

### 393. O. Kühling: Ueber die Darstellung von Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> habe ich über die Einwirkung von Alloxan und substituirten Alloxanen auf Phenylhydrazin in saurer Lösung berichtet. Unter diesen Verhältnissen entstand ziemlich leicht, wenn auch nicht glatt, Alloxanphenylhydrazon, das aus neutralen und alkalischen Lösungen der Componenten nicht erhalten werden können. Die Umsetzung ist stets von Nebenreactionen begleitet, und die schwer löslichen Hydrazone waren schwierig zu reinigen. Ich habe es deshalb nicht für überflüssig gehalten, die Resultate der damaligen Untersuchung durch eine neue Synthese des Alloxanhydrazons zu controlliren.

Bekanntlich sind aus einer Reihe von Verbindungen, welche die Gruppe  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$  enthalten, durch Einwirkung von Diazochloriden Verbindungen der Formel  $R \cdot CH(N:N \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot R$  erhalten worden, welche sich mit den Monohydrazonen der Diketone  $R \cdot CO \cdot CO \cdot R$  identisch erwiesen haben, denen gewöhnlich die Formel  $R \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot R$  beigelegt wird. Welche von beiden Formeln der wahren Constitution der Verbindungen entspricht, oder ob nach der Schiff'schen Erklärung der tautomeren Körper die Producte ein Gemenge der beiden Isomeren darstellen, bleibt zunächst dahingestellt.

Es erschien nun möglich, in ähnlicher Weise das Alloxanphenylhydrazon,  $CO < \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} > C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , zu erhalten, wenn die Barbitursäure,  $CO < \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} > CH_2$ , die ja zum Alloxan in demselben Verhältniss steht, wie das oben erwähnte Monoketon,  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ , zum Diketon,  $R \cdot CO \cdot CO \cdot R$ , der Einwirkung von Diazobenzolchlorid ausgesetzt wurde. — Allerdings sind Condensationen dieser Art stets in alkalischer Lösung vorgenommen worden, was sich hier von selbst verbietet, da das Alloxanhydrazon durch Alkalien unter Aufspaltung des Ureidringes leicht verändert wird. Ein Versuch lehrte aber, dass die Umsetzung in diesem Falle in saurer Lösung mit grösster Leichtigkeit vor sich geht und dass thatsächlich auf diesem Wege und zwar in glatt verlaufender Reaction eine mit dem Alloxanhydrazon identische Verbindung entstand. — Weitere Versuche zeigten, dass auch die substituirten Diazochloride analoge Condensationsproducte mit der Barbitursäure bildeten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24. 4140.

### Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Barbitursäure.

2.4 g Anilin wurden in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit etwas mehr, als der berechneten Menge Kaliumnitrit diazotirt und die kalt gehaltene Flüssigkeit in die mit Salzsäure versetzte Lösung von 4.1 g Barbitursäure in 500—600 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen. Die Mischung färbt sich sofort intensiv gelb und scheidet nach einigem Stehen einen gelben mikrokristallinen Körper ab, ohne auch nur Spuren von Stickstoff zu entwickeln. Die Abscheidung dauert etwa 24 Stunden; die Reaction verläuft quantitativ. — Das Product ist in Wasser und Alkohol fast, in Aether ganz unlöslich, ziemlich schwer löst es sich in heissem Eisessig und Aceton. Zum Vergleich mit dem zu diesem Zweck aus Alloxan und salzsaurem Phenylhydrazin dargestellten Alloxanhydrazon wurden beide Producte aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Beide schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig. Den Schmelzpunkt fand ich übrigens etwas niedriger als früher, nämlich bei  $284^{\circ}$ .

Zur weiteren Identificirung wurden beide Producte nach der früher gegebenen Vorschrift mit kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden des rothen Farbentons der Lösung gekocht. Die durch Ansäuern erhaltenen, hellgelben, mikrokristallinen Producte wurden aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und schmolzen dann gleichzeitig bei  $165^{\circ}$  (statt  $169^{\circ}$  der früheren Angabe). Eine zum Ueberfluss ausgeführte Verbrennung gab folgendes Resultat:

$C_9H_9N_3O_3$ . Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 51.61, » 4.08.

Früher waren 51.67 pCt. Kohlenstoff und 4.09 pCt. Wasserstoff gefunden.

### Reduction des Alloxanphenylhydrazons.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über das Alloxanhydrazon erwähnt, dass dasselbe bei den Reductionsversuchen nicht glatt reagirte. Es ist mir jetzt unter etwas veränderten Bedingungen gelungen, die normalen Reductionsproducte zu isoliren. Die Umsetzung erfolgt, wenn das Hydrazon anhaltend mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und Zinn gekocht wird. Nach mehrstündigem Erhitzen tritt Lösung ein. Lässt man jetzt erkalten, so scheiden sich reichliche Mengen weisser nadelförmiger Krystalle ab, welche in Wasser fast unlöslich sind. Die Verbindung wurde aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, die sie beim Kochen ziemlich leicht löst, beim Erkalten wieder abscheidet. — Aetzkalkalien und Ammoniak lösen die Verbindung unter schwacher Röthung, beim Ansäuern scheidet sich der unveränderte Körper wieder ab. Beim Liegen an

der Luft tritt oberflächliche Röthung ein, intensiver wird die Färbung beim Kochen der ammoniakalischen Lösung unter Luftzutritt.

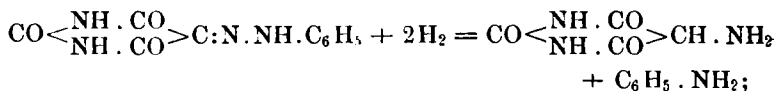
$C_4H_5N_3O_3$ . Ber. C 33.57, H 3.49.

Gef. » 33.63, » 3.48.

Eigenschaften und Analysenresultate stimmen mit denen des Uramils überein. Die volumetrische Stickstoffbestimmung fiel um etwa 2 pCt. zu niedrig aus (27.57 statt 29.3 pCt.), was aber mit den von Liebig und Wöhler und von Beilstein bei der Untersuchung des Uramils gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Das Filtrat vom Uramil wurde zur Trockne verdampft. Ein Theil wurde mit Kali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es gingen geringe Mengen von Anilin über, die am Geruch, der Chlorkalkreaction etc. erkannt wurden. Im Destillationskolben blieben harzige Zersetzungsproducte zurück. In einer besonderen Probe wurde Ammoniak nachgewiesen.

Die Reduction war also normal verlaufen im Sinne der Gleichung:

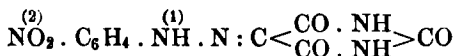


nur hatte das primär gebildete Anilin beim anhaltenden Kochen der stark salzsauren Lösung theilweise Zersetzung erlitten.

#### Darstellung von Alloxan-*o*-nitrophenylhydrazon.

6.9 g *o*-Nitrilanilin wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und bei etwa  $-5^\circ$  mit ca. 5 g Kaliumnitrit diazotirt. Die Diazolösung ward dann in eine mässig warme, mit Salzsäure versetzte Lösung von 8.2 g Barbitursäure in 500—600 ccm Wasser eingegossen. Nach kurzem Stehen der rasch gelb gefärbten Lösung beginnt die Abscheidung des Hydrazons. Die erhaltene, gelbe, klein-krystallinische Masse ist im Ganzen etwas leichter löslich, als die nicht substituirte Stammsubstanz. Sie ist wenig löslich in Wasser und Aether, reichlicher in Alkohol und Aceton. Zur Reinigung wurde sie aus viel siedender 60-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich in Aggregaten ab, die aus mikrokrystallinischen feinen Nadeln bestehen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb  $310^\circ$ . Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie löst sich leicht in Aetzkalkalien, ist dagegen in kohlen-sauren Alkalien in der Kälte nur theilweise, vollständig in der Hitze löslich. Die roth gefärbten Lösungen schieden, sofern überflüssiges Erhitzen vermieden wurde, beim Ansäuern das unveränderte Hydrazon ab.

Das zur Analyse bei 120° getrocknete Product ergab der Formel



entsprechende Resultate.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5$ . Ber. C 43.33, H 2.53.

Gef. » 43.11, » 2.70.

Beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und Zinn ging die Verbindung allmählich in Lösung; die erkaltete Lösung schied weisse Krystalle ab, die an den Eigenschaften und der Analyse (gefunden C = 33.52; H = 3.51 pCt.) als Uramil erkannt wurden.

#### Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Alloxan- o-nitrophenylhydrazon.

Wie erwähnt löst sich das Hydrazon in verdünnten kohlen-sauren Alkalien in der Hitze vollständig auf. Kocht man die roth gefärbte Lösung, so verliert sie allmählich den rothen Farbenton und wird gelbbraun. Sobald dieser Punkt erreicht ist (nach 5—6 Stunden), wird die Lösung stark angesäuert. Je nach der Concentration scheidet die beim Ansäuern hellgelb gewordene Flüssigkeit sofort oder nach längerem Stehen einen gelben krystallinischen Niederschlag ab. Die neue Verbindung ist in festem Zustand recht beständig, wird dagegen in Lösung rasch verändert. Besonders empfindlich sind die neutralen Lösungen. Löst man die Verbindung in heissem Wasser, so gelingt es nur ausnahmsweise, aus dieser Lösung wieder Krystalle zu erhalten, meist tritt vollständige Verharzung ein. Aceton- und Alkohol-Lösungen können zuweilen durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht werden, aber nicht ohne Verharzung. Die so erhaltenen Producte waren meist bräunlich gefärbt, schmolzen gegen 102°, erstarrten dann wieder und schmolzen von Neuem unscharf gegen 153°.

Ein reineres Product wird aus sauren Lösungen erhalten; doch ist auch hier für rasches Krystallisiren zu sorgen, will man Verharzung vermeiden. Man löst zweckmässig in schwach erwärmtem, salzsäurehaltigem Alkohol, versetzt die Lösung sofort mit stark verdünnter Salzsäure und regt die Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab an. Es scheiden sich dann meist schon nach wenigen Minuten hellgelbe, feine Nadeln ab, die durch sorgfältiges Waschen mit Wasser von anhaftender Salzsäure befreit werden.

Die so erhaltene Verbindung schmilzt, ohne vorher zu erweichen, bei 194—196° unter Gasentwicklung. Der Körper löst sich leicht in heissem, sehr merklich auch in kaltem Wasser, er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform; aus der Lösung in

Chloroform wird er durch Ligroin in hellgelben Flocken gefällt. Die Verbindung zeigt das Verhalten einer Säure, sie löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt.

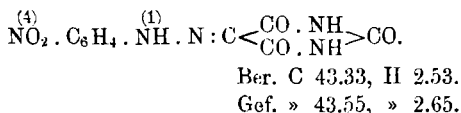
Die Kohlenwasserstoffbestimmungen entsprechen der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$ . Ber. C 42.86, H 3.26.  
Gef. » 42.25, 42.45, » 3.11, 3.26.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben, wie beim Uranil, zu niedrige Werthe.

#### Darstellung von Alloxan-*p*-nitrophenylhydrazon.

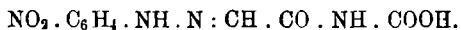
6.9 g *p*-Nitranilin werden, wie vorher, diazotirt und die stark saure Flüssigkeit in die salzsäurehaltige Lösung von 8.2 g Barbitursäure eingegossen. Das nach kurzer Zeit abgeschiedene Hydrazon gleicht der *o*-Verbindung in jeder Beziehung. Die hellgelbe Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, wenig löslich in Aceton, fast unlöslich in Aether. Zur Analyse wurde sie aus 60-procentiger Essigsäure umkrystallisirt und in glänzenden, gelben, mikroskopischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Der Körper löst sich leicht in ätzenden, schwerer in kohlensauren Alkalien.



#### Einwirkung von kohlensaurem Natrium.

Kocht man das *p*-Nitrohydrazon mit überschüssigem Carbonat, so tritt sehr starke Verharzung ein und aus dem Reaktionsgemisch ist ein einheitliches Product nicht zu isoliren. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung molekularer Mengen. Die zunächst tief roth gefärbte Lösung von je einem Molekül des Hydrazons und des Carbonats wird nach etwa 8-stündigem Kochen gelbbraun. Beim Ansäuern erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, der noch ungleich mehr zur Verharzung neigt, als das *o*-Isomere. Die Reinigung gelingt noch am besten, wenn das Product in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt wird. Es scheiden sich zunächst braune Flocken ab. Sobald die Lösung eine rein hellgelbe Farbe angenommen hat, filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Man erhält ein hellgelbes Pulver, das aus mikroskopischen, sehr kleinen Nadeln besteht. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform löslich,

aber schwerer als das Isomere. Wie Letzteres löst sie sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Sie schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung.



Ber. C 42.86, H 3.26.

Gef. » 43.27, » 2.97.

Anorgan. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 334. André Duboin: Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandtheil enthalten.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Die Experimente, mittels deren man den Saphir erzeugt, brachten auf den Gedanken, dass die blaue Färbung dieses Edelsteins dem Chromoxyd zu verdanken sei. St. Claire Deville und Caron sprechen sich in ihrer Arbeit, die ihnen den Saphir und den Rubin lieferte, sehr bestimmt darüber aus. »Der blaue Saphir wird unter denselben Bedingungen wie der Rubin erzeugt. Auch er ist durch Chromoxyd gefärbt. Der einzige Unterschied besteht in den Mengenverhältnissen des färbenden Stoffes, vielleicht auch in der Oxydationsstufe des Chroms. Aber die Analyse kann in dieser Hinsicht keinen Aufschluss geben, wegen der stets sehr kleinen Quantität des färbenden Stoffes. Bei manchen Versuchen erhielt man neben einander liegend rothe Rubine und Saphire vom schönsten Blau; sie stimmen übrigens in der Farbe mit dem orientalischen Saphir überein, dessen Färbung auf einer unbekannten Ursache beruht.«

Später hat Gaudin beobachtet, dass das in der Reductionsflamme des Knallgasgebläses geglühte Chromoxyd eine himmelblaue, schwach grünliche Farbe annimmt.

Diese Farbe findet sich bei gewissen Saphiren der Insel Ceylon.

Ist nun die Farbe des Saphirs durch Chrom bedingt, so sollte man mit Hilfe von Chromoxyd blaue Gläser erhalten, wenn man in einer reducirenden Atmosphäre operirt.

Zuerst bestätigte ich, dass, wenn man Aluminiumoxyd mit einer sehr kleinen Quantität von Chromoxyd unter Anwendung eines Reducionsmittels (Kohle, Aluminium etc.) erhitzt, man immer eine röthliche, niemals eine blaue Färbung erhält.

In diesem Falle war das Chromoxyd gänzlich reducirt. Das Chromoxyd, für sich mit sehr fein vertheiltem Aluminium stark geglüht, wird unter Knall reducirt.