeignet für die Reduktion; sie wirkten kaum auf das Nitrouracil ein. Statt des Drahtes wurde daher mit gutem Erfolg die doppelte Menge amalgamierter Aluminiumgrieß verwendet, von dem die Hälfte zu Anfang des Versuchs, die Hälfte nach etwa einer Stunde zugesetzt wurde.

Die Ausbeuten an Amino- α -dimethyluracil betragen 63,6—82,2 Proz., im Mittel 72 Proz. der berechneten.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich; er schmilzt bei 281—282°.

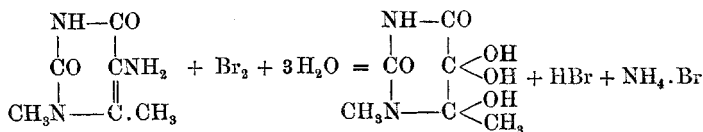
I. 0,1271 g gaben 0,2161 CO₂ und 0,0685 H₂O.

II. 0,1385 g „ 33,1 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

¹⁾ Diese Annalen 369, 256 (1899).

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_9N_3O_2$	I	II
C	46,42	46,37	—
H	5,85	6,02	—
N	27,10	—	27,08

Trioxydihydro- α -dimethyluracil,



3,4-Dimethyl-4,5-trihydroxy-2,6-dioxyypyrimidin.

Die Gewinnung der dreifach hydroxylierten Dihydrodimethyluracile durch Oxydation von Aminodimethyluracil mit Bromwasser bietet, der überaus großen Löslichkeit in Wasser wegen, weit mehr Schwierigkeiten als die des niederen Homologen.¹⁾

Als Ergebnis einer ganzen Reihe von Versuchen, die in der Hauptsache mit dem in verhältnismäßig größerer Menge zur Verfügung stehenden Trioxydihydro- β -dimethyluracil angestellt wurden, erwies sich schließlich nachstehend beschriebene Arbeitsweise als die zweckmäßigste:

2 g Amino- α -dimethyluracil wurden in wenigen Kubikzentimetern Wasser suspendiert und dazu etwas mehr als 2,1 g (der berechneten Menge) Brom in 4 Portionen unter Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch gegeben. (Wurde zur Kühlung Leitungswasser verwandt oder überhaupt nicht gekühlt, so entstand stets in geringen Mengen ein in Ammoniak und Wasser schwerlöslicher Körper, der zwischen 192 und 196° unter Zersetzung schmolz.) Die gelbrot gefärbte, stark bromwasserstoffsäure Lösung wurde nach $\frac{1}{4}$ Stunde mit etwas mehr als der zur Neutralisation von 1 Mol. HBr erforderlichen Menge Bleicarbonat nach und nach versetzt (meist 2,5 g). Nach eingetretener Neutralität wurde das Bleibromid abfiltriert, das Filtrat auf einem Uhrglase im Exsiccator über konz. Schwefelsäure neben Ätzkali 20—24 Stunden bei

¹⁾ Diese Annalen 343, 138 (1905).

4 mm Druck belassen. In den meisten Fällen hatten sich dann in der Mitte des Uhrglases derbe Krystallaggregate gebildet (Trioxydihydro- α -dimethyluracil), umgeben von einem feinkrystallinen Kranz von Bromammonium. Letzterer konnte mechanisch entfernt, die kompakteren Krystallmassen durch Decken mit wenig Wasser in den günstigsten Fällen bromfrei, meist noch ganz schwach mit Silbernitrat reagierend gewonnen werden.

Die Ausbeuten sind aus der weiter unten gegebenen Tabelle ersichtlich.

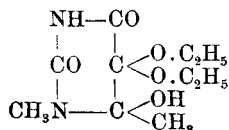
Zur Analyse wurden die ganz oder fast bromidfreien Krystalle, vom Zersetzungsp. 120° , in wenig 30° warmem Wasser gelöst und zur Lösung, zwecks Vermeidung von Umlagerungen¹⁾, ein Tropfen Essigsäure gegeben. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure nahezu zur Trockne gebracht, die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser gedeckt, nochmals in derselben Weise umkrystallisiert und über Chlorcalcium getrocknet.

Der Körper zeigte einen Zersetzungspunkt von 120° , war rein weiß und vollkommen bromfrei:

I.	0,1385 g	gaben	0,1887 CO ₂	und	0,0641 H ₂ O.
II.	0,1701 g	„	0,2314 CO ₂	„	0,0825 H ₂ O.
III.	0,1491 g	„	0,2050 CO ₂	„	0,0714 H ₂ O.
IV.	0,1512 g	„	19,3 ccm	Stickgas bei	18° u. 744 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₆	Gef.			
		I	II	III	IV
C	37,87	37,16	37,10	37,50	—
H	5,30	5,18	5,43	5,36	—
N	14,74	—	—	—	14,36

Diäthoxyhydroxydihydro- α -dimethyluracil,



5-Diäthoxy-4-hydroxy-3,4-Dimethyl-2,6-Dioxy-pyrimidin.

Bei Versuchen, das Trioxydihydromethyluracil aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, hatte Osten die

¹⁾ Diese Annalen 343, 141 (1905).

Abscheidung von Diäthyltrioxydihydromethyluracil beobachtet. Analoge Produkte liefern auch die beiden Trioxydihydrodimethyluracile.

Über die leichte Äthylierbarkeit von hydroxylierten Ureiden vergleiche übrigens Fischer¹⁾ (Äthylierung des Hydroxykaffeins mit Brom und Alkohol) und die neuesten Arbeiten von Biltz.²⁾

Die bei der Darstellung und Reinigung des Trioxydihydro- α -dimethyluracils abfallenden Mutterlaugen und Waschwässer wurden gemeinsam mit dem mechanisch entfernten Bromammonium im Vakuum möglichst schnell zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit einigen Kubikzentimetern absolutem Alkohol 15 Minuten zwischen 70 und 80° gehalten, die Lösung mit der etwa 25 fachen Menge über Natrium getrocknetem Äther versetzt und filtriert. Das vom Bromammonium getrennte ätherische Filtrat hinterließ nach Verdunsten des Lösungsmittels einen krystallinen Körper, der oberhalb 106° sinterte und sich bei 116° zersetzte.

Zweimal aus wenig absolutem Alkohol von 78—80° umkrystallisiert, schmolz er scharf von 114—116°.

Diäthoxyhydroxydihydro- α -dimethyluracil löst sich in etwa 10 Tln. kaltem absolutem Alkohol, schwerer in Äther, überaus leicht in Wasser und warmem Alkohol.

I. 0,1486 g gaben 0,2646 CO₂ und 0,1008 H₂O.

II. 0,1611 g „ 16,35 ccm Stickgas bei 18° u. 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₅	Gef.	
		I	II
C	48,75	48,56	—
H	7,37	7,59	—
N	11,38	—	11,42

Ausbeuten an Trioxydihydro- und Diäthoxyhydroxydihydro- α -dimethyluracil:

¹⁾ Diese Annalen 215, 253 (1882).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1612 ff. (1910).

Amino- α -Dim.-Ur. angewandt	Erhalten an	
	Trioxydihydro- α -Dim.-Ur.	Diäthoxyhydroxydi- hydro- α -Dim.-Ur.
4,0 g	1,55 g	Nicht bestimmt
4,0	2,30	" "
4,0	1,1	} 5,2 g
8,0	5,0	

Oxydation des Trioxydihydro- α -dimethyluracils.

1,9 g ($\frac{1}{100}$ g-Mol.) Trioxydihydro- α -dimethyluracil wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und dazu eine Auflösung von 0,55 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser ($\frac{1}{100}$ g-At. Sauerstoff) und 0,7 g Kaliumbicarbonat gegeben. Die Oxydation verlief ohne merkbare Wärmeentwicklung und war nach 2—3 Stunden beendet. Das alkalisch reagierende Filtrat vom Mangandioxyd, welches keine Oxalsäure-, wohl aber Oxalursäurereaktion gab, wurde mit konz. Salzsäure genau neutralisiert und im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde längere Zeit mit 90 prozentigem Alkohol bei 70—80° digeriert und filtriert. Zurück blieben oxalsaures Kalium und Chlorkalium. Bereits nach kurzem Stehen erstarrte die alkoholische Lösung zu der für methyloxalursaures Kalium charakteristischen Gallerte. Sie wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und mit 2 ccm Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern der von Spuren unlöslicher Substanz abfiltrierten Lösung mit etwa dem gleichen Volumen konz. Salzsäure schieden sich Krystalle vom Zersetzungsp. 192° ab. Dieselben gaben Oxalursäurereaktion und zeigten unter dem Mikroskop die für Methyloxalursäure charakteristische Form: langgestreckte, rhombisch begrenzte Blättchen. Der spitze Winkel des Rhombus wurde im Mittel zu 27° gemessen. Die im stumpfen Winkel gelegene Auslöschungsrichtung (Richtung größter optischer Elastizität) bildete mit der Längs-

richtung einen Winkel von 63° . Breusing¹⁾ fand 26° bzw. 64° .

Das salzsaure Filtrat von der Methyloxalursäure gab an Äther Methylparabansäure ab, welche zweimal aus ganz schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert bei 150 — 152° schmolz und die Parabansäurereaktion gab. Die Krystalle erschienen unter dem Mikroskop als in die Länge gezogene Sechsecke, welche parallel und senkrecht zur Längserstreckung, der Richtung kleinster optischer Elastizität, auslöschten. Die Messung der Winkel ergab für alle annähernd den gleichen Wert von 120° .

Mischprobe mit Methylparabansäure aus Theobromin ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,1203 g gaben 0,1652 CO₂ und 0,0376 H₂O.

	Ber. für C ₄ H ₄ N ₂ O ₃	Gef.
C	37,48	37,45
H	3,15	3,49

Ein zweiter gleichartiger Versuch lieferte keine wahrnehmbaren Mengen von Methyloxalursäure, jedoch relativ viel Methylparabansäure; ein dritter, bei dem Braunstein und Filtrat nicht sofort nach Beendigung der Oxydation, sondern erst nach $22\frac{1}{2}$ stündigem Stehen getrennt wurden, lieferte Methyloxalursäure und Methylparabansäure im Verhältnis von etwa 2:1.

Offenbar wird die Methylparabansäure schon durch Kaliumcarbonat langsam verseift, und das Verhältnis der Ausbeuten an dieser und Methyloxalursäure hängt von der Zeit, während welcher die Lösung nach beendeter Oxydation vor der Neutralisation stehen bleibt, und von der Genauigkeit des Neutralisierens ab.

Es wurden erhalten

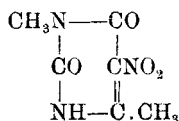
aus Trioxydi- hydro- α -Dim.-Ur.	Methyloxalursäure	Methylparabansäure
0,95 g	0,2 g	Nicht bestimmt
1,9	0,0	0,55 g
1,9	0,55	0,3

¹⁾ Diese Annalen 323, 167 (1902).

Daß die Methylparabansäure nicht etwa aus Methyl-oxalursäure entstanden war, ergab sich aus folgendem Versuch:

0,1 g Methyl-oxalursäure wurde mit 5 ccm 17 prozentiger Salzsäure etwa 1 Stunde digeriert. Das Filtrat gab an Äther keine nachweisbaren Mengen von Methylparabansäure ab.

Nitro-β-dimethyluracil,



5-Nitro-1,4-dimethyl-2,6-dioxyypyrimidin.

β-Dimethyluracil wurde in der gleichen Weise nitriert wie das Isomere.

Die Ausbeuten wechselten zwischen 39 und 86 Proz. der berechneten; im Mittel wurden bei 10 Versuchen 69 Proz. erhalten. Auch hier sind die Ausbeuten abhängig von der Konzentration der Salpetersäure, der Kühlung während des Eintragens und der auf das Eintragen verwandten Zeit.

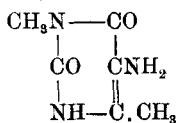
Das Rohprodukt vom Schmelzp. 225—226° schmolz, aus heißem Wasser zweimal umkrystallisiert, zwischen 229—230° unter Zersetzung. Hellgelbe Prismen, welche parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschten. Bemerkenswert ist, daß sowohl die Nitro- wie auch die Aminoverbindung des β-Dimethyluracils niedriger schmelzen als die entsprechenden Derivate des α-Dimethyluracils, während die Muttersubstanzen das umgekehrte Verhalten zeigen.

I. 0,1410 g gaben 0,2026 CO₂ und 0,0506 H₂O.

II. 0,1994 g „ 39,4 ccm Stickgas bei 20° u. 756 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₇ N ₃ O ₄	I	II
C	38,90	39,19	—
H	3,81	4,01	—
N	22,71	—	22,38

Amino- β -dimethyluracil.



5-Amino-1,4-dimethyl-2,6-dioxypyrimidin.

Die Reduktion des Nitro- β -Dimethyluracils wurde wie die des Isomeren durchgeführt.

Die Ausbeuten waren durchweg etwas höher als dort; nämlich 80—99 Proz., im Mittel 89,5 Proz. der berechneten.

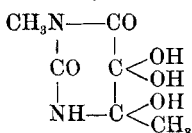
Das schwachgelbe Rohprodukt schmolz zwischen 253 und 255° unter Zersetzung; das einmal aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisierte weiße Präparat zwischen 256 und 257°.

I. 0,1374 g gaben 0,2354 CO₂ und 0,0741 H₂O.

II. 0,1432 g „ 34,0 ccm Stickgas bei 19° u. 750 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	I	II
C	46,42	46,72	—
H	5,85	6,03	—
N	27,10	—	26,81

Trioxydihydro- β -dimethyluracil,



1,4-Dimethyl-4,5-trihydroxy-2,6-dioxypyrimidin.

Für die Darstellung des Trioxydihydro- β -dimethyluracils sowie seiner Äthylverbindung gelten die bei der Beschreibung des Isomeren gegebenen Vorschriften.

Das zweimal aus ganz wenig essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte Trioxydihydro- β -dimethyluracil zersetzte sich bei 133°.

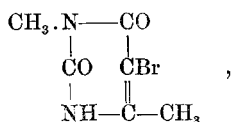
I. 0,1358 g gaben 0,1921 CO₂ und 0,0643 H₂O.

II. 0,1695 g „ 22,25 ccm Stickgas bei 16° u. 740 mm Druck.

III. 0,1482 g „ 0,2089 CO₂ und 0,0695 H₂O.

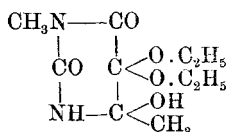
	Ber. für C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₅	I	Gef. II	III
C	37,87	38,58	—	38,44
H	5,30	5,30	—	5,25
N	14,74	—	14,82	—

Es sei hier bemerkt, daß bei zwei Versuchen, bei denen dasselbe, wie gewöhnlich dargestellte Präparat von Amino- β -dimethyluracil verwendet wurde, nicht Trioxydihydrodimethyluracil, sondern Brom- β -dimethyluracil



2 g umkrystallisiertes Produkt vom Schmelzpt. 243° aus 4 g Aminodimethyluracil, erhalten wurde. Eine Reproduktion der Versuche gelang nicht; der merkwürdige Verlauf der Reaktion konnte daher nicht aufgeklärt werden. Eine Verwechslung bei Entnahme des Ausgangsmaterials erscheint ausgeschlossen; übrigens würde die Bildung des Bromdimethyluracils aus irgend einem der in Frage kommenden Körper kaum leichter zu erklären sein als die aus Aminodimethyluracil.

Diäthoxyhydroxydihydro- β -dimethyluracil,



5-Diäthoxy-4-hydroxy-1,4-dimethyl-2,6-dioxypyrimidin.

Das Diäthylderivat des Trioxydihydro- β -Dimethyluracils wurde aus den Mutterlängen des Trioxydihydro- β -dimethyluracils ebenso wie das entsprechende Derivat des α -Dimethyluracils dargestellt. In größeren Mengen entstand es begreiflicherweise, wenn das Trioxydihydrodimethyluracil nicht abgeschieden, sondern das gesamte Produkt, wie angegeben, verarbeitet wurde.

Das Rohprodukt schmolz unter Zersetzung zwischen

114 und 116°, zweimal aus 70—80° warmem absolutem Alkohol umkrystallisiert, zwischen 124 und 126°.

Diaethoxy-hydroxydihydro- β -dimethyluracil ist in etwa 20 Thn. kaltem absolutem Alkohol, schwerer in Äther, leicht in warmem absolutem Alkohol löslich.

I. 0,2295 g gaben 0,4114 CO₂ und 0,1585 H₂O.

II. 0,2370 g „ 23,1 ccm Stickgas bei 15° u. 738 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₅	I	II
C	48,75	48,89	—
H	7,37	7,73	—
N	11,38	—	11,03

Ausbeuten an Trioxydihydro- β -dimethyluracil und dessen Äthylderivat:

Amino- β -dimethyluracil angewandt	Erhalten an	
	Trioxydihydro- β -dimethyluracil	Diäthoxyhydroxydihydro- β -dimethyluracil
1,9	0	2,0
5,0	0	5,8
7,5	0	7,95
4,0	0,7	3,35
4,0	2,3	2,3
4,0	1,1	3,4
8,0	3,7	5,3

Es sei noch erwähnt, daß anfänglich einige Male aus der durch Äther von Bromammonium befreiten alkoholisch-ätherischen Lösung statt eines Körpers vom Schmelzp. 114—116° ein solcher vom Schmelzp. 97 bis 110° erhalten wurde. Nach dem Umlösen aus wenig warmem Wasser oder Alkohol schmolz er zwischen 109 und 110° unter Zersetzung.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs deutete auf ein Monoäthoxydihydroxy-dihydro- β -dimethyluracil, dagegen wurde Stickstoff um 1,1 Proz. zu hoch gefunden.

Später gelang es nicht wieder, den Körper zu fassen.

Oxydation des Trioxydihydro- β -dimethyluracils.

Die Oxydation des Trioxydihydro- β -dimethyluracils lieferte dieselben Produkte wie diejenige des Trioxydihydro- α -dimethyluracils, Methyloxalursäure und Methylparabansäure, daneben aber noch Methylacetylharnstoff und Oxalsäure.

Bemerkenswert ist, daß die Oxydation des Trioxydihydro- β -dimethyluracils ungefähr zehnmal so langsam vor sich geht, wie die des Trioxydihydro- α -dimethyluracils. ($2\frac{1}{2}$:24 Stunden.) Gearbeitet wurde, wie bei der Oxydation der α -Verbindung beschrieben. Das neutralisierte Filtrat vom Braunstein wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und mit 90 prozentigem Alkohol erschöpft. Der Methylacetylharnstoff blieb bei der Digestion des Rückstandes der im Vakuum vom Lösungsmittel befreiten alkoholischen Lösung mit 2 ccm Wasser zurück und wurde durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser gereinigt.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 180 und 181° und änderte sich, als das Präparat mit Hofmannschem Methylacetylharnstoff von gleichem Schmelzpunkt verrieben wurde, nicht.

Der Versuch III wurde aus den in der Einleitung erörterten Gründen derart angeordnet, daß 1,9 g Trioxydihydro- β -dimethyluracil und 1,4 g Kaliumbicarbonat zusammen in wenig Wasser gelöst, 24 Stunden stehen gelassen, darauf mit einer Lösung von 1,05 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser versetzt und wie gewöhnlich weiter verarbeitet wurden. Methylacetylharnstoff war in diesem Fall nicht isolierbar, Methyloxalursäure in verhältnismäßig großer Menge.

Es wurden erhalten aus

Trioxydihydro- β -dimethyluracil g	Methylacetyl- harnstoff g	Methyl- oxalursäure g	Methyl- parabansäure g
I. 0,95	0,1	0,1	Nicht isoliert
II. 1,90	0,25	0,25	0,1
III. 1,90	0,0	0,45	Spuren

Umlagerung der dreifach hydroxylierten Dihydrodimethyluracile durch Alkalicarbonat. (Vgl. Einleitung.)

Je 0,95 g Trioxydihydro- α - oder Trioxydihydro- β -dimethyluracil wurden mit 0,23 g Kaliumcarbonat und 0,17 g Kaliumbicarbonat in 25 ccm Wasser gelöst, 18 Stunden stehen gelassen, die Lösungen darauf neutralisiert und im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockne gebracht. Die Rückstände wurden mit absolutem Alkohol 20 Minuten zwischen 70 und 80° gehalten, das unlösliche Chlorkalium abfiltriert und die Filtrate eingengt. Es hinterblieben in beiden Fällen Sirupe, die zwar weder direkt noch nach dem Eindampfen mit Ammoniak auf dem Wasserbade Acetallantursäurereaktion (Blaufärbung mit Eisenchlorid) gaben, aus denen sich aber auch durch Behandlung mit Alkohol die leicht gewinnbaren äthylierten Trioxydihydrodimethyluracile nicht mehr isolieren ließen.

Andeutungen für die Bildung von isomeren Trioxydihydrodimethyluracilen, wie sie beim Trioxydihydrodimethyluracil beobachtet sind, wurden nicht gefunden.

Darstellung von Methyloxalursäure aus Methylparabansäure

0,2 g aus Theobromin gewonnene Methylparabansäure wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und dazu 7,8 ccm $\frac{1}{5}$ alkoholische Kalilauge getropft.

Nach einstündigem Stehen wurde die Lösung mit einem Tropfen Salzsäure neutralisiert, im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 1 ccm Wasser aufgenommen und stark angesäuert. Es fielen 0,08 g Krystalle vom Zersetzungspunkt 190—192°. Eine Mischung mit der aus Dimethyluracil gewonnenen Methyloxalursäure zeigte denselben Zersetzungspunkt. Die Krystalle besaßen denselben Habitus wie diejenigen der bekannten Säure; der Winkel der Auslöschungsrichtung mit der Längsrichtung der Krystalle betrug im Mittel 25,5° (statt 26°). Die beiden Säuren sind demnach als identisch anzusehen.