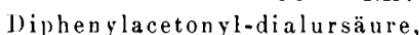
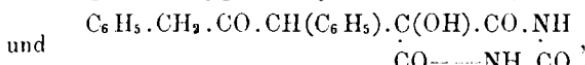
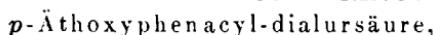
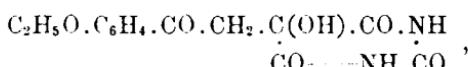
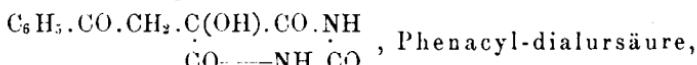


199. O. Kühling und B. Schneider: Über Kondensationsprodukte des Alloxans.

(Eingegangen am 30. März 1909.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ mitgeteilt, daß Alloxan einerseits und Acetophenon, *p*-Äthoxy-acetophenon und Di-benzylketon andererseits beim Sättigen des Gemisches ihrer alkoholischen Lösungen mit Salzsäuregas aldolartige Kondensationsprodukte der Zusammensetzung



bilden, und daß die bis dahin allein eingehender untersuchte Phenacyldialursäure bei vorsichtiger Behandlung mit kohlensaurem Natrium unter Aufspaltung des Dialursäurerestes in Phenacyl-tartronursäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH}).\text{CO}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NII}_2$, übergeht, welche



schon beim Kochen ihrer Lösungen Kohlendioxyd abspaltet und Phenacyl-isohydantoinssäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}.\text{NII}.\text{CO}.\text{NH}_2$, bildet.

Die weitere Ausdehnung der Versuche hat gezeigt, daß auch bei der Einwirkung von Alloxan auf *p*-Methoxy-, *p*-Methyl-, *p*-Äthylacetophenon, α - und β -Naphthylmethylketon, Propiophenon, Benzoylessigester und Benzylmethylketon der Phenacyldialursäure analog zusammengesetzte Kondensationsprodukte erhalten werden, deren Beständigkeit aber von den Substituenten, namentlich denen der dem Dialursäurerest benachbarten Methylengruppe, stark beeinflußt wird. Benzoylaceton reagiert ebenfalls, liefert aber unter Ersatz der endständigen Gruppe $.\text{CO}.\text{CH}_3$ durch den Dialursäurerest Phenacyldialursäure. Aus Aceton, Äthylmethylketon, Acetylaceton, Brenztraubensäureester, Cyanessigester, Oxalessigester, Phenylessigester, *o*-Nitro- und Dinitrotoluol, *o*-Nitrophenylessigsäure einer- und Alloxan andererseits konnten bisher keine Kondensationsprodukte erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3003 [1905]; 41, 1658 [1908].

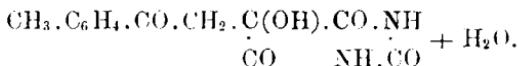
Einige Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen sollen im Folgenden mitgeteilt werden. Sie betreffen die Darstellung und das Verhalten der *p*-Methyl- und *p*-Methoxyphenacyldialursäure, ihrer Acetyl- und Benzoylderivate, des Acetyl- und Benzoylderivats der bisher nur wenig untersuchten *p*-Äthoxyphenacyldialursäure und der Benzoylverbindung der Phenacyldialursäure selbst. Dargestellt und untersucht wurden ferner *p*-Methyl-, *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxyphenacyltartronursäure und -isohydantoinäure und die Monobromsubstitutionsprodukte der Phenacyl- und *p*-Äthoxyphenacyldialursäure. — Die Darstellung der im Benzolkern substituierten Phenacyldialursäuren und ihrer Acetyl-derivate entsprach den in den früheren Mitteilungen angegebenen Verfahren. Die Benzoylderivate wurden durch Erwärmen des Gemisches der Säuren mit Benzoesäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäuremonohydrat erhalten. Zur Darstellung der substituierten Phenacyltartronursäuren wurden die entsprechenden Dialursäurederivate in der in diesen Berichten 41, 1659 [1908] beschriebenen Weise 3 Stunden lang der Einwirkung des Doppelten der äquimolekularen Menge Na_2CO_3 -Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, die Lösung dann angesäuert und das abgeschiedene Gemisch durch Ausschütteln mit Aceton oder Äther — *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxyphenacyltartronursäure sind selbst ziemlich leicht in Aceton löslich — von dem unveränderten Dialursäurederivat befreit. Die entsprechenden Isohydantoinäuren bilden sich beim anhaltenden Erhitzen der Suspension oder Lösung der Tartronursäuren in Aceton. Zur Darstellung der genannten Brom-derivate wurde die konzentrierten Eisessiglösungen der Phenacyl- und *p*-Äthoxyphenacyldialursäure mit einem Mol.-Gew. Brom bis zum Verschwinden der Bromfarbe erwärmt und die Produkte durch Zusatz von Ligroin bzw. Benzol und Ligroin zur Abscheidung gebracht.

Die erhaltenen Verbindungen sind sämtlich in Wasser schwer lösliche, krystallinische Körper. *p*-Methyl- und *p*-Methoxy-phenacyldialursäure besitzen die Eigenschaften schwacher Säuren; bei der Titrierung neutralisiert die erstere etwas mehr als eine Molekel Alkalilauge, die letztere annähernd diese Menge, doch sind die Umschläge sehr unscharf. Die Verbindungen lösen sich in dem Doppelten der äquimolekularen Menge Na_2CO_3 -Sodalösung nur annähernd vollständig auf. Die alkoholischen Lösungen der Säuren werden durch Natriuniäthylatlösung sofort gefällt. *p*-Methyl-, *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxy-phenacyltartronursäure besitzen stärker saure Eigenschaften; sie lösen sich in der äquimolekularen Menge Na_2CO_3 -Sodalösung klar auf. Die Verbindungen bilden schwer lösliche Bleisalze, von denen die der *p*-Methyl- und *p*-Methoxyphenacyltartronursäure beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit

krystallisieren, während das der *p*-Äthoxyphenacyltartronursäure amorph bleibt. Die entsprechenden Isohydantoinsäuren besitzen sehr schwach saure Eigenschaften. Sie neutralisieren weniger als die einer Molekel entsprechende Menge Na_2CO_3 . Natronlauge, in verdünnter Sodalösung sind sie unlöslich. Schwer lösliche Salze wurden auch aus alkoholischen Lösungen nicht erhalten. Die oben erwähnten Bromverbindungen enthalten jedenfalls das Halogen in der dem Dialursäurerest benachbarten Gruppe. Dafür spricht, daß beim Behandeln der leicht zersetzbaren Verbindungen mit verdünnten Alkalien der stechende Geruch des α -Bromacetophenons auftritt. Die Verbindungen besitzen wesentlich stärker saure Eigenschaften als ihre nicht bromierten Homologen. Bei der Titration neutralisieren sie annähernd drei Äquivalente Na_2CO_3 ; beim Versetzen ihrer alkoholischen Lösungen mit Silbernitrat und der den Metallsalz äquivalenten Menge alkoholischem Ammoniak bilden sie Salze, welche 3 Atome Silber enthalten.

Experimentelles.

p-Methylphenacyl-dialursäure.



10.5 g *p*-Methylacetophenon in 40 ccm Alkohol und 12 g im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Alloxan in 20 ccm Wasser wurden vereinigt und die Mischung bei -7° mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 48 Stunden wurden die abgeschiedenen Krystalle isoliert, in Aceton gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Die Verbindung wird so in weißen Blättchen erhalten, welche nach vorheriger Bräunung bei $241-242^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 17 g gleich 78 % der Theorie. Die luft- und vakuumbrockne Substanz verliert bei 110° eine Molekel Wasser.

0.2103 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.4083 g CO_2 , 0.0870 g H_2O . — 0.2100 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 17.6 ccm N (23° , 761 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 53.06, H 4.76, N 9.52.
Gef. » 52.95, » 4.63, » 9.68.

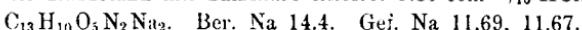
0.2031 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4193 g CO_2 , 0.0824 g H_2O . — 0.1912 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 16.6 ccm N (20° , 769 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 56.52, H 4.35, N 10.14.
Gef. » 56.30, » 4.54, » 10.23.

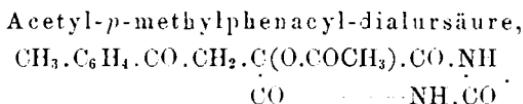
0.8308 g vakuumbrockne Substanz neutralisierten 29.4 ccm Na_2CO_3 (im starken Überschuß gelöst, mit Salzsäure zurücktitriert, Phenolphthalein als Indicator). Für eine einbasische Säure berechnet 28.3 ccm.

p-Methylphenacyldialursäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich leicht, sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylatlösung fiel ein weißer, amorpher Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

0.267 g Sbst.: 0.0962 g Na₂SO₄. — 0.1941 g Sbst., im Platintiegel verascht und der Rückstand mit Salzsäure titriert: 9.85 ccm n/10-HCl.

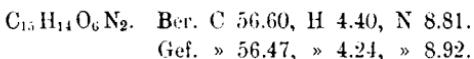


Da die Verbindungen der Phenacyldialursäure-Reihe durch Alkalien leicht verändert werden, so erschien es nötig, festzustellen, daß die analysierte Verbindung tatsächlich ein Salz der *p*-Methylphenacyldialursäure war. Zu diesem Zweck wurde eine Probe mit alkoholischer Salzsäure zersetzt, abgedampft und der Rückstand aus Aceton und Wasser krystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten den unveränderten Schmelzpunkt der Methylphenacyldialursäure.

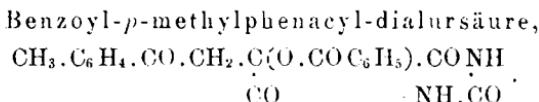


Diese Verbindung entsteht, wenn ca. 2 g Methylphenacyldialursäure mit 10–15 ccm Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen Schwefelsäuremonohydrat verrührt werden. Nach kurzer Zeit tritt klare Lösung ein. Falls das Acetyl-derivat nicht direkt auskrystallisiert, so gießt man auf Eis, löst die nach Zersetzung des Anhydrids zurückbleibende weiße Masse in Aceton und bewirkt die Abscheidung in Krystallen durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Man erhält schief abgeschnittene Blättchen, welche sich bei 220° unter Gasentwicklung zersetzen.

0.2150 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4452 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.2082 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 16 ccm N (21°, 760 mm).



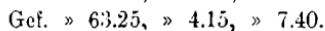
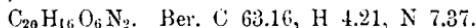
Die Verbindung ist fast unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Benzol und Äther, schwer in Wasser, leicht in Aceton und heißem Alkohol.



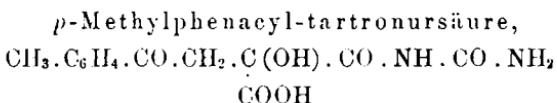
1 g Säure wird mit 4 g frisch destilliertem Benzoesäureanhydrid verrieben, im Wasserbade bis zum Schmelzen des Anhydrids erhitzt, 4 Tropfen Monohydrat zugegeben und unter Umrühren bis zur Gelbfärbung der Mischung weiter erhitzt. Die etwas abgekühlte Masse wird nun mit Äther behandelt und der ungelöste Teil in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten

krystallisieren weiße Prismen, welche sich nach vorheriger Bräunung unter Gasentwicklung bei 215° zersetzen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.2011 g Sbst.: 0.4664 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 761 mm).

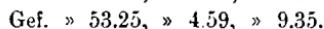
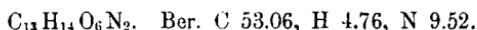


Die Verbindung ist in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin schwer, in Eisessig und siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Aceton leicht löslich.



2.76 g fein gepulverte *p*-Methylphenacyldialursäure werden mit 200 ccm $\text{n}/_{10}$ -Sodalösung unter schwachem Erwärmen geschüttelt, bis nach einigen Minuten annähernd klare Lösung eingetreten ist, und dann rasch abgekühlt. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die filtrierte Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, der nach kurzer Zeit abgeschiedene, fein krystallinische, weiße Niederschlag über gehärtetem Filter abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird nun im Vakuum scharf getrocknet und dann so oft anhaltend mit Aceton ausgeschüttelt, bis das Filtrat beim Verdunsten nur noch geringe Mengen eines Rückstandes hinterläßt, der den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie der nicht gelöste Anteil. Die Verbindung wird so direkt analysenrein erhalten. Umkrystallisieren ist kaum möglich, da sie sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löst, bei längerem Erhitzen aber zersetzt. Die Säure bildet weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 139° unter geringer Gasentwicklung schmelzen, bei weiterem Erhitzen wieder halbfest werden und sich schließlich unter erneuter stärkerer Gasentwicklung bei 158° zersetzen. Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0.2155 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 765 mm).



Das Verhalten der Verbindung gegen indifferente Lösungsmittel und $\text{n}/_{10}$ -Sodalösung ist im Vorstehenden und in der Einleitung beschrieben. Wird die Lösung der Säure in der äquivalenten Menge $\text{n}/_{10}$ -Sodalösung mit der wässrigen Lösung von überschüssigem Bleinitrat versetzt, so fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich im

Laufe von ca. 24 Stunden unter der Flüssigkeit in nadelförmige Prismen verwandelt.

0.2699 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.1028 g PbSO₄.
 $(C_{13}H_{13}O_6N_2)_2Pb$. Ber. Pb 26.1. Gef. Pb 26.01.

p-Methylphenacyl-isohydantoinssäure,
 $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.CO.NH_2$.

Scharf getrocknete *p*-Methylphenacyltartronursäure bzw. das bei ihrer Herstellung direkt abgeschiedene Gemisch wird mit wenig Aceton am Kühler bis zur Lösung gekocht. Das aus der erkalteten Flüssigkeit auskristallisierte Produkt wird mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, gewaschen und von neuem aus Aceton krystallisiert. Man erhält so weiße, prismatische Blättchen, die bei 163—164° unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Analyse diente ein im Vakuum getrocknetes Präparat.

0.2099 g Sbst.: 0.4419 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 19.1 ccm N (21°, 768 mm).

C₁₂H₁₄O₄N₂. Ber. C 57.60, H 5.6, N 11.20.
 Gef. » 57.42, » 5.7, » 11.29.

0.2077 g neutralisierten 5.2 ccm n/10-Natronlauge; für eine einbasische Säure berechnet: 8.3 ccm.

Die Verbindung ist in heißem Wasser und siedendem Aceton ziemlich leicht, in Alkohol, Eisessig und Chloroform mäßig, in kaltem Wasser und Aceton, Benzol und Äther schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin.

p-Methoxyphenacyl-dialursäure,
 $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.C(OH).CO.NH$
 $CO---NH.CO$.

Die Verbindung entsteht aus je 10 g *p*-Methoxyacetophenon und 10.7 g entwässertem Alloxan in der bei der Darstellung der *p*-Methylphenacyl-dialursäure beschriebenen Weise. Man erhält weiße, prismatische Blättchen, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.2112 g Sbst.: 0.4135 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 764 mm).

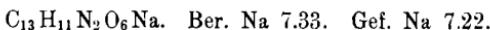
C₁₃H₁₂O₆N₂. Ber. C 53.42, H 4.11, N 9.59.
 Gef. » 53.40, » 4.09, » 9.73.

0.2715 g Sbst.: 9.2 ccm n/10-Barytwasser; berechnet für eine einbasische Säure: 9.3 ccm.

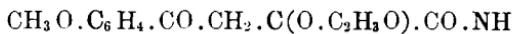
Die Verbindung ist in Ligroin fast unlöslich, wenig löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser,

sehr leicht in Aceton. Das aus der alkoholischen Lösung mittels überschüssigem Natriumäthylat gefällte Natriumsalz gab, vakuum-trocken, bei der Analyse folgenden Wert:

0.3481 g Sbst., im Platintiegel verascht und der Rückstand titriert 10.9 ccm $n\frac{1}{10}$ -Salzsäure.

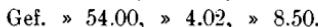
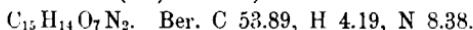


Acetyl-p-methoxyphenacyl-dialursäure,

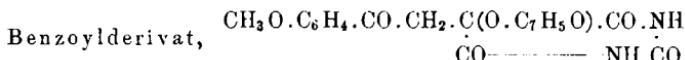


Diese in derselben Weise wie das Acetyl-derivat der *p*-Methyl-phenacyldialursäure dargestellte Verbindung bildet weiße, rechteckige Blättchen, welche nach vorheriger Bräunung bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

0.2001 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3962 g CO_2 , 0.0719 g H_2O . — 0.1899 g Sbst.: 13 ccm N (20° , 758 mm).

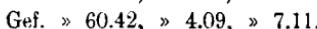
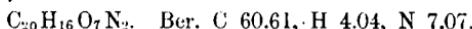


Fast unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser und Chloroform, leicht in Aceton und heißem Alkohol. Überschüssige Sodalösung nimmt die Verbindung auf, verändert sie aber allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

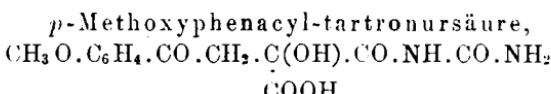


Die Verbindung wird in derselben Weise wie das Benzoylderivat der *p*-Methylphenacyldialursäure bereitet. Aus Alkohol weiße, prismatische Blättchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.2100 g Sbst.: 0.4652 g CO_2 , 0.0768 g H_2O . — 0.1907 g Sbst.: 11.7 ccm N (21° , 759 mm).



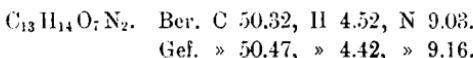
Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin, leichter in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton; löslich in verdünnten, kohlensauren Alkalien.



$\frac{1}{100}$ Mol. *p*-Methoxyphenacyldialursäure wird mit ca. 220 ccm $n\frac{1}{10}$ -Sodalösung (die Säure verlangt zur annähernd vollständigen Lösung etwas mehr Carbonat als die *p*-Methylphenacyldialursäure), in der bei

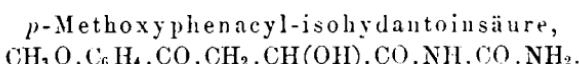
der Darstellung der *p*-Methylphenacyltartronursäure angegebenen Weise behandelt, das mittels Salzsäure ausgefällt und scharf getrocknete Produkt aber nicht mit Aceton, sondern mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Die Verbindung bleibt so analysenrein in Form feiner, zu Büscheln vereinigter Nadeln zurück; da sie in Aceton wesentlich leichter löslich ist als die analoge *p*-Methylphenacyltartronursäure, kann sie auch durch Lösen in diesem Mittel bei gewöhnlicher Temperatur und Zusatz von Wasser oder Äther umkristallisiert werden. Sie schmilzt bei 144° unter schwacher Gasentwicklung, wird beim weiteren Erhitzen wieder halbfest und zersetzt sich schließlich unter stärkerer Gasentwicklung bei 157°. Zur Analyse dienten im Vakuum getrocknete Präparate.

0.1987 g Sbst.: 0.3677 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1899 g Sbst.: 15.0 ccm N (22°, 762 mm).



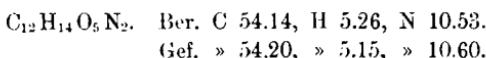
Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aceton leichter löslich als *p*-Methylphenacyltartronursäure; sehr schwer wird sie von Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin aufgenommen. Das Bleisalz entsteht beim Behandeln der Lösung der Säure in der äquivalenten Menge $\frac{n}{10}$ -Sodalösung mit Bleinitrat; die zunächst abgeschiedenen amorphen Flocken verwandeln sich beim Stehen unter der Reaktionsflüssigkeit in weiße Nadeln.

0.2293 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0839 g PbSO₄.
 $(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2)_2\text{Pb. Ber. Pb } 25.09. \text{ Gef. Pb } 24.99.$



Entsteht beim anhaltenden Kochen der Acetonlösung der vorstehend beschriebenen Verbindung oder der wäßrigen Lösung der *p*-Methoxyphenacyldialursäure. Zur Reinigung wird mit Sodalösung geschüttelt und aus Aceton umkristallisiert. Analysiert wurden auf dem Wasserbade getrocknete Präparate.

0.2002 g Sbst.: 0.3979 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 756 mm).

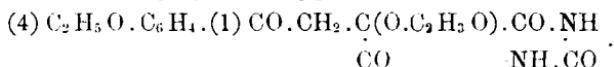


Fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Aceton, kaltem Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

0.3494 g Sbst.: 9.03 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkalilauge (Phenolphthalein): für eine einbasische Säure berechnet: 13.13 ccm.

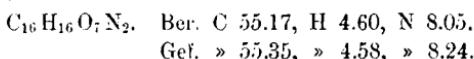
Die alkoholische Lösung der Verbindung bleibt auf Zusatz der zwei Molekülen entsprechenden Menge alkoholischer Natriumäthylat-lösung klar; auf Zusatz von Äther scheidet sich ein äußerst hygro-skopisches Produkt ab, welches in alkoholischer Lösung durch gleichfalls alkoholische Lösungen von Kupferchlorid, Eisen-, Kobalt-, Zink- und Nickelchlorid nicht gefällt wird; alkoholisches Quecksilberchlorid fällt einen weißen, flockigen Niederschlag, Silbernitrat eine weiße Verbindung, welche sich an der Luft rasch dunkel färbt.

Acetyl-p-äthoxyphenacyl-dialursäure,



Weisse, rechteckige Blättchen, aus Aceton und Wasser, welche bei 207° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

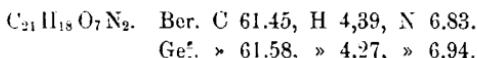
0.1901 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 758 mm).



Fast unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Wasser, Ather, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und heißem Alkohol.

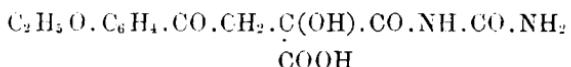
Prismatische, weiße Blättchen, aus Alkohol, welche bei 224° unter Zersetzung schmelzen. Bei 110° getrocknet.

0.1909 g Sbst.: 0.431 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 10.9 ccm N (23°, 761 mm).



Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in Aceton.

p-Äthoxyphenacyl-tartronursäure,



Die Darstellung dieser Verbindung entspricht der der *p*-Methoxy-phenacyltartrorsäure; aus Aceton wird die Säure in kleinen, weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, welche bei 134° unter geringer Gasentwicklung schmelzen, darauf wieder fest werden und sich unter erneuter Gasentwicklung bei 157° vollständig zersetzen. Im Vakuum getrocknet.

0.2111 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 14.8 ccm N (24°, 765 mm).

C₁₄H₁₆O₇N₂. Ber. C 51.85, H 4.94, N 8.64.
Gef. » 51.79, » 4.85, » 8.55.

Das Verhalten der Verbindung gegen Lösungsmittel entspricht annähernd dem der *p*-Methoxyphenacyltartronursäure. — Das Bleisalz wurde nur in amorpher Form erhalten; es wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

0.2541 g Sbst.: 0.09 g PbSO₄.
(C₁₄H₁₅O₇N₂)₂Pb. Ber. Pb 24.27. Gef. Pb 24.19.

p-Äthoxyphenacyl-isohydantoinsäure,
C₂H₅O.C₆H₄.CO.CH₂.CH(OH).CO.NH.CO.NH₂,

wurde in derselben Weise wie die entsprechende Methoxyverbindung erhalten. Weiße säulenförmige Prismen (aus Aceton); zersetzt sich bei 162—163° unter Gasentwicklung. Auf dem Wasserbad getrocknet.

0.1919 g Sbst.: 0.3985 g CO₂, 0.0969 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 17.3 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₃H₁₆O₅N₂. Ber. C 55.71, H 5.71, N 10.00.
Gef. » 55.93, » 5.65, » 10.01.

Fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer löslich in Aceton, leichter in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

0.1952 g Sbst.: 5.2 ccm n/10-Alkalilauge, für eine einbasische Säure berechnet 7.0 ccm.

p-Äthoxy-brom-phenacyl-dialursäure,
C₂H₅O.C₆H₄.CO.CHBr.C(OH).CO.NH
CO—NH-CO

6.12 g *p*-Äthoxyphenacyldialursäure in 60 ccm Eisessig werden mit der Lösung von 3.2 g Brom in 20 ccm Eisessig versetzt und die Mischung bis zum Verschwinden der Bromfarbe auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Benzol und Ligroin versetzt. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, zur Reinigung in Aceton gelöst und durch Zusatz von Wasser oder Benzol und Ligroin wieder abgeschieden. Weiße, konzentrisch vereinigte Nadeln, welche von 171° an sintern und sich bei 201° zersetzen. Im Vakuum getrocknet.

0.2001 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1921 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 769 mm). — 0.1701 g Sbst.: 0.0828 g AgBr.

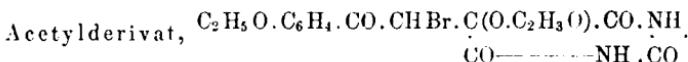
C₁₄H₁₃O₆N₂Br. Ber. C 43.64, H 3.38, N 7.27, Br 20.78.
Gef. » 43.71, » 3.34, » 7.19, » 20.61.

Fast unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton und heißem Wasser.

0.2126 g neutralisierten 15.2 ccm Na_2CO_3 -Alkalilauge; unter der Annahme, daß die Säure dreibasisch ist, berechnen sich 16.5 ccm. Die Titrierung muß rasch durchgeführt werden, damit Zersetzung vermieden wird; der Umschlag ist schärfer als bei der nicht bromierten Säure. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit der alkoholischen Lösung der 4 Moleküle entsprechenden Menge Silbernitrat und weiterem Zusatz der 4 Moleküle entsprechenden Menge von alkoholischem Ammoniak, wurde ein weißer amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. Zur Analyse wurde die im dunklen Vakuumexiccator getrocknete Substanz mit wäßrigem Chlornatrium digeriert.

0.2100 g Sbst.: 0.1285 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{BrAg}_3$. Ber. Ag 45.88 Gef. Ag 46.06.



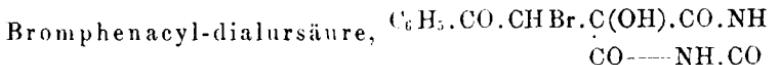
Die Verbindung wird mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäuremonohydrat in der mehrfach beschriebenen Weise gewonnen. Aus Aceton und Wasser erhält man Aggregate blättchenförmiger Krystalle, welche von 165° an sintern und sich bei $178-179^\circ$ unter Gasentwicklung zersetzen. Im Vakuum getrocknet.

0.1987 g Sbst.: 11.6 ccm N (23° , 759 mm). — 0.1614 g Sbst.: 0.0703 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2\text{Br}$. Ber. N 6.56, Br 18.73.

Gef. » 6.72, » 18.54.

Sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton.



Die Verbindung wird in der bei der *p*-Äthoxybromphenacyldialursäure beschriebenen Weise erhalten und gereinigt. Sie bildet konzentrisch vereinigte Nadeln, welche nach vorheriger Bräunung bei 217° unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0.2281 g Sbst.: 0.3525 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 12.5 ccm N (23° , 771 mm). — 0.1799 g Sbst.: 0.0984 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Ber. C 42.23, H 2.64, N 8.21, Br 23.46.

Gef. » 42.15, » 2.84, » 8.11, » 23.28.

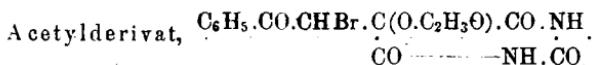
Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aceton.

0.2026 g Substanz neutralisierten 17 ccm Na_2CO_3 -Alkalilauge, für eine dreibasische Säure berechnet 17.8 ccm.

Das im Vakuum getrocknete Silbersalz gab folgenden Analysenwert:

0.2614 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

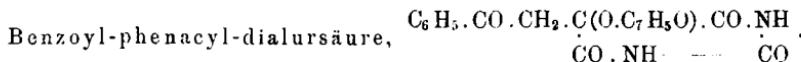
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{BrAg}_3$. Ber. Ag 48.93. Gef. Ag 49.24.



Rechteckige Prismen, welche von 181° an sintern, und bei 194° unter Gasentwicklung schmelzen. Im Vakuum getrocknet.

0.1991 g Sbst.: 13 ccm N (24° , 761 mm). — 0.1701 g Sbst.: 0.0826 g Ag Br.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$. Ber. N 7.31, Br 20.89.
Gef. » 7.51, » 20.72.



Aus Phenacyldialursäure, Benzoesäureanhydrid und Monohydrat. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 252° . Bei 110° getrocknet.

0.2199 g Sbst.: 0.5027 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 12.8 ccm N (24° , 761 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 62.29, H 3.82, N 7.65.
Gef. » 62.35, » 3.93, » 7.44.

Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Aceton.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

200. G. Panajotow: Zur Trennung des Antimons und Zinns.

(Eingegangen am 29. März 1909.)

Die Trennung des Antimons und Zinns gehört zu den mißlichsten Arbeiten der analytischen Chemie. Die bis jetzt bekannten neueren Methoden zur Trennung dieser Metalle sind die von F. W. Clarke, modifiziert von F. Henz¹⁾, von Vortmann und Metzl²⁾ und die von A. Czerwek³⁾. Von diesen Methoden ist die von Vortmann und Metzl die einfachste und gibt brauchbare Resultate.

Ich will aber hier die Aufmerksamkeit auf die Tatsache richten, daß das Löslichkeitsverhältnis der Sulfide des Antimons und Zinns in Salzsäure zur Trennung dieser beiden Metalle ausgenützt werden kann,

¹⁾ Treadwell, Analyt. Chemie 4. Aufl. Bd. II. S. 180.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie **44**, 525 [1905].

³⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie **45**, 505 [1906].