

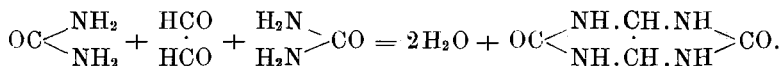
und Lävulose mit Ätzalkali »Erythritsäure d. h. normale Trioxybuttersäure« liefere; in der zweiten Abhandlung¹⁾ steht aber: »Ich nahm vorläufig an (l. c.), daß in allen Fällen . . . Erythritsäure vorliege; weitere Versuche zeigten jedoch, daß überhaupt keine Spur von 1.2.3-Trioxybuttersäure gebildet wird.« Dabei war in der 1. Abhandlung S. 328 der »erythritsaure Kalk« ausdrücklich als »krystallisiert« beschrieben worden!

33. Heinrich Biltz:

Über die Einwirkung der Methyl-harnstoffe auf Benzil.

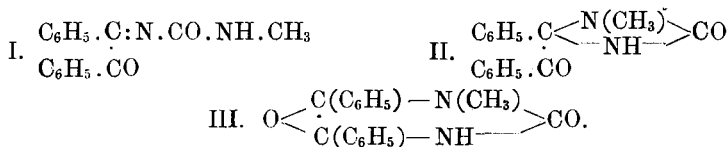
(Eingegangen am 19. Dezember 1907.)

Orthodiketone gehen mit zwei Molekeln Harnstoff nach folgendem Schema Kondensation ein:



Solche »Acetylendiureine«²⁾ sind aus Glyoxal, Diacetyl, Dioxobernsteinsäureester, Benzil und Dibrombenzil erhalten worden. Auch aus Monomethylharnstoff und symmetrischem Dimethylharnstoff wurden entsprechend substituierte Acetylendiureine mit Glyoxal und aus ersterem mit Diacetyl gewonnen.

Hiernach schien es, als ob eine Reaktion von allgemeiner Gültigkeit vorläge. Weitere Versuche zeigten jedoch, daß dem nicht so ist. Benzil geht nämlich nur mit einer Molekel Monomethylharnstoff unter Abspaltung einer Molekel Wasser Kondensation ein. Für das Kondensationsprodukt kamen folgende Formeln in Betracht:



Formel I scheidet aus, weil unsymmetrischer Dimethylharnstoff mit Benzil in entsprechender Weise reagieren müßte, was nicht der Fall ist. Auch wäre, wenn Formel I richtig ist, ein analoger Stoff aus symmetrischem Dimethylharnstoff und Benzil nicht möglich, während die Erfahrung lehrt, daß er in der Tat entsteht. Auch For-

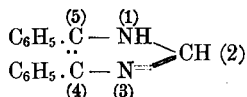
¹⁾ Ann. d. Chem. **357**, 215.

²⁾ Vergl. H. Biltz, diese Berichte **40**, 4806 [1907].

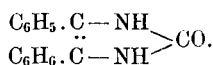
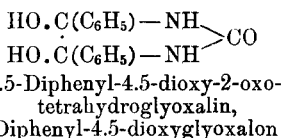
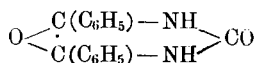
mel II ist nicht wahrscheinlich, weil die in ihr vorhandene Ketogruppe sich müßte nachweisen lassen, was nicht der Fall ist. Gegen beide Formulierungen spricht schließlich die große Beständigkeit der Stoffe. Somit bliebe Formel III. Da sich zunächst aber kein direkter Beweis für sie beibringen ließ, wurde eine Beschreibung der Stoffe nur in der Dissertation meines damaligen Mitarbeiters Dr. P. Horrmann niedergelegt.

Neuerdings gelang es nun, den von Horrmann aus Benzil und Dimethylharnstoff gewonnenen Stoff auf ganz anderem Wege zu erhalten und dadurch aufzuklären. Versuche, die ich mit Hrn. Dr. Rimpel über die Oxydation der Glyoxalone ausgeführt habe, zeigten uns, daß diese Stoffe bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Acetonlösung zwei Hydroxylgruppen in 4.5-Stellung aufnehmen und in Glykole übergehen; aus diesen Glykolen kann Wasser abgespalten werden, und es entstehen Endoxyverbindungen¹⁾, die der obigen Formel III entsprechen. Daß die Wasserabspaltung in den vorliegen-

1) Die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Glyoxalinderivate haben zu einer Reihe neuer Verbindungstypen geführt, die in der vorliegenden und in folgenden Arbeiten beschrieben werden sollen. Zwecks sachgemäßer Benennung habe ich mich an Hrn. Prof. Jacobson mit der Bitte um seinen Rat gewandt; im Einverständnis mit ihm teile ich die von ihm hierfür aufgestellten Gesichtspunkte — soweit sie für die vorliegenden Untersuchungen in Betracht kommen — mit.



4.5-Diphenylglyoxalin

4.5-Diphenyl-2-oxo-2.3-dihydroglyoxalin,
Diphenylglyoxalon.4.5-Diphenyl-4.5-endoxy-2-oxo-tetrahydroglyoxalin,
Diphenylglyoxalon-4.5-oxyd.

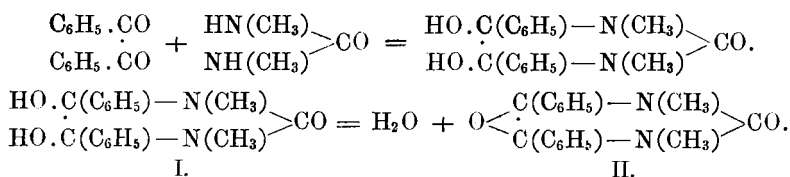
1. Der den Verbindungen zugrunde liegende Stoff wird mit dem Namen »Glyoxalin« bezeichnet; der von mir bisher und von anderen benutzte Name »Imidazol« wird besser vermieden, da er nur auf die eine der drei, durch Verschiebung der Doppelbindungen mögliche Form des Stoffes, nämlich auf die mit einer Imidgruppe und einem tertiären Stickstoffatome, paßt.

2. Über die Bezifferung vergl. E. Fischer, diese Berichte **30**, 557 [1897]; **32**, 448 [1899]; W. Dieckmann und H. Kämmerer, diese Berichte **40**, 3737, Anm. 3 [1907].

3. Das Sauerstoffatom des Harnstoffrestes wird bei den kürzeren Gebrauchsnamen durch die Endigung »-on«, bei den systematischen Bezeich-

den Fällen nicht in der Weise vor sich geht, daß eine Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Imidogruppe reagiert, zeigte die Untersuchung des Dimethylderivates, in dem beide Imidowasserstoffatome durch Methyl substituiert sind; der dabei entstandene Endoxystoff war nun völlig identisch mit dem Horrmannschen Stoffe aus Benzil und symmetrischem Dimethylharnstoff. Hierdurch ist für ihn die Oxydformel III bewiesen.

Die Bildung dieser Glyoxalon-oxyde aus Benzil und substituiertem Harnstoff geht jedenfalls in zwei Etappen vor sich; erst lagern sich beide Stoffe unter Bildung des Glykols zusammen, und aus diesem spaltet sich dann Wasser ab:



Es sei bemerkt, daß Geisenheimer und Anschütz¹⁾ eine der Etappe I ähnliche Additionsreaktion bei der Einwirkung von Harnstoff auf reinen Dioxobernsteinsäureester fanden und entsprechend erklärten; in dem von ihnen untersuchten Falle gelang es jedoch nicht, die Wasserabspaltung und Bildung des Endoxykörpers zu ermöglichen.

4.5-Diphenyl-4.5-endoxy-2-oxo-1-methyl-tetrahydro-glyoxalin, Formel III (S. 167).

Ein Gemisch von 10 g Benzil und 5 g Monomethylharnstoff (1.3 Mol.) wurde im Ölbad langsam erhitzt. Bei 130° Ölbadtemperatur kam die Masse ins Schmelzen, und bei 145° trat lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserdampf ein. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol oder Eisessig kristallisiert. Ausbeute 11.8 g (ber. 12.5 g). Schmp. 216—217° (am kurzen Thermometer). Der Stoff löste sich in kochendem Alkohol (Löslichkeit etwa 1.7), Eisessig, Methylalkohol, Aceton

nungen durch »oxo« (nach Kekulé) gekennzeichnet. Vergl. E. Fischer, diese Berichte **39**, 556, Anm. 2 [1906]; V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Teil I, S. 644.

4. Das an zwei Kohlenstoffatome desselben Ringes gebundene Sauerstoffatom wird in den Gebrauchsnamen durch die Endigung »oxyd«, in den systematischen Bezeichnungen durch »endoxy« wiedergegeben. Vergl. M. Busch, Journ. für prakt. Chem. [2] **67**, 203 [1903].

¹⁾ H. Geisenheimer, R. Anschütz, Ann. d. Chem. **306**, 38 [1899].

und Benzol, wenig in Ligroin und nicht in Wasser und Äther. Die Krystalle sind schön ausgebildete Blättchen von rhombischem Umriss.

0.1690 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.2197 g Sbst.: 19.7 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 72.1, H 5.3, N 10.5.

Gef. » 71.7, » 5.4, » 10.4.

Das Oxyd ist recht beständig. Es wurde weder beim Kochen seiner Lösung in etwa 70-prozentiger Essigsäure mit Zink, noch mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert; auch mit Jodwasserstoffsäure ließ es sich ohne Veränderung auf 150° erhitzen. Der Oxydation setzte es großen Widerstand entgegen. Ein Oxim oder Phenylhydrazon ließ sich auf keine Weise gewinnen; diesbezügliche Versuche sind in der Kieler Dissertation des Hrn. Dr. P. Horrmann beschrieben. Dagegen ließ sich die Anwesenheit einer Imidogruppe durch Darstellung eines Monoacetats erweisen.

Acetat: 1 g des Oxyds wurde mit 2 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht. Die mit Wasser erhaltene Fällung krystallisierte aus Alkohol oder Eisessig zu kleinen Rhomben. Schmp. 172° (K. Th.) ohne Zersetzung. Das Acetat ist in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

0.2288 g Sbst.: 18.5 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₈H₁₆O₃N₂. Ber. N 9.1. Gef. N 9.1.

Das Acetat wurde mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung leicht verseift, wobei das Oxyd vom Schmp. 216—217° zurückgewonnen wurde.

4.5-Diphenyl-4.5-endoxy-2-oxo-1.3-dimethyl-tetrahydro-glyoxalin, Formel II (S. 169).

Ein Gemisch von 7 g Benzil und 3.5 g symm. Dimethylharnstoff wurde im Ölbade erhitzt; bei 125° kam die Masse ins Schmelzen; von 130° begann Wasser zu entweichen. Die Temperatur wurde bis 205° gesteigert und so erhalten, bis kein Wasser mehr entwich. Das mit Wasser ausgekochte Rohprodukt wurde aus Alkohol krystallisiert, wobei bei schneller Krystallabscheidung flache Tafeln von sechseitigem Umriss, bei langsamer Abscheidung große Tafelaggregate mit Mutterlaugeeinschlüssen krystallisierten. Schmp. 197—198° (K. Th.) ohne Zersetzung. Die alkoholische Lösung zeigte keine Fluorescenz. Ausbeute 7.5 g. Der Stoff ist in Alkohol (Löslichkeit etwa 5), Eisessig, Benzol und Essigsäureäthylester gut löslich; in Äther und Ligroin ist er kaum löslich.

0.2063 g Sbst.: 0.5475 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 72.8, H 5.8, N 10.0.

Gef. » 72.4, » 6.0, » 9.9.

Molekelgewichtsbestimmung: In 21.7 g Benzol (21.5 in Rechnung gesetzt) gaben 0.2351 g und 0.4669 g die Siedepunktserhöhungen 0.099° und 0.189°.

Mol.-Gew. gef. 288 und 300 (ber. 280).

4.5-Diphenyl-4.5-dioxy-1.3-dimethyl-2-oxo-tetrahydro-glyoxalin, Formel I (S. 169).

3 g Diphenyl-*N,N*-dimethylglyoxalon¹⁾ wurden in einem Gemische von 105 g Aceton und 15 g Wasser, worin sie sich allmählich lösten, mit Eis gekühlt und unter Mischen mit einer Turbine nach und nach mit 1.6 g Kaliumpermanganatpulver (ber. 1.2 g) versetzt. Nach einer Stunde war die Oxydation beendet. Nach einer weiteren Stunde wurde die braune Lösung durch Schwefligsäurelösung entfärbt und durch Wasserzusatz gefällt. Durch Krystallisation aus Alkohol konnte das Glykol bequem von leichter löslichen Beimischungen, nämlich von Dibenzoyldimethylharnstoff (ungefähr 0.75 g) und etwas Ausgangsmaterial (etwa 0.3—0.5 g) befreit werden. Es krystallisierte in flachen, langgezogenen, rechteckigen Täfelchen, die bei 205° (K. Th.) unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute etwa 1.4 g.

0.1309 g Subst.: 0.3273 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1528 g Subst.: 12.4 ccm N (17.5°, 762 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 68.4, H 6.1, N 9.4.

Gef. » 68.2, » 6.2, » 9.4.

Der Stoff ist sehr leicht in Eisessig, wenig in heißem Alkohol (Löslichkeit etwa 1.9), sehr wenig in kaltem Alkohol löslich; noch etwas weniger löst er sich in Methylalkohol, woraus er in gleicher Krystallform wie aus Äthylalkohol krystallisiert. In Essigsäureäthylester ist er nur wenig, in Äther und Ligroin kaum löslich. In 2-*n*. Natriumhydroxydlösung löst sich das Glykol leicht und wird durch Ansäuern wieder ausgefällt.

Aus dem Glykole ließ sich bequem und fast quantitativ eine Molekel Wasser abspalten, wobei das zugehörige Oxyd, dessen Bildung aus Dimethylharnstoff und Benzil oben beschrieben ist, entstand.

Wasserabspaltung aus dem Diphenyl-*N,N*-dimethyl-4.5-dioxy-glyoxalon.

0.5 g des eben beschriebenen Glykols wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Aus der auf etwa ein Drittel eingegangenen Lösung kamen ungefähr 0.35 g derbe, schöne Krystalle, die

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 40, 4803 [1907].

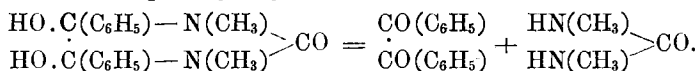
mit etwas Äther gewaschen und aus Alkohol unkrystallisiert wurden: sechsseitige Tafeln von wechselnder Dicke, die scharf bei 197—198° ohne Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem aus Benzil und Dimethylharnstoff erhaltenen Präparate lag bei derselben Temperatur. Die Schmelzerscheinungen, die Löslichkeit, die Krystallform und schließlich die Analyse erwiesen die Identität beider Präparate.

0.1295 g Subst.: 0.3443 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂N₂. Ber. C 72.8, H 5.8.

Gef. » 72.5, » 6.0.

Derselbe Stoff wurde in 0.4 g Ausbeute erhalten, als 0.5 g des Glykols im Ölbade erhitzt wurden. Bei etwa 180° fand Sinterung, Aufschäumen unter Entwicklung von etwas Wasserdampf und Zusammenschmelzen statt. Die Schmelze wurde aus Alkohol krystallisiert; die letzte Mutterlauge gab etwa 0.05 g Benzil als Produkt einer weitergehenden Spaltung folgenden Schemas:



Einwirkung von unsymm. Dimethylharnstoff auf Benzil.

Ein Gemisch von 2 g Benzil und 2 g unsymm. Dimethylharnstoff wurde im Ölbade auf 195° erhitzt. Bei 185° kam die Masse ins Schmelzen und gab von 190° ab Wasserdampf ab. Nach ein viertelstündigem Erhitzen war sie blasig erstarrt. Sie wurde mit Wasser ausgekocht, getrocknet und mit Benzol ausgezogen. Der Rückstand wurde aus Eisessig krystallisiert und erwies sich durch seine Eigenschaften als Diphenyl-acetylendiurein (Zersetzung etwa 360°); der Benzolauszug enthielt etwas Benzilam vom Schmp. 115°.

Unsymmetrischer Dimethylharnstoff wirkt also auf Benzil in analoger Weise wie auf Benzoin; in beiden Fällen werden die Methylgruppen abgespalten, und dieselben Reaktionsprodukte erhalten wie mit gewöhnlichem Harnstoffe.

Versuche zur Darstellung des Diphenyl-glyoxalon-oxyds.

Ein den beschriebenen zwei Oxyden analoges Oxyd aus Benzil und Harnstoff herzustellen, ist bisher nicht gelungen. Wie letzthin beschrieben wurde¹⁾, bildet es sich weder beim Zusammenschmelzen beider Stoffe, noch beim Erwärmen mit Alkohol auf 170—190°, noch bei längerem Kochen ihrer Lösung in Eisessig. Dieser letzte Versuch wurde neuerdings unter Verwendung eines Benzilüberschusses wieder-

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 40, 4814 [1907].

holt, ohne daß das gewünschte Ziel erreicht wurde; ich verwandte 21 g Benzil, 6 g Harnstoff, 50 g Eisessig. Kochdauer $2\frac{1}{2}$ Stunden. Erhalten wurden 4.3 g Diphenylacetylendiurein und etwa 0.5 g Lophin.

Auch der zweite mögliche Weg, nämlich über das Glykol das Oxyd zu erhalten, versagte vollkommen. Als Hauptprodukt der Oxydation von Diphenylglyoxalon mit Kaliumpermanganat in wäßriger Acetonlösung wurde Dibenzoylharnstoff gewonnen. Neben ihm hat sich allerdings auch das gesuchte 4.5-Glykol gebildet, hat sich aber, wie in mühsamer Untersuchung gezeigt werden konnte, bei den Versuchsbedingungen unter Abspaltung einer Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatome der benachbarten Imidogruppe zu Derivaten einer der bisher bekannten isomeren Glyoxalonreihe umgesetzt, über die in diesem Rahmen nicht berichtet werden soll.

Interessant sind die zutage tretenden sterischen Einflüsse. Während in dem eben besprochenen Falle die Wasserabspaltung nach der Imidgruppe hin erfolgt, spaltet sich beim Monomethylderivate Wasser aus den zwei Glykol-Hydroxylgruppen ab, trotzdem auch hier noch ein geeignetes Imidwasserstoffatom vorhanden ist. Zweifellos hat die eine Methylgruppe eine Hinneigung der benachbarten Hydroxylgruppe zur anderen Hydroxylgruppe bewirkt, die sich in der erleichterten Oxydbildung kundgibt. Diese sterischen Einflüsse stehen im Einklange mit den bei der Acetylierung der Acetylendiureine¹⁾ beobachteten Erscheinungen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

34. Paul Hoering: Bemerkung zur Abhandlung von J. Houben und Karl Führer: Über Alkyl-glykolchlorhydrin-äther und ihre Umwandlungen²⁾.

[Aus Dr. P. Hoerings Privatlaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1908.)

Die HHrn. J. Houben und Karl Führer stellen sich die Aufgabe, die Frage zu prüfen, warum bei der Anwendung von Natrium-äthylat zur Halogenwasserstoffabspaltung aus den Halogenhydrinäthern des Glykols ein so vollständig anderer Vorgang sich vollzieht, als bei der Einwirkung von Silbernitrat und Quecksilberoxyd. Sie schöpfen ihre Anregung aus einer der jüngsten Publikationen von Tiffeneau.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **40**, 4806 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4990 [1907].