

527. O. Kühling: Ueber Condensationsproducte des Alloxans mit gesättigten Ketonen.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Gesättigte Ketone condensiren sich unter Bildung neuer Kohlenstoffbindungen vorzugsweise zu gleichen Molekülen. Condensationsproducte verschiedener Ketone sind nur ausnahmsweise bekannt geworden. So hat Wallach¹⁾ Methylhexanon und Aceton zu einem isomeren Pulegon vereinigt. Gillet²⁾ will Aceton mit Methyläthylketon condensirt haben, hat aber diese »vorläufige« Mittheilung nicht ergänzt. Dagegen konnten Klages und Fanto³⁾ Benzophenon und Aceton unter keinen Umständen verketten. Von Derivaten der Monoketone vereinigt sich der Acetessigester in schlechter Ausbeute mit Aceton zum Isopropylidenacetessigester⁴⁾. — Polyketone sind reactionsfähiger. Japp und Miller⁵⁾ haben Benzil mit Aceton und Acetophenon, Phenanthrenchinon mit Aceton condensirt. Die von F. Sachs und Wolff⁶⁾ dargestellten Triketone, Triketopentan und Phenyltriketobutan, vereinigen sich glatt mit Acetylaceton zu aldolartigen Condensationsproducten. Erwähnt seien noch die intramolekularen Condensationen der 1.5 Diketone⁷⁾, doch stehen diese mit den vorher erwähnten nur in lockerem Zusammenhang, zumal die Reaction durch die Tendenz zur Bildung sechsgliedriger Ringe begünstigt wird.

Im Folgenden sind einige Condensationsproducte des Alloxans mit einigen Monoketonen beschrieben. Das Alloxan zeigt in seinen Reactionen ebenfalls das Verhalten eines Monoketons, wie es auch seiner Auffassung als durch die Harnstoffcarbonylgruppe cyclisch geschlossenes Mesoxalsäurediamid entspricht. Die Verbindung, welche im Sinne dieser Constitution ein Monoxim und ein Monohydrason bildet, als Triketon aufzufassen, wie es R. Möhlau⁸⁾ thut, liegt meines Erachtens kein Grund vor. (Als Triketon sollte sich Alloxan wie die von Sachs und Wolff erhaltenen Verbindungen mit Acetylaceton condensiren; ich habe aber diese Reaction nicht verwirklichen können.) — Wird Alloxan in concentrirter wässriger Lösung mit Acetophenon, Aethoxy-acetophenon oder Dibenzylketon in

¹⁾ Ann. d. Chem. 300, 275. ²⁾ Diese Berichte 27, Ref. 340 [1894].

³⁾ Diese Berichte 32, 1433 [1899].

⁴⁾ Pauly, diese Berichte 30, 481 [1897].

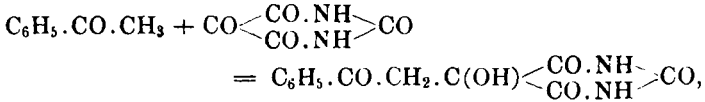
⁵⁾ Diese Berichte 17, 2825 [1884]; 18, 179, 187 [1885].

⁶⁾ Diese Berichte 36, 3227, 3229 [1903].

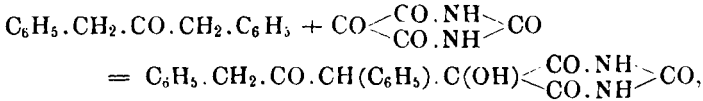
⁷⁾ Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 321; Rabe, Weilingen, diese Berichte 37, 1667 [1904].

⁸⁾ Diese Berichte 37, 2690 [1904].

Alkohol vereinigt und die Mischung mit Salzsäuregas unter Eiskühlung gesättigt, so bilden sich krystallisirte Condensationsproducte, welche nach Analyse und Verhalten aldolartige Constitution besitzen. Die Reaction zwischen Alloxan und Acetophenon entspricht der Gleichung:



das Product ist als Phenacyldialursäure zu bezeichnen; Dibenzylketon und Alloxan reagiren auch bei Ueberschuss an letzterem in folgender Art:



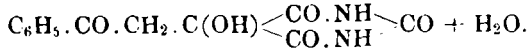
die entstandene Verbindung stellt 1.3-Diphenylacetylaldehyd dar.

Die in Wasser schwer löslichen Condensationsproducte, von denen bisher nur die Phenacyldialursäure eingehender untersucht wurde, besitzen die Eigenschaften schwacher Säuren; sie lösen sich in Aether und kohlensauren Alkalien und werden aus diesen (kalten) Lösungen durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Als gesättigte Verbindung addirt Phenacyldialursäure kein Brom. Die Anwesenheit der alkoholischen Hydroxylgruppe wurde durch Darstellung eines Acetylderivates nachgewiesen. Ein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon konnte trotz vielfacher Variirung der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden, vermuthlich in Folge sterischer Behinderung. Beim Erwärmen der Lösung in kohlensauren Alkalien tritt Ammoniak- und Acetophenon-Geruch auf, und es scheidet sich eine rothe, harzige Substanz und eine sehr schwer lösliche, violette Verbindung ab, welche aus Mangel an Material bisher nicht untersucht werden konnte. Dieser Körper bildet sich auch, wenn die kalte Carbonatlösung der Säure mit Essigsäure angesäuert wird. Beim Versuch, Phenacyldialursäure nach Schotten-Baumann zu benzoyliren, wurde an Stelle des erwarteten Productes eine Verbindung erhalten, welche durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der ursprünglichen Säure entstanden zu sein scheint.

Die Versuche, Alloxan mit Aceton, Aethyl-methyl-keton, Acetylaceton und Brenztraubensäureester zu condensiren, sind bisher resultatlos verlaufen. Es scheint danach, dass die zur Condensation mit Alloxan befähigten Ketone ein gewisses Mindestmaass von Acidität besitzen müssen. Die Versuche sollen in diesem Sinne fortgeführt werden und beispielsweise auf die freie Brenztraubensäure

und Desoxybenzoin¹⁾ ausgedehnt werden; an Stelle des Alloxans beabsichtige ich, Mesoxalsäure, Isonitrosoacetessigester, negativ substituierte Benzophenone, eventuell auch β -Naphthochinon und ähnliche Verbindungen heranzuziehen. Die Sachs'schen Triketone bilden voraussichtlich analoge Condensationsproducte.

Phenacyl-dialursäure,



Die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung äquimolekularer Mengen der Componenten erstarrt allmählich zum Krystallbrei. Die abgessaugten Krystalle werden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in kleinen weissen Nadelchen erhalten, welche nach vorheriger Bräunung bei 212° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich leicht löslich; von Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin wird sie schwer aufgenommen.

0.2261 g Subst.: 0.4273 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.2192 g Subst.: 19.8 ccm N (21.5°, 748 mm).

C₁₂H₁₀O₅N₂ + H₂O. Ber. C 51.43, H 4.29, N 10.00.

Gef. » 51.54, » 4.32, » 10.32.

0.1985 g Subst. verbrauchten 7.35 ccm ¹/₁₀-N. Ba(OH)₂ — Phenolphthalein als Indicator —; für eine einbasische Säure berechnet 7.10 ccm.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Alkalisalze einen weissen amorphen Niederschlag. Die Eisessiglösung der Säure entfärbt Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Reaction ein; aus der Reactionslösung wurde ein in weissen Nadeln krystallisirendes Product isolirt, welches in Wasser sehr viel leichter löslich ist als Phenacyldialursäure. bei 214° schmilzt, aber noch nicht näher untersucht wurde. Wurde die Säure mit der eben ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und die Lösung unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt, so wurde eine in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Verbindung in weissen Nadelchen erhalten, welche bei 144—145° Gas entwickeln und bei 159° unter Zersetzung vollständig durchschmelzen; war die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet worden, so beobachtet man nur den Zersetzungspunkt bei 159°. Zur Analyse wurde die Verbindung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie sich nach längerem Stehen wieder abscheidet.

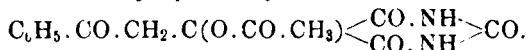
¹⁾ welches mit Acetophenon bei Gegenwart von Alkali in anderer Weise reagirt; Klingemann. Ann. d. Chem. 275, 81.

0.2216 g Sbst.: 0.4594 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 21.7 ccm N (25°, 761 mm).

C₁₁H₁₀N₂O₄. Ber. C 56.41, H 4.27, N 11.96.
Gef. » 56.54, » 4.22, » 11.67.

Die Verbindung C₁₁H₁₀N₂O₄ entsteht aus Phenacyldialursäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd. Die Abspaltung des Letzteren aus der Phenacylgruppe erscheint ausgeschlossen, auch der Austritt der Gruppe aus dem Harnstoffrest ist wenig wahrscheinlich. Vermuthlich wird eins der der C(OH)-Gruppe benachbarten Carbonyle abgespalten, ein Vorgang, der in der Zersetzung der dem Alloxan zu Grunde liegenden Mesoxalsäure zu Oxalsäure und Kohlenoxyd sein Analogon findet. Ist diese Annahme richtig, so ist die neue Verbindung als Phenacyl-alantursäure,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \diagdown \end{matrix}$$
 zu bezeichnen. Doch möchte ich diese Erklärung mit allem Vorbehalt geben, da ich bisher nur geringe Mengen des Körpers in den Händen gehabt habe.

Acetyl-phenacyl-Dialursäure,

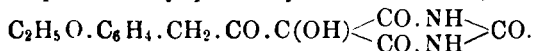


Phenacyldialursäure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, die rothbraun gefärbte Lösung auf Eis gegossen, der ungelöste Antheil in Aceton aufgenommen und Wasser zugegeben. Es scheiden sich weisse Krystalle ab, welche nach vorheriger Bräunung bei 226–227° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung löst sich in Natriumcarbonat; die Lösung scheint beim Erhitzen beständiger zu sein als die der freien Säure. Das Acetylderivat ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, wenig in Aether und Benzol.

0.2175 g Sbst.: 0.4422 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 761.5 mm).

C₁₄H₁₂O₆N₂. Ber. C 55.26, H 3.94, N 9.21.
Gef. » 55.45, » 3.61, » 9.44.

p-Aethoxy-phenacyl-Dialursäure,



Entsteht beim Sättigen der alkoholisch-wässrigen Lösung äquivalenter Mengen von Alloxan und *p*-Aethoxyacetophenon mit Salzsäuregas. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus siedendem, stark verdünntem Aceton umkrystallisirt. Die Säure bildet kleine weisse Blättchen, welche in Wasser sehr

schwer, in Aceton sehr leicht löslich sind. Alkohol löst mässig leicht, Benzol, Chloroform und Ligroin lösen schwierig; die Verbindung schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 214° unter Zersetzung.

0.2305 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.2318 g Sbst.: 18.4 ccm N 20°, (761 mm).

C₁₄H₁₄O₆N₂. Ber. C 54.90, H 4.58, N 9.15.
Gef. » 54.74, » 4.39, » 9.26.

1.3-Diphenyl-acetonyl-Dialursäure,

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{OH})\left\langle\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{array}\right\rangle\text{CO}.$$

Entsteht beim Sättigen der wässrig-alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Alloxan und Dibenzylketon mit Chlorwasserstoffgas. Die in Krystallen abgeschiedene Verbindung wird wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet weisse Aggregate undeutlicher Krystalle, welche bei 233° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser und Aceton, leichter in heissem Alkohol.

0.2009 g Sbst.: 0.4726 g CO₂, 0.0776 g H₂O. -- 0.2056 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 764.5 mm).

C₁₉H₁₆O₅N₂. Ber. C 64.59, H 4.80, N 7.95.
Gef. » 64.16, » 4.29, » 8.08.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

528. O. Kühling: Notiz über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Guajacol-sulfosäure.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Bei der Behandlung von Phenolsulfosäuren mit Salpetersäure wird häufig die Sulfogruppe durch den Rest der Salpetersäure ersetzt. In den meisten Fällen vollzieht sich diese Umsetzung, wenn die Sulfosäuren mit concentrirter Salpetersäure oder mit Salpeter Schwefelsäure behandelt werden; seltener hat man die Reaction durch verdünnte heisse Salpetersäure herbeigeführt, und, so viel mir bekannt, ist es bisher nur in einem Fall¹⁾ gelungen, mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur die Verdrängung der Sulfogruppe durchzuführen. Ich habe nun vor einiger Zeit beobachtet, dass auch die Guajacolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure bei niederen Temperaturen unter Ersatz der Sulfogruppe und eines Kernwasserstoffatoms

¹⁾ Armstrong, Journ. of the chem. Soc. [2] 9, 112.