

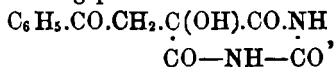
Durch Oxydation des Lactons mit verdünnter Salpetersäure wurde Bernsteinsäure in Krystallen vom Schmp. 184.5° erhalten.

Grodzki¹⁾ fand γ -Valerolacton im Holzeisig; durch die vorstehende Untersuchung ist Bildung dieses Anhydrids bei trockner Destillation der Cellulose erwiesen.

388. O. Kühling: Über Kondensationsprodukte des Alloxans.

(Eingegangen am 6. August 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Kondensation von Acetophenon mit Alloxan und über Umsetzungsprodukte der hierbei entstehenden Phenacyl-dialursäure,



berichtet²⁾. Diese Verbindung ist für sich und gegen saure Einflüsse recht beständig, bildet auch aus alkoholischen Lösungen darstellbare beständige Salze, aus denen sie unverändert wieder gewonnen werden kann, wird indes von wäßrigen Alkalien ziemlich leicht verändert. Beim längeren Erwärmen mit Sodalösung, durch Ätzalkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, erfolgt weitgehende Zersetzung; bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumcarbonat gelingt es indes, ein wohlcharakterisiertes, durch Aufspaltung des Dialursäure-Restes entstehendes Zwischenprodukt, Phenacyl-tartronursäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, zu erhalten, das mit Leichtigkeit Kohlendioxyd abspaltet und in Phenacyl-isohydantoinensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, übergeht. Gegen die üblichen Ketonreagenzien verhält sich Phenacyldialursäure indifferent; bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht ein wohl definiertes Acetylderivat.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, als Alloxan mit im Benzolkern substituierten Acetophenon-Derivaten kondensiert wurde³⁾. Auch die aus in ω -Stellung alkylierten Acetophenonen und Alloxan entstehenden Homologen der Phenacyldialursäure⁴⁾ lassen zwar graduelle, aber nicht prinzipielle Unterschiede von der Stammform erkennen. Gemeinsames Merkmal aller so erhaltenen Verbindungen ist die Bildung von Umsetzungsprodukten bei der gemäßigten

¹⁾ Diese Berichte **17**, 1869 [1884].

²⁾ Diese Berichte **38**, 3003 [1905]; **41**, 1658 [1908].

³⁾ O. Kühling und B. Schneider, diese Berichte **42**, 1285 [1909].

⁴⁾ L. Link, Inaug.-Diss., Berlin 1910.]

Einwirkung kohlensaurer Alkalien, in welchen die Bindung zwischen dem Acetophenon- und dem Dialursäurerest erhalten bleibt.

Wesentlich anders verhalten sich die Kondensationsprodukte des Alloxans mit den Estern der Benzoylessigsäure, d. h. Derivaten des Acetophenons, welche in ω -Stellung einen Substituenten von schwach negativem Charakter enthalten. Die in sehr glatter Reaktion entstehenden Umsetzungsprodukte, Carboxalkyl-phenacyl-dialursäuren,

$C_6H_5.CO.CH(COOR).C(OH).CO.NH$
 $CO-NH-CO$, zeigen zwar in

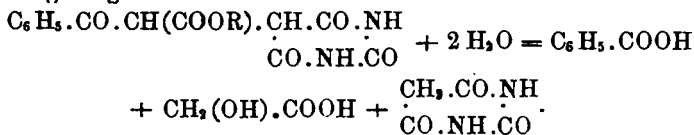
ihrer Verhalten gegen verdünnte Säuren und gegen Essigsäureanhydrid weitgehende Ähnlichkeit mit der Phenacyldialursäure, werden aber durch Kochen mit Wasser, Behandeln mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur und durch die üblichen Ketonreagenzien in ihre Komponenten zerlegt. Besonders eigenartige Resultate ergab die Untersuchung der Acetylderivate der Verbindungen. Diese werden, im Gegensatz zu den nicht acetylierten Verbindungen, durch kohlensaurer Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Benzoylessigester und ein Alloxanderivat zurückverwandelt, sondern bilden neue, auch durch einfaches Erhitzen der Acetylverbindungen erhältliche Körper, welche ich mit Rücksicht auf ihr im experimentellen Teil beschriebenes Verhalten als Carboxalkyl-phenacyl-barbitursäuren,

$C_6H_5.CO.CH(COOR).CH.CO.NH$
 $CO.NH.CO$, bezeichnet habe. Die Analysen

sprechen für diese Konstitution allerdings nicht mit voller Sicherheit, da sie zwar unter sich, mit den für die angenommenen Formeln berechneten Werten aber nicht scharf übereinstimmen. Die Untersuchung der Nebenprodukte der Reaktion, welche, da die Entstehung der neuen Verbindungen als Reduktionsprozeß aufzufassen ist, entsprechende Oxydationsprodukte der Carboxalkylphenacyl-dialursäuren darstellen müßten, brachte kein greifbares Ergebnis, und der Versuch, die Carboxalkylphenacyl-dialursäuren durch Einwirkung ausgesprochener Reduktionsmittel in die bezeichneten Barbitursäurederivate zu verwandeln, scheiterte ebenfalls, weil reduzierende Agenzien die Carboxalkylphenacyl-dialursäuren entweder nicht verändern oder unter Freiwerden von Benzoylessigestern bezw. Acetophenon spalten. Dagegen bot die Untersuchung der bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf die Carboxalkylphenacyl-barbitursäuren entstehenden Produkte Anhaltspunkte für die angenommene Konstitution. Es zeigte sich, daß die Verbindungen durch Ätzalkalien unter Abspaltung von Benzoesäure gespalten werden, und daß die von der Benzoesäure befreiten Lösungen der Umsetzungsprodukte beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid Alloxan-phenylhydrazon abschieden, welches, wie ich

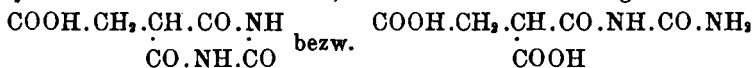
früher¹⁾ gezeigt habe, aus Benzoldiazoniumchlorid und Barbitursäure erhalten werden kann. Diese Resultate scheinen die Annahme der oben formulierten Konstitution ausreichend zu stützen.

Der Verlauf der Spaltung schien danach durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden zu können:



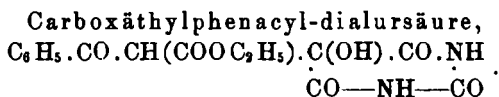
Es ist mir aber nicht gelungen, in der von der Benzoesäure befreiten Lösung Glykolsäure nachzuweisen. Als die bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdunstete Lösung, in welcher das zur [Spaltung verwendete Alkali durch die äquivalente Menge Salzsäure neutralisiert worden war, mit Alkohol extrahiert wurde, die Lösung vom $\frac{1}{2}$ Alkohol befreit, der Rückstand mit Barytwasser behandelt, der überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd entfernt und die konzentrierte Lösung mit Aceton gefällt wurde, fiel ein gelatinöses Bariumsalz aus, welches nur 37.5% Barium enthielt, während sich für glykolsaures Barium 47.7% berechnen.

Es zeigte sich ferner, daß die Bildung von Alloxan-phenylhydrazon bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid nicht als Beweis für die Anwesenheit fertig gebildeter Barbitursäure angesehen werden kann, denn auch aus nicht mit Alkali behandelter Carboxalkylphenacyl-barbitursäure und der Diazoniumverbindung entstand dieses Hydrazon, wenn auch erheblich langsamer. Deshalb ist anzunehmen, daß auch ein primär unter bloßer Abspaltung von Benzoesäure entstehendes Produkt ebenfalls in diesem Sinne reagiert, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die von Benzoesäure befreite Lösung nicht Glykolsäure und Barbitursäure, sondern eine Verbindung der Formel



— im letzteren Falle müßte bei der Einwirkung des Diazoniumchlorids wieder Ringschluß eintreten — enthält. Die Versuche zur Isolierung dieses Produkts sollen fortgesetzt werden.

Experimentelles.



8 g im Vakuum getrocknetes Alloxan wurden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in wenig Wasser gelöst, die alkoholische Lösung

¹⁾ Diese Berichte 31, 1972 [1898].

von 9.5 g benzoyl-essigsäurem Äthyl zugefügt, mit Alkohol auf ca. 150 ccm verdünnt und die Mischung bei -6° bis -8° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stunden wird das in reichlicher Menge abgeschiedene Kondensationsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung wird in rhombischen Prismen erhalten, welche sich oberhalb 180° röten und bei $207-208^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

0.1745 g vakuumtrockne Sbst.: 0.345 g CO_2 , 0.0645 g H_2O . — 0.1809 g Sbst.: 12.9 ccm N (15° , 769 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. C 53.89, H 4.19, N 8.38.

Gef. » 53.92, » 4.14, » 8.55.

0.4214 g Sbst. neutralisierten in alkoholischer Lösung 20.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumäthylatlösung. (Phenolphthalein als Indicator.) Der Umschlag ist unscharf. Für eine einbasische Säure berechnen sich 12.6 ccm Äthylatlösung, für eine zweibasische Säure 25.2 ccm.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig leichter löslich; von Benzol und Äther wird sie nur schwierig aufgenommen; in Ligroin und kaltem Wasser ist sie praktisch unlöslich.

Carboxäthylphenacyl-dialursäure wird von siedendem Wasser in Alloxan und Benzoylessigester zerlegt, der sich beim Erkalten in öligen Tropfen abscheidet; von verdünnten Ätzalkalien wird sie unter Zersetzung gelöst, denn beim Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd scheidet sich Benzoylessigester ab. Wird die Suspension der Säure in Wasser mit $\frac{1}{10}$ -Sodalösung versetzt, so tritt selbst bei Anwendung der 5-fach molekularen Menge der letzteren keine Lösung ein. Bei tropfenweisem Zusatz konzentrierter Sodalösung findet zunächst teilweise Lösung statt; noch bevor aber die ganze Menge gelöst ist, scheidet sich ein in Äther lösliches Öl ab, welches wie bei den vorstehenden Versuchen durch Überführung in das bei 137° schmelzende Diphenylpyrazolon mittels Phenylhydrazin als Benzoylessigester erkannt wurde. In gleichem Sinne wird die Verbindung auch beim Erwärmen mit Pyridin zersetzt.

Gegen Säuren ist Carboxäthylphenacyl-dialursäure wesentlich beständiger. Beim kürzeren Kochen mit 12-prozentiger Salzsäure findet, meist nur teilweise, Lösung statt, aus der die unveränderte Substanz beim Erkalten wieder auskrystallisiert; beim mehrstündigen Erhitzen mit derselben Säure auf 100° im Rohr (1 g Substanz, 25 ccm Säure, 3-stündiges Erhitzen) wird die Carboxäthylgruppe abgespalten und Phenacyl-dialursäure gebildet. Wird auf höhere Temperatur erhitzt, so wird auch die zunächst entstandene Phenacyldialursäure zersetzt; unter den Produkten der Reaktion konnten Kohlendioxyd, Ammoniak

und Acetophenon, letzteres durch Umwandlung in sein bei 105° schmelzendes Phenylhydrazon, nachgewiesen werden.

Zwecks Darstellung von Natriumsalzen wurde die alkoholische Lösung der Carboxäthylphenacyl-dialursäure mit 1, 1 $\frac{3}{4}$ und 2 $\frac{1}{2}$ Molekeln einer alkoholischen Natriumäthylatlösung versetzt. Im ersteren Fall wurde ein weißer, in den übrigen schwach rot gefärbte Niederschläge erhalten, welche sich beim Trocknen lebhaft rot färbten. Aus Alloxanlösungen in gleicher Weise hergestellte Niederschläge besaßen ganz ähnliche Eigenschaften: es ist deshalb kaum zweifelhaft, daß Carboxäthylphenacyl-dialursäure auch in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von mehr als einer Molekel Natriumäthylatlösung zersetzt wird. Es ist sogar recht fraglich, ob das mittels einer Molekel Natriumäthylat erhaltene weiße Salz ein Abkömmling der unveränderten Verbindung ist; bei der Analyse lieferte die Verbindung zwar die folgenden, annähernd auf ein einsäuriges Salz der Carboxäthylphenacyl-dialursäure stimmenden Resultate:

0.4186 g Subst.: 0.1604 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₂O₇N₂Na. Ber. Na 12.17. Gef. Na 12.41,

doch gelang die Rückgewinnung der Säure aus der Verbindung nicht.

Zwecks Darstellung eines Silbersalzes wurde die alkoholische Lösung der Säure mit der dreifach molekularen Menge in wenig Wasser gelösten Silbernitrats vereinigt. Es fiel sofort eine geringe Menge eines weißen Niederschlags aus; aus dem Filtrat wurde auf Zusatz der 3 Molekeln entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks ein kräftiger, weißer, schleimiger Niederschlag erhalten, der sich rasch verfärbte und sehr schwierig zu waschen war. Er wurde trotzdem analysiert und lieferte folgende Werte:

0.5593 g Subst.: 0.34 g Ag.

Gef. Ag 60.79.

Dieser Wert liegt dem für Alloxansilber (60.67% Ag) berechneten sehr nahe, so daß man wohl annehmen kann, daß dieses Salz vorlag.

Verhalten gegen Keton-Reagenzien.

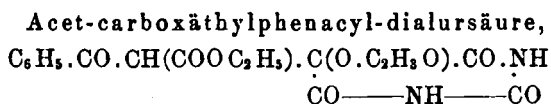
1. 3.34 g Carboxäthylphenacyl-dialursäure wurden in Alkohol gelöst und mit der äquimolekularen Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Beim Kochen der Lösung tritt bald Gelbfärbung und Abscheidung eines hellgelben Niederschlags ein. Der Niederschlag wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Er bildete gelbe, bei 293—294° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche sich als mit zum Vergleich aus Alloxan und salzsaurem Phenylhydrazin hergestelltem und in gleicher Weise gereinigtem Alloxan-phenylhydrazon identisch erwiesen.

2. 2.23 g Carboxäthylphenacyl-dialursäure wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, die konzentrierte wäßrige Lösung von 0.75 g Semicarbazidchlorhydrat zugegeben und die Mischung am Kühler gekocht. Sie färbt sich nach einiger Zeit gelblich und beginnt nach 15—20 Minuten, einen hellgelben Niederschlag abzuscheiden. Nach 1-stündigem Kochen wird heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Zum Vergleich wurden 1.6 g Alloxan in wenig Wasser

gelöst, 200 ccm Alkohol und die konzentrierte wäßrige Lösung von 1.12 g salzsaurem Semicarbazid hinzugegeben. Auch in diesem Fall begann nach einige Zeit fortgesetztem Kochen die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags, der nach 1-stündigem Erhitzen heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Unter dem Mikroskop zeigen beide Niederschläge nicht einheitliche Formen; bei beiden sind zu rosettenartigen Gebilden vereinigte Krystalle mit gebogenen Flächen zu erkennen. Als die erhaltenen Substanzen aus siedendem Wasser, in dem sie gleich schwer löslich sind, umkrystallisiert wurden, wurden wieder hellgelbe Krystallpulver erhalten, welche unter dem Mikroskop Pyramiden mit abgestumpften Ecken, sechsseitige Blättchen und wetzsteinartige Körper erkennen ließen. Das Gesamtbild war jetzt in beiden Fällen das gleiche. Von Ätz- und kohlen-sauren Alkalien wurden beide Substanzen mit intensiv gelber Farbe gelöst; beim Erhitzen im Schmelzrohr färben sich beide übereinstimmend oberhalb 180° rötlich, gegen 215° gelblichweiß, später hell-, dann rötlich-, schließlich dunkelgrau, sind aber bei 310° noch nicht geschmolzen.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Nach 1-stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Carboxäthylphenacyl-dialursäure mit etwas mehr als einer Molekel Zinnchlorür in einem mäßigen Überschuß von rauchender Salzsäure wurde die Säure unverändert zurückgewonnen; beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor trat völlige Zersetzung unter Abspaltung von Acetophenon ein, das der verdünnten Lösung durch Äther entzogen und durch Überführung in sein bei 196—198° schmelzendes Semicarbazon identifiziert wurde; beim Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit Zinkstaub und Essigsäure wurde Benzoylessigester in reichlicher Menge gebildet.



10 g gepulverte Carboxäthylphenacyl-dialursäure wurden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, 4 Tropfen Schwefelsäuremonohydrat zugegeben und die Mischung auf dem Wasserbad unter Schütteln bis zur Lösung und dann noch 10 Minuten weiter erwärmt. Die Lösung wird dann auf Eis gegossen, das nach einiger Zeit erstarrte Produkt gepulvert und mit Benzol ausgeschüttelt. Der ungelöste Teil wird aus verdünntem Alkohol oder Aceton-Wasser krystallisiert. Die Verbindung bildet längliche Blättchen von der Form schiefwinkliger Parallelogramme; sie schmilzt bei 167—168°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest, um bei 235—236°, diesmal unter vollständiger Zersetzung, von neuem zu schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.298 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1674 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₇H₁₆O₈N₂. Ber. C 54.25, H 4.26, N 7.44.
Gef. » 54.18, » 4.37, » 7.38.

Die Verbindung ist in kaltem Benzol, Ligroin und Chloroform fast unlöslich, schwer löslich in Äther, löslich in Eisessig und Alkohol, leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser erleidet sie Zersetzung.

Carboxäthylphenacyl-barbitursäure,
C₆H₅.CO.CH(COOC₂H₅).CH.CO.NH
CO.NH.CO

Darstellung: 1. 3.55 g Acet-carboxäthylphenacyl-dialursäure werden mit 94.5 ccm ⁿ/₁₀-Natriumcarbonatlösung, der äquivalenten Menge, einige Stunden geschüttelt; dann wird die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 18 Stunden wird vom Ungelösten abgesaugt und das Filtrat angesäuert. Der nach kurzer Zeit sich abscheidende Niederschlag wird in heißem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich die neue Verbindung allmählich in Kristallen ab.

2. Gepulverte Acet-carboxäthylphenacyl-dialursäure wird in Mengen von ca. 2 g in trocknen Reagensgläsern im Paraffinbad auf 180—190° erhitzt. Die Masse schmilzt unter Gasentwicklung und Entweichen von intensiv nach Essigsäure riechenden, Lackmuspapier rötenden Dämpfen zusammen, wird aber bei weiterem Erhitzen wieder fest. In geringer Menge entwickelt sich bei der Umsetzung, wie durch Einleiten der durch einen mittels Barytwasser gereinigten Luftstrom fortgeführten Gase in Ätzbarytlösung nachgewiesen wurde, Kohlendioxyd. Die wieder erstarrte Masse wird gepulvert, gewaschen, zur Reinigung in Soda gelöst, aus der Lösung durch Salzsäure gefällt und schließlich aus Alkohol kristallisiert. Aus 20 g der Acetylverbindung wurden so ca. 11 g der neuen Verbindung erhalten.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Substanzen schmolzen für sich wie in Mischung bei 239—240°; sie bilden prismatische Säulen, welche in Aceton und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, von Chloroform, Benzol und Äther schwer, von Ligroin und kaltem Wasser praktisch nicht gelöst werden. Von siedendem Wasser wird die Verbindung zunächst unzersetzt aufgenommen, bei längerer Einwirkung aber zersetzt.

Analysen der mittels Natriumcarbonat erhaltenen Substanz:

0.1659 g Sbst.: 0.3461 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.1681 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 752 mm).

Analysen der durch Erhitzen gewonnenen Substanz:

0.1612 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 0.3301 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 769 mm).

C₁₅H₁₄O₆N₂. Ber. C 56.60, H 4.40, N 8.80.
Gef. > 56.90, 56.74, 56.84, > 3.96, 4.10, 3.91, > 8.95, 9.15.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger: 0.5529 g Sbst. bewirkten in 10.1621 g Aceton eine Siedepunkterhöhung von 0.315°; 0.5503 g Sbst. in 9.0447 g Methylalkohol eine Siedepunkterhöhung von 0.175°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 295.4, 306.

0.5275 g Sbst. neutralisierten in alkoholischer Lösung 16.67 ccm einer alkoholischen $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (Phenolphthalein). Für eine einbasische Säure berechnet 16.6 ccm. — Von stark verdünnter Sodalösung erfordert die Säure mehr als die äquivalente Menge zur Lösung. Diese Lösungen sind ziemlich beständig; als etwa 0.5 g der Säure mit 100 ccm Wasser und dem Doppelten der äquivalenten Menge $\frac{1}{10}$ -Sodalösung 15 Minuten lang auf dem Wasserbad digeriert und die Lösung dann noch 23 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde die Verbindung beim Ansäuern im wesentlichen unverändert wieder gewonnen.

Aus der mit alkoholischer Natronlauge neutralisierten Lösung der Säure schieden sich prismatische Nadeln ab, welche vakuumtrocken folgenden Analysenwert lieferten:

0.1517 g Sbst.: 0.032 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₃O₆N₂Na. Ber. Na 6.77. Gef. Na 6.84.

Wird die alkoholische Lösung der Säure mit dem Dreifachen der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt, so scheidet sich ein flockiger, gelblichweißer Niederschlag ab, der zur Analyse im Platintiegel verascht und dann titriert wurde. Die gefundenen Werte zeigten, daß die Verbindung unter diesen Verhältnissen mehr als 2 und weniger als 3 Atome Metall bindet.

0.2541 g vakuumtrockne Sbst. neutralisierten nach dem Veraschen 17.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure (Methylorange).

C₁₅H₁₂O₆N₂Na₂. Ber. 14.04 ccm. C₁₅H₁₁O₆N₂Na₃. Ber. 19.8 ccm.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als die alkoholische Lösung der Säure mit der in wenig Wasser gelösten, dreifach molekularen Menge Silbernitrat und der dieser entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks versetzt und der entstandene gelblichweiße, feinflockige Niederschlag analysiert wurde.

0.4988 g vakuumtrockne Sbst.: 0.2174 g Ag = 43.57%.

C₁₅H₁₂O₆N₂Ag₂. Ber. Ag 40.6. C₁₅H₁₁O₆N₂Ag₃. Ber. Ag 50.7.

Als 1 g der Säure in ca. 100 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung mit einer aus 0.3 g Anilin hergestellten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt wurde, färbte sich die Flüssigkeit allmählich gelblich und schied beim Stehen über Nacht einen orangegelben Niederschlag ab, welcher aus heißem Eisessig in zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln erhalten wurden, die bei 294° unter Zersetzung schmolzen.

Zum Vergleich aus Barbitursäure und Benzoldiazoniumchlorid hergestelltes Alloxan-phenylhydrazon zeigte dieselben Eigenschaften.

Als 2 g Carboxäthylphenacyl-barbitursäure in ca. 100 ccm Eisessig mit 5 g in Eisessig gelöstem Phenylhydrazin versetzt worden waren, schied die Lösung allmählich einen in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln und in Salzsäure unlöslichen, in verdünntem Natriumcarbonat löslichen, gelblichen, amorphen Niederschlag ab, der aus Mangel an Material nicht genauer untersucht werden konnte. Die von diesem Niederschlag abgesaugte Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser gelbrote Krystalle ab, welche zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst wurden, und aus dieser Lösung in ziegelroten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierten. Ihre Menge betrug etwa 0.4 g, der Schmelzpunkt liegt bei 174—175°. In Wasser ist die Verbindung praktisch unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und Äther. Von verdünnten Säuren und von Alkalien wird sie nicht aufgenommen, konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

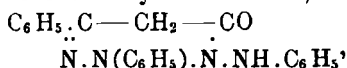
Die Analyse ergab folgende, annähernd auf die Formel $C_{21}H_{18}ON_4$ stimmende Werte:

0.1652 g Sbst.: 0.4467 g CO_2 , 0.0725 g H_2O . — 0.1529 g Sbst : 22.2 ccm N (23°, 756 mm).

Ber. C 73.68, H 5.26, N 16.37.

Gef. » 73.75, » 4.91, » 16.37.

Der niedrige Schmelzpunkt und der geringe Sauerstoffgehalt zeigen deutlich, daß die Verbindung unter Abspaltung des Barbitursäurerestes gebildet worden ist. Wahrscheinlich haben zunächst zwei Molekeln Phenylhydrazin auf den frei werdenden Benzoylessigester unter intermediärer Bildung des Phenylhydrazids der Phenylhydrazonbenzoylessigsäure gewirkt, welches anscheinend gleichzeitig, wohl auf Kosten des zweiten Spaltstücks unter Verlust zweier Wasserstoffatome oxydiert worden ist. Die Verbindung würde dann der Formel eines Anilino-diphenyl-ketotetrahydrotriazins,



entsprechen, die aber durch weitere Untersuchungen zu bestätigen ist.

Verhalten gegen Ätzalkali.

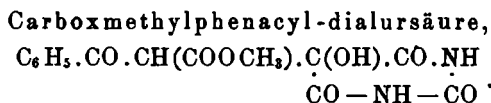
4 g Carboxäthylphenacyl-barbitursäure wurden mit 50 ccm Wasser und 37.7 ccm *n*-Kalilauge, dem Dreifachen der äquivalenten Menge, übergossen. Die entstandene Lösung bleibt 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann mit 37.7 ccm *n*-Salzsäure versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der beim Ausäthern der Mischung vom Äther gelöst wird. Der Rückstand der ätherischen

Lösung wird mit Ligroin behandelt, in dem er größtenteils löslich ist. Aus dieser Lösung krystallisieren 1.3 g büschelförmig vereinigte, weiße Nadeln, welche für sich wie in Mischung mit Benzoesäure bei 123—124° schmolzen und beim Erhitzen mit Anilin bis auf 220° (nach Hübner ¹⁾) bei 163—164° schmelzendes Benzanilid lieferten.

Ein Teil der durch Ausäthern von der Benzoesäure befreiten Lösung wurde mit einer aus 1 g Anilin bereiteten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags. Als sich dessen verhältnismäßig beträchtliche Menge nicht mehr vermehrte, wurde er abgesaugt und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Er bildete nun hellgelbe, zu Büscheln vereinigte, feine Nadelchen, welche sowohl für sich wie in Mischung mit aus Barbitursäure hergestelltem Alloxanphenylhydrazon bei 293° unter Zersetzung schmolzen.

Ein anderer Teil der ausgeätherten Lösung wurde mit einer reichlichen Menge in überschüssiger Essigsäure gelösten Phenylhydrazins versetzt. Die Mischung färbt sich langsam rot und beginnt nach einigen Tagen, geringe Mengen eines braunroten, in Alkohol und Eisessig fast unlöslichen, in Ätzalkali löslichen, aus Aggregaten concentrisch vereinigter Nadelchen bestehenden Niederschlags abzuscheiden.

Die Natur dieses Niederschlags konnte aus Mangel an Material nicht aufgeklärt werden. Es wurde nur festgestellt, daß er weder mit der aus nicht mit Alkali behandelter Carboxäthylphenacyl-barbitursäure und essigsauerm Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung, noch mit den Produkten übereinstimmt, welche bei der Einwirkung von essigsauerm Phenylhydrazin auf Alloxan und Barbitursäure für sich, wie nach vorheriger Einwirkung von abgemessenen Mengen *n*-Kalilauge und Neutralisation nach 18-stündigem Stehen durch die äquivalente Menge Salzsäure entstehen.



Diese Verbindung wird erhalten, wenn die methylalkoholische Lösung von 8 g getrocknetem Alloxan und 8.9 g benzoylessigsauerm Methyl bei —6° bis —8° mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Die abgeschiedene Masse wird aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Es werden schief abgeschnittene, prismatische Säulen erhalten, welche bei 221° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist mäßig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, etwas schwerer

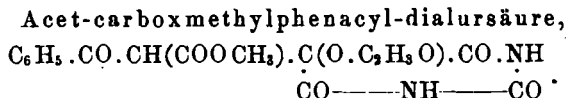
¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 291.

in Eisessig, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser.

0.1757 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 771 mm).

C₁₄H₁₂O₇N₂. Ber. C 52.50, H 3.75, N 8.75.
Gef. » 52.31, » 3.92, » 8.93.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien, Säuren und Ketonreagenzien entspricht dem des analogen Äthylderivats.

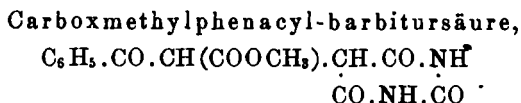


Die Verbindung entsteht aus 10 g Carboxmethylphenacyl-dialursäure, 40 ccm Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen Monohydrat in der bei dem analogen Äthylderivat beschriebenen Weise. Zur Reinigung löst man die erstarrte, gepulverte und sorgfältig gewaschene Masse in Methylalkohol, versetzt unter Rühren mit viel Benzol, schüttelt die Mischung anhaltend auf der Maschine und krystallisiert schließlich den ausgeschiedenen Anteil durch Lösen in Methylalkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser um. Die Verbindung wird so in kurzen, weißen, säulenförmigen Prismen erhalten, welche bei 157—158° schmelzen, beim weiteren Erhitzen wieder erstarren, um schließlich bei 241—242° unter vollständiger Zersetzung von neuem zu schmelzen.

0.1703 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₆H₁₄O₈N₂. Ber. C 53.04, H 3.87, N 7.73.
Gef. » 52.87, » 3.93, » 7.57.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton, schwerer in Äther, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.



Diese Verbindung wird aus der vorstehend beschriebenen, durch Einwirkung kalter, kohlensaurer Alkalien oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in der früher beschriebenen Weise erhalten. Sie bildet konzentrisch vereinigte, weiße Nadeln, welche bei 246—247° unter Zersetzung schmelzen.

0.1717 g Sbst.: 0.347 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1872 g Sbst.: 15.2 ccm N (26°, 760 mm).

C₁₄H₁₂O₆N₂. Ber. C 55.55, H 3.94, N 9.21.
Gef. » 55.12, » 3.43, » 9.07.

Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in kaltem Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Von Aceton und heißem Alkohol wird sie ziemlich leicht gelöst. Ihr Verhalten gegen Wasser, Alkalien, Säuren, Phenylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid entspricht dem des homologen Äthylderivats.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

384. Hermann Leuchs und Paul Reich: Reaktionen der Strychninonsäure und des Strychninolons.

(X. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1910.)

In Fortsetzung früherer Versuche¹⁾ haben wir uns bemüht, in der Strychninonsäure von der Formel C₂₁H₂₀O₆N₂ die Funktionen der Sauerstoff- und Stickstoffatome sicher festzustellen. Es ist schon durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen worden, daß eines von jenen in Form einer Ketogruppe vorliegt, daß zwei weitere als Carboxyl vorhanden sind, da die Säure ein Äquivalent Base neutralisiert und einen Monoester liefert. Auf die Anwesenheit eines zweiten Carboxyls wurde daraus geschlossen, daß sich aus einer stark basischen Substanz eine starke Säure gebildet hat, was, wie bei der Asparaginsäure, nur durch intramolekulare Neutralisation des basischen Stickstoffs durch eine zweite saure Gruppe geschehen kann. Ein Diester war jedoch bisher in reiner Form noch nicht dargestellt worden, sondern nur ein amorphes Hydrochlorid, das man auf Grund der Salz- bildung als ein solches des Diesters ansehen konnte.

Wir haben diese Reaktion näher untersucht, wobei wir allerdings aus verschiedenen Gründen mit Methylalkohol veresterten. Dabei entstand zuerst in glatter Weise der Monomethylester; dieser ging bei weiterer Einwirkung in salzsäurehaltige Produkte über, die mit Soda- lösung behandelt und in Chloroform aufgenommen wurden. Das eine

¹⁾ Diese Berichte 42, 2494 [1909].