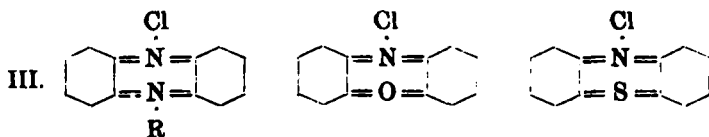
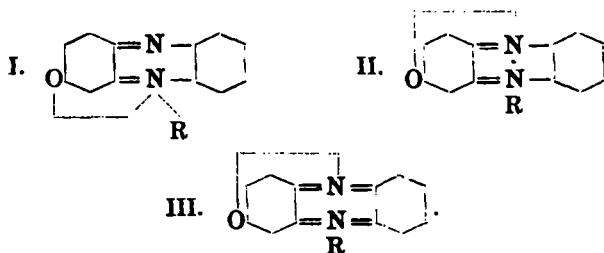


lassen, dass für die Azonium-, Oxazin- und Thiazin-Körper auch noch eine doppelte orthochinoide Struktur möglich ist:



Die von Kehrman (diese Berichte 31, 977) beobachtete Erscheinung, dass gewisse Azoniumverbindungen die Aminreste in beiden Kernen aufnehmen können, spricht wohl sehr zu Gunsten letzterer Hypothese, die ausserdem die Annahme einer Umlagerung der chinoiden Bindungen unnöthig macht.

Die Formulirung der Safranin- und Rosindulin-Verbindungen nach Schema II oder III würde die bekannten Bildungsweisen und das Verhalten dieser Körper recht gut erklären und hätte ausserdem den Vortheil vor Formel I, dass darnach Rosindone, Safranone und ähnliche Anhydride als Para-Anhydroverbindungen erscheinen, während die Kehrman'sche Formel die weniger wahrscheinliche Annahme eines Meta-Anhydrokörpers nöthig macht.



Clayton, Manchester.

**469. Wilhelm Traube und H. Lorenz: Ueber Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate des Diacetonamins<sup>1)</sup>.**

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. November.)

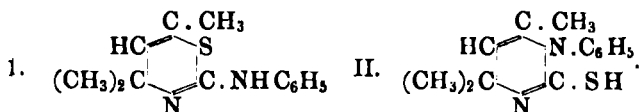
Phenylsenföl verbindet sich, wie der Eine von uns vor längerer Zeit mittheilte<sup>2)</sup>, mit Diacetonamin zu dem Diacetonphenylthioharnstoff,  $\text{HS} \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$ , der seinerseits beim Behandeln mit Mineralsäuren ein Molekül Wasser

<sup>1)</sup> Vergl. H. W. F. Lorenz: Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins. Inaug.-Dissertation, Berlin 1897.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 277.

abspaltet und in eine ringförmig constituirte Verbindung, den Anhydro-Diacetonphenylthioharnstoff, übergeht.

Bezüglich der Entstehung dieses Letzteren konnte es zweifelhaft sein, ob bei der Wasserabspaltung, ausser der Carbonylgruppe, die SH- oder die NH-Gruppe des Thioharnstoffes betheiligt sei, welche der beiden nachstehenden Formeln demnach der Anhydroverbindung zukäme:



Zur Entscheidung dieser Frage haben wir den schon erwähnten Phenylthioharnstoff, sowie die entsprechende Allylverbindung etwas eingehender untersucht.

Waren die Condensationsproducte nach der ersten der oben gegebenen Formeln constituirte, nach der sie sich als Derivate der Pentthiazolins darstellen, so mussten sie unbedingt den Charakter von Basen besitzen, da die Pentthiazoline schon an und für sich basisch sind und hier überdies noch der verstärkende Einfluss der Amidogruppe in der Seitenkette hinzukäme.

Die Anhydrodiacetonthioharnstoffe zeigen indessen durchaus keinerlei basische Eigenschaften; sie verhalten sich im Gegentheil wie schwache Säuren, indem es gelingt, aus ihnen beständige Metallverbindungen zu gewinnen.

Diese Thatsache lässt sich gut nur unter Zugrundelegung der zweiten Formel erklären, nach der die in Rede stehenden Körper als Mercaptane hydrirter Pyrimidine anzusehen sind.

Der basische Charakter des Pyrimidinringes erscheint hier durch die Anwesenheit einer Hydrosulfürgruppe verdeckt, was damit übereinstimmt, dass nach Pinner auch die Oxyypyrimidine nur noch schwache Basen sind.

Methylirt man die Pyrimidinsulfhydrate, so erhält man flüchtige, widrig riechende Oele, die als Sulfide zu betrachten sind und die im Gegensatz zu den Ausgangskörpern starke Basen sind.

Nach der Ueberführung der SH- in die neutrale SCH<sub>3</sub>-Gruppe treten die basischen Eigenschaften des Pyrimidinringes wieder hervor.

Um die Pyrimidinformel für die Anhydrodiacetonthiocarbamide noch weiterhin zu erweisen, haben wir versucht, den Schwefel aus den Verbindungen herauszuspalten und zwar durch Behandlung mit Quecksilberoxyd oder alkalischer Bleilösung, sowie durch Oxydation mit Brom, Salpetersäure u. s. w.

Die Versuche verliefen indessen sämtlich resultatlos, da die angewandten Reagentien auf die Thioharnstoffe entweder nicht einwirkten oder sie total zersetzten.

Der Diacetonphenylthioharnstoff wurde wie früher durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Diacetonamin und Phenylsenföl, mit oder ohne Aether als Verdünnungsmittel, bereitet. Erwärmt man die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Substanz mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung, so wird sie in ein Oxim übergeführt, das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als ein beim Versetzen mit Wasser rasch erstarrendes Oel zurückbleibt. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz besitzt den Schmp. 152—153°.

0.2400 g Sbst.: 0.5165 g CO<sub>2</sub>, 0.1574 g H<sub>2</sub>O.

0.1834 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 761 mm).

0.2448 g Sbst.: 0.2200 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>SO. Ber. C 58.87, H 7.17, N 15.84, S 12.07.

Gef. » 58.69, » 7.22, » 15.49, » 12.34.

Das Phenylhydrazon des Ketonthioharnstoffes erhält man durch Erwärmen des Letzteren mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin als zuerst gelbliche, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos werdende Krystalle, die bei 169° schmelzen.

0.2300 g Sbst.: 0.5664 g CO<sub>2</sub>, 0.1474 g H<sub>2</sub>O.

0.2894 g Sbst.: 41.6 ccm N (19°, 751 mm).

0.1621 Sbst.: 0.1122 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 67.05, H 7.06, N 16.47, S 9.41.

Gef. » 67.04, » 7.12, » 16.32, » 9.64.

Anhydro-diacetonphenylthioharnstoff, Trimethyl-phenyl-Dihydropyrimidylmercaptan, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Diacetonphenylthioharnstoffes mit einer auch nur sehr geringen Menge einer starken Säure, so fällt, wie schon früher angegeben wurde, die in Wasser fast unlösliche Anhydroverbindung aus, die nach den oben gegebenen Anseinandersetzungen als Pyrimidinabkömmling anzusehen ist.

Löst man diesen Körper in Alkohol und fügt alkoholische Silbernitratlösung und dann alkoholisches Ammoniak im Ueberschuss zu, so erhält man einen hellgrauen, krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol und auch in Wasser kaum löslich ist. Säuren zersetzen ihn unter Abscheidung des Thioharnstoffes.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 31.50 pCt. Ag, während sich für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>SAg 31.85 pCt. Ag berechnen. Es ist also ein Wasserstoffatom des cyclischen Sulfocarbamids, jedenfalls das am Schwefel haftende, durch Silber vertreten.

Der Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff addirt leicht ein Molekül Jodmethyl, wenn man ihn in alkoholischer Lösung mit diesem eine Zeit lang stehen lässt.

Verdampft man schliesslich das Lösungsmittel, so hinterbleibt das jodwasserstoffsäure Salz einer Base, die als Trimethyl-phenyl-Dihydropyrimidyl-methylsulfid bezeichnet werden kann. Durch

Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Salz in glänzenden Krystallen, die an der Luft sich allmählich gelb färben. Dieselben lösen sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; von Alkohol werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge aufgenommen.

0.2189 g Sbst.: 0.3555 g  $\text{CO}_2$ , 0.1087 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2092 g Sbst.: 0.3433 g  $\text{CO}_2$ , 0.1042 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2690 g Sbst.: 18 ccm N ( $30^\circ$ , 759 mm).

0.3150 g Sbst.: 0.2004 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SJ}$ . Ber. C 44.91, H 5.08, N 7.48, J 33.90.

Gef. » 44.30, 44.74, » 5.15, 5.53, » 7.33, » 34.39.

#### Diacetonallythioharnstoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ .

Der durch Vereinigung von Diacetamin mit Allylsenöl gewonnene Thioharnstoff ist schwer löslich in Aether, sowie Wasser und kaltem Alkohol. Er wird am besten aus diesem letzteren Lösungsmittel umkrystallisirt, das ihn in der Wärme reichlich aufnimmt. Der Körper schmilzt im Zustande der Reinheit bei  $138^\circ$ .

0.2005 g Sbst.: 0.4113 g  $\text{CO}_2$ , 0.1529 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2042 g Sbst.: 24 ccm N ( $22^\circ$ , 760 mm).

0.2017 g Sbst.: 0.2214 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ . Ber. C 56.07, H 8.41, N 13.13, S 14.95.

Gef. » 55.94, » 8.47, » 13.28, » 15.07.

Das Phenylhydrazon des Körpers, durch Erwärmen desselben mit essigsaurem Phenylhydrazin erhalten, zeigt den Schmp.  $122^\circ$ .

0.2084 g Sbst.: 0.4832 g  $\text{CO}_2$ , 0.1491 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2012 g Sbst.: 32.8 ccm N ( $26^\circ$ , 758.5 mm).

0.2400 g Sbst.: 0.1813 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}$ . Ber. C 63.15, H 7.88, N 18.47, S 10.52.

Gef. » 63.24, » 7.95, » 18.05, » 10.35.

Zur Ueberführung in das Pyrimidinderivat wurde der Thioharnstoff fein gepulvert in heissem Wasser, in welchem er, wie erwähnt, nur schwer löslich ist, suspendirt und ein Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Nach kurzer Zeit ist die Umwandlung in die in Wasser noch schwerer lösliche cyclische Verbindung vollendet.

Man kann diese letztere auch dadurch erhalten, dass man den Diacetonallythioharnstoff vorsichtig so lange einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, als noch Gasblasen von Wasserdampf aus der Schmelze entweichen.

Zum Umkrystallisiren des Anhydrokörpers eignet sich am besten Alkohol; es resultiren glänzende, bei  $130^\circ$  schmelzende Krystalle.

0.2204 g Sbst.: 0.4942 g  $\text{CO}_2$ , 0.1643 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1982 g Sbst.: 24.6 ccm N ( $24^\circ$ , 757 mm).

0.2430 g Sbst.: 0.2919 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 61.22, H 8.16, N 14.28, S 16.32.

Gef. » 61.11, » 8.23, » 14.22, » 16.49.

Das Silbersalz wird wie die entsprechende Phenylverbindung erhalten, indem man zu einer alkoholischen Lösung des Harnstoffs alkoholisches Silbernitrat und Ammoniak hinzufügt. Es gleicht jener Verbindung vollständig auch in seinen Eigenschaften.

0.2099 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 757 mm).

0.2778 g Sbst.: 0.1296 g AgCl.

0.4014 g Sbst.: 0.1872 g AgCl.

0.2098 g Sbst.: 0.3388 g AgCl.

$C_{10}H_{15}N_3S$ Ag. Ber. N 9.24, Ag 35.64.

Gef. » 9.46, » 35.11, 35.09, 35.14.

Um das Mercaptan in das Methylsulfid überzuführen, kann man entweder ersteres mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung längere Zeit stehen lassen, wobei das Jodhydrat des Sulfids resultirt; oder aber man kocht den Schwefelkörper kurze Zeit mit dem Alkyljodid unter Zusatz der erforderlichen Menge Natriumäthylat. In letzterem Falle erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols das freie Sulfid als ein Oel von stark basischen Eigenschaften, welches schwerer ist, als Wasser und durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten werden kann.

Die Base, das Trimethyl-allyl-Dihydropyrimidylmethylsulfid, ging bei einem Druck von 580 mm bei 159° ohne Zersetzung über.

0.1920 g Sbst.: 0.4416 g  $CO_2$ , 0.1522 g  $H_2O$ .

0.2847 g Sbst.: 28.8 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{11}H_{18}N_3S$ . Ber. C 62.85, H 8.57, N 13.33.

Gef. » 62.72, » 8.80, » 13.60.

Löst man die schwefelhaltige Base in überschüssiger Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so erhält man orangegelbe Krystalle eines Doppelsalzes.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab:

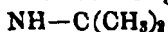
0.1187 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 762 mm).

0.1841 g Sbst.: 0.0432 g Pt.

$(C_{11}H_{18}N_3S.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. N 6.77, Pt 23.45.

Gef. » 6.52, » 23.42.

Ist nach den vorstehend beschriebenen Versuchen die Pyrimidinformel diejenige, welche die Eigenschaften der Anhydrodiacetonthioharnstoffe am besten zum Ausdruck bringt, so erscheint von vorn-



herein eine analoge Formel:  $\begin{array}{c} CO \quad CH \\ | \quad | \\ NH-C \cdot CH_3 \end{array}$  auch für die aus dem

cyansauen Diacetonamin entstehende und als Anhydrodiaceton-

harnstoff früher bereits beschriebene<sup>1)</sup>, cyclische Verbindung als die allein berechnigte.

Das Anhydrodiacetoncarbamid besitzt hiernach in seiner Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Methyluracil von R. Behrend.

Wie dieses und wie andere derartige, ringförmig constituirte Harnstoffe lässt sich auch der aus dem Diacetonamin gewonnene direct nitriren.

#### Trinitro-anhydrodiacetonharnstoff.

Zur Ausführung des Versuches trägt man ungefähr 5 g des Anhydrodiacetonharnstoffes fein gepulvert in ein Gemisch von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm rauchender Salpetersäure ein, indem man für gute Kühlung des Nitirungsgemisches sorgt. Der Harnstoff löst sich dann fast ohne Gasentwicklung auf, und es entsteht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit. Man erhitzt diese nun, am besten in einem Becherglas, unter beständigem Umschwenken auf einem Drahtnetz über freier Flamme bis zum Eintritt einer gelinden Gasentwicklung. Dann entfernt man das Glas mit der Flüssigkeit von der Flamme und lässt die Reaction, die von einer sich rasch steigenden, schliesslich stürmischen Entwicklung rother Dämpfe begleitet ist, sich von selbst vollenden.

Nach dem Abkühlen versetzt man die Flüssigkeit mit ungefähr dem dreifachen Volumen Wasser, wodurch das Nitroproduct als gelbweisser krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird.

Der Körper wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisirt und so in fast farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle abbrennen.

0.2570 g Sbst.: 0.2879 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

0.2203 g Sbst.: 0.2497 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O.

0.2086 g Sbst.: 0.2362 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

0.1876 g Sbst.: 41.2 ccm N (18°, 754 mm).

0.1405 g Sbst.: 31 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 30.54, H 3.27, N 25.45,  
Gef. » 30.50, 30.91, 30.88, » 3.57, 3.57, 3.67, » 25.17, 25.25.

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, sind in dem Anhydrodiacetonharnstoff an Stelle von drei Wasserstoffatomen drei Nitrogruppen getreten.

An welcher Stelle diese Substitution erfolgt, bleibt unentschieden. Es ist sowohl eine Nitrirung am Kohlenstoff wie am Stickstoff denkbar.

Der Trinitrokörper ist in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol schwer löslich, Wasser nimmt ihn in der Kälte nur wenig auf, beim Kochen damit tritt allmählich Zersetzung ein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 277.

Er ist eine starke zweibasische Säure, die sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelgelber Farbe auflöst.

Fügt man zu einer Lösung des Körpers in Ammoniak eine Lösung von Baryumchlorid, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser Niederschlag von gelblich-rothen Nadeln, das Baryumsalz des Nitrokörpers, aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man die Verbindung rein; sie enthält drei Moleküle Krystallwasser, die ohne Zersetzung der Substanz nicht auszutreiben sind.

0.2170 g Sbst.: 0.1246 g  $\text{CO}_2$ , 0.0621 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.3089 g Sbst.: 0.2097 g  $\text{CO}_2$ , 0.0795 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1325 g Sbst.: 17.4 ccm N ( $20^\circ$ , 762 mm).

0.1726 g Sbst.: 22.6 ccm N ( $20^\circ$ , 768 mm).

0.2275 g Sbst.: 0.1160 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.2098 g Sbst.: 0.1076 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.2212 g Sbst.: 0.1112 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}(\text{NO}_2)_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 18.10, H 2.80, N 15.06, Ba 29.58.

Gef. » 18.43, » 2.86, » 15.07, 15.06, » 29.71, 29.81, 29.24.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, doch trübt sich eine solche Lösung beim Kochen allmählich, wahrscheinlich unter Abscheidung von Baryumcarbonat. Beim Umkrystallisiren darf deshalb das Salz nicht allzulange in der heissen Lösung gehalten werden.

Getrocknet stellt das Salz voluminöse, feurig-rothgelbe Nadeln dar, die beim Erhitzen heftig explodiren. Das Silbersalz des Tri-nitro-anhydrodiacetonharnstoffs erhält man als braune Krystalle, die in der Hitze noch stärker detoniren, als das Baryumsalz.

Kocht man den Tri-nitro-anhydrodiacetonharnstoff mit wenig Wasser längere Zeit am Rückflusskühler, so löst er sich unter Gasentwicklung auf. Dampft man die so entstandene Flüssigkeit vorsichtig, am besten im Vacuum, ein, so krystallisirt ein neuer Körper aus. Derselbe zeigt keine explosiven Eigenschaften mehr.

Er wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in fast farblosen, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp.  $214^\circ$  erhalten.

Die Analyse giebt auf die Formel  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$  stimmende Zahlen.

0.2257 g Sbst.: 0.3210 g  $\text{CO}_2$ , 0.0981 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1538 g Sbst.: 30.5 ccm N ( $22^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. C 38.50, H 4.81, N 22.46.

Gef. » 38.74, » 4.84, » 22.28.

Die Verbindung ist eine einbasische Säure, deren in Wasser ziemlich schwer lösliches Baryumsalz die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  zeigt.

0.3078 g Sbst.: 0.3008 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

0.1676 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 759 mm).

0.2322 g Sbst.: 0.0981 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ba + 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 26.42, H 3.67, N 15.41, Ba 25.14.

Gef. » 26.54, » 3.92, » 15.39, » 24.82.

Eine Stickstoffbestimmung des durch Erhitzen vom Krystallwasser befreiten Salzes ergab einen Gehalt von 16.49 pCt. Stickstoff, während sich 16.50 pCt. Stickstoff dafür berechnet.

#### 470. Wilhelm Traube und Rudolf Schwarz: Ueber die Einwirkung von Amidinen auf Mesityloxyd und Phoron<sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

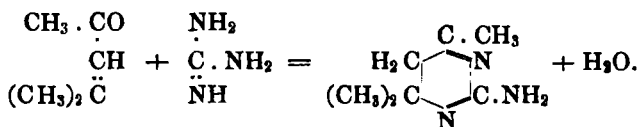
(Eingegangen am 13. November.)

Den von W. Traube<sup>2)</sup> dargestellten cyclischen Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivaten des Diacetonamins analoge Guanidine mussten voraussichtlich durch Combination von Diacetonamin mit Cyanamid oder dessen Substitutionsproducten zu gewinnen sein.

Noch einfacher aber erschien es, für diesen Zweck Guanidin mit Mesityloxyd in Reaction treten zu lassen.

Es war hierbei zu erwarten, dass die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes in ähnlicher Weise erfolgen würde, wie nach den Untersuchungen von E. Fischer und Knoevenagel<sup>3)</sup> der fünfgliedrige Pyrazolinring entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesityloxyd.

In der That reagirt auch Guanidin energisch mit dem Keton, und es bildet sich ein sauerstofffreier Körper, dessen Entstehung wohl nur durch folgende Gleichung interpretirt werden kann:



Das entstehende cyclische Guanidin, das Anhydrodiaceton-guanidin, ist demnach ein Derivat des Pyrimidins und zwar Trimethyl-amino-dihydropyrimidin.

<sup>1)</sup> Vergl. R. Schwarz: Ueber die Synthese einiger Pyrimidinderivate. Inaugural-Dissertation, Berlin 1899.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 277.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 239, 194.