

mit violetter und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich. Schmp. 129°.

4.625 mg Sbst.: 14.230 mg CO₂, 2.019 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.91, H 4.89. Gef. C 83.99, H 4.84.

4.5-Benzo-2-[*p*-nitro-benzyl]-indan-dion-(1.3).

5 g β-Naphthoyl-*p*-nitrobenzyl-essigester, aus Natrium-β-naphthoyl-essigester und *p*-Nitrobenzylbromid als dickes, gelbliches Öl erhalten, wurden 3 Tage mit 30 ccm Phosphoroxychlorid stengelassen. Dann in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausb. 2.8 g. Auch aus dem α-Ester zu erhalten. Aus Dioxan-Alkohol-Gemisch farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 186°. In Dioxan leicht, in Alkohol schwer und in Äther fast unlöslich. Bildet mit Alkali ein rotes Enolsalz und zeigt mit konz. Schwefelsäure orangerote Halochromie.

4.482 mg Sbst.: 11.915 mg CO₂, 1.590 mg H₂O.

C₂₀H₁₃O₄N. Ber. C 72.60, H 3.93. Gef. C 72.40, H 3.95.

4.5-Benzo-2-[*p*-phenyl-benzyl]-indan-dion-(1.3).

Diese Verbindung fiel als schwerlöslicher Niederschlag aus einer Lösung von β-Naphthoyl-[*p*-phenyl-benzyl]-essigester in Phosphoroxychlorid nach 3-tägigem Stehenlassen im offenen Gefäß (Schmp. des Esters 84–96° aus Ligroin, erhalten aus Natrium-β-naphthoyl-essigester und *p*-Phenyl-benzylbromid²⁵⁾). Auch aus dem entsprechenden α-Ester darstellbar. Ausb. 3 g aus 5 g β-Ester. Aus Dioxan-Alkohol-Gemisch farblose, dünne Nadeln vom Schmp. 136°; in Chloroform, Aceton und Dioxan leicht, in Alkohol schwer und in Äther kaum löslich. Das Enolsalz ist in alkoholischer Lösung kirschrot.

4.322 mg Sbst.: 13.640 mg CO₂, 1.890 mg H₂O.

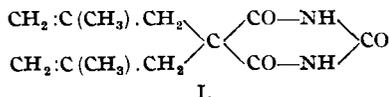
C₂₆H₁₈O₂. Ber. C 86.20, H 4.94. Gef. C 86.10, H 4.87.

178. Otto Schales: Zwei Formen der 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure.

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Tartu (Dorpat), Estland.]

(Eingegangen am 21. April 1938.)

Im Januar 1937 beschrieb ich die Darstellung von 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure (I) durch Umsetzung von 3-Chlor-2-methyl-propen-(1) mit Barbitursäure¹⁾. Zu einer Lösung von Barbitursäure in wäßrigem Alkohol



ließ ich in der Wärme eine wäßrig-alkoholische Lösung von Isobutenylchlorid und Natriumacetat tropfen, trennte von einer ausgeschiedenen rosafarbenen Substanz ab und erhielt aus

dem farblosen Filtrat die gewünschte Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol analysenrein war und den Schmp. 222° zeigte.

²⁵⁾ Der Ester bleibt gewöhnlich sirupös.

¹⁾ O. Schales, B. 70, 116 [1937].

W. J. Doran und H. A. Shonle²⁾ beschrieben später ebenfalls die Gewinnung von 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure. Sie erhielten die Substanz durch Kondensation von Di-isobutenyl-malonester mit Harnstoff und gaben für das analysenreine Produkt den Schmp. 207—209° an.

Die Differenz zwischen meiner Schmelzpunktsangabe und derjenigen der amerikanischen Autoren veranlaßte mich, um eine Probe der Säure vom Schmp. 207—209° zu bitten, die mir dann durch die freundliche Vermittlung von Hrn. Shonle von der Eli Lilly & Comp. entgegenkommend zur Verfügung gestellt wurde. Mit dieser Säure nahm ich zahlreiche Krystallisationsversuche vor, wobei keine Änderung des Schmp. zu erzielen war. Lediglich in einem einzigen Fall — zu der heißen alkohol. Lösung einer kleinen Menge der Substanz wurde soviel Wasser gegeben, daß die ersten Krystalle auftraten, dann durch Erhitzen wieder alles gelöst und langsam der Abkühlung überlassen — erhielt ich ein Krystallinat vom Schmp. 220—221°. Jedoch war es nicht möglich, durch Anwendung der gleichen Technik in einem zweiten Versuch den Schmp. wiederum von 209° auf 220—221° zu heben.

Diese Beobachtungen brachten mich zur Vermutung, es könne sich bei der von mir 1937 beschriebenen Säure vom Schmp. 222° um eine labile Modifikation handeln.

Eine Kontrolle meiner früheren Präparate ergab dann folgendes. Die bereits im Dezember 1935 hergestellte Säure vom Schmp. 222°, die seitdem verschlossen und krystallisiert aufbewahrt worden war, zeigte nun (fein-gepulvert) den Schmp. 210—213°. Ein Teil der Substanz war im Herbst 1936 für die pharmakologische Prüfung gepulvert worden und wurde seitdem ebenfalls verschlossen aufbewahrt. Hier war der Schmp. nun sogar auf 209° bis 210° gesunken. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol fiel der Schmp. der krystallisiert aufbewahrten Säure ebenfalls auf 209—210°.

Um festzustellen, ob man bei dem von mir benutzten Darstellungsverfahren stets wenigstens zunächst zu einem Präparat vom Schmp. 222° gelangen kann, wiederholte ich die Darstellung der 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure unter Verwendung des gleichen Vorrates von Isobutenylchlorid, von dem ein Teil bei der früheren Darstellung benutzt worden war. Auch hier schied sich zunächst eine rosafarbene Substanz aus, von der abgetrennt wurde. Das Filtrat war aber diesmal nicht farblos, sondern orange, und dementsprechend krystallisierte das Reaktionsprodukt in Form rosafarbener Nadeln (vergl. die Angaben im Dtsch. Reichs-Pat. 268158); Schmp. 204—206°. Nach dem Umkrystallisieren, wobei zur Entfärbung etwas Tierkohle zugesetzt wurde, stieg der Schmp. auf 209° und änderte sich bei weiteren Krystallisationen nicht mehr.

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Versuchen folgern: 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure schmilzt bei 209°. Gelegentlich tritt eine labile Modifikation vom Schmp. 222° auf, die sich bei längerem Lagern in die stabile Form vom Schmp. 209° umwandelt.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1625 [1937].