

0.3078 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

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

0.2322 g Sbst.: 0.0981 g BaSO₄.

(C₆H₈N₃O₄)₂, Ba + 2H₂O. 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 Phoron¹⁾.

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

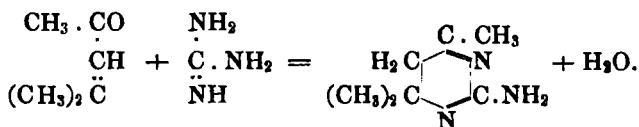
(Eingegangen am 13. November.)

Den von W. Traube²⁾ 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 Knoevenagel³⁾ 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:



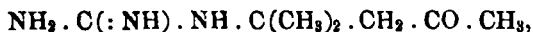
Das entstehende cyclische Guanidin, das Anhydrodiaceton-guanidin, ist demnach ein Derivat des Pyrimidins und zwar Trimethyl-amino-dihydropyrimidin.

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

²⁾ Diese Berichte 27, 277.

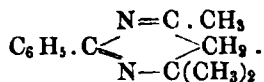
³⁾ Ann. d. Chem. 239, 194.

Bringt man nicht freies Guanidin direct mit Mesityloxyd zusammen, sondern giebt das Keton zu einer mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzten alkoholischen Guanidinderhodanatlösung¹⁾, so bildet sich nur ein Additionsproduct, das Diaceton-guanidin,



indem sich die Base an das Mesityloxyd anlagert in ähnlicher Weise wie Ammoniak, welches mit jenem bekanntlich das Diacetonamin bildet²⁾.

In ganz ähnlicher Weise wie Guanidin wirken auch andere Amidine, z. B. Benzamidin auf Mesityloxyd ein, unter Bildung eines Trimethyl-phenyl-dihydropyrimidins:



Wir haben weiterhin versucht, auch andere ungesättigte Ketone, sowie auch Aldehyde, wie Benzalaceton, Acrolein, Zimmtaldehyd³⁾, durch Guanidin oder Benzamidin in Pyrimidine überzuführen.

Diese Verbindungen wirken auch sämmtlich, zum Theil sehr energisch, auf die Basen ein, es gelang aber nicht, krystallisirende Reactionsproducte zu fassen.

Nur bei Anwendung des dem Mesityloxyd so nahe stehenden Phorons konnten die bei der Einwirkung der genannten Amidine sich bildenden Basen rein gewonnen werden.

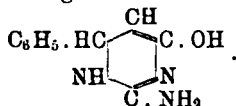
Vom Benzamidin lagern sich zwei Moleküle an das Phoron an unter Bildung eines Körpers $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ vom Typus des Heintz'schen Triacetondiamins, den wir als Triacetondibenzamidin bezeichnen.

Die Verbindung entsteht hier in analoger Weise wie das Triacetondihydroxylamin von Harries und Lehmann⁴⁾ durch Anlage

¹⁾ Eine solche Lösung wirkt, wie Michael (Americ. Chem. Journ. 9, 219) gezeigt hat, in vielen Fällen wie eine alkoholische Lösung von freiem Guanidin.

²⁾ Sokoloff und Latschinoff, diese Berichte 7, 1387.

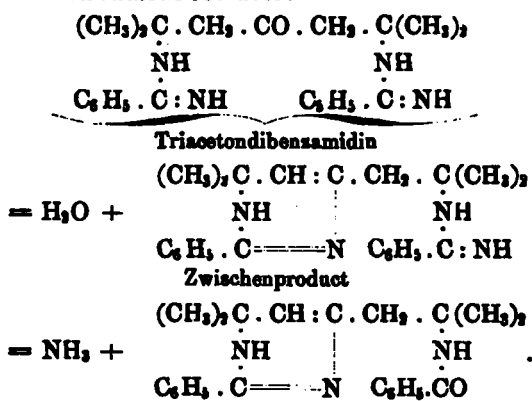
³⁾ Neuerdings hat Hr. E. Koehler auf meine Veranlassung die Einwirkung von Guanidin auf Zimmtsäureester untersucht und gefunden, dass hierbei unter Alkoholabspaltung eine schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Base der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ entsteht, die wahrscheinlich ringförmig constituirt ist und folgender Formel entspricht:



⁴⁾ Diese Berichte 30, 2726.

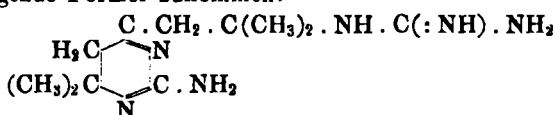
ung zweier Moleküle der angewandten Base an die beiden doppelten Bindungen des Phorons.

Erhitzt man das Triacetondibenzamidin, so spaltet sich Ammoniak ab, und es entsteht ein Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{27}N_3O$. Die Reaction verläuft offenbar in zwei Phasen, indem zunächst aus dem Triacetondibenzamidin ein Molekül Wasser sich abspaltet unter Bildung eines Pyrimidinringes. Das auftretende Wasser wirkt bei der erhöhten Temperatur jedoch gleich weiter ein und führt die eine nach der Ringschliessung noch verbleibende Benzamidin-Gruppe in den Benzamidrest über:



Bei der Reaction zwischen Guanidin und Phoron treten zwei Moleküle des ersteren mit einem Phoronmolekül in Wechselwirkung unter Austritt eines Moleküls Wasser.

Wir nehmen an, dass sich zunächst ein Triacetondiguanidin bildet, das dann unter Ringschliessung und Austritt eines Moleküls Wasser in das Anhydrotriacetondiguanidin übergeht. Letzterem dürfte folgende Formel zukommen:



Trimethyl-amino-dihydropyrimidin.

Freies Guanidin wird in einem Kolben mit weniger, als der molekularen Menge Mesityloxyd versetzt, das Gemisch gut durchgeschüttelt und der Kolben mehrmals ins kochende Wasserbad getaucht. Schon nach einigen Minuten tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die von einer starken Wärmeentwicklung begleitet ist. Die beiden zunächst sich nicht mischenden Substanzen vereinigen sich, es entweicht eine grosse Menge Wasserdampf, neben wenig Ammoniak, und der Kolben-

inhalt gesteht zu einem Brei sehr schöner, etwas röthlich gefärbter Krystalle. Zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man noch etwa eine Stunde im Wasserbad und lässt die Masse erkalten; hierauf presst man sie ab und trocknet sie auf Thon im Exsiccator über Natronkalk. Die Substanz wird dann ein- bis zwei-mal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Durch diese Operationen, die alle in Folge der Eigenschaft des Pyrimidins, Kohlensäure aus der Luft zu absorbiren, sehr rasch durchgeführt werden müssen, erhält man einen völlig weissen, in glänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper. Erkalte die Lösung langsam, so entstehen schöne, grosse, sternförmig angeordnete Krystalle. Dieselben schmelzen bei 145° ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Die Ausbeuten sind, auf Mesityloxyd berechnet, sehr gut und erreichen 85–91 pCt. der theoretisch möglichen. Die Verbindung ist im Vacuum sublimirbar: man erhält dabei lange, fächerförmige Nadeln; bei etwa 10 mm Druck siedet die Base bei 210° unter nur geringer Zersetzung; das Destillat erstarrt zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse.

Die Analysenresultate werden durch kleine, stets anhaftende Mengen Kohlensäure stark beeinflusst.

0.1495 g Sbst.: 0.3291 g CO_2 , 0.1285 g H_2O .

0.1634 g Sbst.: 0.3586 g CO_2 , 0.1403 g H_2O .

0.1283 g Sbst.: 32.6 ccm N (17.5° , 774.5 mm).

0.1368 g Sbst.: 35.4 ccm N (18° , 759.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 60.43, H 9.35, N 30.22.

Gef. » 60.03, 59.85, » 9.55, 9.53, » 29.89, 29.84.

Die Base ist in kaltem, besonders aber in heissem Wasser, warmem Alkohol, Benzol sehr leicht löslich; kalter Alkohol löst sie wenig, in Aether ist sie unlöslich. Verdünnte Säuren lösen sie leicht auf; da die Substanz stark basische Eigenschaften besitzt, so wird sie aus der Lösung ihrer Salze nicht durch Ammoniak, sondern erst durch kaustische Alkalien gefällt.

Die salzsaure Lösung scheidet bei starker Concentration in der Kälte ein weisses, krystallisiertes Salz ab, das ungemein hygroskopisch ist und dessen Lösung die Haut intensiv röthet.

Wässrige Oxalsäurelösung giebt ein farbloses, bei 238° schmelzendes Oxalat, Kaliumdichromat ein gelbroth gefärbtes Salz.

Die alkoholische Lösung der Base liefert, in der Wärme mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, ein gelbes Pikrat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen Nadelchen vom Schmp. 246° erhalten wurde.

0.1652 g Sbst.: 0.2565 CO_2 , 0.0684 H_2O .

0.1550 g Sbst.: 30.2 ccm N (18° , 760 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Ber. C 42.39, H 4.35, N 22.82.

Gef. » 42.34, » 4.60, » 22.68.

Die concentrirte, salzsaure Lösung des Guanidins wird durch Platinchloridlösung gefällt; es entsteht ein feinkrystallisirtes, gelbes Salz, das in heissem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Zur Reinigung wurde es einige Male mit Alkohol ausgekocht und besass nachher den Schmp. $176-177^{\circ}$.

0.1810 g Sbst.: 20.8 ccm N (25° , 761.5 mm).

0.1766 g Sbst.: 0.0495 g Pt.

$(C_7H_{13}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. N 12.22, Pt 28.23.

Gef. " 12.41, " 28.03.

Auch beim längeren Stehen mit $HgCl_2$ -Lösung erhält man ein in schönen, seidglänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das bei 184° schmilzt.

Den Analysen des Platindoppelsalzes und des Pikrates zu Folge ist das Trimethylaminodihydropyrimidin eine einsäurige Base. Dieselbe ist im Stande, 6 Atome Brom zu fixiren.

Eine Lösung von ca. $1\frac{1}{2}$ g Substanz in der 3-fachen Menge Eisessig wurde mit einer mehr als 3 Molekülen entsprechenden Lösung von Brom in wenig Eisessig langsam versetzt: es trat gleich ziemlich bedeutende Wärmeentwicklung auf, und in untergeordnetem Maasse war Gasentwicklung und Auftreten von Bromwasserstoff zu beobachten. Man thut gut, die Lösung durch kaltes Wasser zu kühlen, sodass sie etwa auf Zimmertemperatur bleibt. Hierauf lässt man das geschlossene Gefäss mehrere Stunden stehen und verdünnt vorsichtig mit Wasser, so lange noch eine Zunahme des öligen Niederschlags wahrnehmbar ist.

Man erwärmt hierauf einige Zeit, giesst die wässrige Lösung von dem Oele ab, versetzt mit neuem Wasser, erwärmt nochmals, und wiederholt dieses Verfahren, bis sich schliesslich Alles gelöst hat. Die Lösungen lässt man hierauf langsam erkalten; sie scheiden, insbesondere beim Reiben mit dem Glasstab, einen prachtvoll purpurroth gefärbten, in schönen, vierseitigen Prismen krystallisirenden Körper ab. Derselbe sintert bei 108° und schmilzt bei 113° . Krystallisirt man ihn aus heissem Wasser um, so erhält man beim langsamen Erkalten schöne, lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln, die zwar ebenfalls bei 108° sintern, aber erst bei 137° schmelzen. Bei nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser findet eine durchgreifende Zersetzung statt. Bei der Darstellung des Körpers muss unbedingt ein Ueberschuss der 6 Atomen Brom entsprechenden Menge genommen werden, anderenfalls scheidet sich beim Versetzen mit Wasser überhaupt nichts aus. Das rothe Product ist gegen verdünnte Säuren, concentrirte Alkalien in der Kälte beständig, nicht aber gegen concentrirtes alkoholisches Ammoniak und schweflige Säure; in der Wärme spaltet sich Brom ab, unter Bildung des schön krystallisirten, gelblich-weissen Körpers vom Schmp. 137° .

Die Substanz wurde zur Analyse über Kalk getrocknet; doch haftet dem rothen Bromkörper noch nach tagelangem Stehen im Exsiccator der Geruch nach Brom an. Die Analyse ergab, dass das rothe und gelbe Product identisch sind, nur muss im Ersteren noch freies Brom lose gebunden sein.

Analyse I. (Des rothen Productes.)

0.2037 g Sbst.: 0.1006 g CO_2 , 0.0386 g H_2O .

0.1468 g Sbst.: 8.8 ccm N (23° , 754 mm).

0.1211 g Sbst.: 0.2294 g AgBr.

Analyse II. (Des gelben Productes.)

0.1985 g Sbst.: 0.1006 g CO_2 , 0.0355 g H_2O .

0.1329 g Sbst.: 8.1 ccm N (25° , 760 mm).

0.1407 g Sbst.: 0.2550 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Br}_6$. Ber. C 13.57, H 2.10, N 6.78, Br 77.54,

Gef. » 13.47, 13.80, » 2.10, 1.95, » 6.70, 6.80, » 80.25, 77.23.

Zur Acetylrung wurde das Trimethylaminodihydropyrimidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, in welchem die Base sich rasch löst, etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung giebt weder beim Verdünnen mit Wasser noch beim Uebersättigen mit Ammoniak oder Alkali einen Niederschlag. Daher wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt, wobei ein dicker, öliges Rückstand hinterblieb, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war; derselbe besitzt noch basische Eigenschaften und ist in Säuren sehr leicht löslich. Die salzsaure Lösung desselben giebt mit einer Platinchlorid-Lösung einen in sternförmig gruppirten Blättchen krystallisirenden Niederschlag, der nur in kleinen Mengen aus heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte; beim Umkrystallisiren grösserer Portionen fand jedesmal Zersetzung der Substanz statt. Das gereinigte Product ist hellgelb gefärbt und schmilzt bei $181-182^\circ$.

0.2071 g Sbst.: 0.2141 g CO_2 , 0.0792 g H_2O .

0.1361 g Sbst.: 0.0343 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. C 28.01, H 4.15, Pt 25.16.

Gef. » 28.19, » 4.25, » 25.20.

Diacetonguanidin.

Eine absolut alkoholische Lösung des Guanidinderhodanates wird mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Mesityloxyd versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand im Oelbad 2—3 Stunden auf 120° erhitzt; nach dem Erkalten versetzt man den rothbraun gefärbten Kolbeninhalt mit wenig kaltem Wasser, wodurch das leicht lösliche Natriumrhodanat ausgelaugt wird.

Der danach verbleibende Rückstand löst sich in heissem Wasser sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten fast immer wieder als halb feste, nicht krystallinische Masse aus. Auch die Auflösung

der Base in verdünnten Säuren und Ausfällen mit Alkali führt zu einem amorphen Körper.

Nur ein Mal gelang es bei Anwendung von wenig Wasser, die Substanz in krystallisirtem Zustande, als feine Nadelchen, zu erhalten.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 163°; die Ausbeute an ungereinigtem Product betrug etwa 80 pCt. der berechneten.

0.1383 g Sbst.: 30.3 ccm N (18°, 768 mm).

$C_7H_{15}N_3O$. Ber. N 26.75. Gef. N 26.55.

Sehr leicht zu erhalten ist das schön krystallisirende Acetyl-derivat des Diacetonguanidina. Man erhitzt zu diesem Zwecke die ungereinigte Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflussekühler etwa zwei Stunden lang. Hierauf verdünnt man mit Wasser und versetzt mit überschüssigem Ammoniak; dabei fällt ein krystallinisches, farbloses Product aus, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, büschelförmig angeordneten, langen Nadeln vom Schmp. 157° erhalten wurde.

0.1680 g Sbst.: 0.3356 g CO_2 , 0.1340 g H_2O .

0.1004 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 756 mm).

0.1434 g Sbst.: 27.2 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_{17}N_3O_2$. Ber. C 54.27, H 8.54, N 21.10.

Gef. » 54.48, » 8.85, » 21.18, 21.50.

Trimethyl-phenyl-dihydropyrimidin, Anhydrodiacetonbenzamidin.

Freies Benzamidin wird in trockenem Zustande mit der äquivalenten Menge Mesityloxyd versetzt und die Mischung im Wasserbade gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt eine lebhaft Reaction unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Wassertröpfchen in der Anfangs vollständig klaren Flüssigkeit ein. Durch längeres Erhitzen im Wasserbade wird das angeschiedene Wasser möglichst entfernt, wobei die Lösung eine dunkelrothe Färbung annimmt. Nach dem Abkühlen und längerem Stehen erstarrt die syrupöse Flüssigkeit zu einer harten, compacten Krystallmasse, die beim Verreiben mit Wasser farblos wird. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Aether erhält man die Substanz in kleinen Krystallaggregaten, die bei 83° oberflächlich eintren und bei 91° schmelzen. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung erscheint die Substanz in sehr grossen, prächtigen, zugespitzten Säulen.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in viel heissem Wasser löst er sich und scheidet sich beim Erkalten als Oel aus; sehr leicht löslich ist das Trimethylphenyldihydropyrimidin in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Ligrolin und Petroleumäther. Mit verdünnten Säuren geht es sehr leicht in Lösung und fällt auf Zusatz von Alkali unverändert wieder aus.

0.1448 g Sbst.: 0.4189 g CO_2 , 0.1097 g H_2O .

0.1065 g Sbst.: 13.5 ccm N (22° , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{N}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 78.00, H 8.00, N 14.00.

Gef. » 77.96, » 8.40, » 14.36.

Wird die Base mit verdünnter Salzsäure (1:10) versetzt, so scheidet sich das salzsaure Salz sofort in schönen, farblosen Krystallen aus, die nach dem Trocknen mit Aether gewaschen wurden. Das Salz ist sehr leicht löslich in überschüssiger Salzsäure, Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten gut ausgebildete Würfel vom Schmp. 74° . Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.1440 g Sbst.: 0.3004 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

0.1645 g Sbst.: 15.4 ccm N (27° , 754 mm).

0.1693 g Sbst.: 0.0874 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 57.34, H 7.70, N 10.27, Cl 13.03.

Gef. » 56.95, » 7.87, » 10.39, » 12.87.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Trimethylphenyldihydropyrimidins mit Platinchloridlösung, so erhält man ein sehr schön krystallisiertes Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure sternförmig angeordnete, rhombische Blättchen darstellt. Das Salz, das ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser enthält, schmilzt ohne Zersetzung bei 193° .

0.2231 g Sbst.: 0.2988 g CO_2 , 0.1005 g H_2O .

0.1111 g Sbst.: 6.4 ccm N (24° , 758 mm).

0.1480 g Sbst.: 0.0339 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 36.88, H 4.49, N 6.62, Pt 23.01.

Gef. » 36.58, » 5.00, » 6.44, » 22.76.

Die salzsaure Lösung des Pyrimidins giebt auch mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag; derselbe ist Anfangs pulvrig, wird beim Reiben mit dem Glasstab schmierig, verwandelt sich aber dann plötzlich in ein schön krystallisiertes Salz. Dasselbe wird aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt und erscheint nach dem Erkalten in breiten Nadeln vom Schmp. 179° und der Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

0.2367 g Sbst.: 11.3 ccm N (27° , 763.5 mm).

0.1033 g Sbst.: 0.0442 g HgS.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. N 5.15, Hg 36.79.

Gef. » 5.24, » 36.88.

Aus der Zusammensetzung des salzsauren und Platindoppel-Salzes geht hervor, dass das Trimethylphenyldihydropyrimidin, ebenso wie das Trimethylaminodihydropyrimidin, eine einsäurige Base ist.

Das Oxalat derselben krystallisirt in derben, rosettenartig angeordneten Blättern vom Schmp. $210-211^\circ$.

Condensation von Phoron und Guanidin.

Anhydrotriacetondiguanidin, $C_{11}H_{22}N_6$.

Von Wasser möglichst befreites Guanidin wird mit mehr, als der äquivalenten Menge Phoron versetzt und im Wasserbade erwärmt. Längere Zeit bleiben die beiden Körper unvermischt; man setzt das Erhitzen etwa 3 Stdn. fort und erhält nach dem Erkalten eine homogene, sehr zähflüssige Masse, die in Alkohol und Aether völlig, in Wasser nur theilweise löslich ist. Die filtrirte wässrige Lösung scheidet bei entsprechender Concentration einen farblosen, krystallisirten Körper ab. Derselbe wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und erscheint dann in schönen, langen Nadeln, die bei $174-175^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Das Product ist stark basisch, löst sich in Säuren auf und fällt mit Alkalien wieder aus; leider nimmt es bei der Darstellung aus der Luft so viel Kohlensäure auf, dass von der Analyse der freien Base abgesehen werden musste. Die Ausbeuten an dieser Substanz sind nicht gut, weil ein grosser Theil des Guanidins unter Bildung von Ammoniak zersetzt wird und immer ein in kaltem Wasser unlösliches Nebenproduct entsteht. Die Analyse des salzsauren Salzes der Base ergab als Resultat, dass 2 Mol. Guanidin mit einem Phoronmolekül unter Wasserabspaltung in Reaction getreten sind.

Dieses eben erwähnte, salzsaure Salz entsteht beim Versetzen der Base mit der eben hinreichenden Menge Salzsäure (1:10); es krystallisirt in sehr schönen, rhombischen Blättern, die sich in wenig Wasser sehr leicht lösen, in Alkohol und Aether aber so gut wie unlöslich sind. Das Salz wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und die zurückbleibende körnige Krystallmasse in sehr wenig Wasser gelöst. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man lange, glasglänzende Säulen, die bei 269° unter Schwarzfärbung schmelzen und äusserst schwer verbrennlich sind.

0.1330 g Sbst.: 0.2073 g CO_2 , 0.0976 g H_2O .

0.1442 g Sbst.: 33.8 ccm N (23.5 , 762 mm).

0.1209 g Sbst.: 0.1105 g ΔgCl .

$C_{11}H_{22}N_6(HCl)_2$. Ber. C 42.44, H 7.71, N 27.01, Cl 22.83.

Gef. • 42.50, » 8.16, • 26.74, » 22.64.

Das Platinsalz der Base krystallisirt in gelben Blättchen, die aus wenig heissem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Substanz färbt sich bei 150° roth und schwärzt sich bei 246° , ohne zu schmelzen.

0.2032 g Sbst.: 0.0594 g Pt.

$C_{11}H_{22}N_6(HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$, Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 29.23.

Den Analysen zu Folge, ist die beschriebene Substanz eine zweisäurige Base.

Condensation von Phoron mit Benzamidin.

Complicirter, als die bisher beschriebenen Reactionen verläuft die Einwirkung von Phoron auf Benzamidin.

Vollkommen trocknes Benzamidin wurde in einem Kolben mit der molekularen Menge Phoron versetzt und das Gefäss auf kurze Zeit ins heisse Wasserbad getaucht; es tritt sehr bald eine lebhaft Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark und entwickelt Dämpfe, die nach Phoron riechen; man mässigt die Reaction deshalb durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser und erhitzt erst wieder nach längerer Zeit im Wasserbade; es scheiden sich sodann in der Flüssigkeit Wassertröpfchen aus und die ganze Masse wird unter Braunfärbung dickflüssig; das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis alles Wasser verschwunden ist. Man lässt hierauf erkalten und versetzt das dicke Oel, das erst nach tagelangem Stehen in sehr geringer Menge kleine Kryställchen abscheidet, mit nicht zu viel Aether. Dadurch verwandelt sich dasselbe in eine feste, gelbliche Masse, die aber keineswegs einheitlich ist; bei Anwendung von 5 g Benzamidin wurden davon 2.5 g erhalten. Behandelt man dieses Reactionsproduct mit wenig kaltem absolutem Alkohol, so geht der grösste Theil desselben in Lösung, während ein kleiner Rest vom Alkohol nur wenig angegriffen wird. Dieser besteht aus harten Kryställchen, die in heissem Alkohol löslich sind und sich aus der sehr concentrirten Lösung nach längerem Stehen in Form von dicken, vierseitigen, zugespitzten Prismen ausscheiden. Die Ausbeuten an diesem letzten Product waren anfangs so verschwindend, dass die Mengen nicht für die Analyse ausreichten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 212°. Die alkoholische Lösung des mit Aether ausgefällten Productes hinterlässt beim Abdunsten des Lösungsmittels ein gelbliches Oel, das nicht krystallisirte. Dasselbe wurde wieder mit Alkohol aufgenommen und in der Wärme bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt; beim Erkalten schied es sich fest, aber amorph aus und war nicht analysenrein. Es wurde deshalb nochmals in Alkohol gelöst und mit Ligroin gefällt, wobei eine farblose, bei 160° schmelzende Substanz resultirte.

0.1432 g Sbst.: 18.9 ccm N (25°, 758 mm).

0.1758 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.1209 g H₂O.

C₂₂H₃₀N₄O. Ber. C 73.00, H 7.93, N 14.81.

Gef. » 72.48, » 7.64, » 14.67.

Der Körper ist der Analyse zu Folge durch Anlagerung von 2 Molekülen Benzamidin an ein Molekül Phoron entstanden und wird als Triacetondibenzamidin bezeichnet.

Er besitzt stark basischen Charakter, löst sich in Säuren und wird aus der Lösung durch Alkali wieder gefällt.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert die Base ein in Prismen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Salz, das aus nicht zu wenig heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Es ist in kaltem Wasser und verdünnter Salpetersäure fast unlöslich. Lässt man die heisse wässrige Lösung langsam erkalten, so scheidet sich ein Salz vom Schmp. 134° ab; beim nochmaligen Umkrystallisiren desselben und raschem Erkalten oder Reiben mit dem Glasstab erhält man ein bei 218° schmelzendes Nitrat.

0.1402 g Sbst.: 21 ccm N (19° , 762 mm).

$C_{23}H_{30}N_4O(HNO_3)_2$. Ber. N 27.35. Gef. N 27.26 pCt.

Die salzsaure Lösung der Base scheidet nach längerem Stehen mit einer Platinchlorid-Lösung ein in prächtigen, bis zu 1 cm grossen Drusen krystallisirendes Doppelsalz ab. Dieselben verwandeln sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in vierkantige, dünne Blättchen, die bei $263-265^{\circ}$ unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser.

0.1557 g Sbst.: 0.1949 g CO_2 , 0.0636 g H_2O .

0.2404 g Sbst.: 15 ccm N (18° , 767.5 mm).

0.2126 g Sbst.: 0.0508 g Pt.

$C_{23}H_{30}N_4O(HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Ber. C 34.23, H 4.22, N 6.95, Pt 24.09.
Gef. » 34.14, » 4.53, » 7.28, » 23.99.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Triacetondibenzamidins ist ebenfalls krystallinisch und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 269° .

Der bereits erwähnte Körper vom Schmp. 212° , der bei den oben beschriebenen Arbeitsbedingungen immer nur in sehr kleiner Menge gebildet wird, kann in guter Ausbeute erhalten werden, wenn man bei der Condensation höhere Temperaturen anwendet. Wird ein Gemisch molekularer Mengen von Phoron und Benzamidin etwa 20 Minuten lang auf $160-170^{\circ}$ erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten eine ziemlich erhebliche Krystallmasse aus, die aus vierseitigen Prismen besteht und aus Alkohol gut umkrystallisiert werden kann. Die Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser etwas löslich; in Säuren löst sie sich, soweit nicht unlösliche Salze entstehen, leicht auf. Der Körper sintert bei 203° und schmilzt bei 212° .

0.1354 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.0947 g H_2O .

0.1022 g Sbst.: 10.6 ccm N (19° , 747 mm).

0.1220 g Sbst.: 12.7 ccm N (17° , 742 mm).

$C_{23}H_{27}N_3O$. Ber. C 76.47, H 7.48, N 11.63.

Gef. » 76.54, » 7.77, » 11.12, 11.79.

Wie in der Einleitung bereits angegeben ist, kann der Körper als Benzoylaminoisobutyl-dimethyl-phenyl-dihydropyrimidin bezeichnet werden.

Die Base liefert mit verdünnter Salzsäure ein in dieser und in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde; nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man es in sehr schönen, sechsseitigen Prismen, die bei 150° sintern und bei 165° schmelzen; bei weiterem Erhitzen um einige Grade tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

0.1597 g Subst.: 0.3897 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

0.1069 g Subst.: 0.2620 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

0.1142 g Subst.: 10.1 ccm N (19°, 737.5 mm).

0.1031 g Subst. brauchten 2.35 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

0.1300 g Subst.: 0.0438 g AgCl.

C₂₃H₂₇N₃O.HCl + H₂O. Ber. C 66.43, H 7.23, N 10.10, Cl 8.51,
Gef. » 66.55, 66.84, » 7.54, 7.22, » 9.87, » 8.32, 8.54.

Während die Base C₂₃H₃₀N₄O, das Triacetondibenzamidin, zweisäurig ist, ist die eben besprochene von der Zusammensetzung C₂₃H₂₇N₃O einsäurig. Erhitzt man die erste etwa 15 Minuten lang auf 170°, so geht sie unter Ammoniakentwicklung in guter Ausbeute in die zweite Verbindung über, was in völliger Uebereinstimmung mit den für die Verbindungen gewählten und in der Einleitung discutirten Formeln steht.

471. Wilhelm Traube und Max Schall:

Ueber Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins ¹⁾.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. November.)

Nach den Versuchen von W. Traube und H. Lorenz ²⁾ lassen sich die aus dem Diacetonamin leicht zu erhaltenden cyclischen Thioharnstoffe nach den gebräuchlichen Methoden nicht entschwefeln und in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die Oxypyrimidine, überführen.

Man kann diese letzteren jedoch leicht gewinnen, wenn man von den noch nicht zum Ringe geschlossenen Diacetonthiocarbamiden, d. h. den directen Anlagerungsproducten der Senföle an das Diacetonamin, ausgeht.

Eine alkoholische Lösung des Diacetonphenylthioharnstoffs z. B. spaltet beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd langsam schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, ihren gesammten Schwefelgehalt als Quecksilbersulfid ab, und es resultirt beim Eindampfen der

¹⁾ Vergl. M. Schall: Ueber cyclische Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins. Inaug.-Dissertation. Erlangen 1899.

²⁾ Vergl. die voranstehende Mittheilung.