

#### 104. Hans Rupe: Ueber Ureide von $\alpha$ -Ketonalkoholen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Betrachtet man die verschiedenen Fälle von Isomerie, wie sie in dem nach Art der Pyrazolone zusammengesetzten Fünfringe möglich sind, so gelangt man dabei auch zu einem solchen, in welchem die relative Stellung der beiden Stickstoff-Atome zur CO-Gruppe dieselbe ist, wie im Hydantoïn. Denkt man sich nämlich im Letzteren das Sauerstoff-Atom des Acetylrestes gegen  $H_2$  ausgetauscht, so erhält man das Dihydroderivat eines dem Pyrazolon isomeren Ringes. Zu einem solchen Ringe muss man gelangen, entweder durch Condensation von Harnstoff mit einem 1.2-Keton-Alkohol oder mittels Wasserabspaltung aus dem Harnstoff eines  $\alpha$ -Amido-Ketones- oder Aldehydes.

Da die 1.2-Alkohole der Ketone zum Theil, wie beim Campher, mit Sicherheit noch nicht erhalten worden sind, so bin ich bei meinen Versuchen vorläufig von den leichter erreichbaren  $\alpha$ -Amidoketonen ausgegangen. Im vorletzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> hat Traube die interessante Mittheilung gemacht, dass auch der Harnstoff eines  $\beta$ -Amidoketones sofort unter Wasseraustritt einen Ring bildet; man muss mit Traube annehmen, dass das Keton bei diesen Condensationen in seiner tautomeren Form reagirt, denn es ist andererseits Behrend<sup>2)</sup> bekanntlich nicht gelungen, aus dem Harnstoff des Amidouracils durch Wasserabspaltung zum Xanthin zu gelangen, es war in diesem Falle eben keine tautomere Form möglich. Ich möchte mir, im Hinblick auf die eben citirte Publication des Hrn. Traube, erlauben, eine kurze Mittheilung über meine Versuche zu machen.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Amido-Acetophenon. Lässt man salzsaures Amidoacetophenon und cyansaures Kali in wässriger Lösung bei Wasserbad-Temperatur auf einander einwirken, so erhält man nicht den Harnstoff, sondern gleich das um 1 Mol. Wasser ärmere Condensationsproduct desselben. Die Verbindung ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solventien (Eisessig ausgenommen) sehr schwer löslich und krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen oder Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt über  $260^\circ$ .

In verdünnter Natronlauge löst sie sich ziemlich leicht beim Kochen; durch Zusatz von Säuren wird sie unverändert daraus abgeschieden. Rasch löst sie sich beim Erwärmen mit verdünnter Salz-

1) Diese Berichte 27, 277.

2) Ann. d. Chem. 229, 40, 231, 248.

säure, beim Erkalten aber fällt sie sofort wieder aus und so krystallisirt man sie auch am besten um.

Giebt man zu dem in kochendem Alkohol suspendirten Harnstoffcondensationsproduct einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht eine tiefbraune Färbung, bei anhaltendem Kochen verschwindet sie wieder. Giebt man mehr Eisenchlorid zu, so löst sich der Körper allmählich ganz auf; beim Eindampfen erhält man das Oxydationsproduct als braune, schmierige Masse; es wurde vorläufig noch nicht näher untersucht.

Kocht man die Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung, so wird dieselbe alsbald unter Spiegelbildung reducirt, die gleiche Erscheinung zeigt sich aber auch schon bei längerem Stehen in der Kälte. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen sofort reducirt.

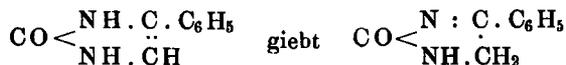
Brom wirkt substituierend, es entsteht ein Bromid vom Schmelzpunkt 185° (unter Aufkochen schmelzend).

Behandelt man das Harnstoffcondensationsproduct in Eisessiglösung mit reiner, wasserfreier Salpetersäure, so entsteht ein Nitroderivat, das aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen krystallisirt, Schmp. 160°. Der Körper löst sich leicht in kalter, verdünnter Natronlauge; beim Ansäuern erhält man eine neue Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 213° krystallisirt.

Acetylderivat. Beim Kochen des Condensationsproductes mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Monoacetylderivat. Glänzende Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 157°.

Kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali genügt, um die Acetylgruppe abzuspalten; die Lösung bleibt einen Augenblick klar, dann scheidet sich der ursprüngliche Körper wieder ab.

Ohne mich über die Constitution dieses Ringes schon bestimmter aussprechen zu wollen, so scheint mir hier das Ureid des Acetophenonalkoholes vorzuliegen; in der zuerst aus der tautomeren Form des Ketones entstandenen Verbindung mit 2 NH-Gruppen tritt eine Umlagerung unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms ein:



Es kann deswegen vorläufig auch noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob das seinerzeit von Marckwald und Ellinger<sup>1)</sup> aus dem Harnstoff des Amidoacetals dargestellte Condensationsproduct der eben beschriebenen Verbindung zu Grunde liegt; in jener Abhandlung ist nur angegeben, der Körper habe schwach saure und basische Eigenschaften und reducire ammoniakalische Silberlösung. —

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2357.

Ich hoffe über die Constitution dieses Ringes bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Amidocampher und cyansaures Kali. Das Einwirkungsproduct von cyansaurem Kali auf salzsauren Amidocampher ist, wie die Analyse ergab, der Harnstoff des Letzteren und nicht das um 1 Mol. Wasser ärmere Condensationsproduct. Er krystallisirt aus Benzol oder Aceton in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpt. 169°.

Es wird für die Frage nach der Constitution des Amidocamphers von einigem Interesse sein, zu untersuchen, ob sich hier auch eine Ringbildung unter Wasseraustritt wird erreichen lassen.

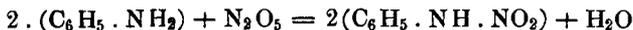
### 105. Eug. Bamberger: Nitrirung des Anilins.

[IV. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Unlängst ist gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass die Diazobenzolsäure, das Oxydationsproduct des Diazobenzols, das vierte — in der Seitenkette substituirte — Nitranilin ist.

Dieses Resultat habe ich inzwischen auf synthetischem Wege bestätigt, indem die gleiche Säure durch directe Nitrirung dargestellt wurde. Als nitrirendes Agens diente Stickstoffpentoxyd. Der Process



wird von verschiedenen Nebenreactionen begleitet. Neben der als Hauptproduct entstehenden Diazobenzolsäure findet man salpetersaures Anilin, salpetersaures Diazobenzol, Diazoamidobenzol, Ortho- und Paranitranilin und vielleicht auch Spuren von Azobenzol, auf welche jedoch nur aus dem Geruch zu schliessen war. Die Bildung von Diazobenzolnitrat und von Diazoamidobenzol ist ohne Zweifel auf Stickstoffdioxyd zurückzuführen, welches bekanntlich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur aus Salpetersäureanhydrid (neben Sauerstoff) entsteht.

10 g reine, unmittelbar vor dem Versuch dargestellte Stickstoffpentoxydkrystalle wurden geschmolzen und aus einem Tropftrichter unter beständigem Schütteln langsam zu einer auf — 20° abgekühlten Lösung von 50 g Anilin in 200 g Aether hinzugefügt. Es ist selbstverständlich, dass alle Materialien sorgfältig getrocknet waren. Die Reaction ist überaus heftig, verläuft aber in Folge der Anwesenheit überschüssigen Anilins ohne Entwicklung nitroser Dämpfe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 471, 482 und 27, 359.