

356. Fritz Zetzsche und Gerhard Röttger: Über die Kennzeichnung aromatischer Carbonsäuren als Ureide*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. November 1939.)

Aus unserer IV. Mitteil.¹⁾ ergab sich, daß die bas. Ureide aromatischer Carbonsäuren vielfach farbig waren, d. h. daß sich der mit der Carboxylgruppe verknüpfte arom. Rest in diesen Fällen wie eine α,β -ungesättigte Gruppe verhielt, wobei einige stellungsisomere Säuren verschiedenen Farbton zeigten (Ureide¹⁾ der Isophthalsäure: blaßgelb. — Terephthalsäure: tiefgelb. — α -Naphthoesäure: blaßgelb. — β -Naphthoesäure: tiefgelb. — Pyridin- α -carbonsäure: farblos. — Pyridin- β -carbonsäure: blaßgelb).

Die Darstellung der vom Bis- $[p$ -dimethylaminophenyl]-harnstoff sich ableitenden bas. Ureide der *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure, Methoxy-, Chlor-, Brom-, Jod- und Cyan-benzoesäuren ließ nun eine Regelmäßigkeit in Abhängigkeit vom Substitutionsort erkennen, wie folgende Tafel zeigt:

Tafel 1.

| Basisches Ureid der | <i>o</i> | <i>m</i> | <i>p</i> |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Benzoessäure | — | — | blaßgelb ¹⁾ |
| Toluylsäure | farblos | blaßgrün-gelb | schwach gelb ¹⁾ |
| Methoxybenzoessäure .. | farblos | sehr schwach blaß-gelb | sehr schwach blaß-gelb ¹⁾ |
| Chlorbenzoessäure | farblos | grün-gelb | grün-gelb |
| Brombenzoessäure | farblos | grün-gelb | gelb |
| Jodbenzoessäure | gelblich-weiß | gelb | orange-gelb |
| Cyanbenzoessäure | sehr schwach blaß-gelb | grün-gelb | kräftig gelb |
| Pyridincarbonsäure ... | α : farblos ¹⁾ | β : blaßgelb ¹⁾ | γ : gelb |

Veratrunsäure: blaßgelb. — Piperonylsäure: blaßgelb¹⁾. — α -Naphthoesäure: blaßgelb¹⁾. — β -Naphthoesäure: tiefgelb¹⁾. — Pentachlorbenzoessäure: farblos. — Pentachlorzimsäure: orange. — 2-Methyl-pyridincarbonsäure-(3): gelbstichig-weiß.

Danach sind bei den aufgeführten Substituenten

1. die *o*-Verbindungen die farbhellsten, dann folgen die *m*-Verbindungen, und am farbtiefsten sind die *p*-Verbindungen;
2. bezogen auf die Stammsubstanz, das Benzoessäure-ureid, hat die *o*-Substitution in allen Fällen eine deutlich hypsochrome Wirkung. Die *m*-Verbindungen entsprechen ungefähr der Stammsubstanz, die *p*-Verbindungen sind häufig kräftig farbvertieft²⁾.
3. Die Pyridincarbonsäuren als Beispiele heterocyclischer Carbonsäuren von arom. Zustand reihen sich mit ihren bas. Ureiden völlig der Benzol-

*) Zugleich VI. Mitteil. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide.

¹⁾ B. **72**, 1599 [1939].

²⁾ Die geringe Farbtintensität einiger dieser Ureide erlaubt in einigen Fällen bei der Beurteilung mit dem bloßen Auge keine sichere Entscheidung über Farbtonunterschiede, doch erscheinen uns die *p*-Verbindungen gegenüber den *m*-Verbindungen in allen Fällen farbvertieft. Am unsichersten ist die Entscheidung bei den *m*- und *p*-Methoxybenzoessäure-ureiden.

reihe an, indem das ringgebundene *N*-Atom wie ein Substituent wirkt, während in der Furan- und Thiophenreihe die Brenzschleimsäure- und Thiophen- α -carbonsäure-ureide¹⁾ (tiefgelb und orange gelb) sich von dem Pyridin- α -carbonsäure-ureid, wohl als Folge des nicht voll ausgebildeten aromatischen Sättigungszustandes dieser beiden Ringsysteme, erheblich unterscheiden.

Veratrum- und Piperonylsäure-ureid als Beispiele *m*- + *p*-substituierter Ureide zeigen im Farbton kaum, in der Farbintensität nur eine geringe Verstärkung gegenüber den *m*- und *p*-Methoxyverbindungen.

Die hypsochrome Wirkung der *o*-Substitution macht sich offenbar auch bei Mehrfachsubstitution bemerkbar, da das 2-Methyl-pyridincarbonsäure-(3)-ureid die gelbe Farbe des Nicotinsäure-ureids verloren hat, und da das α -Naphthoesäure-ureid farbheller ist, als das β -Ureid. Auch die Farblosigkeit des Pentachlorbezooesäure-ureids kann derartig bedingt sein, wobei erwähnt sei, daß das Pentachlorzimsäure-ureid denselben Farbton aufweist wie das Zimsäure-ureid selbst, eine Farbvertiefung durch Perchlorierung des Phenylrestes also auch hier nicht bemerkbar ist.

Beim derzeitigen Stand der Untersuchungen muß erst die im Gange befindliche Erweiterung beendet sein, ehe die zumindest unerwartete Wirkung der *o*-Substitution und ihr Einfluß auf andere Substituenten geklärt sind.

Ein Zusammenhang zwischen den hier beobachteten Erscheinungen und dem nach *o*- + *p*- oder *m*-dirigierenden Einfluß der Substituenten besteht anscheinend nicht, da sich die nach *o*- und *p*-dirigierenden Gruppen: Methyl, Methoxyl und die Halogene genau wie die nach *m*-dirigierende Cyangruppe verhalten.

Wir danken den HHrn. A. Dornow und G. Lock bestens für die freundliche Überlassung von Präparaten.

Beschreibung der Versuche.

o-Methylbenzooesäure-ureid: Aus einer Lösung von 250 mg Säure und 600 mg bas. Imid (Carbo-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl-imid]) in 15 ccm Äther begannen sich nach 2 Stdn. lange, feine, strahlig angeordnete, farbl. Stäbchen auszuscheiden, die aus Methanol oder Aceton umkrystallisiert wurden. Schmp. 151⁰.

6.528 mg Sbst.: 0.7517 ccm N (22⁰, 760 mm).

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (416.2). Ber. N 13.46. Gef. N 13.33.

m-Methylbenzooesäure-ureid: Darstellung wie vorstehend beschrieben. Blaß grünelbe, stark lichtbrechende, derbe Rhomben, die auch bei der Umkrystallisation aus Aceton erhalten wurden, während aus Methanol niedrige Nadeln entstanden. Schmp. 137.5⁰.

7.568 mg Sbst.: 0.8771 ccm N (24⁰, 760 mm).

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (416.2). Ber. N 13.46. Gef. N 13.32.

o-Methoxybenzooesäure-ureid: Darstellung wie vorstehend beschrieben. Farblose, glasklare, derbe Stäbchen, teilweise büschelig angeordnet. Sintern ab 156⁰, Schmp. 158⁰.

6.745 mg Sbst.: 0.771 ccm N (21⁰, 758 mm).

$C_{25}H_{28}O_3N_4$ (432.2). Ber. N 12.96. Gef. N 13.24.

m-Methoxybenzoesäure-ureid: Darstellung wie oben beschrieben. Schwach blaßgelbe, stark lichtbrechende Balken. Aus Methanol umkrystallisiert: 1—2 cm lange Balken. Schmp. 136°.

5.845 mg Sbst.: 0.6615 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{25}H_{28}O_3N_4$ (432.2). Ber. 12.96 N. Gef. N 13.15.

o-Chlorbenzoesäure-ureid: Darstellung wie oben beschrieben. Der größte Teil des Ureids schied sich in Form farbl. verästelter Nadeln ab, ein kleiner Teil mit blaßgelber Farbe. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol oder Aceton wurden ausschließlich farblose feine Nadeln vom Schmp. 149° nach Sintern ab 148° erhalten.

0.1026 g Sbst.: 0.0332 g AgCl.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Cl$ (436.7). Ber. Cl 8.12. Gef. N 8.00.

m-Chlorbenzoesäure-ureid: Darstellung analog der vorstehenden Säure. Grüngelbe, säulenförmige, büschelartig angeordnete Krystalle vom Schmp. 138° nach Sintern ab 135°. Umkrystallisation aus Aceton.

7.244 mg Sbst.: 2.321 mg AgCl.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Cl$ (436.7). Ber. Cl 8.12. Gef. Cl 7.93.

p-Chlorbenzoesäure-ureid: Darstellung analog der vorstehenden Säure. Kleine, schmale, kurze, gelbe Rhomben; aus viel Methanol oder besser Aceton große, kompakte grüngelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 215° nach Sintern ab 162°.

0.1202 g Sbst.: 0.0380 g AgCl.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Cl$ (436.7). Ber. Cl 8.12. Gef. Cl 7.82.

o-Brombenzoesäure-ureid: Aus der äther. Lösung der Komponenten schieden sich anfangs dicke, wetzsteinförmige, weiße Krystalle, später Büschel schwach gelber Krystalle ab. Beim Umkrystallisieren aus Aceton wurden ausschließlich weiße, wetzsteinförmige Krystalle erhalten. Schmp. 153—155°.

0.2728 g Sbst.: 0.1052 g AgBr.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Br$ (481.1). Ber. Br 16.61. Gef. Br 16.41.

m-Brombenzoesäure-ureid: Darstellung wie vorstehend. Lange grüngelbe Nadeln und wetzsteinförmige Krystalle, umkrystallisiert aus wenig Aceton: Schmp. 139—141°.

0.2390 g Sbst.: 0.0917 g AgBr.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Br$ (481.1). Ber. Br 16.61. Gef. Br 16.33.

p-Brombenzoesäure-ureid: 0.4 g Säure und 0.6 g bas. Imid wurden in 25 ccm Äther durch 10 Min. langes Sieden gelöst. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich kleine, kompakte, gelbe Krystalle aus, die, aus viel Aceton umkrystallisiert, sich nach Sintern ab 168° bei 210° zersetzten.

0.2284 g Sbst.: 0.0898 g AgBr.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Br$ (481.1). Ber. Br 16.61. Gef. Br 16.73.

o-Jodbenzoesäure-ureid: Darstellung analog dem *o*-Chlorbenzoesäure-ureid. Gelbstichig-weiße Nadeln, die aus Aceton umkrystallisiert stark lichtbrechende, gelblich-weiße, sternförmig angeordnete Krystalle vom Schmp. 158° gaben³⁾.

m-Jodbenzoesäure-ureid: Darstellung wie vorstehend beschrieben. Nach der Umkrystallisation aus Aceton gelbe Krystalle vom Schmp. 133°³⁾.

p-Jodbenzoesäure-ureid: Darstellung analog dem vorstehenden Ureid. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wurden orangegelbe Nadeln vom Schmp. 218—220° erhalten³⁾.

³⁾ Die Analysen der Jodbenzoesäure-ureide zeigten durchgängig trotz wiederholter Umkrystallisation einen um 1—2 % zu niedrigen Jodgehalt, weshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet wird.

o-Cyanbenzoesäure-ureid: Darstellung wie vorstehend beschrieben. Schwach blaßgelbe, büschelig angeordnete Stäbchen. Aus Aceton umkrystallisiert Schmp. 212—215°.

5.790 mg Sbst.: 0.8232 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427.2). Ber. N 16.40. Gef. N 16.46.

m-Cyanbenzoesäure-ureid: Darstellung analog dem vorgenannten Ureid. Aus Aceton wurden grüngelbe, lichtbrechende derbe, teilweise rosettenförmig angeordnete, keilförmige Krystalle vom Schmp. 144° erhalten.

5.299 mg Sbst.: 0.7520 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427.2). Ber. N 16.40. Gef. N 16.54.

p-Cyanbenzoesäure-ureid: 150 mg Säure und 300 mg bas. Imid wurden in 10 ccm Äther 4 Stdn. im Sieden gehalten. Es schieden sich kräftig gelbe, verwachsene, keilförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester oder Aceton nach Sintern von 221° ab bei 226° schmolzen.

6.206 mg Sbst.: 0.8640 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427.2). Ber. N 16.40. Gef. N 16.28.

γ -Pyridincarbonsäure-ureid: 250 mg Säure und 600 mg bas. Imid wurden durch 20 Min. langes Sieden in 50 ccm Aceton gelöst, die Lösung heiß filtriert und über Nacht stehen gelassen. Durch Umkrystallisation der ausgeschiedenen Krystalle aus wenig Aceton wurden stark lichtbrechende, gelbe, regelmäßige Blöcke vom Schmp. 195° nach Sintern ab 145° erhalten.

6.251 mg Sbst.: 0.930 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{23}H_{25}O_2N_5$ (403.2). Ber. N 17.37. Gef. N 17.40.

2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-ureid: 280 mg Säure⁴⁾ und 650 mg bas. Imid wurden in 100 ccm siedendem Äther gelöst und filtriert. Nach 48 Stdn. hatten sich schwach gelbstichige weiße, baumartig verästelte Nadeln abgeschieden, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 140° schmolzen.

5.469 mg Sbst.: 0.8065 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{24}H_{27}O_2N_5$ (417.2). Ber. N 16.79. Gef. N 17.15.

Veratrumsäure-ureid: Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schieden sich blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 195° nach Sintern ab 141° aus.

6.505 mg Sbst.: 0.6958 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{26}H_{30}O_4N_4$ (462.3). Ber. N 12.12. Gef. N 12.53.

Pentachlorbenzoesäure-ureid: 100 mg Säure⁵⁾ und 100 mg bas. Imid wurden in 4 ccm Äther gelöst. Nach kurzer Zeit schieden sich kleine, farblose, warzenförmig angeordnete Krystalle vom Zersetzungspunkt 160° aus.

6.104 mg Sbst.: 0.5190 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{24}H_{21}O_2N_4Cl_5$ (574.5). Ber. N 9.75. Gef. N 9.81.

Pentachlorzimtsäure-ureid: Eine Lösung von 100 mg Säure⁵⁾ und 70 mg bas. Imid in 3 ccm Äther färbte sich bald kräftig gelb und schied orange-farbige Nadeln vom Schmp. 215° nach Sintern ab 175° aus.

5.973 mg Sbst.: 0.5027 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{26}H_{23}O_2N_4Cl_5$ (600.5). Ber. N 9.33. Gef. N 9.71.

⁴⁾ P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **72**, 563 [1939].

⁵⁾ G. Iock, B. **72**, 300 [1939].