

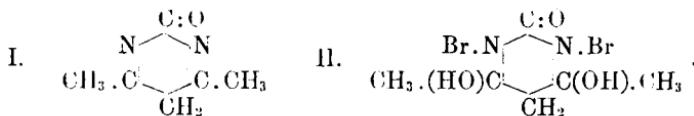
103. O. Stark: Zur Konstitution des Acetylacetonharnstoffs (4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin). Kondensation mit aromatischen Aldehyden.

[I. Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Januar 1909.)

Der zuerst von Evans¹⁾ und gleichzeitig von Combes²⁾ durch Kondensation von Acetylaceton mit Harnstoff in alkoholischer, salz- oder schwefelsaurer Lösung erhaltene Körper muß tautomer reagieren können. Die Substanz hat basische und saure Eigenschaften. Die Fähigkeit, Silber- und Quecksilbersalze zu bilden, in denen einfach Wasserstoff durch Metall ersetzt ist, deutet auf das Vorhandensein einer sauren Imidgruppe hin. Evans gibt dem Körper trotzdem die Formel I, gestützt auf das völlig indifferente Verhalten der Verbindung gegen salpetrige Säure, Benzoylchlorid und Acetylchlorid, sowie auf das Verhalten gegen Brom und Wasser. Der Körper liefert nämlich mit Bromwasser einen Bromhydroxylkörper, dem Evans die Formel II gibt, und zwar mit Recht, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden soll.



In jüngster Zeit ist die Frage nach der Konstitution des Acetylacetonharnstoffs von de Haan³⁾ eingehend behandelt worden. Die von de Haan gemachten Beobachtungen müssen hier kurz aufgeführt werden, da sie für das Verständnis der Ergebnisse vorliegender Arbeit von grundlegender Bedeutung waren:

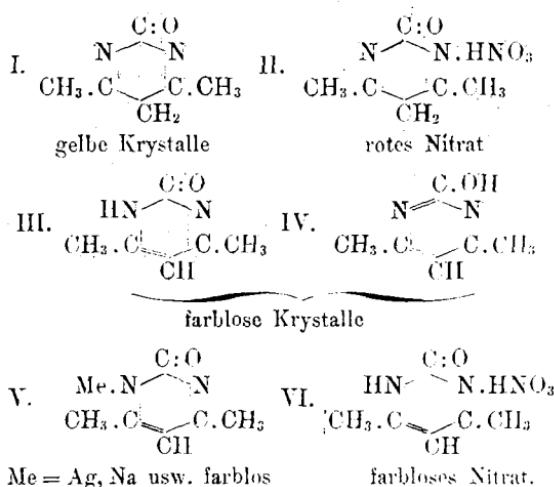
Der Acetylacetonharnstoff krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser. Die erhaltenen Krystalle sind aber manchmal farblos, manchmal schwach gelb gefärbt. Aus durch Erhitzen eingegangten, dem Lichte ausgesetzten Lösungen erhält man stets gelb gefärbte Krystalle. De Haan hat nun die gelben und farblosen Krystalle, die keinerlei Analysen- oder Schmelzpunktsunterschiede aufweisen, krystallographisch untersuchen lassen, wobei festgestellt wurde, daß die Winkel in der Prismenzone differieren. Mit verdünnter Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure werden bei gelinder Wärme von den farblosen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 352; 48, 489 [1893].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 790.

³⁾ Rec. trav. chim. 27, 167 [1908].

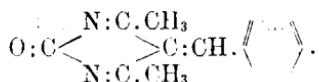
Krystallen rötlich gelbe Lösungen erhalten. Mit verdünnter Salpetersäure lassen sich 2 der Analyse nach gleich zusammengesetzte Salze darstellen: Beim Arbeiten in der Kälte unter Ausschluß des Lichtes erhält man ein farbloses Nitrat. Arbeitet man in der Wärme, so gewinnt man ein rotes Nitrat. Aus den gelb gefärbten Krystallen erhält man nur das rote Nitrat. Gelbe wie farblose Krystalle des Acetylacetonharnstoffs lösen sich in verdünnter Kalilauge farblos; durch Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung erhält man die farblose Modifikation. De Haan gibt auf Grund dieses Verhaltens den beiden Modifikationen und den Salzen, die sich davon ableiten, folgende Formeln I—VI.



Bei den farbigen Körpern I und II erklärt die chinoide Anordnung die Farbe. Für die farblosen Körper kommen Formel III und IV als Grundlage in Betracht. De Haan gibt Formel III den Vorzug und schreibt den farblosen Salzen Formel V und VI zu. Auch ich möchte der Formel III den Vorzug geben, da sie sich bei den Betrachtungen über die Konstitution der Kondensationsprodukte mit Aldehyden als die bessere Grundlage erwies. Farblose und farbige Modifikation sind leicht in einander überzuführen. Licht, Wärme und Säuren begünstigen, wie wir sehen, die chinoide Anordnung, Basen die Anordnung als Ketopyrimidin. Der Körper reagiert demnach tautomer; ein Wasserstoffatom der Methylengruppe bei Evans Formulierung muß labil sein.

Absicht der vorliegenden Arbeit war es, diese Methylengruppe mit aromatischen Aldehyden womöglich so zur Kondensation zu bringen, daß ein Mol. Aldehyd mit einem Mol. Acetylacetonharnstoff

unter Wasseraustritt sich kondensierte. Es würden dann Körper folgender Formulierung entstehen:



Diese müßten auf Grund der Anordnung der Doppelbindungen sowohl selbst Farbe besitzen, als auch, da sie einen kräftigen Chromophor enthielten, bei Einführung auxochromer Gruppen Farbstoffe liefern können.

Die Versuche mit *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin lieferten als Kondensationsprodukte in der Tat farbige Körper, die bei der Analyse eine der gewünschten Bildungsweise entsprechende Zusammensetzung zeigten. Aber bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Acetylacetonharnstoff in molekularem Verhältnis wurde kein einheitliches Kondensationsprodukt erhalten, sondern es entstanden 2 Körper. Der eine von ihnen war farblos und erwies sich als Monobenzalverbindung. Der zweite, prächtig goldgelb gefärbt, stellte eine Dibenzalverbindung dar. Durch Verwendung von zwei Mol. Benzaldehyd und Verlängerung der Zeitdauer der Kondensation ließ sich die Ausbeute an gelber Dibenzalverbindung zu einer nahezu quantitativen machen. Es war nun die Frage zu beantworten, welche Wasserstoffatome im Acetylacetonharnstoff an der Kondensation teilgenommen hatten.

Labile Wasserstoffatome im Acetylaceton-harnstoff.

Eine Sonderstellung nehmen in der Evausschen Formulierung die Wasserstoffatome der Methylengruppe ein. Die Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen sind, wenn kondensationsfähig, in beiden Gruppen für eine Kondensation gleichberechtigt. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe kommen nun bei der Kondensation für die erhaltene Mono- und Dibenzalverbindung aus folgenden drei Gründen nicht in Betracht:

1. Das primär erhaltene Produkt, die Monobenzalverbindung, ist so gut wie farblos. Eine Kondensation der Methylengruppe kann nicht vorliegen, da, wie gezeigt, der Körper dann Farbe besitzen müßte.

2. Wir müssen für die Kondensation mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd doch auf eine Methylgruppe zurückgreifen, und es erscheint nicht angebracht, wenn schon eine Methylgruppe kondensationsfähig ist, bei der Gleichberechtigung der zweiten Methylgruppe eine andere Gruppe als diese in Betracht zu ziehen.

3. Dafür, daß die Methylgruppen und nicht die Methylengruppe kondensieren, sprechen eine Reihe Farberscheinungen bei der Salzbildung, die weiter unten erörtert werden.

Die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppen lässt sich wohl folgendermaßen erklären: Der Sitz beider Methylgruppen ist an Kohlenstoffatomen, die im Ring doppelt an Stickstoff gebunden sind. Die Methylgruppe in dieser Stellung ist nun auch bei anderen Kohlenstoffstickstoffringen kondensationsfähig. Es sei hier z. B. an die α -Chinaldine erinnert, die dieselbe Atomgruppierung  haben,

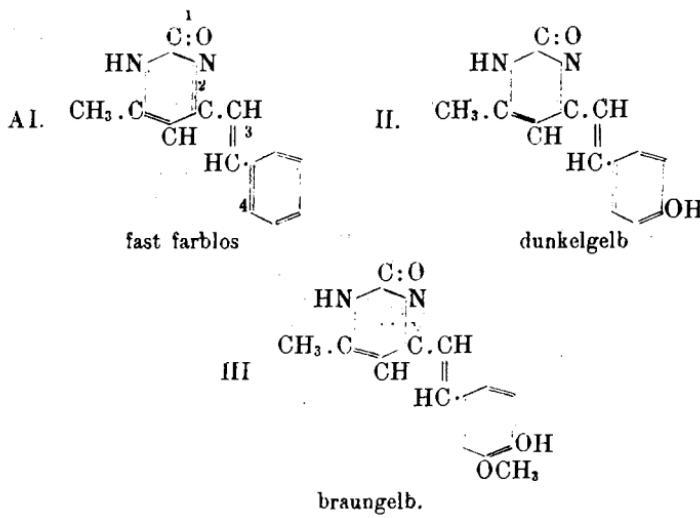
die in der Evanschen Formel des Acetylacetonbarnstoffs sich zweimal vorfindet.

Färberscheinungen und Konstitution der erhaltenen Benzalverbindungen.

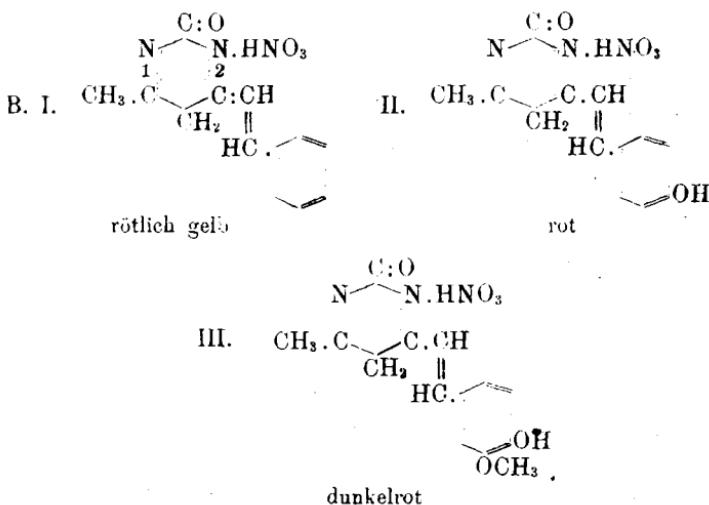
Mit *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin waren nur Monobenzalverbindungen erhalten worden. Diese Monobenzalverbindungen zeigten Farbe, die mit Benzaldehyd erhaltene Monobenzalverbindung war farblos. Für diese Tatsachen und für das Farbverhalten der Körper gegenüber Säuren und Basen geben nun die de Haanschen Beobachtungen eine befriedigende Erklärung.

Die Kondensationen wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Piperidin als Kondensationsmittel ausgeführt. Diese starke Base begünstigt nun die Anordnung des Acetylacetonharnstoffs als Ketylpyrimidin. Es kondensiert also zunächst nur die eine Methylgruppe, die an dem Kohlenstoffatom sitzt, das an Stickstoff doppelt gebunden ist.

Wir erhalten für die Monobenzalverbindungen folgende Formelbilder A, die in ihrer räumlichen Anordnung projiziert wiedergegeben sind.



Der Chromophor in diesen Formeln besteht in der Anordnung der vier mit Zahlen versehenen Doppelbindungen. Er ist nicht kräftig genug, um an sich schon Farbe zu bedingen, doch genügt Einführung einer auxochromen Gruppe in Parastellung des Benzolringes. Durch Mineralsäuren wird die Farbe stark vertieft: A I bekommt Farbcharakter, bildet gelbe bis rotgelbe Salze, A II und A III liefern rote Salze. Es erfolgt bei der Bildung der letzteren die nach de Haan vorauszusehende Umlagerung, die zu folgenden Formelbildern B führt:

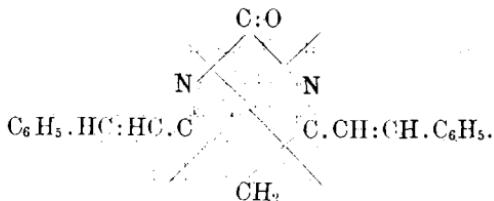


Der Chromophor ist durch die chinoide Anordnung der Doppelbindungen 1 und 2 bedeutend verstärkt. Mit verdünnter Natronlauge werden von den Monobenzalverbindungen Lösungen erhalten, die ihrer Farbe nach den unter A aufgeföhrten Formelbildern entsprechen.

Es erübrigt noch eine Erklärung, warum A I, im Gegensatz zu A II und A III, so leicht zu einer Dibenzalverbindung weiter kondensierte. Die Monobenzalverbindung A I ist in Alkohol sehr leicht löslich. Unter dem Einfluß des Lichtes, der Wärme¹⁾ und wahrscheinlich auch dem Einfluß des Benzaldehyds wird sie in Lösung umgelagert in die chinoide Anordnung, die der Formel B I zugrunde liegt. Bei dieser Formulierung wird aber auch die zweite Methylgruppe kondensationsfähig, und die Kondensation verläuft weiter bis zur Dibenzalverbindung. Die mit *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin entstehenden Monobenzalverbindungen sind in Alkohol sehr schwer löslich und scheiden sich während der Kondensation selbst schon aus,

¹⁾ A. Haan, Rec. trav. chim. 27, 108.

eine Umlagerung und Weiterkondensation tritt aus diesem Grunde nicht ein. Der Dibenzalverbindung kommt also folgende Formel zu:



Die Verbindung enthält die für A I als Chromophor aufgeführte Anordnung der Doppelbindungen, die einzeln noch keine Farbe bedingt, zweimal. Die Verbindung ist goldgelb.

Mit Säuren werden tiefer gefärbte, rote bis rotbraune Salze erhalten. Der Chromophor bleibt derselbe, der Atomkomplex ist vergrößert.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Acetylaceton-harnstoffs.

Die Darstellung erfolgte nach Evans¹⁾). Jedoch lässt sich die Kondensation bedeutend schneller bewerkstelligen, als Evans angibt, der dafür mehrere Tage gebraucht. Man verfährt dann folgendermaßen:

Zu 100 g Harnstoff, in 1600 ccm Alkohol gelöst, werden nach dem Erkalten 100 g Acetylaceton zugegeben und nun 300 g konzentrierte Schwefelsäure in schnellem Tempo zufüßen gelassen. Die ziemlich starke Erwärmung, die dadurch eintritt, ist nur von Vorteil für die Reaktion, vorausgesetzt, daß man durch fortwährendes kräftiges Umschütteln der Lösung für sofortige Verteilung der konzentrierten Schwefelsäure Sorge trägt. Man läßt die Lösung sich freiwillig abkühlen, kühlt nach 2 Stunden in Kältemischung ab und impft mit einem Krystall des Sulfats des Acetylacetonharnstoffs ein. In Ermangelung eines solchen versetzt man einige cm³ des Reaktionsgemisches mit demselben Volumen absolutem Äther, kratzt die Wände bis zur Krystallisation an und impft mit den so erhaltenen Krystallen. Das Sulfat des Acetylacetonharnstoffs beginnt sofort in reichlichen Mengen auszufallen. Nach 3—4 Stdn. nimmt die Menge auch beim Umschütteln nicht mehr zu. Die Krystalle werden abgesaugt, und die Mutterlauge wird mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Die erfolgende Neuabscheidung wird nach 2 Stunden abermals abgesaugt. Ausbeute; 126 g Sulfat, 26 g mehr als die Menge des verwandten Acetylacetons (siehe Evans). Die Isolierung des Acetylacetonharnstoffs aus dem Sulfat erfolgte in Übereinstimmung mit Evans.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 489.

Kondensation von Acetylaceton-harnstoff mit Benzaldehyd,
 Monobenzalverbindung, $C_{13}H_{12}N_2O$, und Dibenzalverbindung,
 $C_{20}H_{16}N_2O$.

10 g Acetylacetonharnstoff, in 150 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 8.5 g Benzaldehyd und 20 Tropfen Piperidin versetzt und 5 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Stehen über Nacht schied sich ein goldgelber, krystallinischer Körper aus. Da aber die Ausbeute für die angewandten Mengen zu gering erschien, wurde nochmals zum Sieden erhitzt. Der ausgeschiedene Körper ging nicht mehr in Lösung; seine Menge nahm aber während der nächsten Stunde scheinbar nicht zu. Er wurde daher nach Abkühlen des Reaktionsgemisches abfiltriert. Erhalten wurden 2.5 g. Die Substanz stellte, wie die Analyse ergab, die Dibenzalverbindung dar, deren Einzeldarstellung, Eigenschaften und analytische Daten weiter unten aufgeführt werden. Die Mutterlauge der Dibenzalverbindung, auf die Hälfte eingeengt, schied beim Stehen in der Kälte über Nacht nochmals 0.3 g Dibenzalverbindung ab. Nach Abfiltrieren der letzteren wurde die Mutterlauge nun in viel Eiswasser gegossen. Die sofort eintretende, schwach gelb gefärbte Fällung war zuerst halb ölig, wurde aber rasch fest. Der abgeschiedene Körper (5.7 g) wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Beufs Reinigung wurde er in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst, wobei geringe Mengen Dibenzalverbindung ungelöst blieben, von denen abfiltriert wurde. Die alkoholische Lösung, stark eingeengt, schied beim Abkühlen in Kältemischung und Ankratzen der Wände die Monobenzalverbindung als fast farblosen, minimal gelbstichigen, feinkristallinischen Überzug an den Gefäßwänden ab. Für die Analyse wurde der Körper noch mehrmals aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, wobei, um jede Spur Säure auszuschließen, jedesmal einige Tropfen Ammoniak zugegeben wurden. Schon durch Spuren Säure wird nämlich die Substanz gelblich gefärbt. Nach dem Trocknen im Kaliexsiccatore zeigte sie folgenden Schmelzpunkt: bei 184° trat Sinterung ein, bei 188—189° Schmelzen zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

0.1338 g Sbst.: 0.3590 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.1254 g Sbst.: 0.3388 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0522 g H_2O . — 0.2988 g Sbst.: 33.6 cem N (20°, 762 mm).'

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.20.
 Gef. » 73.51, 73.68, 73.68, » 5.74, 6.22, 5.78, » 12.89.

Löslichkeit: Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Salze: Mit verdünnten 2-n. Mineralsäuren in der Kälte behandelt, geht die Monobenzalverbindung zunächst in gelbe Salze über. Beim Erwärmen lösen sich diese in den verdünnten Säuren auf, wobei die Lösungen einen rötlichen Ton annehmen. Beim Erkalten scheiden sich dann die Salze schön krystallinisch wieder aus: das schwefelsaure Salz gelb, das salzsäure Salz hellorange, das salpetersaure etwas tiefer orange. In verdünnter 2-n. Natronlauge löst sich die Monobenzalverbindung leicht. Nach kurzer Zeit scheidet sich spontan ein farbloses Natriumsalz aus.

Kondensation von Acetylaceton-harnstoff (1 Mol.) mit Benzaldehyd ($\frac{1}{2}$ Mol.) in der Kälte.

Aus den bei dem vorigen Versuch erhaltenen Mengen Mono- (5.7 g) und Dibenzalverbindung (2.8 g) ergab sich, daß nur die Hälfte des Benzaldehyds und noch weniger als die Hälfte des Acetylacetonharnstoffs in Reaktion getreten war. Die Kondensation war sehr unvollständig verlaufen. Sie läßt sich aber, etwa durch längeres Erhitzen, nicht zu einer vollständigen im Sinne der Monobenzalverbindung machen. Zu einem Zeitpunkt, wo erst die Hälfte des Acetylacetonharnstoffs überhaupt in Reaktion getreten war, hatte schon ein beträchtlicher Teil der primär erhaltenen Monobenzalverbindung sich weiter kondensiert zur Dibenzalverbindung. In der Hoffnung, nur Monobenzalverbindung zu erhalten, wurde folgender Versuch gemacht:

10 g Acetylacetonharnstoff, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 5 g Benzaldehyd (etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol.) und 20 Tropfen Piperidin versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 10 Tagen hatten sich geringe Mengen (0.8 g) eines gelben Körpers abgeschieden, der sich als Dibenzalverbindung erwies. Die Mutterlauge hiervon wurde wie oben auf Monobenzalverbindung verarbeitet. Erhalten wurden 2 g Monobenzalverbindung. Der Versuch hätte also nicht das erwünschte Ergebnis. Auch hier hatte sich die Monobenzalverbindung teilweise weiter kondensiert. Die Kondensation war nach 10 Tagen noch ganz unvollkommen.

Darstellung der Dibenzalverbindung, $C_{20}H_{16}N_2O$.

5 g Acetylacetonharnstoff, in 150 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 10 g Benzaldehyd (8.5 g Theorie) und 20 Tropfen Piperidin versetzt und am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Nach 48 Stunden wurde unter Umschütteln abgekühlt und der in reichlicher Menge ausgeschiedene Körper abfiltriert. Erhalten wurden 10 g, Ausbeute also 82 %. Aus sehr viel siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, wurde die Verbindung in glänzenden, goldgelben Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt wurde in auf 200° vorgewärmtem Paraffin genommen. Bei 230° trat Bräunung, bei 270° Sinterung, bei 275° , ziemlich scharf, Schmelzen unter Zersetzung ein. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1266 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 0.4998 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 765.5 mm).

C₂₀H₁₆N₂O. Ber. C 80.00, H 5.33, N 9.3.
Gef. » 79.92, 79.80, » 5.72, 5.84, » 9.6.

Löslichkeit: Die Substanz ist löslich, wenn auch sehr schwer, in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, so gut wie unlöslich in Äther, Essigäther, Benzol und Ligroin, leicht löslich in siedendem Eisessig.

Salze: Mit verdünnten (2-n.) Mineralsäuren erwärmt, geht die Dibenzalverbindung in rote, schwer lösliche Salze über. Mit Salzsäure entsteht ein hellrotes, mit Schwefelsäure ein braunrotes, mit Salpetersäure ein zinnoberrotes Salz.

Kondensation von Acetylaceton-harnstoff mit *p*-Oxybenzaldehyd. *p*-Oxybenzalverbindung C₁₃H₁₂N₂O₂.

3 g Acetylacetonharnstoff und 2.8 g *p*-Oxybenzaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 16 Tropfen Piperidin versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich rasch dunkelrot färbende Lösung schied meist schon nach dreistündigem Erhitzen einen bräunlichen Körper ab, dessen Menge sich rasch vermehrte. Nach 12-stündigem Erhitzen wurde noch einen Tag in der Kälte stehen gelassen und dann der ausgeschiedene Körper abfiltriert. Es wurden so erhalten 2.5 g. Nach Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte schieden sich weitere 0.7 g ab. Die Mutterlauge hiervon wurde mit Wasser gefällt und die Fällung durch Waschen mit Alkohol von anhaftenden Ausgangsmaterialien befreit. Erhalten wurde so nochmals 1 g, also insgesamt 4.2 g. Ausbeute 70—80 %. Aus sehr viel Methylalkohol umkristallisiert, wurde der Körper als dunkelgelbes bis gelbbraunes Kry stallpulver erhalten. Der Schmelzpunkt wurde in auf 200° vorgewärmtem Paraffin genommen. Bei 260° trat Dunkelfärbung, bei 278—280°, ziemlich scharf, Zersetzung ein.

Der Körper verbrennt äußerst schwierig, wie auch die beiden vorher besprochenen Verbindungen. Gute Analysenresultate können nur erhalten werden, wenn die Substanz innig mit Kupferoxyd oder besser Bleichromat gemischt wird.

0.1240 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 16.1 ccm N (22°, 772.7 mm).

C₁₃H₁₂N₂O₂. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.
Gef. » 67.74, 68.51, 67.92, » 5.59, 5.56, 6.12, » 12.54.
(Analyse II ist mit Bleichromat ausgeführt.)

Löslichkeit: Die Verbindung ist löslich in Methyl-, Äthylalkohol kalt wenig, heiß etwas. In Wasser, heiß, etwas. In Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin so gut wie gar nicht.

Salze: In konzentrierten Mineralsäuren löst sich die Verbindung mit blutroter Farbe. Beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser scheiden sich rote Salze aus. Mit verdünnten Mineralsäuren werden ebenfalls rote Salze erhalten, die sich beim Erhitzen in verdünnten Säuren lösen, beim Erkalten gut krystallinisch abscheiden.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung leicht mit gelber Farbe auf.

Die rote, essigsäure Lösung der Substanz färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide gelb an.

Bei einem Versuch, der wie der eben besprochene ausgeführt wurde, nur anstatt mit einem mit zwei Mol.-Gew. *p*-Oxybenzaldehyd, und bei dem die Erhitzungszeit auf 16 Stunden ausgedehnt wurde, konnte nur Monobenzalverbindung isoliert werden. Versuche, durch Abänderung der Bedingungen die Dibenzalverbindung zu erhalten, sollen gemacht werden.

**104. O. Stark: Zur Konstitution des Acetylaceton-harnstoffs.
II. Mitteilung: Einwirkung von Brom auf Acetylaceton-harnstoff und seine Kondensationsprodukte mit Aldehyden.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Januar 1909.)

Ein Rückgang der Farbe mußte bei den in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Benzalverbindungen dann eintreten, wenn eine der aliphatischen Doppelbindungen durch Addition von Brom aufgehoben wurde. Es wurde daher das Verhalten der Dibenzalverbindung gegen Brom geprüft. — Da sich hierbei ein von dem erwarteten abweichendes Verhalten ergab, wurde das Studium der Bromverbindungen etwas weiter ausgedehnt, namentlich auch das Verhalten des Acetylaceton-harnstoffs selbst gegen Brom aufgeklärt.

Bei Zugabe von 2 Atomgew. Brom zur Lösung der Dibenzalverbindung in Eisessig fiel ein roter Körper aus. Das Bromprodukt war also tiefer gefärbt. Es lag der Gedanke nahe, daß die Addition des Broms nicht an einer der aliphatischen Doppelbindungen, sondern an einer der Doppelbindungen des Acetylacetonharnstoff-Ringes erfolgt war. Diese Vermutung wurde bestärkt durch die Beobachtung, daß das erwähnte Dibromid schon in der Kälte mit Alkohol und Wasser reagierte und zwar so, daß Bromwasserstoff abgespalten wurde und Hydroxyl resp. Äthoxyl in die Verbindung eintrat. Diese große Labilität eines Bromatomes ließ sich nun mit einer Addition des Broms an die aliphatischen