

Tafel 1.

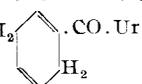
	Formel	Basisches Ureid der	Farbe
I.	$\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Acrylsäure	tiefgelb
II.	$\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	α -Crotonensäure	gelb
III.	$\text{CH}_3:\text{[CH}_2\text{]}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Δ^2 -Hexensäure-(1)	gelb
IV.	$\text{CH}_3:\text{[CH}_2\text{]}_{14}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Δ^2 -Octadecensäure-(1)	hellgelb
V.	$\text{CH}_3:\text{[CH}_2\text{]}_{27}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Δ^2 -Hentriacontensäure-(1)	hellgelb
VI.	 : $\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Cyclohexyliden-essigsäure	hellgelb
VII.	$\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Sorbinsäure	orange und gelb
VIII.	$[\text{CH}_3]_2:\text{C}:\text{CH}:\text{[CH}_2\text{]}_2:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Geraniumsäure	hellgelb
IX.	$\text{HO}:\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Fumarsäure	rot
X.	$\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Zimtsäure	orange
XI.	 : $\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Piperinsäure	rot
XII.	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{Ur}$	Furfuracrylsäure	braungelb
XIII.	$\text{CH}:\text{C}:\text{CO}:\text{Ur}$	Propiolsäure	tiefgelb
XIV.	$\text{CH}_3:\text{C}:\text{C}:\text{CO}:\text{Ur}$	Tetrolsäure	gelb
XV.	$\text{C}_6\text{H}_5:\text{C}:\text{C}:\text{CO}:\text{Ur}$	Phenylpropiolsäure	tiefgelb
XVI.	$\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CO}:\text{Ur}$	Δ^3 -Hexendisäure-(1)	farblos
XVII.	$\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CO}:\text{Ur}$	β -Benzal-propionsäure	gelbstichig-weiß
XVIII.	$\text{Ur}:\text{CO}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CO}:\text{Ur}$	β -Hexensäure	farblos
XIX.	$\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{CO}:\text{Ur}$	Allylessigsäure	farblos
XX.	$\text{CH}_3:\text{[CH}_2\text{]}_7:\text{CH}:\text{CH}:\text{[CH}_2\text{]}_7:\text{CO}:\text{Ur}$	Ölsäure	farblos ⁸⁾
XXI.	$\left. \begin{array}{l} \text{cis-} \\ \text{trans-} \end{array} \right\} \text{CH}_3:\text{[CH}_2\text{]}_7:\text{CH}:\text{CH}:\text{[CH}_2\text{]}_{13}:\text{CO}:\text{Ur}$	Tetracosen-(15)-säure-(1)	farblos
XXII.	$\text{CH}_3:\text{[CH}_2\text{]}_4:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{[CH}_2\text{]}_7:\text{CO}:\text{Ur}$	Linolsäure	farblos ⁸⁾
XXIII.	$\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{[CH}_2\text{]}_7:\text{CO}:\text{Ur}$	Linolensäure	farblos ⁸⁾
XXIV.	 : $[\text{CH}_2]_{12}:\text{CO}:\text{Ur}$	Chaulmoograsäure	farblos
XXV.	 : $\text{CO}:\text{Ur}$	α -Cyclogeraniumsäure	farblos

säuren Farbvertiefung, die bei der Sorbin- und Zimtsäure bis ins Rotorange und bei der Piperinsäure bis ins Rote reicht. Ähnlich wirkt innere Komplexsalzbildung (rotes Mono-ureid der Fumarsäure).

Eine interessante Beobachtung machten wir bei der Einbeziehung α -alkylierter oder arylierter Acrylsäuren vom Typus: $\text{R}:\text{CH}:\text{CR}'\text{:CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_2:\text{CR}'\text{:CO}_2\text{H}$, deren bas. Ureide im Vergleich mit denen der normalen Acrylsäuren eine so geringe Farbvertiefung aufwiesen, daß sie teils farblos, teils nur schwach gelb waren, wie die Tafel 2 zeigt.

⁸⁾ B. 71, 1520, 1521 [1938].

Tafel 2.

	Formel	Bas. Ureid der	Farbe
XXVI.	$\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{Ur}$	Methacrylsäure	farblos
XXVII.	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{Ur}$	Tiglinssäure	farblos
XXVIII.	$\text{CH}_2:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{Ur}$	Atropasäure	gelblich weiß
XXIX.	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{Ur}$	α -Methyl-zimtsäure	hellgelb
XXX.	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{Ur}$	α -Phenyl-zimtsäure	hellgelb
XXXI.	 $\cdot\text{CO}\cdot\text{Ur}$	$\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzoesäure	gelbstichig-weiß

Wir nennen obige Erscheinung „ α -Effekt“, denn die wohl dementsprechende β,β -Dialkylierung scheint, wie der Vergleich zur Geranium- und Cyclohexyldennessigsäure ergibt, normalerweise keinen so weitgehenden Einfluß auszuüben, wenn auch nach unserem Urteil eine Abschwächung zu beobachten ist.

Als α -Alkyl-acrylsäuren lassen sich die Δ^1 -Carbonsäuren der hydrocyclischen Reihe auffassen. Dementsprechend dürften sie auch, wie das Beispiel der $\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzoesäure zeigt, farblose Ureide geben. In diesem Zusammenhang sei auf den hindernden Einfluß hingewiesen, den α -Alkylierung, allerdings bei gesättigten Fettsäuren, auf den Verlauf von Ketonsynthesen hat⁹⁾.

Aromatische Carbonsäuren geben teils farbige, teils farblose bas. Ureide. Es ist aber nicht überraschend, daß hier eine größere Mannigfaltigkeit als in der Acrylsäurereihe zu beobachten ist, und daß somit die w. u. zusammengestellten Ureide vorläufig mehr den Charakter von Stichproben haben können. Immerhin wirkt sich die Einführung des bas. Harnstoffrestes bereits bei der Benzoesäure, Anissäure und Piperonylsäure so farbvertiefend aus, daß eine, wenn auch schwache, Gelbfärbung auftritt.

α - und β -Naphthoesäure lassen sich gut unterscheiden, ebenso Isophthal- und Terephthalsäure, die sich zudem noch trennen lassen, da das Ureid der letzteren im Gegensatz zum Isophthalureid und fast allen anderen Ureiden des bas. Harnstoffs in Chloroform¹⁰⁾ schwerlöslich ist. Der auf diesem Wege ermittelte Gehalt an Terephthalsäure in den Isophthalsäurepräparaten zweier Präparatenfabriken betrug 4.4—4.5%.

In der heterocyclischen Reihe mit aromatischem Sättigungszustand reiht sich die β -Pyridincarbonsäure mit ihrem blaßgelben Ureid der Benzoesäure an, während die α -Pyridincarbonsäure ein farbloses Ureid gibt. Besonders stark ist die Farbvertiefung bei der Furan- α -carbonsäure und der Thiophen- α -carbonsäure.

Hiernach wirkt sich die unmittelbare Verknüpfung eines aromatischen Systems mit der Carboxylgruppe in den bas. Ureiden annähernd so aus wie eine α -ständige Äthylengruppe (vergl. auch das Sorbinsäureureid mit dem Zimt- und Furfuracrylsäure-ureid). Entsprechend reicht die mittelbare Verknüpfung über aliphatische Gruppen (Diphenylessigsäure, 1-Pyrenyl-buttersäure, Hydrozimtsäure) oder wie die Verknüpfung mit hydrierten Ringgliedern (9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9), die hier mit der Diphenyl-

⁹⁾ Peak u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1937, 1582; Chuang, Ma, Tien, Huang, B. 72, 950 [1939].

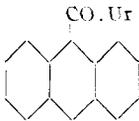
¹⁰⁾ Vergl. die Ausführung der Farbreaktion der bas. Ureide mit Br_2 in Chloroform l. c. 6a).

essigsäure verglichen werden kann) ebensowenig wie eine Häufung nicht α -ständiger Doppelbindungen in den Olefincarbonsäuren (Linol-, Linolensäure) aus, um eine womöglich vorhandene Farbvertiefung die Sichtbarkeitschwelle überschreiten zu lassen.

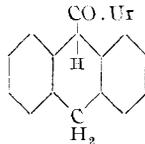
Es mögen diesmal die angeführten Beispiele genügen, um die grundsätzlich vorhandene Möglichkeit belegt zu haben, auch innerhalb der Carbonsäuren mit mehr oder weniger aromatischem Sättigungszustand die bas. Ureide zur Klärung konstitutioneller Fragen heranziehen zu können.

Tafel 3.

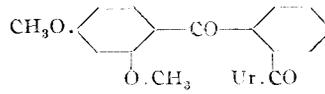
Bas. Ureid der: Benzoesäure, blaßgelb. — *p*-Toluylsäure, blaßgelb. — Piperonylsäure, blaßgelb. — Anissäure, blaßgelb. — Hydrozimtsäure, farblos. — Terephthalsäure, kräftig gelb. — Isophthalsäure, blaßgelb. — α -Naphthoesäure, blaßgelb. — β -Naphthoesäure, tiefgelb. — Anthracen-carbonsäure-(9) (XXXII), gelb. — 9.10-Dihydroanthracen-carbonsäure-(9) (XXXIII), farblos. — Diphenylessigsäure, farblos. — 2'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (XXXIV), gelb. — β -1-Pyrenoyl-propionsäure (XXXV), grün. — γ -1-Pyrenyl-buttersäure (XXXVI), gelbstichig-weiß. — Furan- α -carbonsäure, tiefgelb. — Thiophen- α -carbonsäure, orange-gelb. — Pyridin- α -carbonsäure, farblos. — Pyridin- β -carbonsäure, blaßgelb. — Cyanessigsäure, farblos. — Lävulinsäure, farblos¹¹⁾.



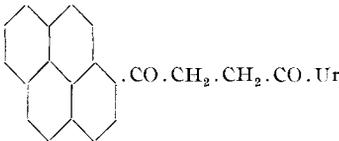
XXXII.



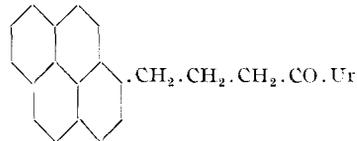
XXXIII.



XXXIV.



XXXV.



XXXVI.

Da, wie schon erwähnt, die Phenyl- und *p*-Tolylureide der oben aufgeführten Säuren — soweit diese nicht schon farbig sind — farblos sind, ihre farbigen bas. Ureide von Mineralsäuren zu farblosen Salzen gelöst werden¹²⁾, und diese, wie wir an einigen Beispielen feststellten, farblose Jodmethylate geben¹³⁾, lassen sich die beobachteten Erscheinungen im großen und ganzen den von A. Pongratz, G. Markgraf und E. Meyer-Pitsch¹⁴⁾ untersuchten *p*-substituierten Azobenzolabkömmlingen an die Seite stellen.

Die Deutung der Ursachen der Farbigkeit unserer Verbindungsgruppe möchten wir vorerst noch zurückstellen, da wir bei einer andern Gruppe von Carbonsäuren ähnlichen Erscheinungen begegnet sind und die Einbeziehung auch anderer bas. Carbodiimide, z. B. auch aliphatischer sowie weiterer Carbonsäuren für notwendig halten, und da das Auftreten zweier farbver-

¹¹⁾ B. 71, 1520 [1938].

¹²⁾ Sie wären, wenn sie farbintensiver wären, als Indicatoren verwendbar.

¹³⁾ Ebenso sind sämtliche Pikrate der farblosen und farbigen bas. Ureide kaum farbverschieden gelb.

¹⁴⁾ B. 71, 1287 [1938]; Dilthey u. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928]; R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Berlin und Bonn 1933.

schiedener Formen, wie wir sie bei dem Sorbinsäureureid beobachteten, durchaus nicht vereinzelt zu sein scheint.

Da Farbigkeit und Farbänderung bei den bas. Ureiden nicht allein durch das Zusammentreffen α,β -ungesättigter Carboxylreste mit dem bas. Ureidrest bedingt sein muß, sondern durch das Zusammenspiel anderer Faktoren ausgelöst sein kann, kann es nicht überraschen, wenn die Einführung des bas. Harnstoffrestes mit seinen zwei starken auxochromen Dimethylamino-gruppen in kräftige Chromogene ebenfalls Farbvertiefung auslöst. So ist das bas. Ureid der gelben β -1-Pyrenoyl-propionsäure grün.

Doch dürften diese Erscheinungen die Anwendbarkeit unseres Nachweises nicht wesentlich beeinträchtigen, mit dem es nunmehr möglich ist, allgemein Carbonsäuren als Ureide zu kennzeichnen und darüber hinaus konstitutionelle Besonderheiten aufzudecken, sei es bei den mehrbasischen Carbonsäuren in der Stellung der Carboxylgruppen zueinander durch die Anhydridbildung, sei es durch den Nachweis einer α,β -ungesättigten Gruppierung über farbige oder farbvertiefte Ureide, wobei die stärkste Farbvertiefung bei der Gruppierung $R.CH:CH.CO_2H$, eine schwächere bei $RR'.C:CH.CO_2H$ und eine so geringe bei den Gruppierungen $R.CH:CR'.CO_2H$ oder $CH_2:CR'.CO_2H$ auftritt (α -Effekt), daß die Sichtbarkeitsgrenze oft nicht erreicht wird.

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Wir danken den HHrn. K. Alder, H. Arnold, H. Beyer, H. Chomse, K. Dimroth, A. Dornow, W. Lange, A. Müller-Wien, Th. Wagner-Jauregg und den Firmen E. Merck und Röhm & Haas, beide Darmstadt, bestens für die bereitwillige Überlassung kostbarer Präparate.

Beschreibung der Versuche.

Die Ausführung der Reaktion ergibt sich aus den zahlreichen folgenden Beispielen, zu denen bemerkt sei, daß die Ausbeuten meist um 90 % herum liegen. Die Mutterlauge haben wir stets so aufgearbeitet, daß wir das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Vak. abdunsteten und den Rückstand umkrystallisierten.

Die Erkennung selbst schwacher Farbigkeit, wie wir sie z. B. in der Bezeichnung „gelbstichig-weiß“ ausdrücken, wird bei den Ureiden dadurch sehr erleichtert, daß die Mehrzahl der Ureide nicht allein vorzügliches Krystallisationsvermögen besitzt, sondern auch in kompakten und damit schichtdicken Krystallen auftritt.

Bei der Feststellung des Schmp. ist zu beachten, daß die Mono-acylharnstoffe leicht in Isocyanat und Säurearylid gespalten werden und daß diese Spaltung häufig in der Nähe des Schmp. auftritt. Da die Säurearylide nach unsern Feststellungen im allgemeinen einen höheren Schmp. als die dazugehörigen Ureide haben und das Isocyanat teils bei der Schmelztemp. flüchtig ist, teils offenkundig ein sehr schlechtes Lösungsmittel für Säurearylide ist, so verfestigt sich öfters die geschmolzene Substanz wieder und schmilzt bei einer höheren Temp. erneut, oder die Spaltung des Ureids vollzieht sich beim langsamen Anheizen ohne Schmelzvorgang, dann wird annähernd der Schmp. des Arylids erreicht. Bringt man in derartigen Fällen die Substanz in einen auf die Spaltungstemp. erhitzten Apparat, so ist ein wesentlich tieferer Zers.-Pkt. zu beobachten (z. B. Benzoessäureureid, Isophthalsäureureid). Aus demselben Grunde haben viele dieser Ureide keinen scharfen Schmp., sondern beginnen bereits einige Grad unterhalb des Schmp. zu sintern. Auch der Übergang in zwei farbverschiedene Formen desselben Ureids kann sich erst oberhalb des Schmp. der einen Form in eine höher schmelzende andere Form abspielen.

Acrylsäure (I¹⁵): Je 0.01 Mol Säure und bas. Imid wurden in 20 ccm Äther gelöst und bei Raumtemp. stehen gelassen. Bereits nach kurzer Zeit schieden sich derbe, stark lichtbrechende Krystalle aus. Nach Stehenlassen über Nacht wurden sie abgesaugt und aus sehr wenig Aceton umkrystallisiert. Es wurden große, kompakte, kräftig gelbe Würfel erhalten. Sintern ab 141°, Schmp. 144.5°.

4.705 mg Subst.: 11.760 mg CO₂, 2.915 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₂N₄ (352.2). Ber. C 68.14, H 6.87. Gef. C 68.17, H 6.93.

α-Crotonsäure (II): Aus einer Lösung von 0.4 g Säure und 1.4 g bas. Imid in 30 ccm Äther begannen sich nach 1 Stde. derbe, gelbe, lichtbrechende Krystalle auszuscheiden, die nach dem Stehenlassen über Nacht abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurden, aus dem sie in großen, gelben, durchsichtigen Rhomboedern erhalten wurden. Schmp. 150° (korr.).

4.310 mg Subst.: 10.810 mg CO₂, 2.730 mg H₂O.

C₂₁H₂₆O₂N₄ (366.2). Ber. C 68.81, H 7.16. Gef. C 68.40, H 7.08.

Hexen-(2)-säure-(1) (III)¹⁶: Aus einer Lösung von 0.5 g Säure und 1.3 g bas. Imid in 17 ccm Äther schieden sich während etwa 3-stdg. Siedens kurze, breite, stark lichtbrechende Krystalle von gelber Farbe aus. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Aceton sinterte die Substanz bei 137° und schmolz bei 139°.

4.120 mg Subst.: 10.495 mg CO₂, 2.800 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₂N₄ (394.3). Ber. C 70.00, H 7.67. Gef. C 69.47, H 7.60.

Octadecen-(2)-säure-(1) (IV)¹⁷: 0.2 g Säure und 0.21 g bas. Imid wurden in 5 ccm Äther 6 Stdn. gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich lange, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln ausgeschieden. Nach längerem Stehenlassen in Eis wurde abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen. Die Substanz sinterte bei 113° und schmolz bei 115°; Umkrystallisation aus Aceton änderte den Schmp. nicht.

3.008 mg Subst.: 0.274 ccm N (24°, 754 mm).

C₃₅H₅₄O₂N₄ (560.5). Ber. N 10.00. Gef. N 10.38.

Hentriaconten-(2)-säure-(1) (V)¹⁸: 46 mg Säure und 30 mg bas. Imid wurden in 5 ccm Äther mehrere Stdn. gekocht, wobei sich bereits feine gelbliche Krystalle ausschieden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen. Es blieben hellgelbe, kleine, seidenglänzende Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 103—104° schmolzen.

3.335 mg Subst.: 0.2450 ccm N (26°, 718 mm).

C₄₈H₈₀O₂N₄ (744.6). Ber. N 7.52. Gef. N 7.92.

Cyclohexyliden-essigsäure (VI)¹⁹: Aus einer Lösung von 280 mg Säure und 560 mg bas. Imid in 20 ccm Äther begannen sich nach etwa 5 Stdn. hellgelbe Krystalle auszuscheiden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurden

¹⁵) Diese und die bei den folgenden Verbindungen gebrachten römischen Ziffern beziehen sich auf die in den Tafeln gegebenen Formeln.

¹⁶) Dargestellt nach H. Walbaum u. A. Rosenthal, Ber. Schimmel **1929**, 203 in der Ausführung von B. Zaar, Ber. Schimmel **1929**, 306.

¹⁷) G. Poncio, Gazz. chim. Ital. **34** II, 77 [1904].

¹⁸) Die Darstellung der Säure beschreiben wir in einer folgenden Abhandlung.

¹⁹) K. Dimroth, B. **71**, 1335 [1938]; Wallach, A. **347**, 328 [1906]; A. **365**, 261 [1909].

die stark lichtbrechenden, hellgelben, 6-eckigen Tafeln abgesaugt und aus Aceton oder Essigester umkrystallisiert. Sintern ab 149°, Schmelzen bei 151°.

5.959 mg Sbst.: 0.6899 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{25}H_{32}O_2N_4$ (420.3). Ber. N 13.33. Gef. N 13.32.

Sorbinsäure (VII): 0.3 g Säure und 0.7 g bas. Imid wurden in 15 ccm Äther gelöst. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich derbe, zu Rosetten vereinigte orangefarbene längliche Balken und in geringerer Menge gelbe, kurze Krystalle ausgeschieden. Aus der Mutterlauge schied sich beim langsamen Eindunsten nur noch die gelbe Form in Gestalt derber, stark lichtbrechender Rhomboeder aus. Durch Umkrystallisation aus wenig Aceton wurden aus der orangefarbenen und der gelben Form stets große, gelbe Quader erhalten. Die orangefarbene Form konnte reproduzierbar nur bei der unmittelbaren Herstellung aus Ätherlösungen erhalten werden, und zwar nur aus möglichst konz. Lösungen, bei denen rasche Ausscheidung erfolgte. Aus verd. Lösungen wurde nur die gelbe Form gewonnen. Aus Aceton wurde bisher nur einmal die orangefarbene Form erhalten. Durch Umkrystallisation auch aus konz. Lösungen wurde aus der orangefarbenen immer nur die gelbe Form gewonnen, auch bei Gegenwart von zugesetzter orangefarbener Form. Beim Erhitzen wandelt sich etwa ab 100° die orangefarbene Form in die gelbe um, wobei die Krystalle opak werden und den Schmp. der gelben Formen haben. Die gelbe Form sintert ab 145° und schmilzt bei 147°.

4.625 mg Sbst.: 11.955 mg CO_2 , 2.905 mg H_2O .

$C_{23}H_{28}O_2N_4$ (392.2). Ber. C 70.36, H 7.19. Gef. C 70.50, H 7.02.

Geraniumsäure (VII)²⁰: Nach 6-stdg. Kochen von 0.8 g Säure und 1.4 g bas. Imid in 15 ccm Äther und Stehenlassen über Nacht wurden die ausgefallenen büschelförmig angeordneten, gelben Nadeln abgesaugt und aus Methanol mehrmals umkrystallisiert. Es wurden hellgelbe Blättchen vom Schmp. 126—127° erhalten. Die Substanz ist in Aceton und Äther erheblich löslich.

3.760 mg Sbst.: 0.4459 ccm N (26°, 719 mm).

$C_{27}H_{36}O_2N_4$ (448.3). Ber. N 12.50. Gef. N 12.81.

Fumarsäure (IX): 300 mg Säure wurden durch Erwärmen in 8 ccm Dioxan gelöst und abgekühlt. Ehe sich die Säure wieder ausschied, wurden 750 mg bas. Imid (Mol.-Verh. 1:1) zugegeben. Nach wenigen Sekunden begann sich das Ureid auszuschcheiden, nach einigen Min. war die Umsetzung beendet. Die kleinen roten Stäbchen wurden abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich, in hochsiedenden Lösungsmitteln ist Zersetzung zu beobachten. Nur in Chloroform ist die Substanz leicht löslich, kann aber nicht daraus umkrystallisiert werden. Sie sintert ab 166° und schmilzt bei 168° zu einer dunkelroten nie völlig klar werdenden Flüssigkeit (beginnender Übergang in Arylid, s. w. u.).

3.970 mg Sbst.: 9.235 mg CO_2 , 2.190 mg H_2O .

$C_{21}H_{24}O_4N_4$ (396.2). Ber. C 63.60, H 6.11. Gef. C 63.44, H 6.17.

Durch kurzes (45—60 Sek.) Sieden in wenig sek. Octylalkohol²¹) wandelte sich die Verbindung in feine gelbe Nadelchen vom Schmp. gegen 300° um.

Auch bei einem Mol.-Verh. von 2 Imid auf 1 Säure und langer Einwirkungsdauer wurde nur das Monureid der Fumarsäure erhalten.

²⁰) Dargestellt nach K. Bernhauer u. R. Forster, Journ. prakt. Chem. [2] **147**, 199 [1937].

²¹) Vergl. B. **71**, 1093 [1938].

Zimtsäure (X): Aus ätherischen Lösungen von Zimtsäure und bas. Imid im Mol.-Verh. 1:1 schieden sich nach mehrstündigem Stehenlassen prächtige, zu Büscheln vereinigte orangefarbene Stäbchen ab, die, aus Aceton umkrystallisiert, derbe Rhomboeder bildeten. Sintern ab 153°, Schmp. 155.5°.

4.110 mg Sbst.: 10.915 mg CO₂, 2.495 mg H₂O.

C₂₆H₂₈O₂N₄ (428.2). Ber. C 72.85, H 6.59. Gef. C 72.43, H 6.79.

Furfuracrylsäure (XII): Entspr. der Zimtsäure wurde die Furfuracrylsäure mit bas. Imid umgesetzt. Es wurden große, braunorangefarbige Krystalle vom Schmp. 153—154° (korr.) erhalten.

0.1347 g Sbst.: 15.70 ccm N (25°, 761 mm).

C₂₄H₂₆O₃N₄ (418.2). Ber. N 13.40. Gef. N 13.36.

Piperinsäure (XI): 110 mg Säure und 300 mg (100-proz. Überschuß) bas. Imid wurden in 10 ccm Äther 7 Std. am Rückflußkühler gekocht. Im Laufe einiger Std. begann sich die unlösliche, farblose Säure in feine, kleine, rote Nadeln umzuwandeln. Da nach der angegebenen Zeit unveränderte Substanz nicht mehr bemerkbar war, wurde abgesaugt. Es wurden 250 mg Substanz erhalten, die zur Entfernung allfälliger nicht umgesetzter Säure kurz mit Alkohol ausgekocht wurden. Die leuchtend roten Krystalle sinterten ab 153°, schmolzen bei 154° zu einer orangefelben Schmelze, die bei 155° wieder krystallinisch erstarrte und erneut gegen 185° in eine klare rötliche Schmelze übergang.

Die Umsetzung in Aceton oder Dioxan lieferte mißfarbene, hauptsächlich lackartige Produkte, die nur sehr unvollkommen in den krystallinen Zustand überzuführen waren.

6.550 mg Sbst.: 0.6468 ccm N (23°, 758 mm).

C₂₉H₃₀O₄N₄ (498.3). Ber. N 11.24. Gef. N 11.36.

Acetylcarnbonsäure (XIII): 300 mg Säure und 1.2 g bas. Imid wurden in 40 ccm Äther gelöst. Die Lösung färbte sich sofort gelb. Nach etwa 15 Min. begann sich das Ureid in intensiv eigelben, feinen, spitzen, zu Büscheln angeordneten Rhomboedern und in derben, wetzsteinförmigen Krystallen auszuscheiden. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig Aceton wurde ein einheitliches Produkt in Gestalt derber, würfelförmiger, tiefgelber Krystalle vom Schmp. 132°, nach Sintern von 129° an, erhalten.

4.085 mg Sbst.: 0.6199 ccm N (28°, 725 mm).

C₂₀H₂₂O₂N₄ (350.2). Ber. N 16.00. Gef. N 16.41.

Entsprechend wurde das Ureid der Tetrolsäure (Formel XIV) erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, fielen derbe gelbe Balken vom Schmp. 141—142° nach Sintern ab 139° an.

Phenyl-propioisäure (XV): Aus einer Lösung von 0.5 g Säure und 1.0 g bas. Imid in 25 ccm Äther wurden nach 1-stdg. Stehenlassen 1.3 g Ureid in Form kleiner gelber Krystalle vom Schmp. 151° nach Sintern ab 149° erhalten. Durch Umkrystallisation aus Methanol wurden feine verfilzte Nadeln gewonnen.

4.000 mg Sbst.: 10.695 mg CO₂, 2.210 mg H₂O.

C₂₆H₂₆O₂N₄ (426.2). Ber. C 73.20, H 6.15. Gef. C 72.93, H 6.18.

Die von uns seinerzeit gemachten Angaben²²⁾ über den Phenylpropioyl-bis-[4-methyl-phenyl]-harnstoff sind infolge einer Verwechslung zu ändern in: lange, farblose Stäbchen aus Äther. Schmp. 134—135°.

²²⁾ B. 71, 1091 [1938].

Hexen-(3)-säure-(1) (XVI): Aus einer Lösung von 0.5 g Säure und 1.3 g bas. Imid in 25 ccm Äther schied sich nach mehrstündigem Stehenlassen ein feinkrystallines Pulver aus, das, aus Methanol umkrystallisiert, kleine farblose Krystalle vom Schmp. 146° (korr.) nach Sintern ab 144° gab. Einige Grad über der Schmelztemp. zersetzte sich die Schmelze.

5.789 mg Sbst.: 0.7054 ccm N (22° , 759 mm).

$C_{23}H_{30}O_2N_4$ (394.3). Ber. N 14.22. Gef. N 14.08.

β -Benzal-propionsäure (XVII): Die entspr. der Arbeitsweise von B. Zaar¹⁶⁾ aus Phenylacetaldehyd, Malonsäure und Pyridin erhaltene Säure wurde schließlich durch Destillation im Späthschen Kugelrohr gereinigt.

Aus einer Lösung von 160 mg Säure und 300 mg bas. Imid in 10 ccm Äther fielen beim Stehenlassen über Nacht gelbstichigweiße, sternförmig gruppierte Nadelbüschel, die, aus Aceton umkrystallisiert, ihre Farbe nicht mehr änderten und von 150 — 152° schmolzen.

74.8 mg Sbst.: 8.50 ccm N (25° , 764 mm).

$C_{27}H_{30}O_2N_4$ (442.3). Ber. N 12.67. Gef. N 13.05.

Hexen-(3)-disäure-(1.6) (XVIII): Aus einer Lösung von 200 mg Säure und 800 mg bas. Imid in 12 ccm Aceton schieden sich im Verlauf einiger Stunden farblose kleine Krystalle aus, die aus Chloroform umkrystallisiert wurden. In den üblichen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich. Schmp. 210° .

3.650 mg Sbst.: 0.5209 ccm N (27° , 721 mm).

$C_{40}H_{48}O_4N_8$ (704.4). Ber. N 15.91. Gef. N 15.40.

Allylessigsäure (XIX): Aus einer Lösung von 0.5 g Säure und 1.4 g bas. Imid in 25 ccm Äther wurde das Ureid in Form feiner, schmaler farbloser Nadeln erhalten, die nach 2-maliger Umkrystallisation aus Methanol von 148 — 149° (korr.) schmolzen.

3.290 mg Sbst.: 10.020 mg CO_2 , 2.605 mg H_2O .

$C_{22}H_{28}O_2N_4$ (380.2). Ber. C 69.43, H 7.42. Gef. C 69.71, H 7.43.

cis-Tetracosen-(15)-säure-(1) (XXI)²³⁾: 65 mg Säure und 52 mg bas. Imid wurden in 5 ccm Äther 8 Stdn. gekocht. Da nach dem Stehenlassen über Nacht keine Ausscheidung erfolgt war, wurde die Hälfte des Lösungsmittels im Vak. verdunstet. Hierbei trat eine schneeweiße Fällung auf, die abgesaugt und mit wenig tiefgekühltem Äther gewaschen wurde. Durch Umkrystallisation aus Methanol wurden feine, lange weiße Nadeln vom Schmp. 96 — 97° erhalten.

5.195 mg Sbst.: 0.4189 ccm N (24° , 719 mm).

$C_{41}H_{66}O_2N_4$ (646.5). Ber. N 8.66. Gef. N 8.76.

trans-Tetracosen-(15)-säure-(1) (XXI)²³⁾: 34 mg Säure und 27 mg bas. Imid wurden in 5 ccm Äther 8 Stdn. gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die krystalline Ausscheidung aus sehr wenig Methanol umkrystallisiert. Feine, lange weiße Nadeln vom Schmp. 110 — 111.5° .

4.615 mg Sbst.: 0.3773 ccm N (27° , 720 mm).

$C_{41}H_{66}O_2N_4$ (646.5). Ber. N 8.66. Gef. N 8.81.

α -Cyclogeraniumsäure (XXIV): Die Säure wurde nach K. Bernhauer u. R. Forster²⁴⁾ dargestellt. Die Cyclisierung der Geraniumsäure

²³⁾ A. Müller, B. **72**, 617 [1939].

²⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [II] **147**, 199 [1937].

wurde mit Ameisensäure „Kahlbaum“ durchgeführt, wobei entgegen der Angabe keine Fällung auftrat. Auf Zusatz geringer Mengen Wasser erfolgte eine bereits sehr helle Ausscheidung, die, einmal aus Petroläther — wobei die Verwendung von Tierkohle sich erübrigt — umkrystallisiert, rein weiße Nadelbüschel der α -Cyclogeraniumsäure lieferte.

Durch 7-stdg. Kochen von 340 mg Säure und 600 mg bas. Imid in 30 ccm Äther wurde ein feinkörniges, reinweißes Krystallpulver erhalten, das sich aus Methanol umkrystallisieren ließ. Schmp. 142—143°.

3.425 mg Sbst.: 0.4043 ccm N (27°, 719 mm).

$C_{27}H_{36}O_2N_4$ (448.3). Ber. N 12.50. Gef. N 12.70.

Chaulmoograsäure (XXV): Bei 8-stdg. Kochen von 0.5 g Säure und 0.5 g bas. Imid in 15 ccm Äther schieden sich lange, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus, die, aus Methanol umkrystallisiert, lange, feine, seideglänzende farblose Nadeln vom Schmp. 116.5° nach Sintern ab 115° gaben.

4.090 mg Sbst.: 11.240 mg CO_2 , 3.330 mg H_2O .

$C_{35}H_{52}O_2N_4$ (560.4). Ber. C 74.94, H 9.35. Gef. C 74.95, H 9.10.

Methacrylsäure (XXVI): Das Ureid wurde, wie bei der Crotonsäure beschrieben, erhalten. Es bildete derbe weiße Krystalle, die aus wenig Aceton umkrystallisiert wurden. Sintern ab 140°, Schmp. 143.5°.

3.970 mg Sbst.: 0.5880 ccm N (28°, 718 mm). — 82.2 mg Sbst. in 13.08 g Benzol: $\Delta = 0.095^\circ$.

$C_{21}H_{26}O_2N_4$ (366.2). Ber. N 15.30, Mol.-Gew. 366. Gef. N 15.87, Mol.-Gew. 346.

Tiglinsäure (XXVII): Aus 250 mg Säure und 700 mg bas. Imid, gelöst in 15 ccm Äther, wurden nach dem Stehenlassen über Nacht derbe Krystalle erhalten, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, kleine, farblose, stark lichtbrechende Rhomboeder vom Schmp. 137° nach Sintern ab 135° bildeten.

4.095 mg Sbst.: 10.390 mg CO_2 , 2.690 mg H_2O .

$C_{22}H_{28}O_2N_4$ (380.2). Ber. C 69.43, H 7.42. Gef. C 69.20, H 7.34.

Atropasäure (XXVIII): Aus 0.4 g Säure und 0.75 g bas. Imid, gelöst in 10 ccm Äther, schieden sich beim Stehenlassen über Nacht gelbstichig weiße, spitze zu Rosetten vereinigte, lichtbrechende Krystalle aus, die aus Methanol oder besser aus wenig Aceton umkrystallisiert wurden, wobei die Lösung angeimpft werden mußte, Schmp. 134—135°.

3.675 mg Sbst.: 0.4508 ccm N (27°, 718 mm).

$C_{26}H_{28}O_2N_4$ (428.2). Ber. N 13.08. Gef. N 13.18.

α -Methyl-zimtsäure (XXIX): Die nach Störmer u. Voht²⁵⁾ aus Propionsäureester und Benzaldehyd gewonnene Säure ergab auf dem üblichen Wege beim Stehenlassen in Äther mit bas. Imid hellgelbe, lichtbrechende, kurze derbe Krystalle, die, aus Aceton umkrystallisiert, ab 135° sinterten und bei 139° geschmolzen waren.

4.035 mg Sbst.: 0.4851 ccm N (24°, 718 mm).

$C_{27}H_{30}O_2N_4$ (442.3). Ber. N 12.67. Gef. N 13.05.

Die nach Rupe u. Busolt²⁶⁾ aus Propionsäure-anhydrid, Natriumacetat und Benzaldehyd erhaltene Säure erwies sich als nicht völlig frei von Zimtsäure, worauf schon Störmer u. Voht hingewiesen haben. Durch fraktionierte Fällung der Natriumsalze konnte als letzte Fraktion Zimtsäure

²⁵⁾ A. 409, 47 [1915].

²⁶⁾ A. 369, 320 [1909].

selbst erhalten und durch den Schmp. und das wie oben beschriebene orange-farbene Ureid vom Schmp. 155° sichergestellt werden, während die ersten Fraktionen trotz der angegebenen Reinigungsweise ein, im Gegensatz zu obigem Methylzimtsäure-ureid, tiefgelbes Ureid vom Schmp. 138° nach Sintern ab 134° lieferten.

α -Phenyl-zimtsäure (XXX): Aus 0.5 g Säure und 0.65 g bas. Imid, gelöst in 30 ccm Äther, wurden hellgelbe, zu Büscheln vereinigte lange Rhomben erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Essigester in Tafeln anfielen und nach Sintern ab 151° bei 152.5° schmolzen.

3.390 mg Sbst.: 0.3553 ccm N (19°, 718 mm).

$C_{32}H_{32}O_2N_4$ (504.3). Ber. N 11.11. Gef. N 11.58.

$\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzoesäure (XXXI)²⁷⁾: 36 mg Säure und 90 mg bas. Imid, gelöst in 3 ccm Äther, gaben beim Stehenlassen über Nacht Krystalle von gelbstichig weißer Farbe, die, aus Methanol umkrystallisiert, etwas gelbstichig weiße, spitze kurze Krystalle vom Schmp. 148—149° (Zers.) gaben.

2.870 mg Sbst.: 0.3724 ccm N (28°, 721 mm).

$C_{24}H_{28}O_2N_4$ (404.2). Ber. N 13.86. Gef. N 13.96.

Benzoesäure: Wir haben das Ureid der Benzoesäure s. Zt. nach der Umkrystallisation aus Alkohol + Wasser als farblos beschrieben¹¹⁾. Die Neuherstellung aus Äther, Benzol oder Aceton ergab nun in jedem Fall kompakte kleine spröde Krystalle von blaßgelber Farbe; allerdings ist die Farbigkeit nur bei größerer Schichtdicke sofort zu erkennen. Auch das aus 70-proz. Alkohol umkrystallisierte Präparat behält die äußerst schwache gelbe Farbe bei. Ein farblos erscheinendes Produkt wurde durch Lösen des Ureids in verd. Salzsäure und Eingießen in überschüssige Bicarbonat- oder Carbonatlösung erhalten. Hierbei trat zuerst eine gelbliche Fällung auf, die rasch völlig weiß wurde. Wir fanden ferner, daß der Schmp. stark von der Erhitzungsdauer abhängt, so daß Schmp. zwischen 198 und 218° gefunden wurden; wurde die Substanz in einen auf 160° vorerhitzten Schmp.-Apparat eingebracht, so schmolz sie sofort.

p-Toluylsäure: 180 mg Säure und 390 mg bas. Imid, gelöst in 15 ccm Äther, gaben zu Rosetten vereinigte lange, dünne Stäbchen von sehr schwachgelber Farbe. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz die Substanz bei 147—148°.

4.225 mg Sbst.: 11.175 mg CO₂, 2.515 mg H₂O.

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (416.2). Ber. C 72.07, H 6.78. Gef. C 72.13, H 6.66.

Anissäure: 450 mg Säure und 900 mg bas. Imid wurden durch Erwärmen in 40 ccm Äther gelöst. Nach etwa 10 Min. begann die Ausscheidung von sehr schwachgelben, sternförmig angeordneten Rhomben. Durch Umkrystallisation aus Methanol wurde das Ureid in Form stark lichtbrechender perlmuttglänzender Blättchen von äußerst schwachgelber Farbe erhalten. Schmp. 151—153°.

0.1488 g Sbst.: 17.00 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (432.2). Ber. N 12.96. Gef. N 13.01.

²⁷⁾ K. Alder u. K. H. Backendorf, B. **71**, 2201 [1938].

Piperonylsäure: 80 mg Säure und 150 mg bas. Imid wurden in 5 ccm Aceton gelöst und nach 1-tägigem Stehenlassen das Lösungsmittel im Vak. bei Raumtemp. größtenteils abgedunstet, da keine Ausscheidung erfolgt war. Das nunmehr ausgefallene krystalline Produkt wurde mit wenig tiefgekühltem Aceton gewaschen. Es blieben kleine, kugeligartig zusammengelegerte blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 135—136°.

3.685 mg Sbst.: 0.4361 ccm N (25°, 718 mm).

$C_{25}H_{26}O_4N_4$ (446.2). Ber. N 12.55. Gef. N 12.81.

Hydrozimtsäure: Das Ureid wurde durch Umsetzung der Säure mit bas. Imid in Äther in Form langer, sehr schmaler, farbloser, zu Büscheln vereiniger Stäbchen vom Schmp. 155—156° erhalten.

4.190 mg Sbst.: 11.115 mg CO_2 , 2.675 mg H_2O .

$C_{20}H_{30}O_2N_4$ (430.3). Ber. C 72.51, H 7.03. Gef. C 72.35, H 7.14.

Terephthalsäure: 0.3 g Säure und 1 g bas. Imid wurden in 30 ccm Aceton $9\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Dabei verwandelte sich die farblose Säure in feine tiefgelbe Nadeln, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden konnten. Das Ureid verfärbte sich gegen 180°, wurde bei 200° dunkelfarbig, sinterte gegen 240° und zersetzte sich beim weiteren Erhitzen ohne bis 320° zu schmelzen.

4.100 mg Sbst.: 10.420 mg CO_2 , 2.270 mg H_2O .

Ber. C 69.38, H 6.38. Gef. C 69.31, H 6.19.

Durch Kochen während einiger Minuten in sek. Octylalkohol²¹⁾ trat Farbaufhellung ein, und aus der Lösung schieden sich beim Erkalten hellgelbe Nadeln aus, die bis 340° nicht schmolzen, sondern sich zersetzten, und die das Terephthalyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl-imid] darstellten.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.16.

Isophthalsäure: 0.830 g Säure (Th. Schuchardt „frei von Isomeren“) und 2.800 g bas. Imid wurden durch Erwärmen in 120 ccm Aceton gelöst und 3 Tage stehen gelassen. Es hatten sich blaßgelbe, derbe Krystalle und tiefgelbe Nadelbüschel in wesentlich geringerer Menge ausgeschieden. Die abgesaugte Krystallmenge betrug 3.4 g. Aus der gelblichen Mutterlauge wurde durch Verdunsten im Vak. bis auf wenige ccm noch 0.2 g Substanz gewonnen. Die gesamte Krystallmasse wurde mit 20 ccm Chloroform 2 Stdn. behandelt, wodurch bis auf die gelbe Substanz alles in Lösung ging. Dann wurde durch ein Glasfrittiegel filtriert und der gelbe Rückstand mit 15 ccm Chloroform ausgewaschen. Es blieben 165 mg Terephthalureid (4.5% d. Ausgangssäure), das sich beim Erhitzen wie oben beschrieben verhielt. Der N-Gehalt betrug 15.11, ber. 15.42%.

Die Chloroformlösung wurde im Vak. zur Trockne gebracht und ein Teil des Rückstandes wiederholt mit Aceton ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden auf etwa $\frac{1}{5}$ eingengt. Es fielen kleine blaßgelbe Nadeln aus, die bei 162° feucht zusammenbackten, bei etwa 190° wieder trocken wurden und unt. Zers. zwischen 205—215° schmolzen. Bei 190° eingesetzt, schmolz die Substanz, wurde sogleich wieder fest und schmolz unt. Zers. erneut bei 215—225°.

4.090 mg Sbst.: 10.415 mg CO_2 , 2.340 mg H_2O .

$C_{42}H_{46}O_4N_8$ (726.5). Ber. C 69.38, H 6.38. Gef. C 69.45, H 6.40.

Durch Kochen von 0.2 g des Isophthalureids während 7 Min. in sek. Octylalkohol²¹⁾ wurden beim Erkalten lange farblose Nadeln erhalten, die unter Braunfärbung gegen 240° sinterten und bei 244—247° (Zers.) schmolzen. Sie stellen das Isophthalyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl-imid] dar.

3.750 mg Sbst.: 0.4802 ccm N (23.5°, 722 mm).

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (396.2). Ber. N 14.14. Gef. N 14.01.

Unter Verwendung eines Präparates „Kahlbaum“ und Anwendung von Dioxan als Lösungsmittel wurden 4.4% Terephthalsäureureid gefunden.

α -Naphthoesäure: Aus einer Lösung von 0.5 g Säure und 0.85 g bas. Imid in 30 ccm Äther erfolgte sehr bald eine Abscheidung von kurzen blaßgelben Nadeln. Schmp. nach Umkrystallisation aus viel Aceton 162° (Zers.).

5.045 mg Sbst.: 0.5782 ccm N (26°, 721 mm).

$C_{28}H_{28}O_2N_4$ (452.3). Ber. N 12.39. Gef. N 12.41.

β -Naphthoesäure: Reaktion, wie voranstehend durchgeführt, lieferte Büschel spitzer gelber Nadeln. Umkrystallisation aus Essigester. Schmp. 185—190°. Substanz, bei 170° eingeführt, schmolz sofort.

3.995 mg Sbst.: 0.4699 ccm N (26°, 721 mm).

$C_{28}H_{28}O_2N_4$ (452.3). Ber. N 12.39. Gef. N 12.74.

Anthracen-carbonsäure-(9)²⁸⁾ (XXXII): 220 mg der hellgelben Säure und 300 mg bas. Imid, gelöst in 20 ccm Äther, gaben nach dem Stehenlassen über Nacht tiefgelbe keilförmige Krystalle, die ab 177° sinterten und bei 180° schmolzen.

6.626 mg Sbst.: 0.6399 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{32}H_{30}O_2N_4$ (502.2). Ber. N 11.16. Gef. N 11.14.

9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) (XXXIII)²⁸⁾: 0.45 g Säure und 0.60 g bas. Imid, gelöst in 25 ccm Äther, ergaben nach dem Stehenlassen über Nacht keine Fällung. Beim Verdunsten des Äthers im Vak. blieb ein klebriger, lackartiger Rückstand, der durch Zugabe von wenig Methanol krystallin wurde. Er wurde aus sehr wenig Aceton umkrystallisiert. Es wurden große kompakte farblose Krystalle vom Schmp. 119—121° erhalten.

0.1274 g Sbst.: 12.20 ccm N (25°, 763 mm).

$C_{32}H_{32}O_2N_4$ (504.3). Ber. N 11.11. Gef. N 11.01.

Diphenylessigsäure: Nach eintägigem Stehenlassen einer Lösung von 420 mg Säure und 600 mg bas. Imid in 35 ccm Äther wurden $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels im Vak. verdunstet. Hierbei fielen weiße Krystalle aus, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, von 154—155° schmolzen, einige Grad darüber wieder fest wurden und erneut um 180° schmolzen.

0.1269 g Sbst.: 12.75 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{31}H_{32}O_2N_4$ (492.3). Ber. N 11.38. Gef. N 11.47.

2',4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (XXXIV): Je 0.4 g Säure und bas. Imid wurden in 20 ccm Äther 6 Stdn. gekocht, wobei sich bereits nach kurzer Zeit gelbe Krystalle auszuscheiden begannen. Es wurden aus sehr wenig Essigester abgeschrägte, gelbe, klare Tafeln vom Schmp. 154—155.5° erhalten.

0.1149 g Sbst.: 10.15 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{33}H_{34}O_5N_4$ (566.3). Ber. N 9.89. Gef. N 10.04.

²⁸⁾ W. E. Bachmann u. M. C. Kloetzel, Journ. organ. Chemistry **3**, 55 [1938].

β -1-Pyrenoyl-propionsäure (XXXV): 600 mg der gelben Säure und 580 mg bas. Imid wurden in 30 ccm Aceton 2 Stdn. gekocht, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rasch über Grün nach Rot färbte und grüne stäbchenförmige Krystalle ausfielen. Die Verbindung ließ sich am besten aus Dioxan zu kleinen, feinen, seidenglänzenden Nadelchen umkrystallisieren.

3.890 mg Subst.: 0.3430 ccm N (27°, 718 mm).

$C_{37}H_{34}O_3N_4$ (582.3). Ber. N 9.62. Gef. N 9.47.

γ -1-Pyrenyl-buttersäure (XXXVI): Aus je 150 mg Säure und bas. Imid, gelöst in 6 ccm Aceton, wurden beim Stehenlassen über Nacht Blättchen von gelbstichigem Weiß erhalten. Schmp. 153—155°.

4.035 mg Subst.: 0.3871 ccm N (25°, 718 mm).

$C_{37}H_{36}O_2N_4$ (568.3). Ber. N 9.86. Gef. N 10.38.

Furan- α -carbonsäure: Das Ureid schied sich aus einer ätherischen Lösung der Komponenten in kurzer Zeit in prächtigen, sattgelben, lichtbrechenden Krystallen aus, die, aus Aceton umkrystallisiert, lange, sternförmig angeordnete gelbe Balken gaben. Schmp. 141° nach Sintern ab 136°.

4.310 mg Subst.: 0.5782 ccm N (29°, 724 mm).

$C_{22}H_{24}O_3N_4$ (392.2). Ber. N 14.28. Gef. N 14.44.

Thiophen- α -carbonsäure: Aus der Ätherlösung der Komponenten wurde das Ureid in Form kleiner, scharfkantiger, lichtbrechender, gelborangefarbiger Krystalle erhalten, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, längliche, lichtbrechende Rhomboeder derselben Farbe vom Schmp. 136.5—137° gaben.

0.1111 g Subst.: 0.6260 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{24}O_2N_4S$ (408.3). Ber. S 7.85. Gef. S 7.74.

Nicotinsäure: 250 mg Säure und 600 mg bas. Imid wurden in 20 ccm Aceton 1½ Stdn. gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich feine, glänzende blaßgelbe Nadelbüschel ausgeschieden, die aus Methanol und Aceton umkrystallisiert wurden. Aus Methanol kamen wieder blaßgelbe Nadelchen, aus Aceton kompakte blaßgelbe Würfel, die ungefähr den Farbton und die Farbintensität des Benzoessäureureids aufwiesen. Die Substanz sinterte ab 128° und war erst bei 150° klar geschmolzen.

5.998 mg Subst.: 0.9045 ccm N (23°, 760 mm).

(403.2). Ber. N 17.37. Gef. N 17.39.

Pyridin- α -carbonsäure: 120 mg Säure und 300 mg bas. Imid wurden in 15 ccm Aceton 2 Stdn. gekocht, die bläulich gefärbte Lösung von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und in Eis gekühlt. Hierbei schied sich das Ureid in langen farblosen Nadeln ab, die nach dem Sintern ab 150° bei 154° schmolzen.

5.632 mg Subst.: 0.8555 ccm N (24°, 755 mm).

Ber. N 17.37. Gef. N 17.34.

Cyanessigsäure: Nach dem Zusammengießen von 0.3 g Säure und 1.0 g bas. Imid, gelöst in je 20 ccm Äther, begann sofort eine Ausfällung von Krystallen, die nach etwa 2 Min. beendet erschien. Das rein weiße Krystallpulver lieferte aus viel Aceton lange farblose Nadeln vom Schmp. 262° nach Sintern ab 255°.

3.095 mg Subst.: 0.5463 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{20}H_{22}O_2N_5$ (365.2). Ber. N 19.18. Gef. N 19.36.