

Natriumnitrit hinzutropfen liess, entstand eine klare, orangegelbe, über dem Bodensatz von ausgeschiedenem Kochsalz befindliche Diazoniumlösung. Man verdünnte mit Wasser und brachte das Perbromid,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{Br}_3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ , durch Zusatz von Kaliumtribromid (8 g  $\text{BrK}$  + 30 ccm Wasser + 8 g Brom) in Form eines dicken, gelben Krystallbreis zur Abscheidung. Derselbe wurde abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und sofort in stark gekühltes, concentrirtes Ammoniak portionenweise eingetragen (heftige Reaction). Man erhält 4.8 g einer unscharf bei  $110^\circ$  schmelzenden, deutlich nach Orthoamidobenzaldehyd riechenden Ausscheidung, aus welcher sich durch ca. 20-stündige Dampfdestillation 3.18 g roher Dibromamidobenzaldehyd abtreiben lassen (im Rückstand 0.9 g schwarzes Harz). Nach einmaligem Umlösen aus siedendem Alkohol ist der Aldehyd rein (2.5 g).

Centimeterlange, hellgelbe, diamantglänzende Prismen vom Schmp.  $137\text{--}137.5^\circ$ . Alkohol löst kochend leicht, kalt erheblich schwerer, Ligroin siedend leicht, in der Kälte schwierig, Wasser kalt kaum, beim Kochen wenig.

Salzsaures Paranitrophenylhydrazin bewirkt in der concentrirt-alkoholischen Lösung Abscheidung orangerother Krystalle.

Nitrit wirkt auf die Suspension des Aldehyds in concentrirter Salzsäure diazotirend.

0.1499 g Sbst.: 0.0302 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1658 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1208 g Sbst.: 6.1 ccm N ( $22.5^\circ$ , 721 mm). — 0.1418 g Sbst.: 6.9 ccm N ( $23^\circ$ , 723 mm). — 0.2439 g Sbst.: 0.3283 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NBr}_3\text{O}$ . Ber. C 30.1, H 1.80, N 5.02, Br 57.30.

Gef. » 30.1, » 2.23, » 5.39, 5.25, » 57.28.

Zürich, Anal.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

## 201. M. Conrad und H. Reinbach:

### Condensationen von Barbitursäure und Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Vor geraumer Zeit wurde gleichzeitig von Claisen<sup>1)</sup> und dem Einen von uns<sup>2)</sup> festgestellt, dass der Malonsäureester mit Benzaldehyd unter dem wasserabspaltenden Einfluss von Chlorwasserstoff zu Benzalmalonsäureester sich vereinigt. Kürzlich führte E. Knöve-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 344 [1881].

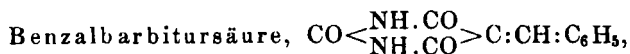
<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 620 [1881].

nagel<sup>1)</sup> den Nachweis, dass dieselbe Condensation mit gleich guter Ausbeute und in bequemerer Weise mittels Ammoniak oder organischer Basen durchführbar ist. Die Benzalmalonsäure, die Claisen und Crismer<sup>2)</sup> zuerst aus Benzaldehyd und Malonsäure durch Erwärmen mit Eisessig darstellten, hat Knövenagel<sup>3)</sup> neuerdings aus einer alkoholischen Lösung von malonsaurem Ammonium und Bittermandelöl bei einer Temperatur von 55—65° erhalten. Dieses letztere Ergebniss machte es wahrscheinlich, dass die Barbitursäure ohne jegliches Condensationsmittel mit Aldehyden reagiren würde. Die angestellten Versuche lieferten das erwartete Resultat.

### 1. Benzaldehyd und Barbitursäure.

Eine heisse wässrige Lösung von 5 g Barbitursäure wurde mit 5 g Benzaldehyd versetzt und unter häufigem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäss etwa 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene, weisse, krystallinische Product konnte durch Waschen mit heissem Wasser, mit Alkohol und Aether von Spuren überschüssig zugesetzten Benzaldehyds leicht befreit werden.

Die nahezu in theoretischer Ausbeute gewonnene



ist unlöslich in Aether, Weingeist und Wasser, dagegen löslich in siedendem Eisessig, aus dem sie beim Erkalten in farblosen, bei 256° schmelzenden Prismen krystallisirt.

0.1615 g Sbst.: 0.3615 g CO<sub>2</sub>, 0.054 g H<sub>2</sub>O. — 0.1433 g Sbst.: 16.3 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.11, H 3.70, N 12.91.

Gef. » 61.05, » 3.74, » 13.27.

Bei der Behandlung mit Natronlauge oder mit wässrigem Ammoniak zersetzt sich die Substanz schon in der Kälte unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Dass das erhaltene Condensationsproduct wirklich als Benzalbarbitursäure aufzufassen ist, konnte leicht durch einen Reduktionsversuch dargethan werden. Die Substanz wurde in siedender Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt. Nach dem Verdunsten der Essigsäure verblieben weisse Krystalle, die in heissem Wasser und noch mehr in siedendem Weingeist löslich waren.

0.165 g Sbst.: 0.3645 CO<sub>2</sub>, 0.0688 H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.51, H 4.61.

Gef. » 60.25, » 4.67.

Durch die Analyse, sowie durch den bei 206° liegenden Schmelzpunkt erwies sich das Reduktionsproduct als Benzylbarbitur-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2591 [1898].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 218, 135 [1883].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2605 [1898].

säure, die Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> aus Benzylmalonsäure und Harnstoff mittels Phosphoroxychlorid dargestellt haben.

### 2. *o*-Nitrobenzaldehyd und Barbitursäure.

Wir verfahren genau wie beim Benzaldehyd und erhielten ein weisses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver, das aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde. Es bräunt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung und starker Gasentwicklung bei 250—252°.

0.1943 g Sbst.: 0.3605 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.2473 g Sbst.: 33.5 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.54, H 2.70, N 16.13.

Gef. » 50.60, » 3.07, » 15.81.

Die *o*-Nitrobenzalbarbitursäure löst sich in wässriger Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe auf und scheidet nach kurzem Erwärmen einen gelben Niederschlag ab, der bei 242° unter Zersetzung schmilzt und wahrscheinlich ein Ammoniakadditionsproduct darstellt.

0.1702 g Sbst.: 0.2948 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O. — 0.2289 g Sbst.: 38.3 ccm N (15°, 743 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 47.44, H 3.62, N 20.18.

Gef. » 47.24, » 3.96, » 19.39.

### 3. *o*-Amidobenzaldehyd und Barbitursäure.

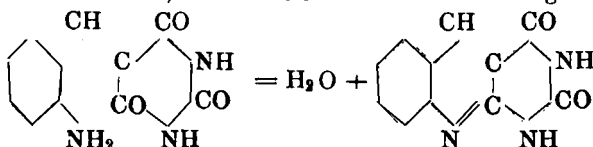
Versetzt man eine warme wässrige Lösung von Barbitursäure mit der äquimolekularen Menge von *o*-Amidobenzaldehyd, so schmilzt dieser zunächst zu einer rothen Flüssigkeit, nach mehrmaligem Schütteln bildet sich ein gelblich gefärbtes Pulver, dem eine geringe Verunreinigung mit einem röthlichen Körper anhaftet. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man noch eine Stunde in einer verschlossenen Flasche auf dem Wasserbade. Das erhaltene Condensationsproduct lässt sich durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Alkohol und Lösen in siedendem Eisessig leicht reinigen.

0.1733 g Sbst.: 0.3920 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.2469 g Sbst.: 41.8 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.91, H 3.29, N 19.76.

Gef. » 61.69, » 3.54, » 19.59.

Die Analyse ergibt, dass die *o*-Amidobenzalbarbitursäure als solche nicht fassbar ist, sondern sich nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2846 [1882].

unter Austritt von Wasser zu einem Körper condensirt, dem als Analogon das Ketothiotetrahydrochinazolin<sup>1)</sup> zur Seite gestellt werden kann. Die Substanz, die, falls man ihr die Ketoformel zuerkennt, nach der neueren Nomenclatur vielleicht als 2-Carbonyl-4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-1.3-chinolindiazin zu bezeichnen wäre, ist weiss und krystallinisch; sie schmilzt noch nicht bei 280°, bräunt sich bei höherer Temperatur und sublimirt bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen. Sie besitzt saure und basische Eigenschaften, insofern sie mit Alkalien und Säuren sich verbindet. Mit Salzsäure übergossen, löst sich die Substanz erst auf, aus der Lösung aber scheidet sich nach kurzer Zeit das Chlorhydrat aus.

0.2046 g Sbst.: 28.6 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{11}H_7N_3O_2 \cdot HCl$ . Ber. N 16.87. Gef. N 16.56.

Die Natriumverbindung scheidet sich aus der heissen Lösung des Condensationsproductes in verdünnter Natronlauge beim Erkalten in gelben Flocken ab.

0.2842 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0732 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{11}H_6NaN_3O_2 + 2H_2O$ . Ber. Na 8.50. Gef. Na 8.35.

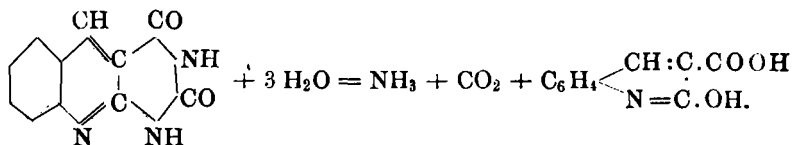
Erhitzt man das Product mit Natronlauge im Druckkessel etwa eine Stunde lang auf 200°, so zersetzt es sich. Beim Oeffnen des Kessels macht sich deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar, auf Zusatz von Salzsäure entwickelt sich erst Kohlensäure, hernach fällt eine weisse krystallinische Säure aus. — Dieselbe ist in Aether, sowie in heissem Wasser nur sehr wenig löslich; etwas besser löst sie sich in siedendem Eisessig und Alkohol und krystallisirt daraus in breiten Nadeln, die bei 320° noch nicht schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen aber sublimirbar sind.

0.1631 g Sbst.: 0.3778 g  $CO_2$ , 0.0586 g  $H_2O$ . — 0.1611 g Sbst.: 10.1 ccm N (16°, 762 mm.)

$C_{10}H_7NO_3$ . Ber. C 63.46, H 3.73, N 7.43.

Gef. » 63.18, » 4.02, » 7.43.

Es liegt hier zweifellos die  $\beta$ -Carbostyrylcarbonsäure vor, die von Friedländer und Göhring<sup>2)</sup> zuerst aus *o*-Amidobenzaldehyd und Malonsäure dargestellt worden ist. Sie hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



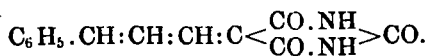
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1098 [1897] und Journ. für prakt. Chem. 44, 416 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 459 [1884].

4. *Zimmtaldehyd und Barbitursäure.*

Die farblose, heisse, wässrige Lösung von Barbitursäure färbt sich auf Zusatz von Zimmtaldehyd sofort intensiv gelb und scheidet nach mehrstündigem Erwärmen und oftmaligem Umschütteln citronengelbe prismatische Krystalle in reichlicher Menge aus. Dieselben können durch Auswaschen mit Alkohol und Aether, worin sie nur wenig löslich sind, leicht gereinigt werden. Das Product löst sich in heissem Eisessig und schmilzt bei 226—228° unter Braunfärbung und Zersetzung. Es erwies sich bei der Analyse als

Cinnamylidenbarbitursäure,



0.2651 g Sbst.: 0.6243 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O. — 0.1942 g Sbst.: 18.6 ccm N (16°, 746 mm.)

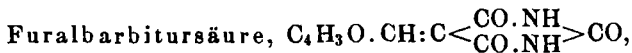
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.42, H 4.16, N 11.60.

Gef. » 64.23, » 4.20, » 11.11.

Bemerkenswerth ist, dass die Cinnamylidenbarbitursäure ebenso wie die Cinnamylidenmalonsäure<sup>1)</sup> eine gelbe Farbe besitzt. Dagegen konnte eine Lichtempfindlichkeit dieser Substanz nicht beobachtet werden.

5. *Furfurol und Barbitursäure*

Furfurol erzeugt in einer heissen wässrigen Barbitursäurelösung beim Schütteln sofort einen feinpulvrigen gelben Niederschlag. Derselbe löst sich weder in Wasser, Weingeist und Aether, noch in heissem Eisessig. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 280° und stellt die erwartete



dar.

0.2227 g Sbst.: 0.4244 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.1704 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 748 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.39, H 2.93, N 13.62.

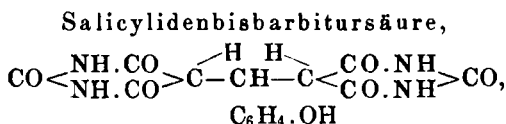
Gef. » 51.97, » 3.00, » 13.24.

6. *Salicylaldehyd und Barbitursäure*

gaben unter genau denselben Bedingungen, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen eingehalten wurden, eine weisse krystallinische Verbindung, die in siedendem Eisessig ziemlich leicht, in Aether, Weingeist und Wasser dagegen sehr schwer löslich ist. Dieselbe bräunt sich bei 225° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 260°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1439 [1895].

Der Reactionsverlauf ist aber in diesem Falle insofern ein anderer, als sich hierbei nicht Salicylidenbarbitursäure sondern



bildete.

0.1415 g Sbst.: 0.2578 g  $\text{CO}_2$ , 0.0446 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1083 g Sbst.: 0.1967 g  $\text{CO}_2$ , 0.0352 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1941 g Sbst.: 26.2 ccm N (15°, 747 mm.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$ . Ber. C 49.96, H 3.36, N 15.59.

Gef. » 49.69, 49.54, » 3.53, 3.64, » 15.73.

## 202. R. Stollé: Ueber Acetale des Paradiketoexamethylens.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Acetale der Ketone und Ketonsäureester sind von Claisen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Orthoameisensäureester (bezw. salzsaurem Formimidoäther) auf Ketone und Ketonsäureester erhalten worden.

Bei Versuchen, Succinylobernsteinsäureester in ein Dilacton überzuführen, habe ich schon vor längerer Zeit durch Erhitzen des Succinylobernsteinsäureesters mit Aethyl- und Methyl-Alkohol die entsprechenden Acetale des Paradiketoexamethylens erhalten.

Je 3 g Succinylobernsteinsäureester wurden mit je 50 g absolutem Aethylalkohol eingeschmolzen und 10–20 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Die von unverändertem Succinylobernsteinsäureester abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sich farblose tafelförmige Krystalle neben gelbgrün gefärbten Krystallnadelchen<sup>2)</sup> vom Schmp. 132–133° abschieden. Die Ersteren zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 89°; beim Erhitzen des Acetals trat Alkoholabspaltung ein.

0.2948 g Sbst.: 0.6988 g  $\text{CO}_2$ , 0.2862 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2676 g Sbst.: 0.6317 g  $\text{CO}_2$ , 0.2530 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Ber. C 64.61, H 10.76.

Gef. » 64.64, 64.38, » 10.78, 10.50.

Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde das entsprechende Methylacetal vom Schmp. 80–81° erhalten.

0.1965 g Sbst.: 0.4234 g  $\text{CO}_2$ , 0.1696 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2039 g Sbst.: 0.4384 g  $\text{CO}_2$ , 0.1778 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.63, 58.76, » 9.68, 9.58.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1010 [1898].

<sup>2)</sup> Vielleicht durch Oxydation aus Succinylobernsteinsäureester entstandener p-Dioxyterephthalsäurediäthylester vom Schmp. 133–133.5°.