

Natriumnitrit hinzutropfen liess, entstand eine klare, orangegelbe, über dem Bodensatz von ausgeschiedenem Kochsalz befindliche Diazoniumlösung. Man verdünnte mit Wasser und brachte das Perbromid, $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2 \\ \text{CHO} \\ Br_3 \end{matrix}$, durch Zusatz von Kaliumtribromid (8 g 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° 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. $137-137.5^{\circ}$. Alkohol löst kochend leicht, kalt erheblich schwerer, Ligroin siedend leicht, in der Kälte schwierig, Wasser kalt kaum, beim Kochen wenig.

Salzaures Paranitrophenylhydrazin bewirkt in der concentrirt-alcoholischen Lösung Abscheidung orangefarbener Krystalle.

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

0.1499 g Sbst.: 0.0302 g H_2O , 0.1658 g CO_2 . — 0.1208 g Sbst.: 6.1 ccm N (22.5°, 721 mm). — 0.1418 g Sbst.: 6.9 ccm N (23°, 723 mm). — 0.2439 g Sbst.: 0.3283 g AgBr.

$C_7H_5NBr_2O$. 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 Claisen¹⁾ und dem Einen von uns²⁾ festgestellt, dass der Malonsäureester mit Benzaldehyd unter dem wasserabspaltenden Einfluss von Chlorwasserstoff zu Benzalmalonsäureester sich vereinigt. Kürzlich führte E. Knöve-

¹⁾ Diese Berichte 14, 344 [1881].

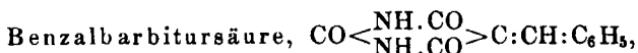
²⁾ Diese Berichte 14, 620 [1881].

nagel¹⁾) 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 Crismer²⁾ zuerst aus Benzaldehyd und Malonsäure durch Erwärmen mit Eisessig darstellten, hat Knövenagel³⁾ 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.

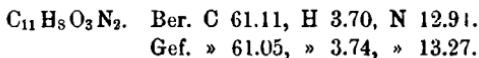
Eine heisse wässrige Lösung von 5 g Barbitursäure wurde mit 5 g Benzaldehyd versetzt und unter häufigem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäss etwa 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene, weisse, krystallinische Product konnte durch Waschen mit heissen Wasser, mit Alkohol und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

Die nahezu in theoretischer Ausbeute gewonnene



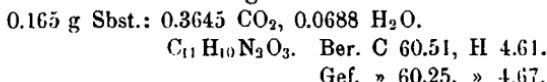
ist unlöslich in Aether, Weingeist und Wasser, dagegen löslich in siedendem Eisessig, aus dem sie beim Erkalten in farblosen, bei 256° schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.1615 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.054 g H₂O. — 0.1433 g Sbst.: 16.3 ccm N (15°, 748 mm).



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 Reductionsversuch 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.



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

¹⁾ Diese Berichte 31, 2591 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 135 [1883].

³⁾ Diese Berichte 31, 2605 [1898].

säure, die Conrad und Guthzeit¹⁾ aus Benzylmalonsäure und Harnstoff mittels Phosphoroxychlorid dargestellt haben.

2. *o-Nitrobenzaldehyd und Barbitursäure.*

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

0.1943 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.2473 g Sbst.: 33.5 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₁H₇O₅N₃. 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 CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.2289 g Sbst.: 38.3 ccm N (15°, 743 mm).

C₁₁H₁₀O₅N₄. Ber. C 47.44, H 3.62, N 20.18.

Gef. » 47.24, » 3.96, » 19.39.

3. *o-Amidobenzaldehyd und Barbitursäure.*

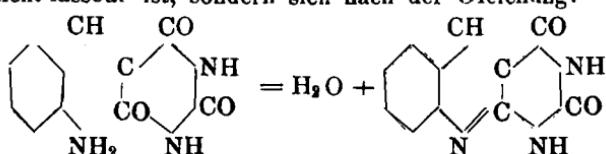
Versetzt man eine warme wässrige Lösung von Barbitursäure mit der äquimolekularen Menge von *o*-Amidobenzaldehyd, so schmilzt dieser zunächst zu einer rothen Flüssigkeit, nach mehrmaligem Schütteln bildet sich ein gelblich gefärbtes Pulver, dem eine geringe Verunreinigung mit einem röthlichen Körper 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 CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.2469 g Sbst.: 41.8 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₀H₇N₃O₂. Ber. C 61.91, H 3.29, N 19.76.

Gef. » 61.69, » 3.54, » 19.59.

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



¹⁾ Diese Berichte 15, 2846 [1882].

unter Austritt von Wasser zu einem Körper condensirt, dem als Analogon das Ketothiotetrahydrochinazolin¹⁾ zur Seite gestellt werden kann. Die Substanz, die, falls man ihr die Ketoformel zuerkennt, nach der neueren Nomenklatur 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).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.56.

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

0.2842 g exsiccator-trockne Sbst.: 0.0732 g Na_2SO_4 .

$C_4H_6NaN_3O_2 \pm 2H_2O$. Ber. Na 8.50. Gef. Na 8.35.

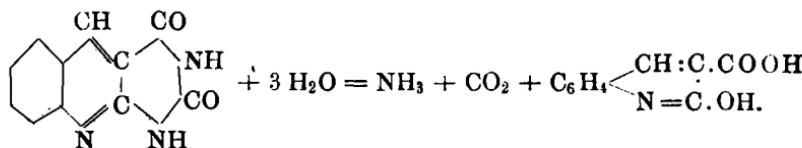
Erhitzt man das Product mit Natronlauge im Druckkessel etwa eine Stunde lang auf 200°, so zersetzt es sich. Beim Oeffnen des Kessels macht sich deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar, auf Zusatz von Salzsäure entwickelt sich erst Kohlensäure, hernach fällt eine weisse krystallinische Säure aus.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

0.1631 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 10.1 ccm N (160, 762 mm.)

$C_{19}H_7NO_3$. Ber. C 63.46, H 3.73, N 7.43.

Gef. » 63.18. » 4.02. » 7.43.

Es liegt hier zweifellos die β -Carbostyrylcarbonsäure vor, die von Friedländer und Göhring²⁾ zuerst aus *o*-Amidobenzaldehyd und Malonsäure dargestellt worden ist. Sie hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



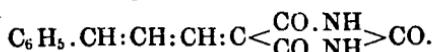
¹⁾ Diese Berichte 30, 1098 [1897] und Journ. für prakt. Chem. 44, 416 [1891].

²⁾ 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 öftmaligem 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 Braufärbung und Zersetzung. Es erwies sich bei der Analyse als

Cinnamylidenbarbitursäure,



0.2651 g Sbst.: 0.6243 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 18.6 ccm N (16°, 746 mm.)

C₁₃H₁₀N₂O₃. 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 Cinnamylidenmalonsäure¹⁾ 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 feinpulvigen gelben Niederschlag. Der selbe löst sich weder in Wasser, Weingeist und Aether, noch in heissem Eisessig. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 280° und stellt die erwartete

Furalbarbitursäure, C₄H₃O.CH:C < CO.NH > CO,

dar.

0.2227 g Sbst.: 0.4244 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1704 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 748 mm.)

C₉H₆N₂O₄. Ber. C 52.39, H 2.93, N 13.62.
Gef. » 51.97, » 3.00, » 13.24.

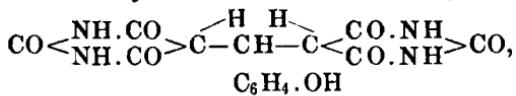
6. Salicylaldehyd und Barbitursäure

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 Gasentwickelung bei 260°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1439 [1895].

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

Salicylidensbarbitursäure,



bildete.

0.1415 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1083 g Sbst.: 0.1967 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 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 Paradiketohexamethylens.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Acetale der Ketone und Ketonsäureester sind von Claisen¹⁾ durch Einwirkung von Orthoameisensäureester (bezw. salzaurem Formimidooäther) auf Ketone und Ketonsäureester erhalten worden.

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

Je 3 g Succinylbernsteinsäureester wurden mit je 50 g absolutem Aethylalkohol eingeschmolzen und 10—20 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Die von unverändertem Succinylbernsteinsäureester abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sich farblose tafelförmige Krystalle neben gelbgrün gefärbten Krystallnadelchen²⁾ vom Schmp. 132—133° abschieden. Die Ersteren zeigten, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 89°; beim Erhitzen des Acetals trat Alkoholabspaltung ein.

0.2948 g Sbst.: 0.6988 g CO₂, 0.2862 g H₂O. — 0.2676 g Sbst.: 0.6317 g CO₂, 0.2530 g H₂O.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$. 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 CO₂, 0.1696 g H₂O. — 0.2039 g Sbst.: 0.4384 g CO₂, 0.1778 g H₂O.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 58.82, H 9.80.
 Gef. » 58.63, 58.76, » 9.68, 9.58.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1010 [1898].

²⁾ Vielleicht durch Oxydation aus Succinylbernsteinsäureester entstandener *p*-Dioxyterephthsäurediäthylester vom Schmp. 133—133.5°.