

ist gedehnt (165—170°) und ändert sich beim Umkrystallisieren nicht: es liegt zweifellos ein Gemisch raumisomerer Formen vor.

0.1076 g Sbst.: 0.3055 g CO₂, 0.1083 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₉. Ber. C 77.14, H 11.42. Gef. C 77.45, H 11.26.

Beim Acetylieren wird eine dickölige Acetylverbindung gebildet, die auch bei längerem Abkühlen nicht erstarrt, sich aber unter 0.1 mm bei ca. 200° überdestillieren läßt.

0.1106 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₇. Ber. C 72.52, H 9.88. Gef. C 72.52, H 9.96.

Die erst vorsichtig in der Kälte, dann bei 50° durchgeführte Chromsäure-Eisessig-Oxydation von XI liefert das entsprechende Diketon in fester Form. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166°.

0.1152 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₈H₂₆O₂. Ber. C 78.25, C 10.14. Gef. C 78.32, H 10.10.

Das schwer in Alkohol lösliche Semicarbazon zeigt den Schmp. 239°; das ebenfalls feste, gut aus Alkohol umkrystallisierbare Oxim schmilzt bei 196°.

Auch in dieser Reihe war es nicht möglich, durch oxydative Sprengung der O-haltigen Cyclohexan-Ringe zu einer Di-adipinsäure zu gelangen, vielmehr ging auch hier der Abbau weiter; aus XI entstand mit HNO₃ eine ölige Säure, deren unter 1 mm um 250° siedender Äthylester (dickes, zähes Öl) sich noch C-ärmer erwies als es der Glutarsäure-Stufe (C₂₄H₄₀O₈) entspricht (Ber. C 63.15, H 8.77. Gef. C 61.78, H 7.95).

**429. T. B. Johnson, Oskar Baudisch und Alfred Hoffmann:
Über die Bildung von Diazo-uracil-anhydrid aus Amino-uracil
(Vorläufige Mitteil.; ein Beitrag zur Pyrimidin-Forschung, aus dem
Sterling Chemistry Laboratory).**

[Aus d. Chem. Institut d. Yale Universität, New Haven, Conn., U. S. A.]

(Eingegangen am 7. September 1931.)

Durch die von Davidson und Baudisch¹⁾ beschriebene Synthese von Uracil aus Harnstoff und Äpfelsäure ist dieses früher nur schwer in größeren Mengen darstellbare Pyrimidin sehr leicht zugänglich geworden. Aus Uracil gewinnt man nach der Methode von Johnson und Matsuo²⁾ über das Nitro-uracil in sehr guter Ausbeute das Amino-uracil I, eine Verbindung, mit welcher wir uns seit längerer Zeit beschäftigt haben. Es weist z. B. in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit mit Anilin auf; die Aminogruppe ist sehr leicht oxydabel und ebenfalls diazotierbar, was bereits Angeli³⁾ gezeigt hat.

Diazo-uracil, C₄H₄O₃N₄, wurde zuerst von Behrend und Ernert⁴⁾ beschrieben, die es aus Diazo-uracil-carbonsäure erhielten. Angeli stellte es aus Amino-uracil durch Diazotieren dar. Sowohl Behrend als auch Angeli beschrieben es als rotes Diazo-uracil-hydrat der Struktur II. Unsere

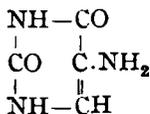
¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2379 [1926].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1784 [1919].

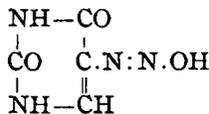
³⁾ Gazz. chim. Ital. [2] 24, 368 [1894].

⁴⁾ A. 258, 358 [1890].

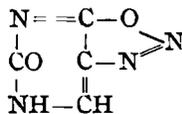
Untersuchungen weichen insofern von den Resultaten früherer Forscher ab, indem wir nicht ein rotes Diazoniumhydrat, sondern ein weißes Diazo-



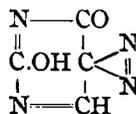
I.



II.



III.



IV.

Furodiazol-Formel Chinondiazid-Formel

uracil-anhydrid (III oder IV) erhielten, dessen Darstellung und Eigenschaften im folgenden beschrieben werden sollen.

Die Diazotierung geschah in der folgenden Weise: 1.27 g Amino-uracil ($^{19}/_{1000}$ Mol.) wurden in 25 ccm *n*-HCl gelöst, in einer Kältemischung auf -5° abgekühlt und unter intensivem mechanischen Rühren mit einer Lösung von 690 mg 97-proz. Natriumnitrit ($^{97}/_{1000}$ Mol.) in 10 ccm Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten schied sich aus der Lösung ein weißes, krystallinisches Produkt ab, dessen Menge nach und nach zunahm. Nach 1-stdg. Rühren wurde abfiltriert und der Niederschlag N (Filtrat F) mit Eiswasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlor-Ionen mehr enthielt. Im klaren Filtrat F waren noch geringe Mengen salpetriger Säure vorhanden; es schied beim Stehen über Nacht eine geringe Menge gelber Flocken aus.

Ein Teil des noch feuchten Niederschlages N wurde sofort im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet und mikro-analysiert. — 4.940 mg Sbst.: 0.531 mg Gew.-Verlust. — 3.130 mg Sbst.: 0.377 mg Gew.-Verlust. — 4.409 mg Sbst.: 5.590 mg CO_2 , 0.690 mg H_2O , 0.030 mg Rückstand. — 23.5 mg Sbst.: 43 ccm N (24° , 766 mm).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 34.78, H 1.45, N 40.51. Gef. C 34.81, H 1.76, N 40.33.

Die Analysen stimmen auf eine Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_4$, d. h. das Produkt enthält 1 Mol. Wasser weniger als das von Angeli dargestellte. Durch Vergleich der Angelischen Arbeitsweise mit der unsrigen ergab sich, daß es vom p_{H} des Reaktionsgemisches abhängt, ob man ein rotes Diazo-uracilhydrat oder ein weißes Diazo-uracil-anhydrid erhält. Versetzt man nämlich die rote Diazo-uracil-Lösung mit 2-*n*. HCl, so scheiden sich beim raschen Abkühlen schwach gelblich gefärbte, prismatische Krystalle ab, die alle Eigenschaften des Diazo-uracil-anhydrids besitzen.

Das frischgefällte weiße Diazo-uracil-anhydrid ist verhältnismäßig stabil und kann aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Aus der schwachen Gelbfärbung und der ungenauen Analyse des umkrystallisierten Produktes kann man jedoch ersehen, daß eine teilweise Zersetzung stattfindet, und daß dieser Weg zu keiner Reinigung des Produktes führt. Bei 198° verpufft die neue Verbindung unter vorhergehender Braunfärbung.

Das Diazo-uracil-anhydrid kuppelt in alkalischer Lösung mit aromatischen Aminen und Phenolen nur langsam. Dem Quecksilberlicht ausgesetzt, färbt sie sich rasch gelb und schließlich braun, wobei eine lebhaft Gasentwicklung (Stickstoff) einsetzt. Bei längerer Bestrahlung scheidet sich ein samtartiger rotbrauner Farbstoff aus, der zweifellos ein Kuppelungsprodukt des bei der Belichtung entstandenen Phenols mit vorhandenen Diazo-Molekülen darstellt. Dieser in Wasser sehr schwer lösliche Farbstoff löst sich mit intensiv roter Farbe in Alkali. Diese Lösung entfärbt sich aber beim Stehen unter Ausscheidung einer gelben Verbindung. Die Licht-Empfindlichkeit der neuen Diazoverbindung wird näher untersucht werden.

Zum Zwecke der Isolierung eines Farbstoffes wurde eine Kuppelung von Diazo-uracil-anhydrid mit α -Naphthol nach folgender Vorschrift ausgeführt: Eine in der früher beschriebenen Weise aus Amino-uracil hergestellte Diazo-uracil-Lösung wurde, ohne zu filtrieren, in eine Lösung von 1.44 g α -Naphthol ($\frac{1}{100}$ Mol.) in 20 ccm *n*-NaOH gegossen. Die noch schwach alkalische Lösung wurde nach und nach tief dunkelrot, und es schied sich ein rotbraunes, amorphes Produkt ab. Zum Zwecke der Reinigung wurde es in verd. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Trotz wiederholter Reinigung blieb der Farbstoff amorph. Er ist in Alkohol, *n*- und *i*-Butylalkohol, ferner in Pyridin löslich; es gelang jedoch nicht, ein einheitliches, krystallisiertes Produkt zu gewinnen. Das Präparat schmolz unscharf unter Aufschäumen bei 270°. In konz. Schwefelsäure war es mit violetter Farbe löslich. Natürliche Seide wurde in schwach alkalischer Lösung hellrot angefärbt.

Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

430. N. A. Orlow: Berginisierung einiger heterocyclischer Verbindungen.

[Aus d. Institut für Kohlen-Forschung, Leningrad.]

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

Wie vom Verfasser und seinen Mitarbeitern in einer Reihe von Arbeiten festgestellt wurde, umfaßt die Berginisierung einen verwickelten Komplex von Reaktionen, die sich mit dem Molekül einer organischen Substanz bei hoher Temperatur unter hohem Wasserstoff-Druck vollziehen. Die größere oder geringere Leichtigkeit, mit der der Prozeß abläuft, hängt vom Bau des Ausgangsmaterials ab. Als wesentliches Mittel zur Beschleunigung der Reaktion erweist sich die Auswahl des passenden Katalysators. Ein für gewisse Verbindungen wirksamer Katalysator kann für andere zu schwach sein. So erwies sich Carbazol sogar nach 18-stdg. Erhitzen mit Eisen-Tonerde-Katalysator als fast unverändert. Diphenylenoxyd zeigte unter analogen Bedingungen auch eine solche Beständigkeit¹⁾. Diese außerordentliche Beständigkeit des Carbazols dient sogar als Mittel zu seiner Anreicherung und Isolierung aus Roh-Anthracen. Durch dessen Berginisierung lassen sich die das Carbazol begleitenden Beimengungen in flüssige Öle überführen, während Carbazol unverändert bleibt²⁾. Es erschien uns verlockend, durch Auswahl einer geeigneten Kontaksubstanz die Berginisierung auch der übrigen Verbindungen zu verwirklichen und nach Möglichkeit den Reaktions-Mechanismus zu verfolgen. In den früheren Arbeiten über die Berginisierung von Kohle und Teer³⁾ wurde die hohe Wirksamkeit der Molybdän-Katalysatoren, insbesondere des Molybdänsulfids, festgestellt. Die mit Carbazol angestellten Versuche bestätigten dies völlig und zeigten, daß Molybdänsulfid als Katalysator genügend aktiv ist, um aus dem Carbazol-Molekül Stickstoff in Form von Ammoniak abzuspalten. Der zurückbleibende

¹⁾ B. 62, 596 [1929]; vergl. a. Ztschr. angew. Chem. 39, 1138—1143 [1926].

²⁾ I.-G. Farbenind., Franz. Pat. 687957; vergl. C. 1931, I 3400.

³⁾ Russ. Journ. angew. Chem. 3, 669 [1930]; C. 1931, I 391; Chemie fest. Brennstoffe 1931, Heft 1.