

### 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxymethyl-pyrazol-4-carbon-säurenitril

entsteht beim Kochen des Chlorids oder längerem Stehen mit alkohol. Kali und fällt nach dem Einengen auf Wasserzusatz aus. Aus verd. Alkohol gewinnt man feine Nadeln vom Schmp. 68.5°, die in organischen Mitteln leicht, in Wasser schwer löslich sind.

0.1507 g Subst.: 0.3852 g CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Subst.: 17.6 ccm N (16°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 69.67, H 6.27, N 17.42. Gef. C 69.73, H 6.48, N 17.39.

Kochen selbst mit konz. Salzsäure greift die Substanz nicht an.

### 1-Phenyl-3-methyl-5-aminomethyl-pyrazol-4-carbon-säurenitril (IV).

Erhitzt man 2.1 g Chlorid mit 30 ccm methylalkoholischem Ammoniak ca. 3 Stdn. im Rohr auf 50—60°, so entsteht eine braune Lösung, die nach dem Eindampfen zur Trockne mit 5-proz. Salzsäure ausgezogen wird. Dabei bleiben geringe Verunreinigungen ungelöst. Natronlauge fällt aus der Lösung das Amin zuerst ölig. Beim Abkühlen erstarrt es rasch. Aus viel Petroläther krystallisiert es in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 58—59°. Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln außer Ligroin und Petroläther, auch in Wasser beträchtlich, im letzteren bläut es Lackmus schwach.

0.1212 g Subst.: 0.3023 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O. — 0.1198 g Subst.: 27.8 ccm N (21°, 743 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.89, H 5.70, N 26.41. Gef. C 68.03, H 5.78, N 26.34.

Sein Pikrat fällt aus Alkohol in hellgelben Blättchen aus, die gegen 250—251° unter Zersetzung schmelzen.

### 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbon-säurenitril.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung des Amins mit Natriumnitrit im Überschuß, so scheidet sich der Alkohol als Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Aus Alkohol bildet er weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 114—116° schmelzen.

0.0382 g Subst.: 6.56 ccm N (22°, 765 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 19.72. Gef. N 20.0

Das Pyrazol ist schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther.

## 63. Heinrich Biltz und Kurt Sedlatscheck: 5-Nitro-barbitursäuren.

(Eingegangen am 28. Dezember 1923.)

Die von Schlieper zuerst beobachtete 5-Nitro-barbitursäure (Dilitursäure) ist durch die eingehenden Untersuchungen v. Baeyers<sup>1)</sup> näher bekannt geworden. Von Alkylverbindungen ist nur die *N,N'*-Dimethylverbindung bekannt, die zuerst von Techow<sup>2)</sup> und bald darauf von Andreasch<sup>3)</sup> beschrieben wurde. Beider Angaben weichen etwas voneinander ab, was sich daraus erklärt, daß Andreasch minder reine Präparate in Händen hatte. Die übrigen methylierten und äthylierten Dilitursäuren

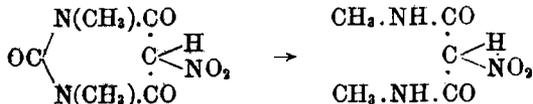
<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, A. 127, 211 [1863].

<sup>2)</sup> W. Techow, B. 27, 3085 [1894].

<sup>3)</sup> R. Andreasch, M. 16, 26 [1895].

fehlen. Es lockte, diese Lücke auszufüllen, zumal die leicht herstellbaren Nitro-barbitursäuren gelegentlich zu Identifizierungen verwendet werden können: so für das letzthin beschriebene Äthyl-alloxan.

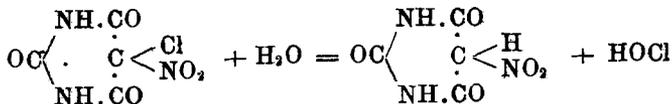
Zur Darstellung bewährte sich der bekannte Weg der Oxydation von Alloxan-oximen (Violursäuren) mit konz. Salpetersäure bestens. Die Ausbeuten waren fast quantitativ. Im Gegensatz zum Verhalten sonstiger Oxime findet hierbei glatte Umsetzung statt. Die festen Nitro-barbitursäuren sind farblos, ihre wäßrigen Lösungen gelb. Sie sind starke, einbasische Säuren. Wie Techow und Andreasch feststellten, wird Dimethyl-nitro-barbitursäure durch überschüssige Lauge zerstört; letzterer wies nach, daß dabei das Dimethylamid der Nitro-malonsäure entsteht:



Eine entsprechende Verseifung erfolgt bei der Nitro-barbitursäure und ihren Monosubstitutionsderivaten nicht. Sie alle sind gegen Laugen recht beständig. Offenbar liegt eine Gesetzmäßigkeit vor, nach der das austretende CO neben zwei wasserstoff-freien N-Atomen stehen muß. Auch Dimethyl-parabansäure<sup>4)</sup> verliert in entsprechender Weise das CO zwischen den beiden Stickstoffen sehr leicht. Weiterhin ist der Kaffeidin-Abbau des Kaffeiäns<sup>5)</sup> und der entsprechende Abbau der Tetramethyl-harnsäure zu Tetramethyl-ureidin<sup>6)</sup> und die systematischen Verseifungsversuche von Purin-Derivaten<sup>7)</sup> zu nennen, während entsprechende Stoffe mit nur einem benachbartem Alkyl, wie z. B. Theobromin, wesentlich beständiger sind.

Der neben der Nitrogruppe stehende Wasserstoff ist leicht durch Chlor oder Brom zu ersetzen; Jodide waren nicht zu erhalten. Bei Dimethyl-nitro-barbitursäure hat Andreasch<sup>8)</sup> das schon gefunden. Wir stellten die Chloride und Bromide der Nitro-barbitursäure und aller Methyl- und Äthyl-derivate her. Der am Stickstoff stehende Wasserstoff reagiert dabei nicht, wie wir dadurch zeigten, daß Nitro-chlor-barbitursäure und Nitro-brom-barbitursäure mit Diazo-methan dieselben Stoffe gaben, wie sie aus 1.3-Dimethyl-5-nitro-barbitursäure mit Chlor oder Brom entstanden.

Die Halogenide sind gegen Wasser, besonders warmes Wasser, unbeständig. Aus Chlor-nitro-barbitursäure wird Chlorpikrin, aus Brom-nitro-barbitursäure Brompikrin frei. Die Umsetzung erfolgt in der Weise, daß durch Einwirkung von Wasser zunächst die entsprechende Nitro-barbitursäure zurückgebildet wird, und daß unterchlorige oder unterbromige Säure frei wird:



2 Mol. dieser unterhalogenigen Säure wirken auf eine weitere Molekel Halogenverbindung und spalten den mittleren Kohlenstoff als Halogenpikrin

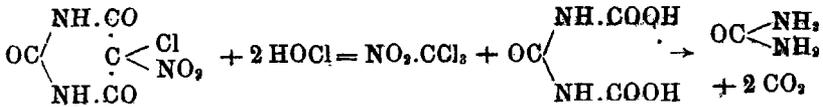
<sup>4)</sup> R. Maly und F. Hinteregger, M. 2, 132 [1881].

<sup>5)</sup> A. Strecker, A. 123, 360 [1862] und spätere Untersuchungen anderer.

<sup>6)</sup> E. Fischer, B. 30, 3013 [1897]. <sup>7)</sup> E. Fischer, B. 31, 3266 [1898].

<sup>8)</sup> R. Andreasch, M. 16, 785 [1895].

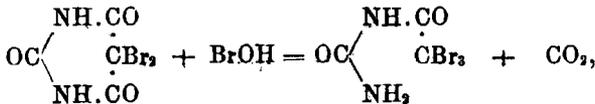
heraus, während die außerdem entstehende Harnstoff-dicarbonssäure 2-mal Kohlendioxyd verliert und in den betreffenden Harnstoff übergeht.



Hiernach muß  $\frac{2}{3}$  des Ausgangsmaterials als Nitro-barbitursäure zurück erhalten werden, und  $\frac{1}{3}$  als Harnstoff. Unsere Versuche zeigten, daß das in der Tat der Fall ist; z. B. wurden aus Chlor-nitro-barbitursäure 90% der so berechneten Menge Nitro-barbitursäure und 85% der berechneten Menge Harnstoff gewonnen. Wurde Chlorkalk hinzugesetzt, so spaltete die Gesamtmenge Nitro-halogen-barbitursäure völlig zu Chlorpikrin und Harnstoff auf.

Die alkylierten Nitro-halogen-barbitursäuren sind gegen Wasser etwas beständiger; und zwar wächst die Beständigkeit über die Monoalkylderivate zu den Dialkylderivaten, die sich mit Wasser von 50° kaum verändern.

Ein Gegenstück zu der eben klar gestellten Zersetzung der Halogen-nitro-barbitursäuren ist die bekannte Bildung von Tribromacetyl-harnstoff aus 5.5-Dibrom-barbitursäure und Bromwasser<sup>9)</sup>:



und die Bildung von Trichloracetyl-harnstoff aus 5.5-Dichlor-barbitursäure<sup>10)</sup>.

Interessant sind einige Schmelzpunktbeziehungen. Es findet ein Herabgehen des Schmelz- bzw. Zersetzungspunkts in der Reihenfolge 1. Nicht substituiert, 2. Dimethylverbindung (DiM), 3. Monomethylverbindung (MM), 4. Monoäthylverbindung (MÄ), 5. Diäthylverbindung (DiÄ) statt bei den

	Nicht subst.	DiM	MM	MÄ	DiÄ
Nitro-barbitursäuren . . . . .	180 <sup>0</sup>	148 <sup>0</sup>	142 <sup>0</sup>	132 <sup>0</sup>	115 <sup>0</sup>
Alloxantinen . . . . .	254	245	212	209	162
Alloxan-anhydriden . . . . .	256	253	155		
5.5-Dichlor-barbitursäuren <sup>11)</sup>	219	157	133	(141)	87
5.5-Dibrom-barbitursäuren <sup>11)</sup>	234	172	145	123	86

Anders ist die Reihenfolge bei den Nitro-halogen-barbitursäuren:

	Nicht subst.	MM	MA	DiM	DiÄ
Chlor-nitro-barbitursäuren . . . . .	86 <sup>0</sup>	122 <sup>0</sup>	127 <sup>0</sup>	150 <sup>0</sup>	(53 <sup>0</sup> )
Brom-nitro-barbitursäuren . . . . .	103	137	138	152	(63)

Schließlich ist die Reihenfolge:

	Nicht subst.	MM	DiM	MÄ	DiÄ
Barbitursäuren . . . . .	245 <sup>0</sup>	132 <sup>0</sup>	123 <sup>0</sup>	119 <sup>0</sup>	52 <sup>0</sup>
Violursäuren . . . . .	240	202	124	(133)	ca. 90
Violursäure Harnstoffe . . . . .	204	190	179	(148)	153
Monobrom-barbitursäuren . . . . .	210	105	98	86	81
Monochlor-barbitursäuren . . . . .	280	137	129 (ca. 146)		—

Scharfe Gesetzmäßigkeiten darf man nicht erwarten, da manche der Stoffe Krystallwasser enthalten, andere nicht.

<sup>9)</sup> A. v. Baeyer, A. 130, 149 [1864].

<sup>10)</sup> W. Bock, B. 56, 1225 [1923].

<sup>11)</sup> ohne Krystallwasser.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5-Nitro-barbitursäure — Dilitursäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende Violursäure wurde nach der Vorschrift von T. Hamburger<sup>12)</sup> bequem aus Alloxan hergestellt. Ihr Zersetzungspunkt ist noch nicht angegeben: wir fanden von etwa 220° Rötung und bei 240—241° (k. Th.) Zersetzung unter Aufschäumen und Tiefertörfärbung.

Zur Überführung in 5-Nitro-barbitursäure wurden 20 g Violursäure in die doppelte Menge zimmerwarme, konz. Salpetersäure eingetragen, wobei unter gelinder Selbsterwärmung Stickoxyde entwichen. Die Lösung wurde unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie hellgelb aussah. Es wurde gekühlt und mit dem doppelten Raume Wasser verdünnt, wobei sich die Hauptmenge abschied; der Rest kam aus der Mutterlauge nach Einengen auf dem Wasserbade. Ausbeute 27.5 g Trihydrat, d. h. rund 95%. Aus Wasser farblose Prismen von quadratischem Querschnitte. Zers.-Pkt. 180—181° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer tiefgelben Schmelze.

#### 5-Chlor-5-nitro-barbitursäure.

In ein Gemisch von 3 g fein gepulverter Nitro-barbitursäure und 25 ccm Wasser wurde unter Umschütteln und Kühlen mit Eiswasser Chlor geleitet, bis sich fast alles in etwa 15 Min. zu einer farblosen Lösung gelöst hatte. Sofort wurde überschüssiges Chlor durch einen Luftstrom weggesogen, wobei sich meist schon Chlorierungsprodukt abzuscheiden begann. Längere Chloreinwirkung ist zu vermeiden, weil durch sie Zersetzung, die sich durch Geruch nach Chlorpikrin bemerkbar macht, einsetzt. Die Lösung mit Ausscheidung wurde alsbald mit insgesamt 30 ccm Äther mehrmals ausgezogen. Der Abdampfungsrückstand der Ätherauszüge krystallisierte manchmal von selbst zu langen, radial angeordneten Nadeln. Durch Verreiben mit 4 ccm Wasser, Absaugen und Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk wurde 1.9 g Rohprodukt, d. h. fast 75% erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Benzol. Farblose, feine Nadeln. Zers.-Pkt. 86—87° (k. Th.).

0.2144 g Sbst.: 0.1832 g CO<sub>2</sub>, 0.0210 g H<sub>2</sub>O, 0.0369 g Cl. — 0.1547 g Sbst.: 27.8 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 23.1, H 1.0, N 20.3, Cl 17.1. Gef. C 23.3, H 1.1, N 20.5, Cl 17.2.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Alkohol, Aceton, Äther; leicht in Chloroform, siedendem Benzol; wenig in kaltem Benzol, Wasser; kaum in Petroläther. Gegen Lackmüs stark sauer. Durch Wasser, selbst durch die Luftfeuchtigkeit wurde eine langsame Zersetzung hervorgerufen. Deshalb hält sich der Stoff länger nur im Exsiccator.

Zersetzung durch warmes Wasser: 1.12 g wurden mit 15 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Chlorpikrin verschwunden war. Die nunmehr gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der halogenfreie Rückstand wurde mit wenig lauwarmem Alkohol verrieben. Ungelöst blieben 0.46 g Nitro-barbitursäure (88% ber.); der Auszug hinterließ beim Eindampfen 0.09 g Harnstoff (90% ber.).

Zersetzung von Nitro-barbitursäure durch Chlorkalk: 0.96 g Nitro-barbitursäure wurden mit 1.3 g Chlorkalk und 15 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis der zunächst starke Geruch nach Chlorpikrin verschwunden war. Das

<sup>12)</sup> H. Biltz und T. Hamburger, B. 40, 638 [1916].

Filtrat wurde mit 4 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Beim Abkühlen krystallisierten aus der farblosen Lösung 0.36 g Harnstoffnitrat (86% ber.).

#### 5-Brom-5-nitro-barbitursäure.

Zu einem mit Eis gekühlten Gemische von 3 g Nitro-barbitursäure und 20 ccm Wasser wurde unter Umschütteln Bromwasser gegeben, bis sich fast alles zu einer farblosen Lösung gelöst hat, die durch weitere Brom-Zugabe dessen Farbe annahm. Sofort wurde mehrfach, insgesamt mit 40 ccm Äther, ausgezogen. Der sirupöse Abdampfungsrückstand der Ätherauszüge erstarrte beim Verreiben mit wenig Wasser. Das Rohprodukt wurde alsbald abgesogen, im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet (Ausbeute 2.2 g) und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Lange, feine Nadeln. Zers.-Pkt. 108° (k. Th.).

0.2375 g Sbst.: 0.1670 g CO<sub>2</sub>, 0.0174 g H<sub>2</sub>O, 0.0760 g Br. — 0.1462 g Sbst.: 21.6 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 19.1, H 0.8, N 16.7, Br 31.7. Gef. C 19.2, H 0.8, N 16.8, Br 32.0.

Die Löslichkeiten waren wie bei der Chlorverbindung.

Zersetzung mit warmem Wasser: 1.31 g wurden mit 15 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Brompikrin erhitzt. Die dabei gelb gewordene Lösung wurde völlig eingedampft und der halogenfreie Rückstand mit lauwarmem Alkohol verrieben. Ungelöst blieben 0.49 g Nitro-barbitursäure (82% ber.); das Filtrat gab beim Eindampfen 0.09 g Harnstoff (90% ber.), dem eine Spur Nitro-barbitursäure beigemischt war.

Zum Nachweise der Stellung des Halogens in den beiden eben beschriebenen Verbindungen wurde je 1 g mit Diazo-methan methyliert. Am nächsten Tage wurde eingedampft, und der Rückstand aus 5 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.8 g bzw. 0.7 g 1.3-Dimethyl-5-nitro-5-halogen-barbitursäure, die mit den im Folgenden beschriebenen Präparaten gleich waren. Hieraus, und ebenso aus der Spaltung mit warmem Wasser folgt, daß die Halogene nicht am Stickstoff stehen können, sondern am Kohlenstoff in 5.

#### 1-Methyl-5-nitro-barbitursäure — Monomethyl-dilitursäure.

Aus 5 g Methyl-violursäure wurden in der beschriebenen Weise 5.4 g Methyl-nitro-barbitursäure erhalten (d. h. 92% ber.). Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure. Farblose, feine Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Zers.-Pkt. 142—143° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer tiefgelben Schmelze.

0.2833 g Sbst. verloren bei 110° 0.0485 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 16.2. Gef. H<sub>2</sub>O 17.1.

Die Analyse eines entwässerten Präparates ergab:

0.2577 g Sbst.: 0.3045 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.2172 g Sbst.: 42.5 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 32.1, H 2.7, N 22.5. Gef. C 32.2, H 2.8, N 22.2.

Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig; wenig in zimmerwarmem Wasser, Alkohol; sehr wenig in Äther.

Ammoniumsalz: Aus einer heißen Lösung von 0.7 g Methyl-nitro-barbitursäure und 8 ccm Wasser krystallisierten nach Neutralisation mit Ammoniak und starkem Einengen in fast quantitativer Ausbeute 0.6 g Ammoniumsalz als farblose, feine, seidige Nadeln. Umkrystallisiert wurde, ohne daß Ammoniak austrat, aus wenig heißem Wasser. Bei 120° wurde weder Ammoniak noch Wasser abgegeben.

0.1336 g Sbst.: 31.0 ccm N (18°, 753 mm).

$C_5H_4O_5N_3 \cdot NH_4$ . Ber. N 27.5. Gef. N 27.2.

Kaliumsalz: Aus einer heißen Lösung von 0.5 g Methyl-nitro-barbitursäure in 5 ccm Wasser schied sich nach Neutralisation mit Kalilauge die Hauptmenge des Kaliumsalzes ab. Wurde mäßig eingeeengt, so war die Ausbeute quantitativ (0.5 g). Aus Wasser kamen feine, farblose Nadeln, die bei 120° an Gewicht nicht verloren, also kein Krystallwasser enthalten.

0.2632 g Sbst.: 0.1024 g  $K_2SO_4$ . —  $C_5H_4O_5N_3 \cdot K$ . Ber. K 17.4. Gef. K 17.5.

Das Kaliumsalz löste sich in heißem Wasser wenig, in kaltem kaum.

Natriumsalz: In gleicher Weise wurde das Natriumsalz nach starkem Einengen der Lösung erhalten als feine, farblose, dicht verfilzte Nadelchen. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.2617 g Sbst. verloren bei 120° 0.0212 g  $H_2O$  und gaben 0.0836 g  $Na_2SO_4$ .

$C_5H_4O_5N_3Na + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.9, Na 10.1. Gef.  $H_2O$  8.1, Na 10.3.

Bariumsalz: Eine heiße Lösung von 0.5 g in 5 ccm Wasser wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat gab nach starkem Einengen auf dem Wasserbade kurze, farblose Nadelchen. Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser. Ausbeute 0.9 g (ber. 1.1 g). Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser und wurde bei dessen Entfernung gelblich.

0.2374 g Sbst. verloren bei 120° 0.0086 g  $H_2O$  und gaben 0.1058 g  $BaSO_4$ .

$(C_5H_4O_5N_3)_2Ba + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.4, Ba 26.0. Gef.  $H_2O$  3.6, Ba 26.2.

Verhalten gegen Laugen: Monomethyl-barbitursäure ist gegen Laugen recht beständig, während die Dimethylverbindung durch sie zu Nitro-malon-nethylamid abgebaut wird.

Zu einer heißen Lösung von 1 g Methyl-nitro-barbitursäure in 10 ccm Wasser wurde 1 g Kali gesetzt, worauf sich das Kaliumsalz alsbald abschied. Nun wurde abkühlen und 4 Tage stehen gelassen. Absaugen lieferte auch jetzt noch fast 1 g Kaliumsalz. Ein Gegenversuch mit 1.3-Dimethyl-nitro-barbitursäure führte bei gleichen Bedingungen schon in kurzer Zeit zur Umsetzung.

Bei einem weiteren Versuche wurde eine Lösung von 1 g Methyl-nitro-barbitursäure in 10 ccm heißem Wasser mit 3 g Bariumhydroxyd, das mit wenig heißem Wasser angeschlämmt war, vermischt, wobei sich das Bariumsalz zum Teile abschied. Es wurde 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und noch  $\frac{1}{4}$  Stde. über freier Flamme gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesogen. Aus dem Bariumsalze wurden 0.8 g Methyl-nitro-barbitursäure zurückgewonnen, während das Filtrat nach Entfernung des Bariums beim Eindampfen fast nichts hinterließ.

### 1-Methyl-5-chlor-5-nitro-barbitursäure.

Ein Gemisch von 2 g fein gepulverter Methyl-nitro-barbitursäure und 100 ccm Wasser wurde, wie beschrieben ist, chloriert und aufgearbeitet. Ausbeute 1.6 g, d. h. 80% ber. Umkrystallisiert wurde aus wenig entwässertem Alkohol. Farblose, flache Tafeln von sechseckigem Umriss. Zers.-Pkt. 122—123° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0.1545 g Sbst.: 25.1 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1027 g Sbst.: 0.0165 g Cl.

$C_5H_4O_5N_3Cl$ . Ber. N 19.0, Cl 16.0. Gef. N 18.6, Cl 16.1.

Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform; ziemlich in zimmerwarmem Aceton, Benzol, Äther; wenig in kaltem Alkohol, Petroläther. Gegen Lackmus stark sauer. Wasser setzte schon bei Zimmertemperatur langsam unter Entwicklung von Chlorpikrin um. Kochendes Wasser spaltete völlig zu Methyl-nitro-barbitursäure, Methyl-harnstoff, Chlorpikrin und Kohlensäure.

### 1-Methyl-5-brom-5-nitro-barbitursäure.

Aus 2 g Methyl-nitro-barbitursäure wurden 2 g Rohprodukt erhalten; d. h. 80% ber. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol. Farblose,

flache, vierseitige Prismen mit Dach. Zers.-Pkt. 137—138° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0.1273 g Sbst.: 17.3 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1092 g Sbst.: 0.0329 g Br.

$C_6H_4O_5N_3Br$ . Ber. N 15.8, Br 30.1. Gef. N 15.6, Br 30.1.

Die Löslichkeiten waren wie bei der Chlorverbindung.

### 1.3-Dimethyl-5-nitro-barbitursäure — Dimethyl dilitursäure.

Aus 5 g Dimethyl-violursäure wurden in der beschriebenen Weise zunächst 3.8 g Rohprodukt und durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk noch 1.2 g gewonnen, d. h. 95% ber. Umkrystallisiert wurde aus wenig heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure. Farblose, kleine Nadeln. Zers.-Pkt. 148—149° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer tiefgelben Schmelze. Techow<sup>13)</sup> gab als Schmp. 148° (ohne Zersetzung) an, Andreasch<sup>14)</sup> 131—132° (unter Aufschäumen und Gelbfärbung).

Natriumsalz: Wir stellten das Natriumsalz her, um festzustellen, ob es mit 4 Mol. Wasser, wie Techow angibt, oder mit 1 Mol., wie Andreasch beschreibt, krystallisiert. Eine heiße Lösung von 1 g in 4 ccm Wasser wurde mit Natronlauge genau neutralisiert, wobei sich die gelbe Farbe zu rotgelb vertiefte, und auf dem Wasserbade stark eingedampft. Ausbeute 1.3 g (ber. 1.5). Aus wenig heißem Wasser krystallisierten rein gelbe, dicht verzifelte Nadelchen mit 4 Mol. Krystallwasser.

0.2177 g Sbst. verloren bei 120° 0.0524 g H<sub>2</sub>O.

$C_6H_6O_5N_3Na + 4H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 24.4. Gef. H<sub>2</sub>O 24.1.

0.2396 g entwässertes Salz gaben 0.0777 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_6H_6O_5N_3Na$ . Ber. Na 10.3. Gef. Na 10.5.

Auch das Kaliumsalz ist rein gelb.

### 1.3-Dimethyl-5-chlor-5-nitro-barbitursäure.

Eine bei Zimmertemperatur bereitete Lösung von 2 g Dimethyl-nitro-barbitursäure in 15 ccm Wasser wurde unter Kühlung durch Eis chloriert, bis Entfärbung eingetreten war. Das Chlorid schied sich sofort ab. Durch Absaugen und Trocknen im Vakuum-Exsiccator wurden 2.2 g erhalten; d. h. fast die berechnete Menge. Das Rohprodukt war rein. Sein Zers.-Pkt. von 150° (k. Th.) änderte sich durch Umkrystallisieren aus entwässertem Alkohol nicht. Andreasch<sup>15)</sup> muß ein minder reines Präparat in Händen gehabt haben, da er bei 150° nur Gelbfärbung unter sichtbarer Zersetzung, aber bis 250° kein Schmelzen feststellte. Aus Alkohol kamen farblose Oktaeder. Wasser spaltete weder bei Zimmertemperatur noch bei kurzem Erwärmen merklich; bei längerer Kochdauer war Chlorpikrin zu riechen. Natronlauge löste, da kein ersetzbarer Wasserstoff vorhanden ist, nicht. Gegen Lackmus neutral.

### 1.3-Dimethyl-5-brom-5-nitro-barbitursäure.

Beim Eintropfen von Bromwasser in eine zimmerwarme Lösung von 1 g Dimethyl-nitro-barbitursäure in 5 ccm Wasser schied sich die Bromverbindung sofort als schweres, farbloses Krystallpulver ab. Durch Absaugen und Trocknen im Vakuum-Exsiccator wurde eine fast quantitative Ausbeute von 1.3 g erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol änderte sich die Zersetzungstemperatur 152° (k. Th.) nicht. Andreasch gab an:

<sup>13)</sup> W. Techow, B. 27, 3085 [1894]. <sup>14)</sup> R. Andreasch, M. 16, 27 [1895].

<sup>15)</sup> R. Andreasch, M. 16, 786 [1895].

bei 149° Gelbfärbung, bei 152° nur teilweises Schmelzen. Farblose Oktaeder. In Löslichkeiten und sonstigem Verhalten wie die Chlorverbindung.

1-Äthyl-5-nitro-barbitursäure — Äthyl-dilitursäure.

Aus 5 g Äthyl-violursäure<sup>16)</sup> wurden in beschriebener Weise zunächst 6.5 g und nach vorsichtigem Einengen der Mutterlauge im Vakuum-Exsiccator noch 1.3 g Rohprodukt erhalten; rund 90% ber. Umkrystallisiert wurde aus wenig heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure Feine, farblose Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Zers.-Pkt. 132—133° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer tiefgelben Schmelze.

0.2289 g Stbst. verloren bei 110° 0.0201 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 8.2. Gef. H<sub>2</sub>O 8.7.

0.2376 g Anhydrid: 0.3140 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Anhydrid: 21.8 ccm N (20°, 743 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 35.8, H 3.5, N 20.9. Gef. C 36.0, H 3.6, N 20.1.

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton; ziemlich in kaltem Alkohol; wenig in kaltem Wasser; kaum in Äther, Chloroform. Er erwies sich wie die entsprechende Monomethylverbindung gegen Laugen recht beständig; ein Abbau zu einem Monoäthyl-nitro-malonamid war nicht zu erreichen. Gegen Lackmus stark sauer. Carbonate wurden zersetzt, wobei Salze mit 1 Äquivalent Base entstanden. Sie krystallisierten aus der auf dem Wasserbade eingeeengten Lösung fast quantitativ.

Ammoniumsalz: Aus wenig heißem Wasser farblose, seidige, lange Nadeln. Es verlor bei 120° weder Ammoniak noch Wasser.

0.1296 g Stbst.: 28.8 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>.NH<sub>4</sub>. Ber. N 25.7. Gef. N 25.4.

Kaliumsalz: Aus wenig heißem Wasser feine, gelbe, dicht verfilzte Nadelchen, die bei 120° an Gewicht nicht verloren.

0.2373 g Stbst.: 0.0872 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2034 g Stbst.: 0.0743 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>K. Ber. K 16.4. Gef. K 16.5, 16.4.

Natriumsalz: Aus wenig heißem Wasser lange, gelbe, verfilzte Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthielten.

0.2551 g Stbst.: verloren bei 120° 0.0199 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0712 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2677 g Stbst.: verloren bei 120° 0.0204 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0734 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Na + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.5, Na 9.5. Gef. H<sub>2</sub>O 7.8, Na 9.0, 8.9.

Calciumsalz: Aus einer Lösung von 0.5 g Äthyl-dilitursäure wurde durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat 0.9 g Calciumsalz erhalten; ber. 1.0 g. Aus wenig heißem Wasser farblose, kurze Nadelchen ohne Krystallwasser.

0.1935 g Stbst.: 0.0624 g CaSO<sub>4</sub>. — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca. Ber. Ca 9.1. Gef. Ca 9.5.

Strontiumsalz: In gleicher Weise wurde 1 g Strontiumsalz (ber. 1.2 g) erhalten. Aus wenig heißem Wasser farblose, kurze Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser.

0.2377 g Stbst.: verloren bei 120° 0.0095 g H<sub>2</sub>O. —

(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sr + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 3.6. Gef. H<sub>2</sub>O 4.0.

0.1671 g Anhydrid: 0.0638 g SrSO<sub>4</sub>. — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sr. Ber. Sr 18.0. Gef. Sr 18.2.

1-Äthyl-5-chlor-5-nitro-barbitursäure.

Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 2 g Äthyl-nitro-barbitursäure in 20 ccm Wasser schied sich die Chlorverbindung sofort ab. Nachdem die Lösung entfärbt war, wurden 2 g abgesogen. Starke Zersetzung bei 127—128° (k. Th.). Die Zersetzungstemperatur änderte sich durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol nicht. Farblose Blättchen von rhombischem Umrisse.

<sup>16)</sup> H. Biltz und H. Wittek, B. 54, 1040 [1921].

0.1649 g Sbst.: 25.1 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1237 g Sbst.: 0.0187 g Cl.

$C_6H_6O_5N_3Cl$ . Ber. N 17.9, Cl 15.1. Gef. N 17.3, Cl 15.1.

Der Stoff löste sich auch bei Zimmertemperatur reichlich in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol; weniger in kaltem Alkohol; kaum in Wasser. Gegen Lackmus sauer. Wasser greift in kürzerer Zeit kaum an, schneller beim Kochen, wobei bald Chlorpikrin entweicht.

#### 1-Äthyl-5-brom-5-nitro-barbitursäure.

Aus 2 g Äthyl-nitro-barbitursäure wurden 2.4 g als schweres, mikrokristallines Pulver erhalten. Starke Zersetzung bei 138—139° (k. Th.); ebenso nach Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol. Farblose Blättchen von rhombischem Umriss. Löslichkeit und Verhalten wie bei der Chlorverbindung.

0.1776 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1044 g Sbst.: 0.0299 g Br.

$C_6H_6O_5N_3Br$ . Ber. N 15.0, Br 28.6. Gef. N 15.4, Br 28.6.

#### 1.3-Diäthyl-5-nitro-barbitursäure — Diäthyl-dilitursäure.

In der beschriebenen Weise wurden aus 1.8 g Diäthyl-violursäure unter Einengen der Mutterlauge im Vakuum-Exsiccator 1.6 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus sehr wenig heißem Wasser unter Zugabe eines Tropfens Salzsäure. Farblose Oktaeder mit abgestumpften Kanten, ohne Krystallwasser. Zers.-Pkt. 116—117° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer tiefgelben Schmelze.

0.2032 g Sbst.: 0.3143 g  $CO_2$ , 0.0926 g  $H_2O$ . — 0.1378 g Sbst.: 21.9 ccm N (18°, 756 mm).

$C_8H_{11}O_5N_3$ . Ber. C 41.9, H 4.8, N 18.3. Gef. C 42.2, H 5.1, N 18.2.

Sehr reichlich und leicht löslich, auch bei Zimmertemperatur, in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol; ziemlich in Wasser, Alkohol. Gegen Lackmus und Carbonate stark sauer.

In geringer Ausbeute ließ sich derselbe Stoff durch unmittelbares Nitrieren von 1.3-Diäthyl-barbitursäure erhalten. Die Umsetzung beim Eintragen von 1.5 g in 5 ccm rauchende Salpetersäure war so lebhaft, daß mit Eis gekühlt werden mußte. Es entwichen Stickoxyde als Zeichen dafür, daß eine Oxydation erfolgte. Schließlich wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Farbe der Lösung aus Dunkelbraun in Gelb übergegangen war. Nach Verdünnen mit 5 ccm Wasser und Kühlen schieden sich langsam 0.6 g Diäthyl-nitro-barbitursäure ab; d. h. 32% ber. Das Filtrat enthielt Diäthyl-alloxan. Beim Eindunsten im Vakuum-Exsiccator krystallisierten 0.2 g Tetraäthyl-alloxantin als große, harte, glasglänzende Krystalle vom Zers.-Pkt. 161—162° (k. Th.) unter starker Rötung.

Ammoniumsalz: Aus 0.3 g werden 0.3 g erhalten. Aus sehr wenig heißem Wasser farblose, lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 120° nicht an Gewicht verloren.

0.1579 g Sbst.: 31.8 ccm N (18°, 752 mm). —  $C_8H_{10}O_5N_3 \cdot NH_4$ . Ber. N 22.8. Gef. N 22.9.

#### 1.3-Diäthyl-5-chlor-5-nitro-barbitursäure.

Aus einer Lösung von 0.5 g Diäthyl-nitro-barbitursäure in 4 ccm Wasser schied sich mit Chlor sofort die Chlorverbindung als ein schwerer, krystallinischer Niederschlag unter Entfärbung der Lösung ab. Ausbeute 0.5 g; d. h. rund 90% ber. Zers.-Pkt. 53°. Umkrystallisieren aus Benzol änderte die Zersetzungstemperatur nicht.

0.2143 g Sbst.: 0.0285 g Cl. —  $C_8H_{10}O_5N_3Cl$ . Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.3.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht und reichlich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; wenig in kaltem Wasser. Aus Wasser konnte er nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. Aus Benzol kamen beim Eindunsten der Lösung feine, zu eisblumenähnlichen Gebilden vereinigte Nadelchen. Gegen Lackmus neutral. In Laugen löste er sich nicht wesentlich; beim Erwärmen erfolgte Zersetzung. Kaltes Wasser veränderte nicht merklich; beim Erhitzen mit Wasser fand Zersetzung unter Entwicklung von Chlorpikrin statt.

### 1.3-Diäthyl-5-brom-5-nitro-barbitursäure.

Aus 0.5 g Diäthyl-nitro-barbitursäure 0.6 g schweres, mikrokrystallines Pulver; rund 90% ber. Starke Zersetzung bei 63—64°; ebenso verhielt sich eine aus Benzol umkrystallisierte Probe.

0.2079 g Sbst.: 0.0534 g Br. —  $C_8H_{10}O_5N_3Br$ . Ber. Br 26.0. Gef. Br 25.7.

Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Aus Benzol krystallisierten beim Eindunsten der Lösung federartige Gebilde feiner Nadelchen. Gegen Wasser und Laugen verhielt sich der Stoff wie die Chlorverbindung.

### Über Violantin.

Das Studium der Dilitursäuren führte uns zu einer Prüfung des Violantins, das v. Baeyer<sup>17)</sup> aus Lösungen eines Gemisches von Violursäure und Dilitursäure oder durch geeignete Oxydation von Hydurilsäure neben Violursäure und Dilitursäure erhalten hatte. Beim Umkrystallisieren aus Wasser trennte es sich in die Komponenten, während es aus Eisessig oder 50-proz. Alkohol unter geringer Spaltung krystallisierte. Abgesehen von einem als ergebnislos bezeichneten Versuche, den Andreasch<sup>18)</sup> zur Gewinnung eines Tetramethyl-violantins aus Dimethylviolursäure und Dimethyl-dilitursäure anstellte, ist über Violantin nicht wieder gearbeitet worden.

Unsere Versuche bestätigten im wesentlichen das Baeyersche Versuchsbild. Nach Mischen von heißen Lösungen von 1.23 g Violursäure und 1.73 g Dilitursäure in je 20 ccm Wasser krystallisierten beide Stoffe beim Abkühlen nebeneinander als Oktaeder und Prismen aus, und außer ihnen in geringer Menge unregelmäßige Nadeln, die ersichtlich das Baeyersche Violantin darstellen. Das Bild änderte sich nicht, als das Gemisch aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei allermindestens eine Vermehrung der spießigen Nadeln zu erwarten gewesen wäre. Sie zu isolieren gelang nicht. Mehrere Wiederholungen führten zu den gleichen Verhältnissen. Hiernach zweifeln wir an eigener Existenz einer Verbindung von Violursäure und Dilitursäure und glauben, daß neben den Krystallen beider in geringer Menge Mischkrystalle ausgeschieden sind.

Eine Bestätigung dieser Auffassung gaben uns die Erfahrungen mit Methylviolursäure und Methyl-dilitursäure. Hierbei krystallisierten nur die sechsseitigen Blättchen der ersteren und die Nadeln der letzteren aus. Anders geformte Krystalle waren nicht zu erkennen. Genau ebenso lieferte ein Gemisch von Äthylviolursäure und Äthyl-dilitursäure ausschließlich Krystalle der beiden Stoffe; und ein Gemisch der Dimethylverbindungen verhielt sich nach Andreasch ebenso.

<sup>17)</sup> A. v. Baeyer, A. 127, 223 [1863].

<sup>18)</sup> R. Andreasch, M. 16, 32 [1895].

Alle diese Erfahrungen führen zu dem Schlusse, daß Violantin und Alkylderivate von ihm nicht existieren, was übrigens schon von anderer Seite, allerdings ohne Versuchsbelege, vermutet worden war.

Erwähnt seien schließlich Versuche, eine 5-Nitro-5-nitroso barbitursäure durch Einleiten von stickstofftrioxyd-haltigem Gase in eine Lösung von Nitro-barbitursäure in Wasser oder Eisessig oder in ihre Aufschlammung mit Chloroform zu erhalten. In keinem Falle trat Umsetzung ein.

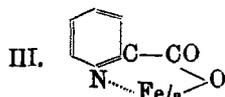
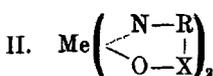
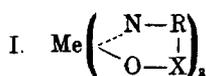
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

#### 64. H. Ley, Chr. Schwarte und O. Münnich: Über spezifische Nebenvalenz-Bindungen — Innerkomplexsalze des zweiwertigen Eisens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 2. Januar 1924.)

Wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, sind die Eigenschaften der Innerkomplexsalze des dreiwertigen Kobalts I, in höchstem Maße intramolekular gesättigte und indifferente Verbindungen, weitgehend unabhängig von dem speziellen Aufbau der Gruppen (OX.R.N); ausschlaggebend ist hier die gleichartige Bindung durch Haupt- (Me—O) und Nebenvalenzen (Me...N), ein Verhalten, das zweifellos mit dem räumlichen Aufbau des Komplexes zusammenhängt<sup>2)</sup>.



Die Kobaltisalze der Amino-essigsäure und  $\alpha$ -Picolin-säure, zweier chemisch und elektro-chemisch durchaus verschiedener Amino-säuren, sind z. B. in ihrer Beständigkeit gegen Säuren zum Verwechseln ähnlich. Diese Gleichartigkeit zeigt sich auch im absorptiometrischen Verhalten der Komplexe von der Konstitution I<sup>3)</sup>; so sind die Spektren der beiden genannten Kobaltisalze im sichtbaren und langwelligen Ultraviolett wenig voneinander verschieden. Die violetten Formen der Salze besitzen übereinstimmend Absorptionsbanden in der Nähe von 1950 und 2700 ( $1/\lambda$ ), auch die Intensität der Absorption dürfte nicht wesentlich verschieden sein.

In ausgeprägterem Maße macht sich ein spezieller Einfluß des Anions bei den Salzen der zweiwertigen Metalle von der Konstitution II geltend, was sich u. a. in dem optischen Verhalten der Cuprisalze von am Stickstoff substituierten Amino-säuren äußert<sup>4)</sup>. Eine auffällige Abhängigkeit der Farbe von der Konstitution der Säure zeigt sich ferner bei den Salzen des zweiwertigen Eisens:

<sup>1)</sup> s. bes. B. 50, 1127 [1917].

<sup>2)</sup> B. 42, 3894 [1909], 45, 372 [1912], 50, 1123 [1917].

<sup>3)</sup> B. 48, 72 [1915], 50, 1127 [1917]; über analoge Beobachtungen bei gewöhnlichen Komplexen s. Y. Shibata, Journ. College of Science Tokyo 32, 1 [1915]; ferner bes. Lifschitz, Z. wiss. Phot. 19, 198 [1920].

<sup>4)</sup> B. 48, 72 [1915].