

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- μ -chlorglyoxalin läßt sich, wie inzwischen¹⁾ gezeigt worden ist, acetylieren; die negative Natur des in μ -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 α -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 Schiff²⁾ aus Glyoxal und Harnstoff. Ihm schließt sich das aus Diacetyl und Harnstoff gewonnene Dimethylacetylendiurein (II) von Franchimont und Klobbie³⁾ an, ferner das aus Benzil und Harnstoff erhaltene Diphenylacetylendiurein (III) von Angeli⁴⁾, das er Tolandiurein nennt, und das Acetylendiureindicarbonsäurediäthylat (IV) von Anschütz und Gelder-

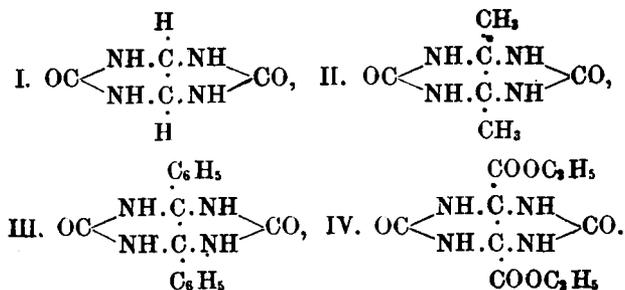
¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **40**, 2632 [1907].

²⁾ H. Schiff, Ann. d. Chem. **189**, 157 [1877].

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

⁴⁾ A. Angeli, Gazz. chim. Ital. **19**, 563 [1889].

mann¹⁾. Abgesehen von Stickstoffsstitutionsderivaten sind sonstige hierher gehörige Stoffe meines Wissens nicht bekannt.



Die Namen dieser Stoffe werden zweckmäßig, wie das vorstehend geschehen ist, von ihrem ersten und einfachsten Repräsentanten, dem Acetylendiurein abgeleitet. Ihrer allgemein angenommenen Konstitution nach sind sie Doppelglyoxalone. Eine vergleichende Untersuchung hinsichtlich ihrer Darstellung, ihrer Eigenschaften und ihrer Konstitution ist der Zweck der im Folgenden beschriebenen Versuche.

Über die Darstellung und die Eigenschaften wird bei den einzelnen Stoffen berichtet werden; eine gewisse Ausführlichkeit ist dabei erforderlich, weil die Acetylendiureine wenig charakteristische Eigenschaften besitzen und in ihrem Habitus je nach der Vorbehandlung wechseln. Für die Erhärtung der angenommenen Konstitution schienen die in der vorhergehenden Arbeit und in früheren Arbeiten niedergelegten Erfahrungen über die Acetylierung der Glyoxalone von Bedeutung zu sein. Es hatte sich gezeigt, daß bei den Glyoxalonen sämtliche freien Imidogruppen acetyliert werden.

Über die Acetylierung der Acetylendiureine lagen nur wenig Beobachtungen vor. Nur das Diphenylacetylendiurein war auf seine Acetylierbarkeit von Angeli geprüft worden. Dabei war auffallenderweise nur ein Diacetat erhalten worden, als es mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohre auf 180° erhitzt wurde. Bei noch höherer Temperatur war Spaltung eingetreten und als einziges Spaltungsstück Diphenylglyoxalon gefaßt und entdeckt worden. Eine Revision dieser Versuche bestätigte die Angaben Angelis vollkommen; ein nach den vorliegenden Erfahrungen und der angenommenen Formel zu erwartendes Tetraacetat war in der Tat nicht zu erhalten.

Im Einklang hiermit standen die Resultate der Nitrierung²⁾: Acetylendiurein und Acetyldimethyldiurein gaben Dinitrimine. Ebenso

¹⁾ R. Anschütz und H. Geldermann, Ann. d. Chem. **261**, 131 [1891].

²⁾ A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie, Rev. trav. chim. **7**, 18, 236, 251 [1888].

wurde aus den bei der Nitrierung des Dimethylacetylendiureins erhaltenen Spaltungsstücken auf die intermediäre Bildung eines Dinitrimins geschlossen. Acetylentetramethyldiurein, das keine freie Imidogruppe mehr besitzt, gab kein direktes Nitroprodukt; vielmehr wurde eine Methylgruppe bei der Nitrierung abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt.

Hierdurch wurden Zweifel an der Berechtigung der Diureinformeln geweckt. Zur Aufklärung wurde die Acetylierung des Acetylendiureins, des Dimethylacetylendiureins und des Diphenylacetylendiureins systematisch studiert, wobei es gelang, ein Tetraacetat des Acetylendiureins zu erhalten. Da an der analogen Zusammensetzung der Diureine nicht zu zweifeln ist, ist dadurch eine wesentliche Stütze für die bisherige Formel mit zwei Glyoxalonkernen geschaffen.

Dimethylacetylendiurein lieferte überhaupt kein Acetylierungsprodukt; Dimethylacetylen-*N,N'*-dimethylurein gab ein Monoacetat und Diphenylacetylendiurein, wie schon bemerkt, ein Diacetat. Die Erklärung dafür, daß im ersten Fall überhaupt kein Acetat zu gewinnen war, ist schwierig. In den beiden folgenden Fällen liegen höchst wahrscheinlich sterische Hinderungen vor. Während bei den einfachen Glyoxalonen die in 4.5-Stellung¹⁾ stehenden Substituenten Platz zum Ausweichen haben, wenn die Imidowasserstoffatome durch Acetylgruppen ersetzt werden, ist bei den entsprechend substituierten Acetylendiureinen mit einem solchen Ausweichen, das für den Eintritt von Acetylgruppen in den einen Glyoxalouring Platz schafft, ein räumliches Hemmnis für den Eintritt von Acetylgruppen in den zweiten Glyoxalouring geschaffen, das nicht zu überwinden ist. Diphenylacetylendiurein nimmt infolgedessen zwei Acetylgruppen, die zweifelsohne im selben Glyoxalouringe haften, Dimethylacetylen-*N,N'*-dimethyldiurein nur eine Acetylgruppe auf.

Auch Franchimont und Klobbie kamen zu dem Schluß, daß beim Acetylendiurein und beim Dimethylacetylendiurein die zwei eingetretenen Nitrogruppen die zwei Imidwasserstoffatome desselben Glyoxalourings ersetzt haben.

Acetylendiurein.

Acetylendiurein erhält man nach dem alten Schiffschen Verfahren aus Glyoxal und Harnstoff am bequemsten. 5 g käufliches Glyoxal, 11 g Harnstoff und 15 g Wasser wurden nach Zusatz von fünf Tropfen konzentrierter Salzsäure einen Tag lang bei gelinder

¹⁾ Vergl. W. Dieckmann und H. Kämmerer, diese Berichte **40**, 3737 [1907].

Wärme stehen gelassen. Es schieden sich 6.2 g rohes Acetylendiurein und aus dem Filtrate in weiteren zwei Tagen noch 1.4 g aus, das heißt 62% der auf das angewandte Glyoxal berechneten Menge. Auch die billigere Glyoxalbisulfitverbindung setzt sich mit Harnstoff und Wasser in Gegenwart der zur Bindung des Natriums erforderlichen Menge Chlorwasserstoff zu Acetylendiurein um; die Ausbeute ist aber mäßig, so daß dies Verfahren nicht zu empfehlen ist.

Für die Darstellung im größeren Maßstab ist die Schiffsche Vorschrift im Organischen Laboratorium¹⁾ der Technischen Hochschule Hannover ausgearbeitet und verbessert worden.

Ein zweiter Weg zur Acetylendiureingewinnung, der von der Trichlor-milchsäure ausgeht, ist von Pinner²⁾ empfohlen worden; er wurde mehrfach versucht, nur konnte nie die von ihm erwähnte »vorzügliche Ausbeute« erhalten werden. Nach seiner Vorschrift wurden 20 g käufliche Trichlormilchsäure, 12 g Harnstoff und 50 g Wasser während 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei Kohlendioxydentwicklung zu beobachten war. Beim Aufarbeiten der Masse wurden 2.5 g Acetylendiurein, 3.7 g des in Wasser nicht löslichen, von Pinner als Dichlorvinylharnstoff bezeichneten Stoffes und 8.4 g Ammoniumchlorid isoliert. Zahlreiche Versuche führten schließlich zu einer kleinen Verbesserung der Vorschrift. Als nämlich 10 g Trichlormilchsäure, 18 g Harnstoff mit 150 g Wasser zwölf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, und die Lösung dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde, wurden durch Auskochen des Rückstandes mit 500 ccm Wasser, Abfiltrieren, Kochen mit Tierkohle und Einengen des Filtrats zur Krystallabscheidung 2.8 g Acetylendiurein erhalten. Zur schnellen Darstellung kleiner Mengen ist diese Vorschrift brauchbar.

Acetylendiurein wird durch Krystallisieren aus Wasser, event. unter Mithilfe von Tierkohle gereinigt. Seine Löslichkeit³⁾ in siedendem Wasser beträgt nur wenig mehr als 1.5; in Wasser von 17° beträgt sie nur 0.1⁴⁾. Infolge dieses großen Unterschieds läßt sich Acetylendiurein aus Wasser fast ohne jeden Verlust umkrystallisieren. Die Krystalle wechseln in ihrem Aussehen: zuweilen erhält man kleine, rhombische Doppelkeile oder kurze Prismen, meist aber, namentlich bei langsamer Krystallabscheidung, lange, harnstoff- oder salpeterähnliche Krystallspieße; beide Formen können bei erneutem

¹⁾ Vergl. L. Siemensen, Ann. d. Chem. **338**, 111 [1904].

²⁾ A. Pinner, diese Berichte **17**, 1997 [1884].

³⁾ Die angegebenen »Löslichkeiten« beziehen sich auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel.

⁴⁾ O. Widman, diese Berichte **19**, 2477 [1886].

Krystallisieren in einander übergehen. Bemerkenswert ist, daß aus alkalischen Lösungen Krystalle von noch ganz anderem Habitus kommen, nämlich bei schneller Abscheidung sechsseitige Tafeln, bei langsamer Abscheidung kurze, derbe, flächenreiche Krystalle. Das wurde festgestellt bei Verwendung 1-prozentiger und 8-prozentiger Natronlauge als Lösungsmittel; selbstverständlich wurde das Acetylendiurein zuerst in Wasser gelöst, die Lösung etwas abgekühlt, dann erst mit Natronlauge versetzt und sofort weiter gekühlt, damit nicht Spaltung zu Hydantoinensäure eintrete. In Alkohol und wasserreicher Essigsäure löst sich Acetylendiurein nicht. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht langsam eine farblose Lösung, die auf Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure farblos bleibt. Die Krystalle sind spröde. Ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten; beim Erhitzen im Capillarrohre beginnt der Stoff sich bei 280—290° (K. Th.) schwach zu bräunen; gegen 300° wird die Bräunung stärker, und Zersetzung beginnt, wobei ein Destillat von farblosen, später erstarrenden Tröpfchen sich im oberen Teile des Capillarrohrs kondensiert. Mit steigender Temperatur nimmt die Zersetzung zu, ohne daß bis 400° ein bestimmter »Zersetzungspunkt« zu beobachten wäre.

Da Pinner bei der Analyse Schwierigkeiten hatte, wurde das nach seiner Methode gewonnene Präparat analysiert: es wurden die der Formel entsprechenden Werte gefunden.

0.4068 g Sbst.: 0.5025 g CO₂, 0.1599 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.1711 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 40.3 ccm N (14°, 771 mm).

C₄H₆O₂N₄. Ber. C 33.7, H 4.3, N 39.5.
Gef. » 33.7, 33.8, » 4.4, 4.5, » 39.1.

Acetylendiurein-Tetraacetat.

Kochendes Essigsäureanhydrid wirkt auf Acetylendiurein nicht ein. Eine Umsetzung wurde erzielt, als 1 g Acetylendiurein, 2 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid während vier Stunden im Rohre auf 140—150° erhitzt wurden. Mit Wasser wurde das Rohprodukt gefällt und aus Alkohol krystallisiert: Nadeln vom Schmp. 236—238° (K. Th.).

Das Acetat ist in Chloroform und Essigsäureäthylester leicht, in Eisessig, Aceton, Alkohol und Benzol weniger leicht, in Wasser und Ligroin kaum löslich. Mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung wurde es leicht verseift, wobei Acetylendiurein wiedergewonnen wurde, das an seinem Verhalten im Capillarrohre beim Erhitzen sowohl für sich als in Mischung mit reinem Acetylendiurein erkannt wurde.

0.2268 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.0828 g Sbst.: 12.3 ccm N (12°, 771 mm).

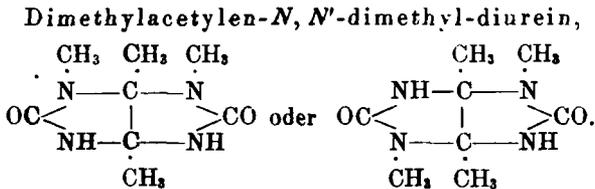
C₁₂H₁₁O₆N₄. Ber. C 46.4, H 4.5, N 18.1.
Gef. » 46.4, » 4.9, » 17.9.

Dimethylacetylen-diurein.

Dimethylacetylendiurein wurde nach der Vorschrift von Franchimont und Klobbie¹⁾ aus Diacetyl und Harnstoff in wäßriger Lösung mit guter Ausbeute gewonnen. Es wurde aus Wasser krystallisiert, in dem es sehr wenig löslich ist; Franchimont und Klobbie geben für siedendes Wasser die Löslichkeit 0.2 an. Es kommen kleine, häufig elliptisch umgrenzte, zuweilen sternförmig zusammengelagerte Blättchen; aus mit Natronlauge versetzter Lösung krystallisierten sechsseitige Täfelchen. Beim Erhitzen im Capillarrohre zeigte sich von 325° (Siedetemp.) ab leichte Bräunung, die gegen 340° stärker wurde, und bei 350—355° etwa trat Aufschäumen ein. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure bildete sich langsam eine farblose Lösung, die auf Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure farblos blieb.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat eine sehr geringe Löslichkeit des Dimethylacetylendiureins zutage, die weniger als 0.1 betrug. Weder bei fünfzehnstündigem Kochen, noch beim Erhitzen des Gemisches unter Zugabe von Natriumacetat auf 140° und auf 190° trat irgend welche Umsetzung ein. Wurde die Temperatur über 200° gesteigert, so trat vollkommene Zerstörung und Zersetzung unter Bildung von Gasen ein, die die Röhren meist zertrümmerten. Aus den heil gebliebenen Röhren ließ sich nur eine tiefschwarzbraune, schmierige Masse gewinnen. Der Grund für die energische Einwirkung oberhalb 200° liegt darin, daß Essigsäureanhydrid sich bei dieser Temperatur völlig zerlegt; seine Zersetzungsprodukte wirken dann zerstörend auf das Dimethylacetylendiurein ein. [Man vergleiche auf S. 4816 das ähnliche Verhalten bei der Acetylierung von Diphenylacetylendiurein oberhalb 200°].

Eine Acetylierung des Dimethylacetylendiureins war also nicht zu erreichen.



Zu einer zimmerwarmen Lösung von 15.2 g Monomethylharnstoff in 20 g Alkohol wurden 9 g Diacetyl gegeben und die Mischung mit

¹⁾ A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. 7, 251 [1888].

5 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die gewöhnlich zunächst ausgeschiedenen Krystalle von Methylharnstoff gingen jetzt in Lösung. Nun wurde mit Eis gekühlt, worauf bald Krystallabscheidung begann. Man ließ über Nacht in Eis stehen. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Das 10—11 g wiegende Rohprodukt wurde in 300 g Alkohol gelöst und das Filtrat durch Einengen zur Krystallabscheidung gebracht. Es krystallisierten 9 g spröde Prismen, die am Ende meißelförmig zugeschräuft waren, oder bei schnellem Abkühlen kleine, oft zu Sternen vereinte, farblose Nadelchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen begann das Präparat sich bei 290° (K. Th.) schwach zu bräunen und zersetzte sich bei etwa 305—306° unter lebhaftem Aufschäumen. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisierte Präparate bräunten sich ebenfalls von 290° ab, zersetzten sich manchmal merkwürdigerweise aber erst bei höherer Temperatur — etwa 345° — unter Aufschäumen.

Die Löslichkeit in siedendem Alkohol beträgt etwa 2.9; in kaltem Alkohol ist sie sehr gering. Das Präparat ist reichlich löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Wasser, wenig in Aceton und Essigsäureanhydrid (etwa 2.5), noch weniger in Benzol und gar nicht in Äther und Ligroin. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam zu einer farblosen Lösung, die auf Wasserzusatz keine Abscheidung gibt.

0.2921 g Sbst.: 0.5135 g CO₂, 0.1874 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 33.1 ccm N (14°, 766.5 mm).

C₈H₁₄O₂N₄. Ber. C 48.4, H 7.1, N 28.3.

Gef. » 47.9, » 7.2, » 28.5.

Monoacetat des Dimethylacetylen-*N, N'*-dimethyl-diureins.

Dimethylacetylen-*N, N'*-dimethyldiurein nimmt bei sechsständigem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe auf. 3 g wurden mit 100 g Essigsäureanhydrid unter Rückfluß zwei Stunden gekocht, dann wurde noch 1 g zugegeben und weitere vier Stunden gekocht. Aus der auf 30 ccm eingekochten Lösung schied sich bei etwa 24-stündigem Stehen etwa 1 g Dimethylacetylen-*N, N'*-dimethyldiurein aus, das, wie oben bemerkt, sich bei höherer Temperatur zersetzte als das Ausgangsmaterial, aber sonst nicht verändert war.

Das Filtrat gab bei weiterem starkem Einengen 2.5 g kleine Kryställchen, die nach Auswaschen mit Äther und Trocknen bei 174° schmolzen. Sie lösten sich sehr leicht in Essigsäure, leicht in Alkohol, Aceton und Wasser, wenig in Äther und krystallisierten gut aus Aceton, dem etwas Äther zugesetzt werden kann. Der Schmelzpunkt

der so erhaltenen derben, kleinen Kryställchen lag bei 174—175° (K. Th.) ohne Zersetzung.

0.1476 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 25.1 ccm N (10.7°, 742 mm).

C₁₀H₁₆O₂N₄. Ber. C 49.9, H 6.7, N 23.4.

Gef. » 49.9, » 7.1, » 23.8.

Versuche, durch energischere Acetylierung ein Diacetat zu erhalten, führten nicht zum Ziele; so nicht längeres Kochen einer Essigsäureanhydridlösung mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder Erhitzen im Rohre mit Essigsäureanhydrid auf 150°.

Über die Einwirkung von Dimethylharnstoff auf Diacetyl.

Eine Lösung von 9 g symmetrischem Dimethylharnstoff in 10 ccm Wasser wurde mit 10 g Diacetyl versetzt, worauf nach einer Stunde etwa homogene Mischung eintrat. Bei dreiwöchentlichem Stehen im Exsiccator schieden sich etwa 13 g Kryställchen, die durch Aufstreichen auf Ton und Krystallisieren aus Aceton (Löslichkeit etwa 4) unter starkem Einengen des Filtrats sich reinigen ließen. Im Schmelzpunktröhrchen trat etwa bei 165° Aufschäumen ein. Der Stoff ist in Wasser und Eisessig leicht, in Chloroform, Essigsäureäthylester, Aceton und Alkohol ziemlich, in Benzol, Äther und Ligroin kaum löslich. Er ist wenig beständig; so zerlegt er sich schon bei längerem Erhitzen auf 100—110° oder beim Versetzen der Lösungen mit etwas Säure.

Aber weder durch mehrfaches Krystallisieren aus Aceton oder Essigsäureäthylester, noch durch sonstige Reinigungsversuche gelang es, reines Dimethylacetylen-tetramethyldiurein zu erhalten. Das Molekelgewicht stimmte ziemlich; die Analyse ergab aber stets ein Plus an Kohlenstoff und ein Defizit an Stickstoff.

Molekelgewichtsbestimmung: In 25.2 g Aceton gaben 0.2256 g eine Siedepunkterhöhung von 0.080°. Konstante 17.5. Gef. M 196 (ber. 226).

0.2932 g Sbst.: 0.5916 g CO₂, 0.2058 g H₂O. — 0.1608 g Sbst.: 28.8 ccm N (10°, 785 mm). — 0.1880 g Sbst.: 0.3831 g CO₂, 0.1386 g H₂O. — 0.0891 g Sbst.: 17.0 ccm N (14°, 760 mm).

C₁₀H₁₈O₂N₄. Ber. C 53.0, H 8.0, N 24.8.

Gef. » 55.0, 55.6, » 7.8, 8.2, » 22.1, 22.4.

Diacetyl ließ sich mit asymmetrischem Harnstoff nicht kondensieren, wie nach der Diureinformel zu erwarten war.

Diphenylacetylen-diurein.

Diphenylacetylendiurein bildet sich bei energischer Einwirkung von Harnstoff auf Benzil. Sein Entdecker Angeli¹⁾ verschmolz beide Stoffe im Ölbade bei 220°, kochte die gepulverte Schmelze mit Alkohol und Benzol aus und krystallisierte den Rückstand aus Eisesig.

¹⁾ A. Angeli, Gazz. chim. Ital. 19, 563 [1899].

Zwei Jahre später fanden Anschütz und Geldermann¹⁾ dasselbe Produkt, als sie Benzil mit Harnstoff und Alkohol im Rohre allmählich auf 170—175° erhitzten. Da in keinem Falle die Ausbeute angegeben ist, auch etwaige Nebenprodukte nicht gefaßt zu sein scheinen, wurden beide Methoden verglichen.

Verfahren nach Angeli. Ein Gemisch von 10 g Benzil und 30 g Harnstoff wurde in einem Erlenmeyer-Kolben im Ölbad bis auf 220° erhitzt. Zunächst schmolz die Masse zusammen, und Ammoniak begann zu entweichen. Nach etwa 7 Minuten wurde die zusammengesinterte Masse dünnflüssiger; nach 12 Minuten war sie zu einer blasigen Masse erstarrt. Nach 15 Minuten wurde erkalten gelassen. Das gepulverte Umsetzungsprodukt wurde zweimal mit je 750 ccm Wasser ausgekocht; aus den wäßrigen Auszügen ließen sich durch mühsame Krystallisation etwa 0.5 g Diphenylacetylendiurein, etwas Biuret, Cyanursäure, wahrscheinlich cyanursäures Biuret²⁾ und ein aus Wasser in klaren, bei 127—128° schmelzenden Krystallen kommender Stoff, der nicht aufgeklärt wurde, isolieren. Infolge des geringen Gehaltes an Diphenylacetylendiurein ist es nicht zweckmäßig, die wäßrigen Auszüge zu verarbeiten.

Beim Auskochen mit Wasser blieben etwa 10 g krümelige, ganz schwach hellgelb gefärbte Masse zurück; sie wurde getrocknet und während vier Stunden im Extraktionsapparate mit Benzol ausgezogen. Aus der Benzollösung schied sich beim Stohenlassen 0.4 g Diurein ab, das mit dem Rückstande zusammen aus Eisessig krystallisiert wurde. Die Löslichkeit in kochendem Eisessig beträgt etwa 5. Ausbeute 7 g reines Diphenylacetylendiurein.

Die Benzollösung gab nach dem Einengen 0.2 g farbloser Krystalle, die sich aus Alkohol umkrystallisieren ließen. Schmp. 275—276° (K. Th.).

0.1402 g Sbst.: 0.4393 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 9.9 ccm N (11°, 777 mm).

C₂₁H₁₆N₂. Ber. C 85.1, H 5.4, N 9.5.

Gef. » 85.5, » 5.7, » 9.3.

Demnach liegt Triphenyl-glyoxalin vor, das sich aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak gebildet hat.

Die Benzolmutterlauge vom Triphenylglyoxalin wurde mit Alkohol verköcht und gab dann etwa 2 g hellgelblicher Krystalle, die bei 115° (K. Th.) schmolzen. Sie erwiesen sich als Triphenyl-oxazol. Die beschriebene Trennung beider erwies sich als sehr bequem und fast quantitativ.

0.0990 g Sbst.: 0.3077 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 0.3279 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 761 mm).

C₂₁H₁₅ON. Ber. C 84.8, H 5.1, N 4.7.

Gef. » 84.8, 84.8, » 5.5, 5.5, » 4.5.

Die von Leuckart³⁾ beschriebene Rotfärbung, die Triphenyloxazol beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure geben soll, zeigte mein Präparat nicht.

¹⁾ R. Anschütz und H. Geldermann, Ann. d. Chem. **261**, 132 [1891].

²⁾ J. Herzig, Monatsh. für Chem. **2**, 410 [1882].

³⁾ R. Leuckart, Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 331 [1890].

Da auch Hessius¹⁾ eine solche Rotfärbung nicht beobachtet hat, scheint es, daß Leuckarts Präparat nicht ganz rein gewesen ist.

Verfahren nach Anschütz-Geldermann. 10 g Benzil, 6 g Harnstoff und 30 g Alkohol wurden während fünf Stunden im Rohre auf 170–180° erhitzt. Der stark nach Ammoniak und Äthylbenzoat²⁾ riechende Röhreninhalt wurde in gleicher Weise, wie eben beschrieben ist, aufgearbeitet. Die wäßrige Auskochung lieferte 0.2 g Diphenylacetylendiurein, etwa 0.1 g Benzoesäure, etwas Äthylbenzoat und etwa 0.3 g eines in Wasser und den übrigen Lösungsmitteln löslichen, aus Ligroin krystallisierenden Stoffes, der nicht identifiziert wurde. Der beim Auskochen mit Wasser bleibende Rückstand von 9.5 g gab beim Ausziehen mit Benzol und Krystallisieren des Rückstandes aus wasserfreier Essigsäure 3.0 g Diphenylacetylendiurein; aus der Benzollösung wurden 0.3 g Triphenylglyoxalin und 5 g Triphenyloxazol gewonnen.

Auf gleiche Mengen Benzil berechnet, ist die Ausbeute an Diphenylacetylendiurein nach der ersten Methode also doppelt so groß; da dies Verfahren außerdem Einschmelzröhren vermeidet, wurde es in der Folgezeit ausschließlich verwandt; auch wurde nicht sorgfältig mit Benzol im Extraktionsapparate extrahiert, sondern, wie es schon Angeli vorschreibt, das mit Wasser ausgekochte Rohprodukt einfach im Kolben zweimal mit Benzol ausgezogen und dann sofort aus Eisessig krystallisiert.

Es sei bemerkt, daß Harnstoff und Benzil schon bei mehrstündigem Kochen ihrer Lösung in Eisessig unter Diphenylacetylendiureinbildung reagieren. Bei Verwendung von 5 g Benzil, 4 g Harnstoff und 30–50 g Eisessig wurden bei 6–8-stündigem Kochen 1–2 g Diphenylacetylendiurein erhalten — also eine geringere Ausbeute als nach der Angelischen Vorschrift.

Diphenylacetylendiurein ist in den Lösungsmitteln Wasser, Ligroin, Chloroform, Benzol, Xylol, Nitrobenzol äußerst wenig oder gar nicht löslich, in siedendem Alkohol löst es sich merklich auf. Man krystallisiert es am besten aus Eisessig, in dem es sich langsam löst, indem man die filtrierte Lösung bis zur beginnenden Krystallabscheidung abdestilliert. Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man farblose, rechteckige Tafeln mit einigen abgestumpften Ecken, oder Nadeln, oder bei ganz schneller Krystallabscheidung aus übersättigter Lösung Krystallfasern, die öfters zu Büscheln vereinigt sind. Ein scharfer Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten. Wenn man eine Probe im Schmelzpunktsröhrchen auf 360° erhitzt, so findet nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute Zersetzung statt; kurz zuvor beobachtet man eine leichte Bräunlichfärbung. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasserzusatz unverändert wieder gefällt.

¹⁾ Hessius, Ann. d. Chem. **228**, 350 [1885].

²⁾ F. R. Japp, diese Berichte **15**, 2413 [1882].

0.1689 g Sbst.: 0.4018 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1384 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 757 mm). — 0.2267 g Sbst.: 36.2 ccm N (16°, 755.3 ccm).

C₁₆H₁₄O₂N₄. Ber. C 65.2, H 4.8, N 19.1,
Gef. » 64.9, » 5.4, » 18.8, 18.5.

Acetylierung des Diphenylacetylen-diureins.

Die Acetylierung des Diphenylacetylendiureins führte zu einem Diacetat. 2 g reines Diphenylacetylendiurein, 4 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid wurden im Rohre vier Stunden auf 140° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich etwas Druck. Das mit Wasser gefällte Rohprodukt wurde aus Alkohol zu dachförmig endigenden Prismen, aus Eisessig zu breiten Prismen oder Blättchen krystallisiert. Die Krystalle schmolzen bei 299—301° (Siedetemp.), während Angeli 266° angibt; — bei der Ähnlichkeit der Ziffern liegt der Gedanke eines Irrtums in der Angelischen Veröffentlichung nahe. Durch alkoholische Natriumhydroxydlösung wurde das Acetat leicht verseift, und Diphenylacetylendiurein zurückerhalten, das nach Krystallisation aus Eisessig für sich sowohl, als auch mit reinem Präparate gemengt, den richtigen Zersetzungspunkt zeigte.

0.1736 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 16.1 ccm N (13°, 756 mm).

C₂₀H₁₈O₄N₄. Ber. C 63.4, H 4.8, N 14.8.
Gef. » 63.4, » 5.1, » 14.5.

Wurde bei der Acetylierung die Temperatur über 200° gesteigert, um event. ein höheres Acetat zu erhalten, so konnte aus der stark zersetzten Masse nur in geringer Menge Diphenyl-glyoxalon isoliert werden, das durch seine charakteristischen Eigenschaften, nämlich die Lösungsverhältnisse, die Fluorescenz der alkoholischen Lösung, den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt und die Krystallform sicher identifiziert werden konnte. Ein Diacetat des Diphenylglyoxalons, das zunächst zu erwarten war, entsteht nicht, weil Essigsäureanhydrid oberhalb 200° völlig zerfällt; der Röhreninhalt enthält beim Öffnen keine Spur mehr, wohl aber konnten reichlich Essigsäure und Acetamid nachgewiesen werden.

Über das inzwischen erhaltene Dibromdiphenylacetylendiurein, das in den beiden Phenylgruppen je ein Bromatom in Parastellung enthält, soll in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.