

daran zu erkennen, daß geglühtes CuO keine Überträgerwirkung zeigt²²⁾. Es war ferner für diese Überlegungen bedeutsam, daß der Nachweis des KupferII-peroxyds, dem nach den obigen Gleichungen die wichtige Rolle des dehydrierenden Aktors zukommt, auch in dem ameisen-sauren Medium durchaus gelang²³⁾. Übrigens waren die Veränderungen des Katalysators auch rein äußerlich zu erkennen, welchen besonders das blaue KupferII-hydroxyd ziemlich leicht unterlag. Nach einiger Zeit bedeckte sich seine obere Oberfläche mit einer feinen braunschwarzen Schicht (Kupferperoxyd-Bildung), die im Laufe der Zeit sich mehr und mehr in das Innere des Bodenkörpers fortpflanzte. Am schnellsten verlief diese Umwandlung in alkalischer Lösung, am langsamsten im sauren Medium.

198. Hermann Rudy und Karl-Ernst Cramer: Alloxan-dimethylamino-anil. Ein Beitrag zur Frage der Konstitution zweikerniger Alloxanverbindungen aromatischer *o*-Diamine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. April 1938.)

o-Phenylendiamin und seine Homologen bzw. *N*-Mono-alkyl-, -aryl- oder -oxyalkyl-Verbindungen kondensieren mit Alloxan in Abwesenheit von Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu tiefgelben Verbindungen. O. Hinsberg¹⁾ gab dem Reaktionsprodukt des *o*-Phenylendiamins die Struktur eines Chinoxalin-Abkömmlings (I). O. Kühling und O. Kaselitz²⁾ haben für die Alloxan-Kondensationsprodukte der *N*-monosubstituierten *o*-Phenylendiamine hingegen die Konstitution von Alloxan-anilen aufgestellt (II)³⁾.

Wenn man die Kondensationsprodukte des Alloxans mit *o*-Phenylendiamin und *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin eingehend vergleicht, so kann man ihre große Ähnlichkeit kaum übersehen. Die Formeln I und II bieten für die gleichartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften keinerlei Anhaltspunkte, sondern lassen im Gegenteil ganz beträchtliche Unterschiede erwarten. Da aber die Farbe und Fluoreszenz (vor der Quarzlampe) sowie das Verhalten gegen Säure und Lauge in Wirklichkeit weitgehend übereinstimmen, unterliegt es keinem Zweifel, daß den von O. Hinsberg bzw. von O. Kühling und O. Kaselitz beschriebenen gelben Alloxan-Abkömmlingen im Grunde eine gleichartige Konstitution zukommt. Damit erhebt sich die Frage, welche der beiden Formulierungen tatsächlich richtig ist, die eines Chinoxalinderivats (I, IIa) oder die eines Alloxan-anils (Ia, II).

²²⁾ Es ist wohl möglich, daß hier auch der Zerteilungsgrad eine gewisse Rolle spielt.

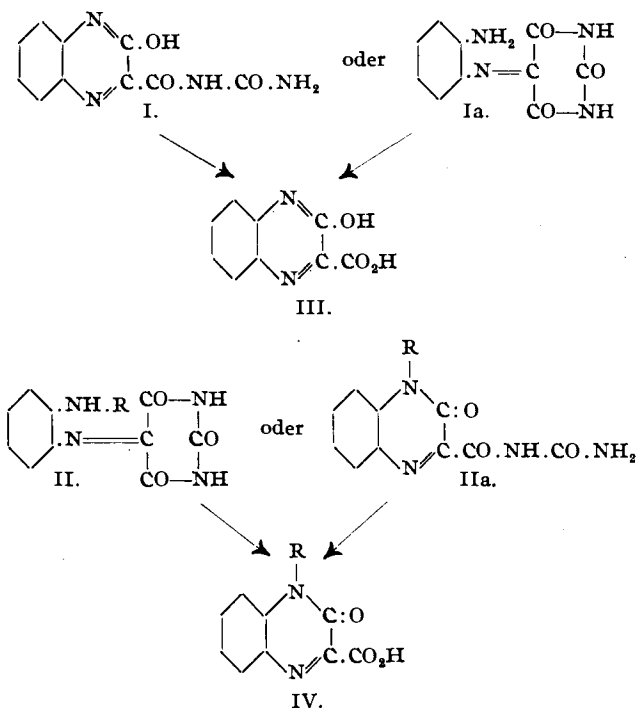
²³⁾ Die betr. Versuche wurden ganz ähnlich ausgeführt wie oben.

¹⁾ A. 292, 245 [1896].

²⁾ B. 39, 1314 [1906].

³⁾ R. Kuhn u. F. Weygand haben analoge Produkte aus Polyoxy-alkyl-*o*-diaminobenzolen (z. B. dem 1.2-Dimethyl-4-amino-5-*l*-arabityl-amino-benzol) gewonnen (B. 68, 625, 1282 [1935]).

Da die Formulierungen I und II bis jetzt ohne weitere Diskussion nebeneinander vorkamen, und da O. Kühling für seine Auffassung keinen eingehenden Beweis angab, haben wir eine Klärung der Frage für angebracht gehalten.



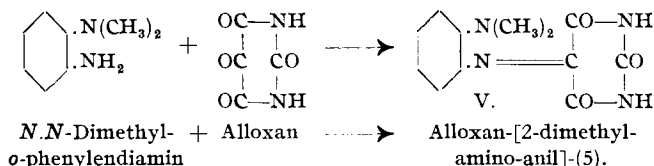
Der in beiden Fällen durchgeführte Abbau zu den in ihrer Struktur gesicherten Chinoxalincarbonsäuren III und IV war zur Lösung dieser Frage nicht verwertbar, da deren Entstehung nach beiden Formeln möglich ist. Es gibt indes einige Tatsachen, aus denen man auf die wahre Struktur dieser Alloxan-Kondensationsprodukte schließen kann. So spricht gegen die Formel I des „Hinsberg-Körpers“ die von uns aufgefundenen Diazotierbarkeit in stark saurer Lösung und die Bildung eines leuchtend roten Azofarbstoffes durch Kupplung mit 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), die nur der Verbindung Ia zukommen kann. Da es jedoch denkbar ist, daß in salzsaurer Lösung ein Gleichgewicht der beiden Formen I und Ia vorliegt, haben wir der Diazotierbarkeit keine entscheidende Bedeutung beigelegt.

Ein wichtiger Einwand gegen die Formulierung Hinsbergs liegt weiterhin in der tiefgelben Farbe der Verbindung. Da die (ebenfalls von ihm dargestellte) Oxychinoxalin-carbonsäure III in reinem Zustand nur sehr schwach gelb ist, war man zu der unwahrscheinlichen Annahme gezwungen, daß beim Ersatz der CO.OH— durch die CO.NH.CO.NH₂-Gruppe eine beträchtliche Farbvertiefung eintritt.

Möglicherweise haben O. Kühling und O. Kaselitz (a. a. O.) ganz ähnliche Überlegungen angestellt. Jedenfalls geben sie einem gelegentlich beobachteten farblosen Isomeren die Formel eines Chinoxalinabkömmlings (IIa). Eine Begründung fehlt indes.

Obwohl somit mehrere Tatsachen dafür sprachen, daß der Hinsberg- und Kühling-Körper Alloxan-anile sind, schien uns ein endgültiger Beweis für diese Auffassung sehr erwünscht. Ein solcher Beweis war in einfacher Weise dann erbracht, wenn es gelang, aus Alloxan und *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin unter möglichst gleichen Bedingungen eine Verbindung darzustellen, die bezüglich ihrer Eigenschaften mit dem Hinsberg- und Kühling-Körper in eine homologe Reihe paßte. Da nämlich aus *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin kein Chinoxalinderivat entstehen kann, liegt die Anil-Struktur seiner Alloxanverbindung von vornherein eindeutig fest, so daß schon der Vergleich der Eigenschaften der drei zur Erörterung stehenden Verbindungen die aufgeworfene Frage entscheiden mußte.

Die Darstellung dieser gesuchten Verbindung gelang in der Tat ohne Schwierigkeit durch Kondensation des *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamins mit Alloxan in Alkohol ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, also genau so, wie die Kondensation von Alloxan mit *o*-Phenylendiamin und *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin vor sich geht.



Das Alloxan-dimethylamino-anil krystallisiert in gelben, gefransten Blättchen vom Schmp. 248⁰ 4). Es ist in Wasser, Chloroform und Benzol schwer löslich, in Pyridin jedoch sehr leicht. Eisessig und Methanol lösen erst beim Erhitzen merkliche Mengen auf⁵⁾; auf Zusatz von Wasser krystallisiert es wieder in gelben Blättchen aus.

Alloxan-dimethylamino-anil hat amphoterer Charakter.

Natriumcarbonat löst bei schwachem Erwärmen, verd. Lauge schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei jeweils starke Farbaufhellung stattfindet. Erwärmen mit Lauge führt unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd zu einem gut krystallisierenden Abbauprodukt, über das in einem späteren Abschnitt ausführlich berichtet wird.

Konz. Salzsäure greift selbst in der Siedehitze kaum an. Die Beständigkeit der C:N-Bindung gegen Säuren, die schon O. Kühling aufgefallen war, ist somit auch hier vorhanden.

Die Reaktionen und Eigenschaften unseres Alloxan-anils stimmen mit denen des Hinsberg- und Kühling-Körpers so weitgehend überein, daß eine analoge Struktur außer Zweifel steht. Damit ist auch die Alloxan-anil-Formel des Hinsberg-Körpers (Ia) bewiesen⁶⁾. Daraus ergibt sich aber weiterhin, daß eine Ver-

4) Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer genommen.

5) Dabei hellt sich die Farbe der Verbindung stark auf. Diese Farbaufhellung hat unseren ursprünglichen Plan, die molare Absorption der 3 Verbindungen zu vergleichen und damit eine weitere Stütze für ihre analoge Struktur zu gewinnen, vereitelt.

6) Das gelbe Alloxan-Kondensationsprodukt des 5,6-Diamino-chinolins wurde auf Grund dieser Tatsache bereits als Imid formuliert (B. 71, 847 [1938]).

bindung von der von Hinsberg aufgestellten Struktur einer Oxy-chinoxalin-ureido-carbonsäure bis heute nicht mit Sicherheit bekannt ist.

Alloxan-Kondensations-Produkt aus	Farbe der krystallisierten Substanz	der krystallisierten Substanz	Fluoreszenz ⁷⁾ in Lösung			Schmp.	Verhalten beim Erhitzen mit	
			neutral	salzsauer	alkalisch		konz. Salzsäure	verd. Lauge
<i>o</i> -Phenylendiamin (Hinsberg) (Ia)	gelb	gelbgrün	blaugrün	keine	keine	250°	beständig	Abbau
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -phenylendiamin (Kühling) (II)	gelb	gelb	gelbgrün	keine	keine	233°	beständig	Abbau
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>o</i> -phenylendiamin (V)	gelb	keine	gelb	keine	keine	248°	beständig	Abbau

In einigen chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das Alloxan-dimethylamino-anil allerdings von seinen niedrigeren Homologen. So ist es infolge der Dimethylamino-Gruppe bedeutend stärker basisch und bildet mit konz. Salzsäure ein schön krystallisiertes, in Salzsäure schwer lösliches farbloses Hydrochlorid, das indes nur in überschüssiger Säure beständig ist und durch Zusatz von Wasser unter Rückbildung des gelben Anils wieder zerlegt wird.

Weiterhin löst sich das Alloxan-dimethylamino-anil in konz. Schwefelsäure im Gegensatz zu den Abkömmlingen des *o*-Phenylendiamins und *N*-Methyl-*o*-phenylendiamins, die tiefrote Salze bilden, farblos auf. Die Lösung wird indes infolge Oxydation allmählich violett und nimmt schließlich eine schwach gelbgrüne Farbe an.

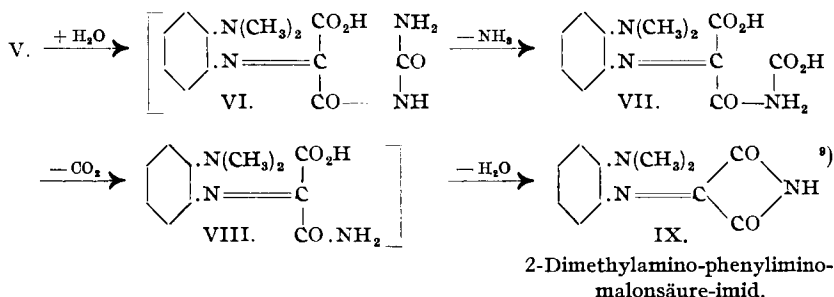
Alkalischer Abbau.

Der Abbau des Alloxan-dimethylamino-anils durch Alkali führt zu anderen Spaltprodukten als bei den niedrigeren Homologen, da Chinoxalin-derivate (wie III oder IV) nicht entstehen können.

⁷⁾ Die „Fluoreszenz“ des Alloxan-dimethylamino-anils ist allem Anschein nach keine Eigenschaft der Molekel, sondern wahrscheinlich eine Tribolumineszenz. Dafür spricht vor allem die Tatsache, daß die krystallisierte Verbindung und frisch hergestellte Lösungen nicht fluorescieren, daß Fluoreszenz aber dann eintritt, wenn Krystallisation erfolgt. Auch die beiden niedrigeren Homologen zeigen beim Auskrystallisieren verstärkte „Fluoreszenz“. Da diese beiden Anile indes auch in krystallisiertem Zustand fluorescieren, scheinen hier verschiedene Ursachen der „Fluoreszenz“ vorzuliegen. Jedenfalls scheint die Neigung des Alloxans zu Tribolumineszenz (M. Trautz, Ztschr. physik. Chem. **53**, 53 [1905]) in den Anilen erhalten zu sein.

Übergießt man das gelbe Anil mit konz. Lauge, so fällt ein weißes Natriumsalz aus, und man bemerkt bereits bei Zimmertemperatur eine kräftige Ammoniak-Entwicklung, die beim Erwärmen stärker wird und bald aufhört. Durch Ansäuern und kurzes Aufkochen erhält man eine in langen, feinen Stäbchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 239⁰ und der Zusammensetzung C₁₁H₁₁O₂N₃, der wir einstweilen die Konstitution eines substituierten Malonsäureimids zuerteilen (IX).

Die Reaktion verläuft in mehreren Stufen, von denen die erste wohl das Natriumsalz des Malonsäureureids (VI) ist, das, wie erwähnt, beim Übergießen von V mit konz. Natronlauge als weißer Niederschlag auftritt⁸⁾. Ob die Abspaltung der Kohlensäure aus dem Harnstoff gleichzeitig mit der beobachteten Ammoniak-Entwicklung bei gewöhnlicher Temperatur oder, was nach unserer Auffassung wahrscheinlicher ist, aus der möglichen Carbamidsäure VII beim Erwärmen stattfindet, ist nicht näher untersucht worden. Die vorletzte Stufe der Reaktion dürfte das Natriumsalz des substituierten Malonhalbamids VIII sein, und zwar deshalb, weil das Endprodukt nicht sofort nach dem Ansäuern auskrystallisiert, sondern erst nach dem Erhitzen oder nach einigem Stehenlassen, was am besten durch den Übergang des wohl leichter löslichen Malonsäureamids VIII in das Imid IX zu erklären ist.



Die Verbindung IX besitzt, wie aus der Formel abgeleitet werden kann, schwach sauren Charakter. Natriumbicarbonat reicht zur Salzbildung allerdings noch nicht aus. Natriumcarbonat und verd. Natronlauge bilden ein Natriumsalz, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, sich aber durch konz. Natronlauge krystallisiert abscheiden läßt. Beim Ansäuern der Lösung fällt das Imid sofort aus, im Gegensatz zu dem bei der Darstellung entstehenden Natriumsalz der Verbindung VIII, das in Alkohol schwer löslich ist und aus dem das Imid erst bei längerer Einwirkung der Essigsäure langsam auskrystallisiert. Wir schließen daraus, daß bei der Auflösung des Malonimids IX in Natriumcarbonatlösung oder Lauge keine Ringöffnung zum Malonhalbamid VIII stattfindet.

Das Malonimid IX stellt eine sehr beständige Stufe des Abbaus des Alloxan-dimethylamino-anils dar; denn selbst Kochen mit 50-proz. Natronlauge greift es nicht weiter an.

⁸⁾ Den Nachweis für die Existenz derartiger Verbindungen haben O. Kühling u. O. Kasselitz (a. a. O.) erbracht.

⁹⁾ Selbstverständlich können die Verbindungen zum Teil salzartig geschrieben werden, wobei sowohl die Carboxylgruppen als auch enolische OH-Gruppen ein Proton liefern können.

Auch gegen konz. Salzsäure ist das Malonimid beständig. Es löst sich beim Erhitzen darin auf und krystallisiert beim Erkalten unverändert aus.

Durch Diazomethan entsteht erwartungsgemäß eine Monomethylverbindung, der wohl die Formel eines 2-Dimethylamino-phenyliminomalonensäure-methylimids zuzuschreiben ist (Schmp. 156—157°).

Der Methylkörper hat den dem methylfreien Imid zukommenden schwach sauren Charakter und damit die Löslichkeit in verd. Lauge verloren und ist im Gegensatz zu dem Imid in nicht polaren Lösungsmitteln wie Benzol und anderen gut löslich. Er bildet in alkoholischer Lösung ein schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 133°.

Malonsäure-imide sind bis jetzt nur wenige beschrieben worden. Vor allem ist der Grundkörper selbst noch unbekannt. Hingegen kennt man *N*-substituierte Malonimide wie z. B. das Malon- α -naphthyl-imid¹⁰⁾ und das Diphenylmalonsäure-phenylimid¹¹⁾. Wenn unsere Auffassung richtig ist, stellt das von uns durch Abbau gewonnene Dimethylamino-phenyliminomalonensäure-imid unseres Wissens das erste Malonimid mit freier Imido-Gruppe dar. Die auffällige Beständigkeit des Vierrings gegen Säure und Lauge kann einstweilen nur durch die besondere Substitution der Malonsäure erklärt werden. Da die Konstitution indes noch nicht ganz sicher ist, haben wir eine eingehende Untersuchung darüber begonnen.

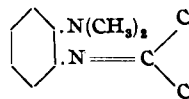
Der Abbau des Alloxan-anils V und des Malonimids IX zur Ausgangsbasis *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin ist uns (bei nicht allzu langer Einwirkungsdauer) weder mit Säuren noch mit Laugen gelungen. Die Stabilität der C:N-Bindung ist also sehr beträchtlich.

Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Alloxan-dimethylamino-anil ist ein kräftiges Reduktionsmittel und scheidet aus Silbernitrat Silber ab. Wird es in wäßrigem Pyridin gekocht, so geht es unter Sauerstoffaufnahme in einen roten Farbstoff über. Dieser entsteht in besserer Ausbeute durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.

Hinsberg- und Kühling-Körper besitzen diese ausgesprochene Reduktionskraft nicht, denn sie sind unter den gleichen Reaktionsbedingungen beständig.

Es gibt noch eine zweite und weit allgemeinere Erscheinung, an der man die leichte Oxydierbarkeit des Alloxan-dimethylamino-anils erkennen kann: Löst man in verd. Salzsäure und fügt Wasserstoffperoxyd hinzu, so tritt eine intensive Violettfärbung ein, die beim Erwärmen schwach gelbgrün wird. Neben dem Alloxanimid sind auch das Malonimid und das Malonmethylimid dieser Oxydation zugänglich. Weiterhin kann das rote Oxydationsprodukt in derselben Weise in einen violetten Farbstoff umgewandelt werden. Man erkennt daran den allgemeinen Charakter der Reaktion. Soweit wir sie heute überblicken können, ist die Art des am Stickstoff haftenden Restes gleichgültig, vorausgesetzt, daß es sich



¹⁰⁾ Richard Meyer, A. **347**, 23 [1906].

¹¹⁾ H. Staudinger, O. Göhring u. M. Schöller, B. **47**, 41 [1914].

um ein Imid vorstehender Struktur handelt. Man darf daraus schließen, daß die Oxydation, die statt mit H_2O_2 -Salzsäure auch mit verd. Salpeter- und Schwefelsäure stattfindet, im Benzolkern vor sich geht.

Alloxan-2-amino- und Alloxan-2-methylamino-anil können nicht in dieser Weise zu einem violetten Farbstoff oxydiert werden. Die durch den Eintritt der zweiten Methylgruppe hervorgerufene stärker basische Natur hat somit eine gesteigerte Reduktionskraft zur Folge, die nicht auf das Alloxan-dimethylamino-anil beschränkt ist, sondern einer Reihe von Abkömmlingen zukommt.

Hrn. Dr. R. Meister, Erlangen, sind wir für die Ausführung der Mikroanalysen zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

N,N-Dimethyl-*o*-phenylen-diamin.

15 g *o*-Nitro-dimethylanilin¹²⁾ werden in 500 ccm Methanol gelöst und unter Zugabe von etwa 0.5 g Pd-Calciumcarbonat-Katalysator¹³⁾ unter Schütteln reduziert. Die berechnete Menge von 6.075 l Wasserstoff wird innerhalb von etwa 36 Stdn. aufgenommen. Das Ende der Reaktion erkennt man an der Entfärbung der Lösung. Um einen glatten Verlauf der Reduktion zu erzielen, muß man von Zeit zu Zeit weiteren Katalysator nachfüllen.

Zur Isolierung der Base filtriert man vom Katalysator ab, entfernt den Methylalkohol auf dem Wasserbade und destilliert das dunkelbraune Öl im Vak.; Sdp.₂₀ 100°. Ausb. 11 g (90% d. Th.).

Es empfiehlt sich nicht, größere Mengen zu reduzieren, da sonst unliebsame, die Ausbeute beeinträchtigende Nebenreaktionen vor sich gehen.

Alloxan-[2-dimethylamino-anil]-(5).

Zu einer Lösung von 6 g *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylen-diamin in 40 ccm Alkohol gibt man in der Kälte 12 g Alloxan, in möglichst wenig Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wird nun rasch zum Sieden gebracht. Alsbald beginnt die Kondensation zum Anil, das sich in prachtvoll glitzernden gelben Blättchen ausscheidet. Dabei hält sich das Reaktionsgemisch infolge der frei werdenden Wärme kurze Zeit von selbst im Sieden. Für den weiteren Verlauf der Kondensation ist es vorteilhaft, die Temperatur auf 60—70° zu halten. Ist die Abscheidung der Krystalle beendet, was nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. der Fall ist, so filtriert man ab. Ausb. 2.8 g (25% d. Th.).

Aus der Mutterlauge scheiden sich noch weitere Verbindungen ab, die später beschrieben werden sollen.

Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig, Methanol und Pyridin. Besonders aus diesem erhält man es schon nach einmaligem Umkrystallisieren in großer Reinheit, indem man in trockenem Pyridin löst, abkühlt und vorsichtig Wasser zufügt, bis Krystallisation erfolgt. Schwach gelbe gefranste Blättchen von gerader Auslöschung. Schmp. 248°. (Zers.; Eingehen

¹²⁾ Nach G. Weißenberger, Monatsh. Chem. **33**, 826 [1912]. (Die Vorschrift ist ungenau!)

¹³⁾ M. Busch u. H. Stöwe, Houben-Weyl II, S. 360.

bei 220° und rasches Erhitzen, so daß die Temperatur in 4 Sek. um 1° zunimmt. Bei langsamerem Erhitzen verkohlt die Substanz, ohne bis 300° zu schmelzen.)

4.913 mg Sbst.: 10.037 mg CO₂, 2.000 mg H₂O. — 2.437 mg Sbst.: 0.467 ccm N (21°, 737 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₄ (260.1). Ber. C 55.36, H 4.65, N 21.53. Gef. C 55.72, H 4.56, N 21.58.

Die Verbindung löst sich in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht. Methanol und Eisessig lösen beim Erwärmen ziemlich gut.

Das Hydrochlorid erhält man leicht, wenn man die Verbindung mit konz. Salzsäure übergießt, die farblosen Krystalle abfiltriert und mit absol. Alkohol und Äther wäscht. Durch Wasser wird es sofort wieder in die beiden Komponenten zerlegt. Schmp. 236° (Zers.).

Sehr auffällig ist das Verhalten des Alloxan-dimethylamino-anils beim Lösen in Methanol oder Eisessig. Bei Zimmertemperatur findet nur geringe Auflösung statt, beim Erwärmen löst es sich verhältnismäßig gut, aber farblos und ohne Fluorescenz auf. Versetzt man die Lösung nach dem Abkühlen mit Wasser, so ist weiter nichts zu beobachten. Erst nach einigem Stehenlassen tritt langsam Gelbfärbung und Fluorescenz auf. Kocht man indes nach dem Zusatz des Wassers auf, so treten gelbe Farbe und Fluorescenz sofort auf. Aus der gelben fluorescierenden Lösung krystallisiert das Anil schließlich wieder unverändert aus. Die Erscheinung macht eine Triboluminescenz sehr wahrscheinlich.

Beim Lösen in Wasser sind die Vorgänge im Grunde dieselben, nur nicht so scharf abgegrenzt.

[2-Dimethylamino-phenylimino]-malonsäure-imid.

Man löst 1 g des Alloxanimids in 6 ccm 30-proz. Natronlauge und kocht etwa 15 Min. bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung. Nach dem Abkühlen wird mit Eisessig angesäuert und kurz aufgekocht. Das Malonimid scheidet sich in schönen Nadeln ab. Ausb. 0.75 g (90% d. Th.).

Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle. Man erhält so farblose, glänzende Stäbchen, die bei 239° unt. Zers. schmelzen. Sie löschen im polarisierten Licht unter 90° aus.

5.161 mg Sbst.: 11.497 mg CO₂, 2.259 mg H₂O. — 3.138 mg Sbst.: 0.525 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₁H₁₁O₂N₃ (217.1). Ber. C 60.80, H 5.11, N 19.35. Gef. C 60.76, H 4.98, N 19.35. Mol.-Gew.-Best. (ebull. n. Rieche). 15.988 mg Sbst. in 4 ccm Alkohol: Δ = 0.027°. Ber. Mol.-Gew. 217.1, gef. 215.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, Eisessig, weniger in Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Sie kann aus Natriumbicarbonat umkrystallisiert werden, womit der sehr schwach saure Charakter deutlich zum Ausdruck kommt.

Die beim Abbau durchlaufenen Stufen lassen sich bei dem folgenden Vorgehen sehr gut beobachten: Man übergießt das Alloxan-anil mit 30-proz. Natronlauge. Es geht dabei in geringem Maße in Lösung, und nach kurzer Zeit erscheint unter breiiger Erstarrung ein Natriumsalz, wahrscheinlich des

o-Dimethylamino-phenylimino-malonsäure-ureids, in farblosen uneinheitlichen Krystallen. Bei weiterem Stehenlassen oder Erwärmen geht dieses wieder in Lösung, wobei gleichzeitig Ammoniakgeruch auftritt. Schon nach kurzem Kochen erstarrt die Lösung abermals breiig. Die Abscheidung stellt sehr wahrscheinlich das Natriumsalz des 2-Dimethylamino-phenylimino-malonalbamins dar. Man verdünnt nun etwas mit Wasser, so daß sich die Krystalle in der Hitze nahezu lösen, und kocht noch etwas weiter. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz des Halbamins in großen, parallelogrammartigen Krystallen ab. (Die Abscheidung gelingt nur bei großem Überschuß von Natriumhydroxyd.) Die gereinigte Verbindung besitzt einen unscharfen Schmp. von 310—315° (Zers.).

Zur Umwandlung in das Dimethylamino-phenyl-imino-malonimid löst man das Salz in wenig Wasser und gibt etwas 50-proz. Essigsäure zu. Bei längerem Stehenlassen oder beim Erhitzen scheidet sich das Imid in farblosen Nadeln aus.

Für die Darstellung des Malon-imids ist die Isolierung des Malonalbamin-Natriumsalzes weder notwendig noch ratsam.

[2-Dimethylamino-phenylimino]-malonsäure-methylimid.

Man löst 0.2 g des Malonimids in der gerade notwendigen Menge Aceton (40 ccm) und gibt 12 ccm einer ätherischen Lösung von Diazomethan¹⁴⁾ hinzu. Die Gasentwicklung ist verhältnismäßig schwach. Nach 4 Stdn. wird im Vak. stark eingeengt. Dabei scheidet sich das Malonsäuremethylimid in großen, fast farblosen Krystallen aus. Ausb. 0.2 g. Die Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in farblosen derben, beiderseits abgeschrägten Stäben vom Schmp. 156—157° erhalten wird (gerade Auslöschung).

4.661 mg Sbst.: 10.639 mg CO₂, 2.377 mg H₂O. — 2.744 mg Sbst.: 0.445 ccm N (23°, 740 mm).
C₁₂H₁₃O₂N₃ (231.1). Ber. C 62.31, H 5.67, N 18.17. Gef. C 62.25, H 5.71, N 18.21.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich. In 4-*n*.Natronlauge ist sie indes selbst bei kurzem Erwärmen unlöslich. Mineralsäuren lösen leicht auf.

Mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd-Salzsäure tritt Violettfärbung ein.

Pikrat: Das Pikrat krystallisiert aus der konz. alkohol. Lösung mit Pikrinsäure langsam in rotbraunen, beiderseits abgeschrägten Stäben (gerade Auslöschung). Schmp. 133°. Große Krystalle, sehen im auffallenden Licht fast schwarz aus. Umkrystallisieren aus absol. Alkohol. Durch heißes Wasser wird es zerlegt.

¹⁴⁾ nach Gattermann-Wieland bereitet.