

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.**

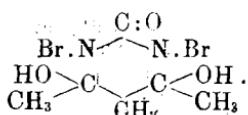
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(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.

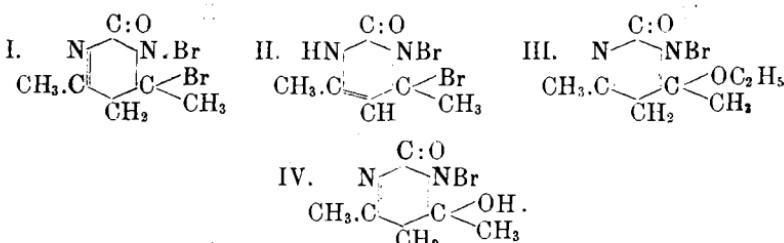
Bei Zugabe von 2 Atomgew. Brom zur Lösung der Dibenzalverbindung in Eisessig fiel ein roter Körper aus. Das Bromprodukt war also tiefer gefärbt. Es lag der Gedanke nahe, daß die Addition des Broms nicht an einer der aliphatischen Doppelbindungen, sondern an einer der Doppelbindungen des Acetylacetonharnstoff-Ringes 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

Doppelbindungen schwer in Einklang bringen. Das Studium der Bromverbindungen des Acetylacetonharnstoffs, das hierauf im Angriff genommen wurde, hat nun völlige Analogie mit dem Verhalten der Bromkörper der Dibenzalverbindung ergeben. An bekannten Bromverbindungen lag nur eine vor, die Evans¹⁾ erhalten hat, als er Acetylacetonharnstoff in wässriger Lösung mit Brom behandelte, und der er folgende Formel zuschrieb:



Es wurde nun versucht, unter denselben Bedingungen, wie bei der Darstellung des roten Dibromids der Dibenzalverbindung, ein Dibromid des Acetylaceton-harnstoffs herzustellen: Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung fiel nach intermediärer Gelbfärbung ein farbloser Körper aus, der nach der Analyse nur ein Brom, aber ein Hydroxyl mehr enthielt. Dieses Resultat wurde erklärlich, nachdem erkannt war, daß der verwandte Acetylacetonharnstoff noch nicht ganz krystallwasserfrei gewesen war. Diese geringe Menge Wasser aber und die Feuchtigkeit, die der Eisessig offenbar aus der Luft angezogen hatte, genügten, um das sich intermediär bildende Dibromid in Reaktion zu bringen.

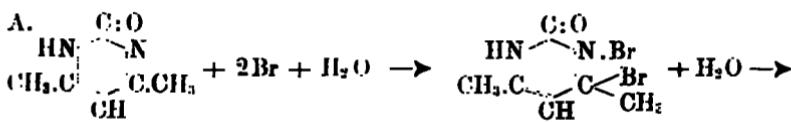
Bei einer Wiederholung des Versuches in Chloroform als Lösungsmittel (nach peinlichster Entwässerung des Acetylacetonharnstoffs) wurde ein gelber Körper erhalten, der sich als das gewünschte Dibromid, Formel I oder II (gleichberechtigt), erwies. Dieses Dibromid wurde beim Behandeln mit Alkohol oder Wasser in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell farblos. Die gebildeten Produkte erwiesen sich als den Formeln III und IV entsprechend:



Der erhaltene Bromhydroxylkörper Formel IV war in Wasser sehr leicht löslich. In wässriger Lösung mit Brom behandelt, ging er quantitativ in den von Evans erhaltenen, wasserunlöslichen Brom-

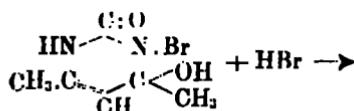
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 494 [1893].

hydroxylkörper über, so daß sich für die Bildung des letzteren folgender Reaktionsverlauf (Formeln A) ergab, und somit auch ein Beweis für die von Evans aufgestellte Formel erbracht wurde:



farblose Modifi-
kation

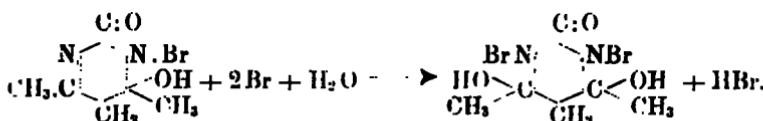
gelb, intermedial gebildet,
in Chloroformlösung mit Brom erhalten.



in Wasser leicht löslich, farblos.

Bei Bromierung in Eisessig + Wasser, sowie aus
Dibromid + Wasser isoliert.

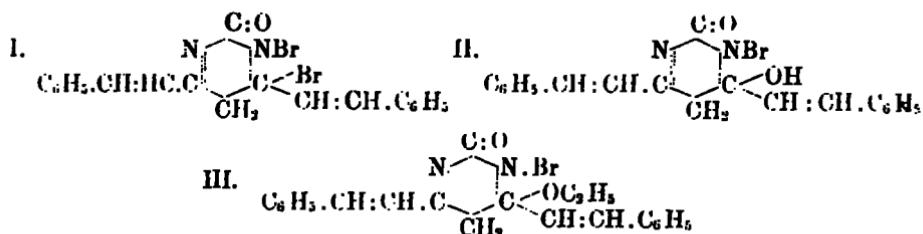
lagert sich um:



Umlagerung durch den abgespaltenen
Bromwasserstoff, siehe die Hahn.

wasserunlösliches Endprodukt
von Evans.

Das analoge Verhalten des gelben Dibromids des Acetylaceton-harnstoffs mit dem roten Dibromid der Dibenzalverbindung machte es nun sehr wahrscheinlich, daß dem roten Dibromid, der Bromhydroxylverbindung und der Bromäthoxylverbindung des Dibenzalkörpers die Formeln B. I—III zukommen:



Versuche, an Stelle des gelben Dibromids, das aus Chloroformlösung auf Zusatz von Brom ausfiel, durch Anwendung von 4 g Brom ein Tetrabromid zu erhalten, hatten ein negatives Resultat. Es wurde bei diesen Versuchen in der Kälte nur Dibromid erhalten. 2 g Brom wurden glatt addiert; unter Entfärbung der Bromlösung fiel das gelbe Dibromid aus. Die beiden weiteren Bromatome reagierten in der

Kälte nicht. Beim Erhitzen am Rückflußkühler wurden aber auch sie, ja sogar noch zwei weitere Bromatome aufgenommen, allerdings unter Entweichen von Strömen von Bromwasserstoff. Es mußte an eine Substitution der, wie ja gesehen, labilen Wasserstoffatome der Methylgruppen gedacht werden. Die bei diesen Versuchen erhaltenen beiden Körper, von denen der eine bei 186°, der andere über 340° sich zersetzte, harren noch der Aufklärung.

Experimenteller Teil.

Dibromid des Acetylaceton-harnstoffs, $C_6H_8N_2Br_2O$.

2.5 g bei 120° peinlichst getrockneten Acetylacetonharnstoffs wurden in 90 ccm trocknem Chloroform gelöst. Unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit wurde die Lösung mit 20 ccm einer Brom-Chloroformlösung (16 g Brom in 100 ccm Chloroform gelöst) in der Kälte versetzt. Es schied sich sofort ein gelber Körper aus, und die Farbe der Bromlösung verschwand momentan. Es wurde nun noch 10 Minuten in gut verschlossenem Gefäß umgeschüttelt, hierauf der gelbe Körper schnell abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. (Erhalten ca. 4.2 g; das Filtrat, mit Petroläther gefällt, lieferte weitere 1.4 g; Ausbente quantitativ.) Der Körper war in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich und wurde daher ohne weitere Reinigung analysiert. (Mit Alkohol, worin er löslich ist, reagierte er momentan.) Im Vakuum bei 60--70° zur Gewichtskonstanz gebracht, zeigte der Körper folgende Schmelzpunktserscheinungen: Von 160° an färbte er sich dunkelgrau und war bei 360° noch nicht geschmolzen, aber völlig schwarz.

0.2684 g Sbst.: 0.2480 g CO_2 , 0.0668 g H_2O . — 0.1689 g Sbst.: 0.2254 g $AgBr$. — 0.1639 g Sbst.: 0.2175 g $AgBr$.

$C_6H_8N_2Br_2O$. Ber. C 25.35, H 2.81, Br 56.33.

Gef. » 25.20, » 2.78, » 56.79, 56.47.

Umsetzung mit Wasser: 1.7 g gelbes Dibromid wurden mit 5 ccm Wasser von Zimmertemperatur zerrieben und einige Stunden stehen gelassen. Die gelbe Farbe des Körpers verschwand rasch. Nach etwa 4 Stdn. wurde der rein weiße Bodenkörper abfiltriert und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Er erwies sich als identisch mit dem Bromhydroxylkörper $C_6H_9N_2O_2Br$, dessen Darstellung weiter unten ersichtlich.

Bromäthoxylverbindung des Acetylaceton-harnstoffs, $C_8H_{13}N_2O_2Br$.

3 g Dibromid, $C_6H_8N_2Br_2O$, wurden mit 80 ccm absolutem Alkohol übergossen. Die überstehende Lösung und der gelbe Boden-

körper wurden bald farblos. Es wurde nun zum Sieden erhitzt, wo bei der Bodenkörper in Lösung ging. Die Lösung färbte sich durch ausgeschiedenes Brom (Zersetzung von Bromwasserstoff) rötlich. Beim Erkalten schied sich ein weißer Körper in spießigen Krystallchen ab. Nach Absaugen der letzteren wurde die Mutterlauge auf die Hälfte eingeengt und mit absolutem Äther gefällt. Es wurden insgesamt 2.5 g erhalten; Ausbeute beinahe quantitativ. Ein Schmelzpunkt war nicht zu beobachten. Von 200° an färbte sich der Körper dunkler, begann bei 330° zu sintern und zersetzte sich zwischen 340—350° unter Aufblähen. Die bei 50° im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz gab folgende analytischen Daten:

0.1976 g Sbst.: 0.2776 g CO₂, 0.0876 g H₂O.
 $C_8H_{13}N_2O_2Br$. Ber. C 38.55, H 5.22.
 Gef. » 38.32, » 4.97.

Es ist bei dem Versuch unbedingt nötig, ganz wasserfreien Alkohol zu nehmen, da das Reaktionsprodukt sonst Bromhydroxylkörper enthält.

Bromhydroxylkörper des Acetylaceton-harnstoffs,
 $C_6H_9N_2O_2Br$.

2.4 g Acetylacetonharnstoff wurden in 40 ccm Eisessig unter geringem Erwärmen gelöst. Zu der 30—40° warmen Lösung wurden 4 ccm Wasser und 20 ccm einer Lösung von 16 g Brom in 100 ccm Eisessig zugefügt und umgeschüttelt. Die Bromlösung wurde sofort entfärbt, und nach ca. einer Minute fing die Lösung an, sich zu trüben. Nach etwa einer halben Stunde war sie zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Hieraus wurde die Verbindung in feinen Nadelchen erhalten, die sich unter dem Mikroskop als balkenförmige Prismen darstellen (die Äthoxylierverbindung krystallisierte ähnlich, aber viel feiner krystallinisch). Es wurden erhalten 2.7 g rein. Die Substanz verfärbte sich von 250° an, sinterte bei ca. 330° und zersetze sich bei ca. 345° unter Aufblähen. Zur Analyse wurde sie bei 60—70° im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

0.2574 g Sbst.: 0.3076 g CO₂, 0.095 g H₂O. — 0.1137 g Sbst.: 0.1344 g CO₂, 0.0876 g H₂O.
 $C_6H_9N_2O_2Br$. Ber. C 32.53, H 4.07.
 Gef. » 32.59, 32.24, » 4.12, 3.70.

Überführung des Bromhydroxylkörpers $C_6H_9N_2O_2Br$ in den Bromhydroxylkörper von Evans $C_6H_{10}N_2O_3Br_2$.

2.5 g Bromhydroxylkörper wurden in 50 ccm Wasser gelöst und in der Kälte unter Umschütteln konzentriertes Bromwasser zulaufen

gelassen. Es begann sofort, unter intermediärer Ausscheidung eines gelben Körpers, die Abscheidung weißer Nadelchen, deren Menge sich rasch vermehrte. Es wurde mit dem Zusatz von Bromwasser so lange fortgefahren, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Hierauf wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Es wurden erhalten 3.2 g oder 94% der Theorie. Die Substanz wurde für die Analyse bei 50—60° im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht und gab folgende Werte:

0.2312 g Sbst.: 0.1924 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₆H₁₀N₂O₃Br₂. Ber. C 22.64, H 3.14.

Gef. » 22.70, » 3.38.

Dibromid der Dibenzalverbindung des Acetylaceton-harnstoffs, C₂₀H₁₆N₂Br₂O.

3 g Dibenzalverbindung C₂₀H₁₆N₂O wurden in der Wärme in 200 ccm Eisessig gelöst. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Lösung unter Umschütteln mit 20 ccm einer Lösung von 8 g Brom in 100 ccm Eisessig versetzt. Die Bromlösung wurde sofort entfärbt, und es fiel ein roter Körper aus. Unter häufigem Umschütteln wurde nun noch 20 Minuten in gut verschlossenem Gefäß stehen gelassen und hierauf der ausgeschiedene Körper abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Die Mutterlauge, mit dem halben Volumen absolutem Äther versetzt, schied noch eine beträchtliche Menge des roten Bromids ab. Da der Körper in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich war, wurde er im Vakuum bei 80° zur Gewichtskonstanz gebracht und roh analysiert.

0.3470 g Sbst.: 0.6690 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.1385 g AgBr. — 0.1407 g Sbst.: 0.1152 g AgBr.

C₂₀H₁₆N₂Br₂O. Ber. C 52.17, H 3.48, Br 34.78.

Gef. » 52.56, » 3.84, » 34.54. 34.84.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren in bis 200° vorgewärmtem Paraffin färbte sich der Körper von 240° an dunkler, sinterte bei 318° und zersetzte sich unter Aufschäumen bei 322—325°.

Mit Alkohol und Wasser reagiert das Dibromid schon in der Kälte unter Bildung eines Bromäthoxyl- resp. Bromhydroxylkörpers.

Bromäthoxylkörper der Dibenzalverbindung, C₂₂H₂₁N₂O₂Br.

5 g Dibromid C₂₀H₁₆N₂Br₂O wurden in 100 ccm völlig absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt. Das Dibromid ging ziemlich schnell in Lösung. Letztere färbte sich durch ausgeschiedenes Brom (zurückzuführen auf Spaltung von Bromwasserstoff) braunrot. Nach Einengen

auf etwa 60 ccm, krystallisierte beim Erkalten ein Körper in orangegelben Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. In auffallendem Licht schillerten sie schön violett. Die Substanz färbte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren von 200° an dunkler, sinterte bei ca. 303—305° und zersetzte sich bei ca. 308° unter Aufblähen. Die Analyse der bei 50° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Daten:

0.2096 g Sbst.: 0.4796 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

C₂₂H₂₁N₂O₂Br. Ber. C 62.11, H 4.94.

Gef. » 62.40, » 5.04.

Bromhydroxylkörper der Dibenzalverbindung, C₂₀H₁₇N₂O₂Br.

5 g Dibromid C₂₀H₁₆N₂Br₂O wurden mit 50 ccm Wasser in der Kälte zerrieben. Es trat rasch Aufhellung der Farbe ein. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Körper abgesaugt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: Orangegegelbe Nadelchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren verfärbte sich die Verbindung langsamer wie die vorige, sinterte bei 304° und zersetzte sich bei 310—312° unter Aufblähen. Für die Analyse wurde die Substanz bei 50° im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht:

0.2634 g Sbst.: 0.5860 g CO₂, 0.1048 g H₂O.

C₂₀H₁₇N₂O₂Br. Ber. C 60.45, H 4.28.

Gef. » 60.67, » 4.45.

Über die Resultate, die bei Kondensation von Acetylacetonharnstoff mit Vanillin und Protocatechualdehyd erhalten wurden, sowie über das Kondensationsprodukt von Dimethylamidobenzaldehyd mit Acetylacetonharnstoff, bei welchem die Farberscheinungen komplizierter sind, hoffe ich in Kürze Näheres berichten zu können.

Gleichzeitig möchte ich mir das Studium der Verbindungen reservieren, die durch Kondensation von Benzoylacetonharnstoff und Acetylacetenthioharnstoff mit aromatischen Aldehyden entstehen.