

resultirten lediglich *o*- und *p*-Amidophenol, welche auf diesem Wege ungemein bequem und rasch zugänglich sind. Wieder wurden die wässrigen Lösungen mit Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht; beim *p*-Nitrophenol erstarrte das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei schimmernder Blättchen von *p*-Amidophenol (Schmp. ohne weiteres 183.5° statt 184°); bei der Orthoverbindung wurde die abgekühlte Lösung nach hinreichendem Zusatz von Kochsalz ausgeäthert. Das Orthoamidophenol hinterblieb als Rückstand des verdunstenden Aethers in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 170° (statt 170°¹⁾).

Mit der Reduction des *m*-Nitranilins bin ich eben beschäftigt.

Die Untersuchung des Phenylhydroxylamins führe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Blaskopf, diejenige des Nitrosobenzols mit Hrn. Büsdorf aus. Vorgreifend bemerken wir schon jetzt, dass Salzsäure und Bromwasserstoffsäure anders auf Phenylhydroxylamin einwirken wie Schwefelsäure: man erhält nicht oder wenigstens nur spurenweis *p*-Amidophenol, sondern *p*-Chlor- resp. *p*-Bromanilin. Offenbar geht der Bildung dieser Körper diejenige von Exochlor- resp. Exobromanilin $C_6H_5 \cdot NHCl$ resp. $C_6H_5 \cdot NHBr$ voraus.

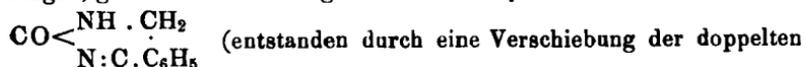
Die HH. Dr. Meimberg und Dr. Böcking habe ich auch diesmal wieder meines wärmsten Dankes für ihre werthvolle Beihülfe zu versichern.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

57. Hans Rupe: Ueber Imidazolone (Ureide von α -Ketonalkoholen) und ihre Spaltungsproducte. II.

(Eingegangen am 14. Februar.)

In einer vorläufigen Mittheilung²⁾ berichtete ich über die Darstellung eines Fünfringes durch Behandeln von Amidoacetophenon mit Kaliumcyanat; veranlasst wurde dieselbe durch eine kurze Zeit vorher veröffentlichte Arbeit von Traube³⁾ über die Entstehung eines analogen Sechsringes bei der Einwirkung von cyansaurem Kali auf ein β -Amidoketon. Ich war derselben Meinung wie Traube, dass bei dieser Ringschliessung das Keton in seiner tautomeren Form reagirt, glaube aber vorläufig für meinen Körper die Constitutionsformel



¹⁾ Diese Darstellung der Amidophenole und Diamine mit Zink und Wasser eignet sich sehr für Vorlesungszwecke.

²⁾ Diese Berichte 27, 582.

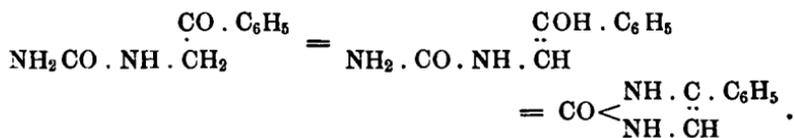
³⁾ Diese Berichte 27, 277.

Bindung) annehmen zu müssen, da nur ein Monoacetylderivat erhalten werden konnte. Seitdem sind ähnliche Körper von Gabriel¹⁾ dargestellt worden, die Bildung solcher Condensationsproducte mit Harnstoff scheint eine ganz allgemeine Reaction der α -Amidoketone zu sein.

Ich versäumte in meiner Mittheilung anzugeben, dass ein solcher Körper vermuthlich schon von Anschütz²⁾ erhalten wurde durch Condensation von Harnstoff mit Benzoïn, wahrscheinlich wird man, ausgehend von dem Harnstoff des Desylamins, zu demselben Körper gelangen³⁾.

Phenyl-Imidazolone.

In Folgendem möchte ich über einige Spaltungsproducte des Phenyl-Imidazolons Bericht erstatten. Ich hoffte durch die Bearbeitung dieses Gebietes über die Constitution dieser Klasse von Verbindungen die nöthige Aufklärung zu erhalten, dann aber schien mir auch der Vergleich mit den so nahe verwandten Gruppen der Hydantoïne und Pyrazolone einiges Interesse beanspruchen zu können. Die bis jetzt gewonnenen Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Die Constitution des Phenylimidazolons und vermuthlich aller analogen Körper entspricht vollkommen der Annahme, dass das Keton bei der Ringschliessung in der tautomeren Form reagirt, die Bildung des hier zu besprechenden Körpers vollzieht sich demnach im Sinne folgender Gleichung:



Pinner und Spilker⁴⁾ haben gefunden, dass solche Harnstoffringe, wie die Hydantoïne, nur Monoacetylderivate geben.

Lässt man auf das Phenyl-Imidazolone unter gewissen Bedingungen Salpetersäure einwirken, so findet Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung statt, der Ring wird gelöst und man erhält Formylbenzoylharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$. Wenn man diesen mit Alkalien behandelt, so zerfällt er in Benzoësäure, Ameisensäure und Harnstoff, die letzten Producte der Spaltung.

Ebenfalls beweisend für die angenommene Constitutionsformel sind die Ergebnisse der Bromirung: Es finden hier zwei Vorgänge

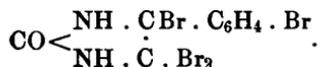
¹⁾ Gabriel u. Posner, diese Berichte 27, 1037.

²⁾ Anschütz u. Geldermann, Ann. d. Chem. 261, 135.

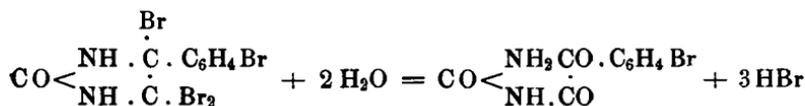
³⁾ Hr. Prof. Anschütz hat sich die Bearbeitung dieses Themas vorbehalten.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 691.

neben einander statt, nämlich Addition und Substitution, und es wird dabei ein — allerdings sehr unbeständiger — Körper gebildet, dem unzweifelhaft folgende Formel zukommt:

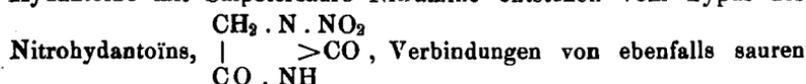


Beim Behandeln mit Wasser geht eine merkwürdige Oxydation unter Ringspaltung vor sich, es entsteht schliesslich ein Ureid der *p*-Brombenzoylameisensäure:



Dieses Ureid kann zerlegt werden in Harnstoff und die entsprechende Säure; Behandeln mit Natrium-Amalgam bewirkt dieselbe Spaltung, daneben aber noch eine Reduction der Säure zu Mandelsäure.

Das erste Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf das Phenyl-Imidazolone ist ein Nitroderivat von saurem Charakter. Dasselbe kann entstanden sein entweder durch Ersatz des Wasserstoffatoms der CH- oder einer Amidogruppe durch NO₂. Der Körper verhält sich nun in manchen Beziehungen den von Knorr dargestellten Nitropyrazolonen analog, bei welchen sich die Nitrogruppe am Kohlenstoff befindet, dennoch bin ich der Ansicht, dass hier NO₂ an Stickstoff gebunden ist, und zwar aus folgenden Gründen: Franchimont und Klobbie¹⁾ haben bekanntlich gefunden, dass beim Behandeln der Hydantoïne mit Salpetersäure Nitramine entstehen vom Typus des



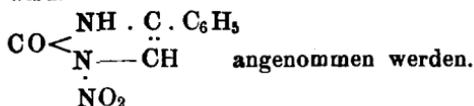
Eigenschaften, welche Salze bilden u. s. w. Einige derselben, z. B. das Nitrohydantoïn spalten beim Kochen mit Wasser den Harnstoffring auf unter Ausscheidung von Kohlensäure und es entstehen dabei Körper wie das Nitroamidoacetamid, NO₂ · NH · CH₂ · CO · NH₂. Allein die Beständigkeit dieser Nitramine hängt augenscheinlich ganz bedeutend von der Natur der mit dem Ring verbundenen Gruppen²⁾ ab, indem andere wiederum durch Kochen mit Wasser nicht zerlegt werden.

Das Nitrophenylimidazolone ist gegen die Einwirkung kochenden Wassers ganz beständig, erst heisse verdünnte Säuren bewirken unter Entfernung der Nitrogruppe tiefgreifende Zersetzung. Besonders bemerkenswerth aber scheint mir der Umstand zu sein, dass bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure Formylbenzoylharnstoff gebildet

¹⁾ Recueil des travaux chimiques 7, 12, 1236.

²⁾ loc. cit. 255.

wird. Demnach müsste für diesen Nitrokörper die Constitution



Darstellung des salzsauren ω -Amidoacetophenons.

Das Amidoacetophenon wurde dargestellt durch Reduction des von Claisen und Manasse entdeckten Nitrosoacetophenons. Die von Angeli¹⁾ hierfür empfohlene Anwendung von Zinkstaub und Eisessig erwies sich als durchaus nicht vortheilhaft, da die Ausbeuten nach dieser Methode sehr zu wünschen übrig lassen; weit besser gelangt man zum Ziele, wenn man mit Zinnchlorür und Salzsäure arbeitet, ein Verfahren, was auch von Gabriel benutzt wurde.

Eine concentrirt alkoholische Lösung von 40 g Nitrosoacetophenon wird allmählich in eine kalt gehaltene Lösung von 130 g Zinnchlorür in 196 ccm rauchender Salzsäure eingetragen, (sehr zweckmässig versetzt man noch mit etwas metallischem Zinn). Das Zinndoppelsalz scheidet sich sofort ab und kann nach einiger Zeit über einem Platinconus abgesogen werden. Aus dem Filtrat erhält man bei Concentration auf dem Wasserbade noch einige Gramme des Salzes. Man nimmt in Wasser auf und dampft die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung ein; wenn die Krystallisation des salzsauren Salzes beginnt, so verjagt man den Rest der Säure durch oft wiederholtes Zufügen von Methylalkohol. Man erhält dann schliesslich das Chlorhydrat als ein weissliches, krystallinisches Pulver.

Phenylimidazon. Eine filtrirte wässrige Lösung von 20 g salzsaurem Amidoacetophenon wird mit 20 g Kaliumcyanat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Condensationsproduct scheidet sich allmählich in röthlichen Nadelchen aus und ist in diesem Zustande für die meisten Versuche schon rein genug.

Zur weiteren Reinigung krystallisirt man es aus kochendem Eisessig um, man erhält so feine weisse Nadeln, die ungefähr bei 300° unter Zersetzung schmelzen. Die übrigen Eigenschaften dieses Körpers sind schon in der früheren Mittheilung ausführlich beschrieben worden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$.

Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.84, » 4.75, » 17.13.

Acetylderivat. Die Acetylirung des Imidazolons geht nicht leicht vor sich, man muss bei Anwendung von 5 g wenigstens 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid kochen, beim Erkalten scheidet sich dann

¹⁾ Diese Berichte 26, 1715.

die Monoacetylverbindung aus. Sie krystallisirt aus viel heissem Alkohol in grossen glänzenden Prismen vom Schmp. 157°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

Procente: C 65.34, H 4.95.

Gef. » » 65.34, » 5.24.

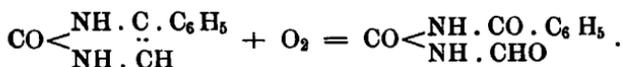
Die Angaben über die Verseifung dieser Verbindung findet man schon in der ersten Mittheilung.

Einwirkung von Salpetersäure. Lässt man auf das Phenylimidazon Salpetersäure im Ueberschuss einwirken, so wird der Ring an der Stelle der Doppelbindung gespalten und man erhält als Ergebniss dieser Oxydation Formylbenzoylharnstoff.

Formylbenzoylharnstoff. 5 g fein gepulvertes Imidazon werden in etwa 50 ccm Eisessig suspendirt, dies Gemenge wird sodann langsam unter beständigem Schütteln in 30 ccm durch Eis gut gekühlte reine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.405 eingetragen. Die Verbindung löst sich sofort auf, die Flüssigkeit färbt sich während einiger Sekunden tiefbraun, wird aber nach kräftigem Umschütteln wieder weingelb. Ist Alles eingetragen, so lässt man das Kölbchen ruhig im Eise stehen, es beginnt dann bald die Ausscheidung feiner weisser Nadeln, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen.

Sobald eine leichte Gasentwicklung zu bemerken ist, giesst man auf Eis, wobei der noch in Lösung befindliche Theil der Substanz ausfällt, saugt sofort ab und wäscht mit Eiswasser nach. Diese Arbeiten müssen rasch ausgeführt werden, da der Körper in Berührung mit wässrigen Säuren sich fortwährend zersetzt. Man trocknet dann auf porösem Thon im Vacuumexsiccator.

Zur Reinigung krystallisirt man zweimal aus verdünntem Alkohol um. Lange flache Nadeln, Schmp. 161°.



Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_3$.

Procente: C 56.26, H 4.16, N 14.58.

Gef. » » 56.55, » 4.48, » 14.70.

Der Harnstoff ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Von kalten verdünnten Alkalilösungen, ebenso von kochender Soda wird er leicht aufgenommen, allerdings unter Zersetzung und Bildung von Benzoylharnstoff. Silbernitrat, zu einer heissen ammoniakalischen Lösung der Verbindung gegeben, wird sogleich reducirt.

Benzoylharnstoff. Der Formylbenzoylharnstoff wird in Wasser vertheilt und dann unter Umschütteln und guter Kühlung tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis Alles gelöst ist. Man wirft dann noch einige Eisstückchen in die Flüssigkeit und säuert mit verdünnter Salz-

säure an, der Benzoylharnstoff fällt in weissen Flocken aus und kann leicht durch Umkrystallisiren aus heissem, wenig verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Feine, moosartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Der Nachweis, dass bei dieser Reaction Ameisensäure abgespalten wird, kann leicht erbracht werden.

Das saure Filtrat vom rohen Benzoylharnstoff wird mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt; erwärmt man dann die ammoniakalische Flüssigkeit mit Silbernitrat während kurzer Zeit, so werden reichliche Mengen Silber, zum Theil unter Spiegelbildung, abgeschieden.

Bequemer als mit Natronlauge kann man die Ameisensäure mit Mineralsäuren abspalten. Man löst den Formylbenzoylharnstoff in heissem Alkohol, setzt dann einige Cubikcentimeter starke Salzsäure dazu und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich schon der grösste Theil des Benzoylharnstoffs ab und der Rest wird durch Wasser gefällt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_2N_2$.

Procente: C 58.54, H 4.89, N 17.08.

Gef. » » 58.76, » 5.16, » 17.27.

Der Benzoylharnstoff ist eine schon längst bekannte Verbindung, doch liegen sehr wenige Angaben über denselben vor. Zinin¹⁾ giebt an, den Körper durch Erhitzen von 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Benzoylchlorid bei 150° erhalten zu haben, der Schmelzpunkt liegt nach ihm bei 200°; Geuther, Scheitz und Marsh²⁾ erhitzten Benzoësäureanhydrid mit Harnstoff und fanden den Schmelzpunkt 208°. Ich wiederholte den Versuch von Zinin und fand, dass bei den von ihm gewählten Mengenverhältnissen die Reaction sich glatt schon bei 100° vollzieht. Das mit Wasser gewaschene Rohproduct wurde mit Aether (worin es schwer löslich ist) zur Entfernung von Benzoësäure behandelt und dann 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmolz dann bei 215° und zeigte sich in jeder Beziehung identisch mit dem aus dem Imidazolon gewonnenen Harnstoff.

Phenyl-nitro-Imidazolon. Behandelt man das Phenyl-Imidazolon statt mit überschüssiger Salpetersäure mit nur 1 Mol. derselben, so wirkt die Säure substituierend und es entsteht ein Nitroderivat.

5 g Imidazolon, in 40 ccm Eisessig suspendirt, werden, indem mit Eis gut gekühlt wird, tropfenweise mit 1.5 ccm reiner Salpetersäure von 66 pCt. versetzt. Lässt man die so erhaltene klare Lösung im Eise stehen, so sieht man den Nitrokörper sich in feinen gelben Nadeln abscheiden; nach einer Stunde giesst man auf Eis, saugt ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Gelbe, glänzende

¹⁾ Ann. d. Chem. 92, 404.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 305.

Blättchen; der Zersetzungspunkt derselben ist nicht ganz scharf zu bestimmen, denn bei raschem Erhitzen findet man ihn bei 207°, bei langsamem bei 203°, aber schon bei 195° sind Spuren einer Zersetzung wahrzunehmen.

Analyse: Ber. für $C_9H_7O_3N$.

Procente: C 52.68, H 3.41, N 20.49.

Gef. » » 53.17, » 3.32, » 20.60.

Leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether, schwer in Benzol und Ligroin.

Diese Nitroverbindung besitzt stark sauren Charakter; in Soda löst sie sich bei schwachem Erwärmen, in verdünnten Alkalien schon in der Kälte mit schön dunkelrother Farbe. Aus einer neutralen ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein rothes, flockiges, ziemlich beständiges Salz, ebenso erzeugen die Lösungen von Calcium und Baryum sowie der Schwermetalle voluminöse Fällungen.

Beim Kochen mit Wasser sowohl, wie mit verdünnten Alkalien wird der Körper nicht verändert; längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet die Nitrogruppe ab (im Kühlrohr werden rothe Dämpfe sichtbar) und bewirkt tiefgreifende Zersetzung unter Bildung schmieriger Substanzen.

Um eine etwas stärkere Einwirkung der Salpetersäure auf das Nitroderivat zu studiren, wurde dasselbe, in wenig Eisessig vertheilt, mit etwas reiner Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade ganz vorsichtig erwärmt, bis eben Alles in Lösung gegangen war. Aus der sogleich auf Eis gegossenen Flüssigkeit fielen weisse Flocken aus; nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte der Körper den Schmp. 161° des Formylbenzoylharnstoffs. Nach dem Auflösen desselben in verdünnter Natronlauge wurde durch Salzsäure Benzoylharnstoff vom richtigen Schmp. 215° ausgeschieden.

Einwirkung von Brom.

Brom scheint sich, ohne gleichzeitige Substitution, an die Doppelbindung des Phenylimidazolons nicht zu addiren. Lässt man das Brom auch unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln auf den Körper einwirken, z. B. in Eisessiglösung unter starker Kühlung, so bemerkt man doch stets eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff, ohne dass dabei eine einheitliche Verbindung erhalten wird.

Ureid der *p*-Brombenzoylameisensäure. Fein gepulvertes Imidazolon wird, in Portionen von 2 g auf Uhrgläsern ausgebreitet, während zwölf Stunden Bromdämpfen ausgesetzt; es verwandelt sich dabei allmählich in ein halbfestes, öliges Bromid. Eine Reinigung und Isolirung desselben wollte auf keine Weise gelingen; durch Waschen mit Chloroform, worin es schwer löslich ist, konnte es von überschüssigem anhaftenden Brom befreit werden, aber es blieb dann

ein dunkelrothes Oel zurück, das beständig Bromdämpfe entwickelte, so dass an eine Analyse nicht zu denken war. Das Bromid wurde deshalb, nach dem freiwilligen Verdunsten des anhaftenden Broms durch Wasser zersetzt, wobei Alles unter beträchtlicher Erwärmung und reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem festen Kuchen erstarrte.

Das Product wurde dann mit etwas Bisulfidlösung zerrieben, filtrirt und nach gutem Waschen aus heissem Wasser umkrystallisirt, das erste Mal, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Thierkohle. So erhält man schliesslich das Ureid der *p*-Brombenzoylameisensäure in glänzenden kleinen Prismen vom Schmp. 186.5°.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$.

Procente: C 39.85, H 2.58, N 10.33, Br 29.52.

Gef. » » 39.98, » 2.77, » 10.55, » 29.69.

Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. In verdünnten Alkalien und in Soda ist das Ureid ebenfalls leicht löslich und fällt beim Ansäuern unzersetzt wieder aus; kocht man dagegen mit Natronlauge, so wird Harnstoff abgespalten. Gegen Säuren ist die Verbindung sehr beständig.

Hydrazon. Versetzt man eine kalte Lösung des Ureids in Eisessig mit Phenylhydrazin und lässt 12 Stunden stehen, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigt dieses Hydrazon den Zersetzungspunkt 151°, allerdings nicht scharf, denn die Gasentwicklung beginnt schon einige Grade vorher. Gelbe, feine Nadeln.

Reduction. Natriumamalgam wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Ureid nicht ein; bei gelinder Wärme aber, bei ungefähr 40°, geht die Reduction damit äusserst glatt vor sich, indem der Harnstoff abgetrennt und der Säurerest quantitativ in Mandelsäure übergeführt wird. Auf 1 g Substanz werden etwa 15 g Amalgam von 3 pCt. verbraucht, zur Vollendung der Reaction wird schliesslich noch einige Zeit auf kochendem Wasserbad erwärmt. Die vom Quecksilber abgegosene und angesäuerte Flüssigkeit wird darauf mit Aether erschöpft, der Aether mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und die Salzlösung vom Aether, der geringe Mengen schmieriger Substanzen enthält, getrennt. Die Bicarbonatlösung wird angesäuert, mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren desselben verbleibende Rückstand in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Die Mandelsäure, die man auf diese Weise erhält, wird am besten aus Benzol, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, sie scheidet sich dabei in schönen langen Nadeln ab vom Schmp. 118.

Zur näheren Identificirung wurde mittels des Silbersalzes der Methyläther der Säure dargestellt. Dabei wurde zunächst ein Oel erhalten, das in Benzol gelöst, mit Ligroïn versetzt und im Vacuum verdunstet in weissen Blättchen auskrystallisirte, vom Schmp. 52°. Zincke und Breuer¹⁾ geben an, der Mandelsäuremethyläther schmelze bei 47—49°, ich überzeugte mich aber, dass der auf gleiche Weise dargestellte Aether einer aus Benzaldehyd bereiteten Säure nach gehöriger Reinigung genau den Schmp. 52° zeigte.

p-Brombenzoylameisensäure. 3 g Ureid werden mit etwa 30 ccn 5procentiger Natronlauge erwärmt; der Körper löst sich rasch auf, und sobald die Flüssigkeit ins Sieden geräth, sieht man das schwer lösliche Natronsalz der neuen Säure sich ausscheiden, gleichzeitig kann man ein starke Entwicklung von Ammoniak wahrnehmen. Man fügt dann noch Wasser hinzu, bis klare Lösung entsteht, kocht der Vorsicht halber noch einige Minuten und fällt die Säure nach dem Erkalten mit Salzsäure aus. Nach dem Absaugen (das Filtrat kann mit Vortheil noch mit Aether erschöpft werden) krystallisirt man die *p*-Brombenzoylameisensäure aus Wasser um und erhält sie daraus in Form von atlasglänzenden kleinen Blättchen. Schmp. 108°. Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus heissem Ligroïn.

Analyse: Ber. für Br. C₆H₄.CO.COOH.

Procente: Br 34.93.

Gef. » » 34.73.

Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn angenommen. Die Säure zeigt sehr schön die von Claisen gefundene charakteristische Reaction der Benzoylameisensäure, d. h. sie giebt mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure einen roth-violetten Farbstoff, der nach Zusatz von Wasser vom Benzol aufgenommen wird. Wie schon erwähnt, ist das Natriumsalz der Brombenzoylameisensäure verhältnissmässig schwer löslich, es fällt aus einer gesättigten wässrigen Lösung auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge in Glaubersalz-ähnlichen Krystallen aus. Das Kaliumsalz ist bedeutend leichter löslich.

Hydrazon der *p*-Brombenzoylameisensäure. Fügt man zu einer lauwarmen, wässrigen Lösung der Säure eine schwach saure Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat, so fällt das Hydrazon in gelben Flocken aus. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt die Verbindung in eigelben Nadeln vom Schmp. 180.5°. Gerade so wie das Hydrazon der Benzoylameisensäure, erleidet auch das der ge-

¹⁾ Diese Berichte 13, 636.

bromten Säure beim Kochen mit Alkohol eine geringe Zersetzung, indem es sich dabei etwas bräunt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$.

Procente: Br 25.08.

Gef. » » 25.21.

Reduction. Die Reduction der Brombenzoylameisensäure zu Mandelsäure mittels Natriumamalgam geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; das Amalgam zerfliesst allmählich, ohne Wasserstoff zu entwickeln. Die Isolirung und Reinigung der hierbei in theoretischer Ausbeute entstehenden Mandelsäure wird, wie oben beschrieben, vorgenommen.

Ueberführung in *p*-Brombenzoësäure. Um die Stellung des Broms in der Brombenzoylameisensäure zu finden und somit auch um die Constitution des Ureids völlig aufzuklären, wurde versucht, die Säure zu einer Brombenzoësäure zu oxydiren. Dies gelang am besten bei Anwendung von Silberoxyd. Die Säure wird in viel heissem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Silberoxyd eine halbe Stunde lang gekocht. Die Wandungen des Kölbchens überziehen sich dabei mit einem feinen Silberspiegel. Man filtrirt dann heiss ab, säuert mit Salzsäure an, da im Filtrat sich das Silbersalz vorfindet, und saugt die gefällte Säure ab. Dem Silberrückstand kann man durch Digeriren mit salzsäurehaltigem Alkohol nicht unbeträchtliche Mengen des Oxydationsproducts entziehen. Aus heissem verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in flachen, perlmutterglänzenden Nadeln von dem für die *p*-Brombenzoësäure angegebenen Schmp. 251°.

Der Methyläther der *p*-Brombenzoësäure scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. Er entsteht leicht aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und stellt, aus Aether oder ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange weisse Nadeln von äusserst angenehmem, obstartigen Geruch, Schmp. 81°, dar. Genau dieselben Eigenschaften besitzt der ebenfalls aus dem Silbersalz dargestellte Methyläther der oben beschriebenen Brombenzoësäure aus dem Imidazoln.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.