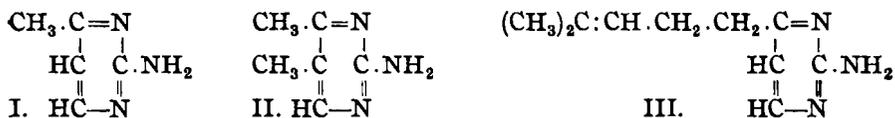


### 399. Erich Benary: Über die Einwirkung von Guanidin und Harnstoff auf einige Oxymethylen-ketone.

(Eingegangen am 18. September 1930.)

Wie früher gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, kann man aus aliphatischen oder fettaromatischen Oxymethylen-ketonen mit primären oder sekundären organischen Basen allgemein leicht die entsprechenden Aminomethylen-Verbindungen erhalten. In diesem Zusammenhang wurde auch das Verhalten von Oxymethylen-aceton gegenüber Guanidin untersucht. Bringt man das Natriumsalz mit Salzen dieser Base, wie Chlorhydrat oder Nitrat, in alkohol. Lösung zusammen, so findet schon in der Kälte Reaktion statt. Man gelangt dabei zu einer schön krystallisierenden Base, die sich als identisch mit dem von Gabriel und Colman<sup>2)</sup> beschriebenen 2-Amino-4-methyl-pyrimidin (I) erwies, das sie ausgehend vom Methyl-uracil oder Methyl-imido-uracil erhielten. Es findet also nicht nur Austausch des Hydroxyls der Oxymethylen-Verbindung gegen den Guanidin-Rest statt, sondern zugleich auch Ringschluß unter weiterer Wasser-Abspaltung. Diese Reaktion hat sich als weitgehend verallgemeinerungsfähig erwiesen. Man erhält z. B. aus Oxymethylen-methyl-äthyl-keton,  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)\text{:CH.OH}$ , auf analoge Weise das entsprechende 5-Methyl-Derivat<sup>3)</sup> (II) und aus Methyl-propyl-keton über seine Oxymethylen-Verbindung<sup>4)</sup> das 2-Amino-4-propyl-pyrimidin. Als Beispiel eines ungesättigten Ketons wurde das Methyl-heptenon gewählt, das nach Untersuchungen von Léser<sup>5)</sup> eine Oxymethylen-Verbindung der Konstitution  $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH:CH.OH}$  liefert. Demnach ist dem daraus gewinnbaren Amino-pyrimidin Formel III zuzuerteilen. Analog ist die Reaktion bei fettaromatischen Ketonen durchführbar. Vom Acetophenon ausgehend, gelangt man zum 2-Amino-4-phenyl-pyrimidin und mit Methyl- oder Methoxy-acetophenon zu den entsprechenden Derivaten.



Das eingangs erwähnte, jetzt leicht zugängliche 2-Amino-4-methyl-pyrimidin ist etwas näher untersucht worden. Mit Brom reagiert es in wäßriger Lösung unter Bildung einer Monobrom-Verbindung, wobei das Halogen in den Kern getreten sein muß, da es äußerst fest haftet. Es ist anzunehmen, daß dies in 5-Stellung vor sich geht. Mit Säure-chloriden vereinigt sich die Base dagegen leicht unter Bildung von *N*-Derivaten, wenigstens wurde dies für ihr Chloracetyl-Derivat festgestellt. Dieses lieferte beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak größtenteils das Pyrimidin zurück, während ein geringer Teil des Säure-Derivates bei dem Versuch unverändert blieb. Wäre der Säure-Rest an den Kohlenstoff getreten, so hätte Austausch von Chlor gegen  $\text{NH}_2$  erfolgen müssen. Ferner gibt das

<sup>1)</sup> Benary, B. **63**, 1573 [1930].

<sup>2)</sup> B. **32**, 2925 [1899].

<sup>3)</sup> Schlenker, B. **34**, 2819 [1901].

<sup>4)</sup> Benary, Meyer, Charisius, B. **59**, 110 [1926].

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 108, 371 [1899].



liche Veränderung mit verd. Salzsäure kochen, und auch salpetrige Säure bleibt meist ohne Einwirkung.

Beim Campher findet nur spurenweise Chinazolin-Bildung statt, wenn man seine Oxymethylen-Verbindung in der oben angegebenen Weise in Reaktion zu bringen versucht. Dies liegt an der zu niedrigen Temperatur. Verwendet man siedenden Amylalkohol statt Äthylalkohol, so gewinnt man die erwartete Base (VIII) recht glatt. Ihr Ringsystem sei der Kürze halber Bornylen-pyrimidin benannt. Oxymethylen-campher setzt sich demnach mit Guanidin anders um als mit Harnstoff. Nach Rupe<sup>9)</sup> erfolgt mit letzterem nur Kondensation unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Bildung von Methylen-campher-harnstoff. In Ergänzung seiner Versuche wurde noch, unter den gleichen Bedingungen, wie mit Guanidin, Oxymethylen-campher mit Thio-harnstoff und ferner Oxymethylen-cyclohexanon mit Harnstoff umgesetzt. In beiden Fällen wurde auch nur 1 Mol. Wasser abgespalten, Ringschluß-Bildung blieb also aus. Ebenso verhielt sich die Oxymethylen-Verbindung des Methyl-äthyl-ketons. Die Oxymethylen-ketone ähneln demnach allgemein in ihrem Verhalten gegenüber Harnstoff und Guanidin dem Acetessigester, aus dem mit Harnstoff leicht der Uramido-crotonsäure-ester<sup>10)</sup> entsteht, während mit Guanidin sofort das Uracil-Derivat<sup>11)</sup> resultiert.

Um zu sehen, ob der Pyrimidin-Ringschluß, wie mit Ketonen, entsprechend mit Ketonensäure-estern durchführbar ist, wurde Oxymethylen-acetessigester mit Guanidin zur Reaktion gebracht. Dabei resultierte jedoch lediglich Imino-methyl-uracil, das aus der Base mit Acetessigester entsteht. Der Oxymethylen-Rest wird also hierbei abgespalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### 4-Methyl-2-amino-pyrimidin (I).

Man schüttelt 33 g trocknes Oxymethylen-aceton-natrium in ca. 100 ccm absol. Alkohol mit 40 g Guanidin-nitrat mehrere Stunden auf der Maschine, saugt nach etwa 12 Stdn. von den Salzen ab und engt das alkohol. Filtrat ein. Aus der konz. Lösung scheidet sich dann das Pyrimidin größtenteils aus. Man wäscht es mit wenig Holzgeist. Die so gewonnene Substanz ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Aus den Mutterlaugen kann man noch beim Eindampfen gelöste Base isolieren, die letzten Reste beim Ausziehen des Rückstandes mit heißem Benzol, worin sie schwer löslich ist. Daraus krystallisiert sie in weißen Nadeln. Größere Mengen sind aus wenig Wasser oder Alkohol krystallisierbar, hier ist jedoch die Löslichkeit auch in der Kälte beträchtlich. Die Ausbeute beträgt etwa 16 g, d. s. 51% d. Th. Die wäßrige Lösung gibt mit Pikrinsäure sofort einen schwer löslichen Niederschlag eines hellgelben Pikrates, das bei vorhergehender Bräunung gegen 235–236° unt. Zers. schmilzt. Im übrigen hatte die Substanz die von Gabriel und Colman<sup>12)</sup> angegebenen Eigenschaften.

4.738 mg Sbst.: 9.510 mg CO<sub>2</sub>, 2.69 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1000 g Sbst.: 33.2 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.05, H 6.42, N 38.53. Gef. C 54.74, H 6.35, N 38.37.

<sup>9)</sup> Helv. chim. Acta 3, 76 [1920].

<sup>10)</sup> Behrend, A. 229, 5 [1885].

<sup>11)</sup> Jaeger, A. 262, 365 [1891].

<sup>12)</sup> B. 32, 2925 [1899].

## 4-Methyl-2-amino-5-brom-pyrimidin.

Tropft man zu einer wäßrigen Lösung der Base etwas mehr als 1 Mol. Brom, so entsteht dabei ein rötlich gefärbter Niederschlag. Beim Versetzen mit Ammoniak erhält man eine bröcklige Masse, die in Wasser wenig löslich ist. Wiederholte Krystallisation aus Alkohol liefert harte, vierseitige Prismen, die bei 195° schmolzen.

0.1810 g Sbst.: 0.1800 g Br. —  $C_5H_6N_3Br$ . Ber. Br 42.51. Gef. Br 42.32.

Das Halogen ist in der Substanz äußerst fest gebunden. Sie wurde weder beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak, noch beim Kochen mit Anilin angegriffen.

Ähnliche Erfahrungen haben Gabriel und Colman<sup>13)</sup> bei dem isomeren 4-Methyl-6-amino-5-brom-pyrimidin gemacht.

## 4-Methyl-2-[chloracetyl-amino]-pyrimidin.

4-Methyl-2-amino-pyrimidin wurde in Benzol mit der gleichen Menge Chloracetylchlorid versetzt, da die Vereinigung ohne Verdünnungsmittel heftig verläuft. Es bildet sich dann ein weißer Niederschlag, der mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen wurde. Das Chloracetyl-Derivat krystallisiert aus Methanol in weichen, verfilzten Nadeln, die sich gegen 165° grün, dann braun färben und gegen 235° völlig zersetzen.

0.1998 g Sbst.: 0.1640 g AgCl. —  $C_6H_8ON_3Cl$ . Ber. Cl 20.44. Gef. Cl 20.30.

Wurde das Chlorid 18 Stdn. mit alkohol. Ammoniak in der Wasserbad-Kanone erhitzt, so schied sich eine dunkelbraune Masse aus, die, wie die Extraktion mit heißem Benzol zeigt, größtenteils aus 4-Methyl-2-amino-pyrimidin bestand.

## 4.5-Dimethyl-2-amino-pyrimidin (II).

Die Substanz kann man, wie oben für die Monomethyl-Verbindung beschrieben, herstellen, indem man das rohe trockene Natriumsalz, wie man es bei der Kondensation von Methyl-äthyl-keton mit Ameisensäure-ester und Natrium-metall in Äther erhält<sup>14)</sup>, in alkohol. Suspension mit der gleichen Menge Guanidin-nitrat schüttelt. Einfacher ist es jedoch hier, die freie Oxymethylen-Verbindung mit Guanidin-carbonat umzusetzen, und zwar ist dazu nicht die Verwendung des reinen Oxymethylenketons erforderlich; vielmehr kann man mittels Äthers und verd. Schwefelsäure das Natriumsalz zerlegen und nach Vertreiben des Äthers den Rückstand mit dem Carbonat und etwas Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbade kochen. Beim Erkalten krystallisiert dann die Base fast völlig aus der rot gefärbten Flüssigkeit aus. Sie bildet aus Benzol weiche Nadeln vom Schmp. 216—217°.

0.0960 g Sbst.: 28.05 ccm N (16°, 769 mm). —  $C_6H_8N_3$ . Ber. N 34.15. Gef. N 34.25.

Sie erwies sich als identisch mit der von Schlenker beschriebenen Substanz vom Schmp. 214—215°<sup>15)</sup>.

Ihr Chloracetyl-Derivat, wie das vorhergehend beschriebene hergestellt, bildet aus Methylalkohol sternförmig angeordnete Nadeln, die unter Grünfärbung bei 145—148° schmelzen.

<sup>13)</sup> B. 34, 1239 [1901].

<sup>14)</sup> Benary, Meyer u. Charisius, B. 59, 109 [1926].

<sup>15)</sup> l. c.

## 4-Propyl-2-amino-pyrimidin

entsteht aus Methyl-propyl-keton, wenn man das Natriumsalz der Oxymethylen-Verbindung<sup>16)</sup> mit Guanidin-nitrat und Alkohol schüttelt. Nach dem Absaugen wurde der Filtrat eingedunstet und der Rückstand mit verd. Salzsäure ausgezogen, wobei ein braunes Öl zurückblieb. Die alkalisch gemachte Lösung schied einen Niederschlag weicher Nadeln aus, die, aus Wasser krystallisiert, bei 122—123° schmolzen. Die Base ist in organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther, leicht löslich.

0.1046 g Sbst.: 27.8 ccm N (18°, 758 mm). —  $C_7H_{11}N_3$ . Ber. N 30.65. Gef. N 30.46.

## 4-Phenyl-2-amino-pyrimidin.

Schüttelt man Oxymethylen-acetophenon-natrium mit der äquivalenten Menge Guanidin-nitrat oder -chlorhydrat in Alkohol längere Zeit, verdampft den Alkohol und zieht die braune zurückbleibende Masse mit heißem Benzol aus, so scheiden sich beim Erkalten weiße Nadeln vom Schmp. 165° aus. Die Ausbeute ist mäßig.

0.1380 g Sbst.: 29.2 ccm N (20°, 768 mm). —  $C_{10}H_9N_3$ . Ber. N 24.50. Gef. N 24.35.

Die Base ist auch aus wenig Alkohol, in dem sie sich reichlich löst, krystallisierbar, in kaltem Wasser löst sie sich kaum, dagegen leicht in verd. Salzsäure. Sie scheidet sich auch in geringer Menge aus, wenn man das Natriumsalz der Oxymethylen-Verbindung in wäßriger Lösung mit den Guanidinsalzen stehen läßt oder die freie Oxymethylen-Verbindung mit Guanidincarboxonat in alkohol. Lösung erwärmt.

4-*p*-Tolyl-2-amino-pyrimidin.

99 g des rohen Natriumsalzes der Oxymethylen-Verbindung<sup>17)</sup>, wie man es aus Methyl-*p*-tolyl-keton bei der Kondensation mit Ameisensäure-ester und Natriumäthylat erhält, wurden mit 65 g Guanidin-nitrat und 150 ccm Alkohol 4 Stdn. gekocht. Beim Erkalten erstarrte die rotbraune Lösung größtenteils zu einem dicken Krystallbrei. Er wurde abgesaugt, mit Wasser und wenig Methylalkohol gewaschen. Die alkohol. Mutterlauge wurde eingedampft und der ölige Rückstand mit verd. Salzsäure ausgezogen. Die saure Lösung lieferte beim Alkalisigmachen den Rest der Base als krystallinischen Niederschlag. Sie bildet aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 189—191°. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, kaum in Äther und Benzol, nicht in Petroläther und Wasser. Das bei der Aufarbeitung gewonnene Öl enthielt sehr viel Methyl-*p*-tolyl-keton, offenbar infolge Spaltung der Oxymethylen-Verbindung bei der Reaktion zurückgebildet.

0.1690 g Sbst.: 33.0 ccm N (16°, 750 mm). —  $C_{11}H_{11}N_3$ . Ber. N 22.70. Gef. N 22.35.

4-*p*-Methoxyphenyl-2-amino-pyrimidin

wurde entsprechend der vorigen Verbindung aus  $\omega$ -Oxymethylen-*p*-methoxy-acetophenon<sup>17)</sup> bereitet. Aus Alkohol krystallisiert es in weichen, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 185—187°. In kaltem Alkohol ist die Base wenig löslich, kaum in Äther und Benzol, nicht in Petroläther und Wasser.

0.0886 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 752 mm). —  $C_{11}H_{11}ON_3$ . Ber. N 20.89. Gef. N 20.79.

<sup>16)</sup> Benary, Meyer, Charisius, B. 59, 110 [1926].

<sup>17)</sup> Benary, Meyer, Charisius, l. c.

## 4-[4'-Methyl-penten-(4')]-2-amino-pyrimidin (III).

Nach Léser<sup>18)</sup> hergestellte rohe Oxymethylen-Verbindung aus Methylheptonon wurde mit etwa der Hälfte Guanidin-carbonat in alkohol. Lösung gekocht. Die resultierende braune Lösung wurde kalt mit Wasser versetzt, die sich abscheidenden bräunlichen Krystalle abgesaugt und mit Wasser, Äther und dann wenig Methylalkohol gewaschen. Zwecks Reinigung wurden sie in verd. Salzsäure aufgenommen und aus der filtrierten Lösung mit Natronlauge wieder gefällt. Aus Alkohol bildet die Base vierseitige Täfelchen die bei 155—159° schmelzen. Die Base ist kaum löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, kaum in Äther und Benzol.

0.1078 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 770 mm). —  $C_{10}H_{15}N_3$ . Ber. N 23.67. Gef. N 23.56.

## 2-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin (IV).

Kocht man Oxymethylen-cyclohexanon (es genügt die rohe, nicht destillierte Substanz) mit der halben Gewichtsmenge Guanidin-carbonat 2 Stdn. in alkohol. Lösung, so krystallisiert die Base beim Erkalten aus der braunen Lösung fast vollständig aus. Man wäscht mit Wasser gut aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf Lackmus alkalisch reagiert, dann mit Alkohol. Aus letzterem krystallisiert die Base in harten 4-seitigen Prismen vom Schmp. 206—210°. Sie lösen sich kaum in Wasser, sowie Äther, schwer in Alkohol, leicht in verd. Salzsäure. Die Ausbeute an Base beträgt etwa die Hälfte des angewandten Oxymethylen-ketons.

0.0924 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 758 mm). —  $C_8H_{11}N_3$ . Ber. N 28.18. Gef. N 28.16

## 4.5-Trimethylen-2-amino-pyrimidin (V)

gewinnt man analog der vorher beschriebenen Base aus Oxymethylen-cyclopentanon. Da sich aus der rotbraunen Reaktionsflüssigkeit die gebildete Base nicht abschied, wurde der Alkohol größtenteils eingedampft und der dickflüssige Rückstand mit verd. Salzsäure extrahiert. Aus der Lösung fällt Natronlauge einen orange gefärbten, festen Niederschlag. Er bildete aus Alkohol kaum gefärbte, derbe Nadeln, die unter vorhergehender Braunfärbung bei 206—208° schmolzen.

0.0820 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 774 mm). —  $C_7H_9N_3$ . Ber. N 31.10. Gef. N 30.74.

## 5-Methyl-8-isopropyl-2-amino-chinazolin (VI)

entsteht, wie oben, aus Oxymethylen-menthon. Man kocht etwa 3 Stdn. Beim Erkalten geseht die Reaktionsflüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Man saugt ihn ab, wäscht mit Alkohol, Wasser und nochmals Alkohol nach. Den Rest der Base gewinnt man beim Eindampfen und Ausziehen mit verd. Salzsäure. Aus heißem Alkohol erhält man sie in weißen, glänzenden Blättern vom Schmp. 139—141°. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, kaum in Wasser und Äther.

0.1208 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 762 mm). —  $C_{12}H_{19}N_3$ . Ber. N 20.43. Gef. N 20.51.

Ihr Acetyl-Derivat entsteht bei mehrstündigem Kochen mit etwa dem 10-fachen an Essigsäure-anhydrid. Beim Eingießen in Soda-Lösung erhält man eine halbfeste, zähe Masse. Sie wurde beim Aufnehmen in Methylalkohol und Zusatz von Wasser fest. Aus verd. Alkohol bildet das Acetat ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 125—127°, das sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Salzsäure löst.

<sup>18)</sup> Léser, l. c.

## 2-Amino-5.6-dihydro-5-methoäthenyl-8-methyl-chinazolin (VII).

Rohes, undestilliertes Oxymethylen-carvon wurde in der üblichen Weise ca. 3 Stdn. mit Guanidin-carbonat und Alkohol gekocht. Beim Erkalten scheidet sich dann eine halbfette, braune Masse aus, die scharf abgesaugt, mit Wasser, sodann mit Äther und Methylalkohol gewaschen wurde. In den Lösungen befinden sich nur noch geringe Mengen an Base. Aus Methylalkohol gewinnt man sie in harten, 6-seitigen Prismen, die bei 165–167° schmelzen. Aus 45 g Carvon resultierten etwa 13 g Base. Sie ist ziemlich löslich in Alkohol, kaum in Äther und Benzol oder Wasser.

4.619 mg Sbst.: 12.170 mg CO<sub>2</sub>, 3.08 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 71.58, H 7.53. Gef. C 71.86, H 7.48.

## 2-Amino-bornylen-pyrimidin (VIII).

Kocht man 1 Tl. Guanidin-carbonat und 2 Tle. Oxymethylen-campher mit etwa 5 Tln. Amylalkohol ca. 4 Stdn., so scheidet sich die Base beim Erkalten fast völlig ab. Geringe Reste kann man aus der Mutterlauge mit verd. Salzsäure ausziehen und mit Natronlauge fällen. Man saugt ab und wäscht mit Äther und Wasser aus. Aus Alkohol krystallisiert die Base in harten Nadeln, die bei 249–253° schmelzen. Sie sind nicht löslich in Wasser, kaum in Äther, wenig in Alkohol, leicht in verd. Salzsäure. Ausbeute ca. 55% der Theorie.

0.1022 g Sbst.: 18.0 ccm N (17°, 762 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.68. Gef. N 20.39.

Das Acetyl-Derivat der Base, wie das der Base aus Menthon (vergl. oben) erhältlich, bildet aus Methylalkohol harte Körner vom Schmp. 154–155°.

0.1078 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 774 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 17.43. Gef. N 17.24.

Das Chloracetyl-Derivat entsteht beim Verreiben der Base mit der gleichen Menge Chlor-acetylchlorid unter Selbsterwärmung. Man versetzt dann mit Bicarbonat-Lösung. Aus Alkohol bildet die Chlorverbindung weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 156–159°.

Methylencampher-thioharnstoff, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>  $\begin{matrix} \text{C:CH.NH.CS.NH}_2 \\ \swarrow \\ \text{C:O} \end{matrix}$

Oxymethylen-campher wurde mit der halben Gewichtsmenge Thioharnstoff in amyalkohol. Lösung 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Aus verd. Alkohol bildet die Substanz derbe Spieße vom Schmp. 213–214°. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Äther, nicht in Benzol, sowie Wasser.

0.1604 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 762 mm). — C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. N 11.76. Gef. N 11.93.

## Methylen-cyclohexanon-harnstoff.

Oxymethylen-cyclohexanon wurde mit der Hälfte Harnstoff in alkohol. Lösung <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. gekocht. Dabei beginnt das Kondensationsprodukt, sich schon nach kurzer Zeit abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird das gelbe Krystallmehl, das sich in den üblichen Mitteln, außer Eisessig, kaum löst, abgesaugt. Aus Amylalkohol ist es umkrystallisierbar. Es bildet dann ein hellgelbes Krystallpulver (mikroskopische derbe Spieße), das gegen 229 bis 230° unter Braunfärbung und Aufschäumen schmilzt.

0.1195 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 756 mm). — C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 16.66. Gef. N 16.73.

Methylen-methyl-äthyl-keton-harnstoff,  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3):\text{CH.NH.CO.NH}_2$ .

Ein Gemisch von 4.5 g Oxymethylen-methyl-äthyl-keton und 3 g Harnstoff wurde allmählich bis auf  $140^\circ$  erhitzt. Dabei erfolgte heftige Reaktion unter Aufsieden. Nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen wurde die krystallinische Masse mit Alkohol ausgezogen und der Extrakt eingengt. Die ausgeschiedene Substanz bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp.  $156^\circ$ .

0.1064 g Sbst.: 17.9 ccm N ( $17^\circ$ , 775 mm). —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 19.72. Gef. N 19.70.

Das für die beschriebenen Versuche verwendete Methyl-heptenon, Menthon und Carvon war von der Firma Schimmel & Co. bezogen.

#### 400. Julius v. Braun und Gottfried Manz: Fluoranthen und seine Derivate (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 19. September 1930.)

Die vor nicht langer Zeit von dem einen von uns und E. Anton<sup>1)</sup> auf synthetischem Wege ermittelte Formel II des Fluoranthens, welche die früher angenommene Formel I verdrängte, läßt eine Reihe mannigfacher, unschwer realisierbarer, chemischer Umformungen dieses Kohlenwasserstoffs voraussehen. Sie sind im hiesigen Institut auf breiter Grundlage in Angriff genommen, und als erster Abschnitt seien im folgenden die Verbindungen beschrieben, die man aus diesem tetracyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff durch mehr oder weniger ergiebige Wasserstoff-Zufuhr erhalten kann.

Die Reduktion des Fluoranthens ist bereits vor längerer Zeit von Goldschmidt untersucht worden<sup>2)</sup>: er fand, daß bei der Einwirkung von Natrium-amalgam und von Jodwasserstoffsäure unter nicht allzu energischen Bedingungen eine bei  $76^\circ$  schmelzende Verbindung resultiert, die auf die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$  stimmende Werte ergab, demnach zum Fluoranthen (I =  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}$ ) im Verhältnis eines Dihydro-Produktes zu stehen schien, während eine energischere Einwirkung von JH ein flüssiges Produkt  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$  (Oktahydro-Derivat von I) ergab. Bei einer Wiederholung dieses letzteren Versuches stellten wir fest, daß ein Erhitzen von Fluoranthen mit JH auf Temperaturen oberhalb von  $200^\circ$  ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von wasserstoff-reicheren Verbindungen ergibt. Um so eindeutiger erwies sich das Erhitzen auf  $180^\circ$  bzw. die Einwirkung von Natrium-amalgam; das dabei resultierende, und zwar unter geeigneten Bedingungen in fast quantitativer Ausbeute zu fassende Produkt vom Schmp.  $75^\circ$  erwies sich mit dem von J. v. Braun und E. Anton bei der Darstellung des Fluoranthens synthetisierten 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen (III) identisch,

<sup>1)</sup> B. 62, 145 [1929].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 1, 225 [1880].