

siert aus Methylalkohol in großen, gelben Blättern vom Schmp. 132—134°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig-roter Farbe (Reaktion von Claisen).

20.970 mg Sbst.: 67.675 mg CO<sub>2</sub>, 12.320 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 87.65, H 6.20.  
 Gef. » 88.01, » 6.57.

Dieses ungesättigte Keton ist auch deshalb von Interesse, weil es bei kurzem Erwärmen über seinen Schmp. (220—230°) unter Polymerisation verharzt.

### 375. Walter Bock: Über die Barbitursäure.

[Aus d. Laborat. d. Köln-Rottweil-A.-G., Premnitz.]  
 (Eingegangen am 21. September 1922.)

#### Inkrusten-Reaktion.

Eine wäßrige Barbitursäure-Lösung färbt ein Stückchen un-aufgeschlossenes Holz leuchtend gelbrot. Die Reaktion ist sehr empfindlich und tritt auch bei Säurekonzentration 1:1000, besonders beim Erwärmen, nach einigen Minuten deutlich auf. Freie Mineralsäuren wirken nicht störend. Für den schnellen Nachweis genügt es, wenn man einen Tropfen der auf Barbitursäure zu untersuchenden Lösung auf Holzstoffpapier bringt, auf dem bei Anwesenheit der Säure ein intensiv gelber Fleck erzeugt wird. In 5-Stellung substituierte Barbitursäuren geben, soweit Gelegenheit war, sie zu untersuchen, diese Färbung nicht, N-substituierte konnten bisher in dieser Hinsicht nicht geprüft werden. Auf diese Weise läßt sich mit Sicherheit die Barbitursäure erkennen, die bei Umwandlungen der Stoffe der Alloxan-Gruppe häufig neben anderen Stoffen auftritt (s. u.). Andererseits kann sie zur Erkennung von Inkrusten dienen und ist in dieser Beziehung ebenso geeignet wie Phloroglucin in salzsaurer Lösung.

#### Bromierung der Barbitursäure.

Bei der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf Barbitursäure erhielten Baeyer<sup>1)</sup> und auch Wheeler<sup>2)</sup> 5,5-Dibrombarbitursäure, so daß man vermuten könnte, daß sie das alleinige Produkt der direkten Bromierung sei. 5-Monobrombarbitursäure wurde von Baeyer<sup>3)</sup> nur aus der zweifach gebromten Säure dargestellt.

1) A. 127, 229.

2) C. 1907, II 1635.

3) A. 130, 131.

Ich machte nun die Beobachtung, daß diese Monobrom-barbitursäure in ziemlich reinem Zustande erhalten werden kann, wenn man Barbitursäure etwa in der 15-fachen Menge Wasser löst und  $\frac{4}{5}$  Mol. Brom zusetzt. Der Brom-Zusatz geschah in der Regel bei 50—60° in kleinen Portionen, wobei gut umgerührt wurde. Bei Abkühlen krystallisierte aus der farblosen Lösung ein nadelförmiger Stoff aus, der die Zusammensetzung einer einfach gebromten Säure hatte. Zers.-Pkt. nach vorherigem Sintern zwischen 212—215°. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

0.1946 g Sbst.: 0.1662 g CO<sub>2</sub>, 0.0302 g H<sub>2</sub>O. — 0.1382 g Sbst.: 15.9 ccm N (23°, 756 mm). — 0.2188 g Sbst.: 0.1972 g AgBr.

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 23.20, H 1.46, N 13.53, Br 38.62.

Gef. » 23.29, » 1.73, » 13.20, » 38.35.

Um jeglichen Zweifel an der Identität mit der erwähnten Baeyer'schen Säure zu beseitigen, stellte ich das Ammoniumsalz her. Die Säure wurde in Alkohol gelöst und Ammoniak zugesetzt, wobei ein rosafarbener Niederschlag ausfiel, der bequem aus Wasser umkrystallisiert werden konnte. Nach 2-maligem Umlösen war der Stoff fast farblos und deckte sich in seinen Eigenschaften völlig mit dem Ammoniumsalz der einbasischen Monobrom-barbitursäure, das Baeyer<sup>1)</sup> aus Dibrom-barbitursäure, und Ammoniak darstellte. Mikroskopisch feine, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

0.1328 g Sbst.: 21.7 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br(NH<sub>4</sub>). Ber. N 18.76. Gef. N 18.90.

Die freie 5-Brom-barbitursäure ist in siedender wäßriger Lösung nicht sehr beständig; es gelingt daher nur bei vorsichtigem Arbeiten, sie ohne große Verluste umzukrystallisieren. Zweckmäßig nimmt man auf 1 Tl. Säure 10 Tle. Wasser und erhitzt nicht länger als gerade eben bis zur Auflösung.

Die einfach gebromte Säure geht, mit Brom weiterbehandelt, in 5.5-Dibrom-barbitursäure über, die aus der wäßrigen Bromierungslauge entweder in Form glänzender Blättchen oder langer, farbloser Prismen erhalten wurde. Den Zers.-Pkt. der Prismen fand ich scharf bei 220—221°, den der Blättchen bei 235—237°. Baeyer<sup>2)</sup> hat beide Formen genau beschrieben. Wheeler<sup>3)</sup> gibt für die Prismenform als Zers.-Pkt. 235° an. In ihrem chemischen Verhalten ließ sich kein Unterschied feststellen; beide gehen beim Stehen mit Bromwasser in 24 Stdn. in Tribrom-acetyl-harnstoff über. Aus Kaliumjodid machen beide Säuren sofort Jod frei, wobei das Kaliumsalz der Barbitursäure erhalten wurde, denn in der angesäuerten Lösung war die Inkrustenspapier-Probe positiv.

1) A. 130, 135.

2) A. 127, 230; 130, 131.

3) C. 1907, H 1625.

Dibrom-barbitursäure in Prismenform wurde auch bei der Einwirkung von Brom auf die von Knoevenagel<sup>1)</sup> zuerst hergestellte Benzal-barbitursäure erhalten. Diese Säure wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Brom, in der 10-fachen Menge Methylalkohol gelöst, versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Säure war danach völlig in Lösung gegangen und die Farbe des Broms verschwunden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und über freier Flamme so lange erhitzt, wie noch stechend riechende Dämpfe entwichen. Beim Erkalten schied sich Dibrom-barbitursäure in langen Prismen aus.

0.2206 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1574 g Sbst.: 0.2058 g Ag Br.

$C_4H_2O_3N_2Br_2$ . Ber. N 9.80, Br 55.94.  
Gef. » 10.05, » 55.64.

#### Verhalten der gebromten Barbitursäuren in siedender wäßriger Lösung.

Die von Baeyer untersuchten Salze der Monobrom-barbitursäure sind in wäßriger Lösung durchaus beständig; das oben erwähnte Ammoniumsalz läßt sich beliebig oft aus Wasser umlösen. Wie bereits erwähnt, ist das nicht der Fall bei der freien Säure. Die farblose, wäßrige Lösung der Säure wird beim Erhitzen bald gelb, und von diesem Zeitpunkt an läßt sich durch die Holzstoffpapier-Probe Barbitursäure nachweisen; bei weiterem Erhitzen wird diese Reaktion noch deutlicher. Barbitursäure ist jedoch nicht das Hauptumsetzungsprodukt. Wenn man nämlich nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. zur Trockne verdampft und mit heißem Wasser den Rückstand aufnimmt, so kristallisiert beim Erkalten Hydurilsäure aus der Lösung aus infolge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser. Sie kann leicht durch ihre Reaktion mit Eisenchlorid<sup>1)</sup> nachgewiesen werden.

0.0701 g Sbst.: 13.35 ccm N (23°, 756 mm).

$C_8H_6O_8N_4$ . Ber. N 22.04. Gef. N 21.86.

Eine nur 1 Stde. bei 100° getrocknete Probe hatte noch ein Mol. Wasser.

0.1498 g Sbst.: 0.1926 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_6O_6N_4 + H_2O$ . Ber. C 35.25, H 2.95.  
Gef. » 35.06, » 3.03.

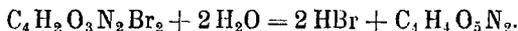
Die von mir außerdem in der Lösung vermutete Parabansäure konnte ich nicht mit Sicherheit nachweisen. Bekanntlich bleibt eine mit Calciumchlorid und Ammoniak versetzte wäßrige Lösung von Paraban-

<sup>1)</sup> B. 34, 1339 [1901].

<sup>2)</sup> A 127, 17.

säure klar, setzt jedoch in der Siedehitze einen Niederschlag von oxal-saurem Calcium ab. Fällt man nun aus der durch Verkochen erhaltenen Lösung der Monobrom-barbitursäure durch Calciumchlorid und Ammoniak zunächst die Hydurilsäure und Barbitursäure in der Kälte aus und erhitzt dann zum Sieden, so tritt zwar auch eine nachträgliche, weiße Fällung ein, die aber nicht aus Calciumoxalat besteht, sondern nach dem Calciumgehalt oxalursäures Calcium sein könnte. Da die Parabansäure durch Alkalien in oxalursäure Salze übergeführt wird, aus denen wahrscheinlich erst durch längeres Erhitzen die oxalursäuren Salze entstehen, so wäre die Anwesenheit von Parabansäure in dem obigen Säuregemisch nicht unwahrscheinlich. Die Umsetzung der Monobrom-barbitursäure in die erwähnten Säuren ist in etwa 45 Min. vollständig beendet.

Nach diesen Feststellungen war es von Interesse, wie sich die Dibrom-barbitursäure in kochendem Wasser verhalten würde. Bereits Baeyer<sup>1)</sup> fand, daß dabei Alloxan gebildet wird; ferner stellten Wöhler und Liebig<sup>2)</sup> fest, daß letzteres in kochendem Wasser in Kohlensäure, Alloxantin und Oxalursäure zerfällt. Die Bedingungen waren bei meinen Versuchen insofern anders, als nach der Bildung des Alloxans die Zersetzung des letzteren nicht in neutraler, wäßriger Lösung, sondern in bromwasserstoffsaurer stattfindet; denn die Bildung des Alloxans aus Dibrom-barbitursäure läßt Bromwasserstoff entstehen:



Demgemäß erhielt ich auch andere Zersetzungsprodukte und zwar neben nachweisbarer Barbitursäure als faßbares Produkt in der Hauptsache Hydurilsäure.

Meine Beobachtungen über diese Zersetzung waren folgende: Nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen der wäßrigen Lösung der Dibrom-barbitursäure (blättchenförmige) krystallisierte beim Erkalten das unveränderte Ausgangsmaterial zum großen Teil wieder aus; die Mutterlauge gab auf der Haut eine ganz schwache Alloxan-Reaktion (Rotfärbung!). Nach  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen trat in der Kälte keine Abscheidung von Substanz mehr ein, wohl aber gab die Lösung eine intensive Reaktion auf Alloxan. Nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Stdn. trat eine Gelbfärbung der bisher farblosen Lösung auf, und von nun an war — genau wie oben bei der einfach gebromten Säure — die Anwesenheit von Barbitursäure nachzuweisen. Arbeitet man nun weiter, wie oben ausgeführt, so erhält man in der Hauptsache auch Hydurilsäure. Die beiden zuletzt genannten Säuren stellen dem Alloxan gegenüber Reduktionsprodukte dar; diese Reduktion kann nur unter gleichzeitiger Oxydation eines

<sup>1)</sup> A. 127, 230-231.

<sup>2)</sup> A. 38, 357.

Teiles des Alloxans erfolgt sein. Es ist also auch hier die Anwesenheit von weiteren Zersetzungsprodukten zu vermuten.

Im ganzen ist, was die Beständigkeit der untersuchten Produkte anbetrifft, Folgendes festzustellen:

Salze der Monobrom-barbitursäure: nicht zersetzbar, neutral;

Dibrom-barbitursäure: schwer zersetzbar, schwach sauer;

Monobrom-barbitursäure: leicht zersetzbar, sauer.

Es ist ersichtlich, daß die Schnelligkeit der Zersetzung von der Acidität der Stoffe abhängt; zum mindesten gilt das für die vor der Zersetzung eintretende Hydrolyse. Damit steht vollständig im Einklang, daß man die erwähnten Umwandlungen der Mono- und Dibrom-barbitursäure erheblich schneller erreichen kann, wenn man die Säuren nicht isoliert, sondern in den ursprünglichen, bromwasserstoffsäuren Bromierungsauflagen verkocht.

#### Chinon-Reaktion:

Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von Barbitursäure und Chinon tritt eine tief dunkelrote Farbe auf. Die Reaktion ist sehr empfindlich und gibt bis zu Säure-Konzentrationen 1:10 000 nach kurzer Zeit eine immer noch sehr deutliche Rotfärbung.

Ich habe diese Farbreaktion, die auch in organischen Lösungsmitteln sofort eintritt, in Wasser genauer untersucht und dabei die Mengenverhältnisse von Säure und Chinon variiert.

Bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen und bei allen Reaktionen, wo noch weniger Chinon angewandt wurde, tritt zwar beim Vermischen der wäßrigen Lösungen der beiden Komponenten eine dunkelrote Farbe auf, doch konnte kein beständiges Reaktionsprodukt gefaßt werden. Bereits nach kurzem Erhitzen ist die Färbung der Lösung verschwunden, und es läßt sich Barbitursäure durch die Inkrustenpapier-Probe nachweisen. Durch vorsichtiges Zusetzen von Bromwasser tritt die Farbe erneut auf, und bei weiterem Zusatz fällt aus der Lösung ein gelber Niederschlag, der nach dem Umlösen aus Eisessig gelbe, schillernde Blättchen bildete, stickstoff-frei war und alle Eigenschaften des Bromanils (Tetrabrom-chinons) besaß.

Zu einem beständigen Kondensationsprodukt gelangt man erst, wenn man auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Chinon anwendet. Die tief dunkelrote Farbe ist durch Erhitzen nicht mehr zerstörbar. Es wurde experimentell so verfahren, daß 10 g Säure in der 15-fachen Menge Wasser gelöst und zu 17 g vorher fein pulverisiertem

Chinon gegeben wurden. Es wurde 1 Stde. am Rückflußkühler über freier Flamme im Sieden erhalten. Die tief dunkelrote Lösung setzte beim Erkalten eine schwarzgrüne Substanz ab, die aus viel Wasser umgelöst wurde. Danach war sie völlig schwarz gefärbt, amorph und verkohlte beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

0.1840 g Sbst.: 0.3351 g  $\text{CO}_2$ , 0.0510 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1431 g Sbst.: 10,8 ccm N (19°, 749 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_{15}\text{N}_4$ . Ber. C 49.52, H 3.18, N 8.80.

Gef. » 49.71, » 3.28, » 8.65.

Die wäßrige Lösung der neuen Säure gibt mit Barytwasser einen schokoladenbraunen Niederschlag.

0.1641 g Sbst.: 0.0685 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_{15}\text{N}_4)_2\text{Ba}_3$ . Ber. Ba 24.79. Gef. Ba 24.56.

Demnach scheint eine dreibasische Säure vorzuliegen.

Wie ersichtlich, findet sich, entsprechend den angewandten Mengen, im Reaktionsprodukt ein Überschuß von Chinonkernen über die Säurereste, und zwar ist das Verhältnis 3:2. Daraus ergibt sich, daß sich ein Teil des Chinons der Kondensation entzogen hat. Dieser Teil beteiligt sich wahrscheinlich aber insofern an der Umsetzung, als er das gebildete Kondensationsprodukt oxydiert; denn die erwähnte kleinste Molekularformel enthält dreißig Atome Sauerstoff mehr, als die Summe der Sauerstoffatome der beiden Komponenten ausmacht. Chinon würde also teilweise zu Hydrochinon reduziert, wiewohl letzteres mit dem noch vorhandenen Chinon Chinhydron bilden müßte. Die beim Sieden der ursprünglichen Lösung zunächst in den Wasserdämpfen auftretenden Chinondämpfe könnten also auch aus in der Siedehitze nicht beständigem Chinhydron stammen. Die Untersuchungen über diesen Gegenstand werden fortgesetzt.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, der Fabrikdirektion Premnitz für die Genehmigung der Veröffentlichung dieser Untersuchung sowie Hrn. Dr. Franz als Vorsteher der organischen Abteilung für seine Anregungen meinen besten Dank auch an dieser Stelle auszudrücken.

Premnitz, den 20. September 1922.