

Die Umwandlung in Dimethylaminophenyldinitroacridin gelang leicht durch Erwärmen der Lösung von 1 Teil Dinitroacridon in 6 Teilen Dimethylanilin mit 1 Teil Phosphoroxchlorid während 2 Stunden auf dem Wasserbade. Aus der rotbraunen Schmelze wurde das Dimethylanilin mittels Wasserdampf abgeblasen, und das dunkelbraune Kondensationsprodukt durch Krystallisation aus Toluol oder durch Lösen in starker Salzsäure und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie.

Das Dimethylaminophenyl-dinitro-acridin bildet dunkel gefärbte, glänzende Blättchen, die beim Verreiben eine braunviolette Farbe annehmen. Sie lösen sich sehr schwer in Alkohol mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in gelb umschlägt. Siedendes Toluol löst reichliche Mengen mit roter, schwach blautichiger Farbe. Die Lösung in Eisessig ist ähnlich gefärbt und trübt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung violetter Nadelchen. Englische Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

0.1039 g Sbst.: 0.2460 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O. — 0.1676 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 732 mm).

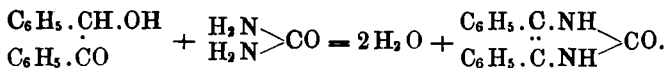
C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.94, H 4.14, N 14.43.  
Gef. » 64.58, » 4.58, » 14.48.

### 698. Heinrich Biltz: Zur Kenntnis der Glyoxalone.

[Nach Versuchen von P. Horrmann.]

(Eingegangen am 14. November 1907.)

Vor etwa zwei Jahren hatte ich<sup>1)</sup> gezeigt, daß man aromatisch disubstituierte Glyoxalone bequem beim Kochen einer Eisessiglösung von Harnstoff mit Benzoin bezw. substituierten Benzoinen erhält:



Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß Einschmelzröhren, wie sie Anschütz<sup>2)</sup> und seine Schüler unter Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel brauchten, nicht erforderlich sind.

Im Folgenden sind einige weitere Glyoxalone, die zum Teile am Stickstoffe substituiert sind, beschrieben und durch ihre Acetate charak-

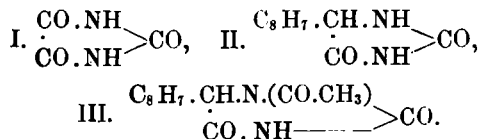
<sup>1)</sup> H. Biltz und C. Stellbaum, Ann. d. Chem. **339**, 264 [1905].

<sup>2)</sup> R. Anschütz und H. Geldermann, Ann. d. Chem. **261**, 129 [1891]; R. Anschütz und K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 8 [1894].

terisiert. Dabei zeigte sich die für die folgende Arbeit wichtige Gesetzmäßigkeit, daß sich sämtliche vorhandenen Imidgruppen acetylieren lassen.

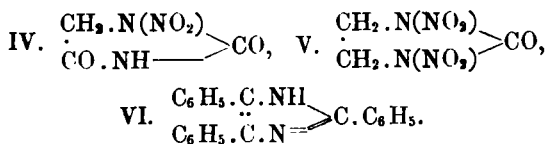
In der Literatur fand sich gegen diese Regel eine einzige Ausnahme, die vielleicht noch der Nachprüfung bedarf. Rupe<sup>1)</sup> erhielt aus dem von ihm dargestellten Monophenylglyoxalon nur ein Monoacetat.

Wenn eine Imidgruppe zwischen zwei Carboxylgruppen steht, so ist ihre basische Natur soweit abgeschwächt, daß eine Acetylierung nicht mehr möglich ist, oder das Acetat ist sehr unbeständig. So gibt Parabansäure (I) kein Acetat, Styrylhydantoin (II), soweit bekannt, nur ein Monoacetat. Diesem Monoacetate kommt aber sicher nicht die von seinen Entdeckern<sup>2)</sup> aufgestellte Konstitutionsformel, bei der das zwischen zwei Carbonylgruppen stehende Imidwasserstoffatom substituiert ist, sondern die Formel III zu.



Hydantoin selbst gibt bei der Acetylierung ein beständiges Monoacetat<sup>3)</sup> und ein schon durch Wasser verseifbares Diacetat<sup>4)</sup>.

Der Acetylierung analog verläuft die Nitrierung, wie Franchimont und Klobbie<sup>5)</sup> in eingehender Untersuchung festgestellt haben: Parabansäure gibt kein Nitrimin, Hydantoin ein Mononitroprodukt IV, Äthylenurein ein Dinitroprodukt V.



Ein eigenartiges Verhalten zeigte das Triphenylglyoxalin (VI) bei der Acetylierung; es gelang nicht, ein Acetat zu erhalten; außer der negativen Natur des Phenyls werden ganz wesentlich sterische Hinde

<sup>1)</sup> H. Rupe, diese Berichte **28**, 254 [1895].

<sup>2)</sup> A. Pinner und A. Spilker, diese Berichte **22**, 691 [1889].

<sup>3)</sup> C. Harries und M. Weiss, Ann. d. Chem. **327**, 374 [1903].

<sup>4)</sup> L. Siemonsen, Ann. d. Chem. **333**, 129 [1904].

<sup>5)</sup> A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 236 [1888]; **8**, 307 [1889].

rungen, wie sie in der folgenden Arbeit vornehmlich zutage treten werden, von Einfluß sein<sup>1)</sup>.



Eine Lösung von 3 g Dimethylketol und 3 g Harnstoff in 10 g wasserfreier Essigsäure wurde zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich 1.5 g Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen, in etwa 100 ccm Alkohol gelöst und durch Einkochen der Filtrats zur Krystallisation gebracht. Die Kryställchen bräunen sich beim Erhitzen im Capillarrohre bei etwa 290° (kurzes Thermometer); oberhalb 300° wird die Bräunung stärker, ein Sublimat bildet sich, und bei etwa 354—355° tritt lebhaftes Aufschäumen ein. Eine etwas geringere Ausbeute wurde erhalten, als 2.2 g Dimethylketol mit 1.5 g Harnstoff und 8 g Alkohol im Rohre während vier Stunden auf 150° erhitzt wurden; da im Reaktionsprodukte Ammoniak und Acetamid nachzuweisen waren, würde eine Vermehrung der Harnstoffmenge die Ausbeute vielleicht etwas verbessern. Bei einigen Versuchen wurde das feste, polymere Dimethylketol v. Pechmanns verwandt, aber ohne bessere Ausbeute.

0.2283 g Sbst.: 0.4459 g CO<sub>2</sub>, 0.1442 g H<sub>2</sub>O. — 0.0932 g Sbst.: 18.9 ccm N (12°, 773 mm).

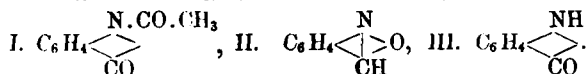
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 53.5, H 7.2, N 25.0.

Gef. » 53.3, » 7.1, » 24.5.

Dimethylglyoxalon ist in Wasser leicht löslich; auch in Anilin, Amylalkohol und Eisessig löst es sich gut, während es in Alkohol schwer und in Chloroform, Benzol und Äther nicht löslich ist.

Ein Dimethylglyoxalon der gleichen Formel ist von Künne<sup>2)</sup> beschrieben worden; er erhielt es aus Amidomethyläthylketon und

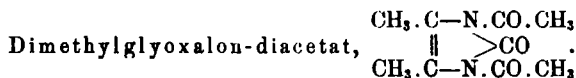
<sup>1)</sup> Die, wie R. Anschütz und O. Schmidt, diese Berichte **35**, 3473 [1902] festgestellt haben, schwere Acetylierbarkeit des Anthranils zum *N*-Acetylanthranil (I) ist infolge dessen nicht als Grund für die Formel II und gegen die Formel III des Anthranils ins Feld zu führen:



Zur Erklärung für sie ist die Annahme einer Umlagerung (E. Bamberger, diese Berichte **36**, 822 [1903]) nicht erforderlich, da schon bei Annahme von Formel III für das Anthranil sich der schwere Eintritt einer Acylgruppe durch die Nachbarschaft einer Carbonyl- und einer Phenylgruppe ausreichend erklärt. Auch die ähnlichen Körper Isatin und Indigo lassen sich nur äußerst schwer acetylieren. G. Heller, diese Berichte **36**, 2763 [1903].

<sup>2)</sup> H. Künne, diese Berichte **28**, 2040 [1895].

Cyansäure. Sein Präparat bräunte sich bei 210° und zeigte bei 280° schwache Sublimation; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln war es nahezu unlöslich. Derivate wurden von ihm nicht dargestellt. Da die Eigenschaften seines und unseres Präparates nicht unwesentlich abweichen, müssen entweder erhebliche Unterschiede in der Reinheit vorhanden sein, oder sie sind nicht identisch.

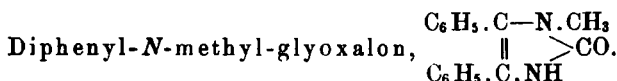


1 g Dimethylglyoxalon, 2 g Natriumacetat, 10 g Essigsäureanhydrid wurden vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Wasser fielen 1.5 g Rohprodukt aus, die aus Alkohol krystallisiert wurden: Nadeln, die sich zu Gittern zusammenlegen. Schmp. 117—118° (K. Th.). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, in dem es schwer, und Wasser, in dem es kaum löslich ist. Verseifung mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung gab Dimethylglyoxalon (Zersetzungspunkt etwa 353°) zurück.

0.1119 g Sbst.: 14.2 ccm N (26°, 763 mm). — 0.1258 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 765 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14.3. Gef. N 14.2, 14.1.

Versuche, Dimethylketol mit Monomethylharnstoff zur Einwirkung zu bringen, scheiterten; weder beim Kochen einer alkoholischen Lösung, noch beim Erhitzen auf 125° im Rohre wurde eine Umsetzung herbeigeführt. Ebenso wenig gelang es — auch bei 160° nicht —, Dimethylketol mit symmetrischem Dimethylharnstoff zu kondensieren.



Anschütz und Müller<sup>1)</sup> beobachteten, daß Benzoin und Monomethylharnstoff beim Erhitzen mit Alkohol im Rohre auf 270—280° Kondensation eingehen. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol, mit dem es sich zu violett fluorescierender Lösung löst, umkrystallisiert; weiße Nadelchen, die bei 290° noch keine Neigung zum Schmelzen oder Zersetzen zeigten.

Bequemer erhält man den gleichen Stoff bei dreistündigem Kochen einer Lösung von 6.3 g Benzoin, 2.25 g Monomethylharnstoff in 30 ccm wasserfreier Essigsäure; beim Eingießen in Wasser entstand eine hellgelbe Ausscheidung, die sich zusammenballte und sich dann leicht abfiltrieren ließ. Sie wurde im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert, wobei eine geringe, aber störende Beimengung von Benzoin entfernt

<sup>1)</sup> R. Anschütz und H. Müller, Ann. d. Chem. **284**, 33 [1894].



auch etwas Glyoxalon in Lösung ging, das aber beim Abkühlen der ätherischen Lösung auskrystallisierte. Das so gereinigte Produkt wurde mehrfach aus Alkohol zu derben Nadeln oder aus Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt wurde, zu flachen, dachartig zugespitzten Prismen krystallisiert. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert violett. Schmp. 185° (K. Th.) ohne Zersetzung. Der Stoff ist in Wasser und Ligroin nicht löslich; er ist etwas in kochendem Äther, leicht in Chloroform, wasserfreier Essigsäure und Alkohol löslich. Ausbeute 11 g.

0.1903 g Sbst.: 0.5385 g CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 15.0 ccm N (15°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 77.2, H 6.1, N 10.6.

Gef. » 77.2, » 6.4, » 10.4.

Der Stoff ist als erstes Glyoxalon aus einem disubstituierten Harnstoffe von Interesse, da in ihm seiner Synthese nach sicher beide Stickstoffatome Alkyl tragen, woraus die Lage der Doppelbindung im Kerne, und somit die Konstitution erhellt. Im Einklange mit dieser Formel steht, daß er sich nicht acetylieren läßt; auch bei fünfstündigem Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohre blieb er unverändert.

Durch Substitution der Imidwasserstoffatome des Diphenylglyoxalons mit Methyl sinkt der Schmelzpunkt:

Diphenyl-glyoxalon, Schmp. 324—325°,

Diphenyl-monomethyl-glyoxalon, Schmp. 289—290°,

Diphenyl-dimethyl-glyoxalon, Schmp. 185°.

#### Einwirkung von asymmetrischem Dimethylharnstoff auf Benzoin.

Unsymmetrischer Dimethylharnstoff hätte mit Benzoin kein Glyoxalon bilden dürfen; der Versuch lehrte, daß beide aber doch auf einander einwirken. 14.7 g Benzoin werden mit 6.3 g unsymmetrischem Dimethylharnstoff und 50 ccm Eisessig fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Das mit Wasser gefällte Umsetzungsprodukt wurde mehrfach aus Alkohol, in dem es schwer löslich war, krystallisiert. Der Schmp. 324° und die violette Fluorescenz der alkoholischen Lösung ließen vermuten, daß sich Diphenyl-glyoxalon gebildet hat, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2236 g Sbst.: 0.6231 g CO<sub>2</sub>, 0.1081 g H<sub>2</sub>O. — 0.2208 g Sbst.: 22.3 ccm N (15°, 761 mm). — 0.1572 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.2, H 5.1, N 11.9.

Gef. » 76.0, » 5.4, » 11.8, 11.7.

Auch der Mischschmelzpunkt mit reinem Diphenylglyoxalon lag bei 324°. Bei der Einwirkung von asymmetrischem Dimethylharu-

stoff auf Benzoin bildet sich also unter Eliminierung der Methylgruppen Diphenylglyoxalon.

Unter milderen Bedingungen konnte keine Einwirkung beider bewerkstelligt werden, weder durch wochenlanges Stehenlassen der alkoholischen Lösung mit oder ohne Zugabe von Salzsäure oder Schwefelsäure, noch durch Kochen der alkoholischen Lösung oder Erhitzen im Rohre auf 130°.

Auch auf Benzil wirkt asymmetrischer Harnstoff genau wie gewöhnlicher Harnstoff: die Methylgruppen werden abgespalten. Hierüber soll demnächst berichtet werden.

#### Verhalten von Diphenyl-glyoxalon gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Natronlauge.

Anschütz und Schwickerath<sup>1)</sup> hatten beobachtet, daß Diphenylglyoxalon sich in konzentrierter Schwefelsäure zu einer charakteristisch kirschroten Lösung löst. Auch wir konnten das wiederholt bestätigen. Gelegentlich wurde beobachtet, daß ein mehrfach umkristallisiertes Präparat diese Farbreaktion nur schwach gab, so daß der Gedanke nahe lag, die Farbreaktion sei diesem Stoff nicht eigen. Diese Vermutung bestätigte sich; eine Probe Diphenylglyoxalon wurde unter Verreiben in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die klare Lösung mit Wasser gefällt und die weiße Fällung aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 324—325° (K. Th.). Das so gereinigte Produkt färbte sich mit konzentrierter Schwefelsäure nun nicht mehr, sondern gab damit eine farblose Lösung, die auf Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure gelb wurde. In kalter 2-norm. Natriumhydroxydlösung löst sich Diphenylglyoxalon nicht merklich auf; beim Aufkochen löst sich ein wenig, wie schon Anschütz und Geldermann<sup>2)</sup> fanden, auf und fällt beim Ansäuern und Erkaltenlassen aus. Reichlich löst es sich aber in kochendem Alkohol, wenn Natriumhydroxydlösung zugesetzt wird, als Natriumsalz; so löste sich 1 g in 10 g Alkohol nach Zugabe von 3.5 ccm 2-n. Natronlauge zu einer sattgelben Lösung, die auch beim Abkühlen zunächst klar blieb.

Acetylierung von Triphenyl-glyoxalin,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \geq \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$$

Im Anschluß sei über Versuche zur Acetylierung des Triphenylglyoxalins berichtet, von dem Kulisch<sup>3)</sup> ein Monoäthylderivat gewonnen hatte, dessen

<sup>1)</sup> R. Anschütz und K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 22 [1894].

<sup>2)</sup> R. Anschütz und H. Geldermann, Ann. d. Chem. **261**, 135 Anmerk. [1891].

<sup>3)</sup> V. Kulisch, Monatsh. für Chem. **17**, 300 [1896].

Äthylgruppe am Stickstoffatome steht. Da ein entsprechendes Acetat nicht bekannt ist, wurden Versuche zu seiner Gewinnung gemacht. Diese führten nicht zum Resultate; trotz zahlreicher Versuche, die vielfach abgeändert wurden, war es nicht möglich, ein Acetylierungsprodukt zu bekommen; sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, als auch beim Erhitzen mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat bis auf 240° blieb Triphenylglyoxalin unverändert und wurde zurückgewonnen.

Dies Ergebnis ist interessant, weil es zeigt, daß die benachbarten zwei Phenylgruppen dem Eintritte einer Acetylgruppe ein Hindernis in den Weg legen, das wahrscheinlich räumlicher Natur ist. Denn das analoge Diphenyl- $\mu$ -chlorglyoxalin läßt sich, wie inzwischen<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, acetylieren; die negative Natur des in  $\mu$ -Stellung stehenden Phenyls ist also wohl nicht das ausschließliche Hindernis für den Eintritt einer Acetylgruppe. Diese an einem einfachen Beispiele nachgewiesene sterische Hinderung wird in der folgenden Arbeit zur Erklärung eigenartiger Resultate von Bedeutung sein.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 694. Heinrich Biltz: Zur Kenntnis der Diureine.

[Zum Teil nach Versuchen von P. Horrmann.]

(Eingegangen am 14. November 1907.)

Bei der Einwirkung von Harnstoff auf  $\alpha$ -Diketone sind einige hochschmelzende, schwer lösliche und wenig reaktionsfähige Stoffe entdeckt worden, die durch Kondensation zweier Harnstoffmolekeln mit einer Molekel des Diketons entstanden sind. Der erste, hierher gehörige Stoff ist das Acetylendiurein (I) von Schiff<sup>2)</sup> aus Glyoxal und Harnstoff. Ihm schließt sich das aus Diacetyl und Harnstoff gewonnene Dimethylacetylendiurein (II) von Franchimont und Klobbie<sup>3)</sup> an, ferner das aus Benzil und Harnstoff erhaltene Diphenylacetylendiurein (III) von Angeli<sup>4)</sup>, das er Tolandiurein nennt, und das Acetylendiureindicarbonsäurediäthylat (IV) von Anschütz und Gelder-

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte **40**, 2632 [1907].

<sup>2)</sup> H. Schiff, Ann. d. Chem. **189**, 157 [1877].

<sup>3)</sup> A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 248 [1888].

<sup>4)</sup> A. Angeli, Gazz. chim. Ital. **19**, 563 [1889].