

Beim Verdunsten des ammoniakalischen Filtrats von obigem Amid im Vakuum hinterblieb ein dunkelbrauner, schmieriger Rückstand, aus dem sich keine feste Substanz mehr gewinnen ließ.

Bei vorstehender Untersuchung erfreute ich mich der wertvollen Mitarbeit meines Privatassistenten Hrn. Dr. Richard Gaettens, wofür ich demselben auch hier meinen besten Dank ausspreche.

174. O. Stark und M. Bögemann: Über 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin. III. Mitteilung: Kondensation mit aromatischen Aldehyden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 6. April 1910.)

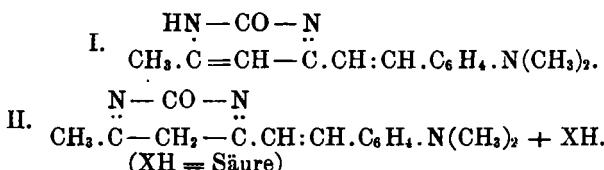
In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns Kondensationsprodukte von 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin (Acetylaceton-harnstoff) mit aromatischen Aldehyden beschrieben, die — namentlich in Form ihrer Salze — Farbstoff-Charakter haben. Der in den Verbindungen enthaltene Chromophor ist in der früheren Mitteilung näher besprochen worden. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bögemann hat der Verfasser nun noch einige weitere Kondensationsprodukte des Acetylaceton-harnstoffs mit aromatischen Aldehyden untersucht. Mit Vanillin, Protocatechualdehyd und *p*-Dimethylamido-benzaldehyd wurden nach der früher beschriebenen Methode Benzalverbindungen erhalten, die sowohl in freiem Zustand, namentlich aber in Form ihrer Salze, oder deren Lösungen sehr stark gefärbt waren. Diese Kondensationsprodukte erwiesen sich als Monobenzalverbindungen — es hatte nur eine Methylgruppe²⁾ kondensiert. Dibenzalverbindungen — der Dibenzalverbindung des Benzaldehyds entsprechend³⁾ — wurden nicht beobachtet. Die erhaltenen Kondensationsprodukte waren in Alkohol äußerst schwer löslich⁴⁾, und die Kondensation blieb daher bei den Monobenzalverbindungen stehen. Für die Farberscheinungen der mit Vanillin und Protocatechualdehyd erhaltenen Körper und ihrer Salze genügen die früher gemachten theoretischen Ausführungen⁵⁾. Vom Kondensationsprodukt mit Dimethylamido-benzaldehyd hingegen leiten sich zwei Reihen verschieden gefärbter Salze ab. Alle organischen Säuren und, von anorganischen Säuren, Phosphorsäure liefern, einerlei, in welcher Konzentration und welchem Überschuß angewandt,

¹⁾ Diese Berichte 42, 702 [1909]. ²⁾ ibid. S. 703. ³⁾ ibid. S. 704.

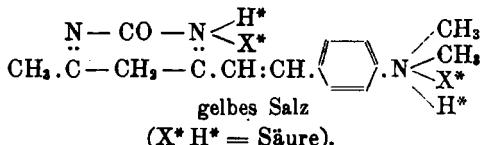
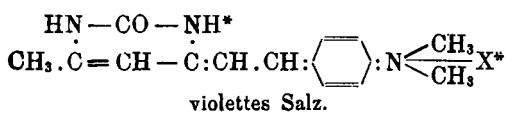
⁴⁾ ibid. S. 703. ⁵⁾ Diese Berichte 42, 702 u. 703 [1909].

violette Lösungen, denen violette Salze zu Grunde liegen, die nur ein Molekül Säure addiert enthalten. Stark verdünnte Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure geben ebenfalls violette Lösungen, denen Salze mit einem addierten Säuremolekül zu grunde liegen. Konzentriertere, wäßrige, nämlich stärker als 2-n. Mineralsäuren geben hingegen gelbe Lösungen, die ihre Farbe gelben Salzen, in denen 2 Moleküle Säure addiert sind, verdanken. Verdünnt man die mit konzentrierten Mineralsäuren erhaltenen gelben Lösungen durch Wasser, so geht die gelbe Farbe der Lösungen entsprechend dem Grade der Verdünnung über Grün in Violett über.

Nach den früheren Ausführungen kommt dem Kondensationsprodukt, das mit *p*-Dimethylamido-benzaldehyd erhalten wurde, die folgende Formel I zu, während den tiefer gefärbten Salzen die Formel II zuzuschreiben wäre.



Die chinoide Anordnung der Doppelbindungen im Acetylaceton-barnstoffring (Formel II) gibt nun zwar eine Erklärung dafür, daß die Farbe bei der Salzbildung vertieft wird, aber die obigen Formeln bringen nicht zum Ausdruck, warum bei der Salzbildung mit einem Säuremolekül so tief gefärbte, nämlich violette Körper entstehen, während die Salze mit zwei Säuremolekülen nicht tiefer gefärbt sind, als der freie Körper selbst. Verfasser hat nun als einzige plausible Erklärung für die Salze der Dimethylamido-benzalverbindung die folgenden Formelbilder in Betracht gezogen.



Die aufgestellten Formeln illustrieren in befriedigender Weise den Übergang der violetten Salze in gelbe Salze bei Addition eines zweiten Säuremoleküls, und den umgekehrten Vorgang, den Übergang der gelben in die violetten Salze, durch Verlust eines Säuremoleküls.

Experimenteller Teil.

Kondensation von 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin mit Vanillin: Benzalverbindung $C_{14}H_{14}N_2O_3$.

5 g 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin (1 Mol.) wurden mit 8 g Vanillin ($1\frac{1}{4}$ Mol.) in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 16 Tropfen Piperidin versetzt und 48 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich bald rot und schied einen in gelben Nadeln krystallisierenden Körper aus.

Die Menge des nach dem Erkalten abfiltrierten Reaktionsproduktes betrug 5.8 g. Der Körper war sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Essigäther, Aceton, Benzol, Toluol und Petroläther. Zur Reinigung wurde er in sehr viel absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung schied den Körper aber erst nach starkem Einengen in Krusten gelber Nadelchen ab. Die Substanz schmilzt bei 254° . Sie verbrennt äußerst schwer und lieferte nur befriedigende Stickstoffwerte, während die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sehr wechselnde Werte gaben (der aufgeführte Wert ist der beste).

0.1635 g Sbst.: 0.3825 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.1963 g Sbst.: 18.7 ccm N (18° , 755 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 65.09, H 5.46, N 10.85.
Gef. » 63.80, » 5.81, » 10.93.

Salze: Die Substanz löst sich in:

1. verdünnter Salzsäure mit brauner Farbe. Salz: braunrot;
2. verdünnter Salpetersäure mit gelbbrauner Farbe. Salz: gelbbraun;
3. verdünnter Essigsäure mit brauner Farbe. Salz: braunrot;
4. verdünnter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Salz: braunrot;
5. Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit tief brauner Farbe.

Die schwach essigsäure Lösung der Substanz färbt Rohseide und Baumwolle braun an, doch ist die Farbe nicht alkaliecht.

Salzaures Salz: Dasselbe wurde in braunroten, kleinen Nadelchen erhalten durch zweimaliges Umkristallisieren der Benzalverbindung aus 2-n. Salzsäure. Das salzaure Salz sintert bei 240° und schmilzt bei 250° . Die exsiccatorgetrocknete Substanz gab folgende Werte:

0.1887 g Sbst.: 0.0856 g AgCl. — 0.2260 g Sbst.: 0.1068 g AgCl.
($C_{14}H_{14}N_2O_3$)HCl. Ber. Cl 12.04. Gef. Cl 11.23, 11.69.

Kondensation von 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin mit Protocatechualdehyd: Benzalverbindung $C_{13}H_{12}N_2O_3$.

5 g Acetylaceton-harnstoff wurden mit 7 g Protocatechualdehyd in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst; die Lösung wurde mit 16 Tropfen Piperidin versetzt und 48 Stunden lang am Rückflußkühler zum

Sieden erhitzt. Es schied sich bald ein dunkelbraunes Kondensationsprodukt aus. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Menge des Reaktionsproduktes wog 12 g.

Die sehr undeutlich krystallinische Substanz war aus keinem Lösungsmittel gut zu krystallisieren. Sie war unlöslich in Aceton, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Aus letzteren drei Lösungsmitteln konnte sie aber auch nur als Krusten bildender Überzug an den Gefäßwänden erhalten werden. Zur Reinigung wurde der erhaltene Körper in wässrigem Ammoniak, in dem er leicht löslich war, gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure aus der Lösung gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Die durch Einleiten von Kohlensäure erhaltenen Fällungen waren äußerst voluminos und ließen sich nur sehr schwer trocken absaugen. Sie wurden daher nach gründlichem Auswaschen mit Wasser auf Tonplatten im Exsiccator getrocknet. Der Körper zeigte bis zu 300° keinen Schmelzpunkt, verfärbte sich aber stark. Die Koblenstoffwerte, die die Substanz bei der Analyse gab, fielen stets ca. 1—2 % zu niedrig aus, während die Stickstoffbestimmung, wie bei dem vorigen Körper, gut stimmte.

0,2076 g Sbst.: 20.2 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.26.

Salze: In verdünnten 2-n. Säuren löst sich die Substanz nur beim Erwärmen und zwar:

1. In verdünnter Schwefelsäure zu einer braunen Lösung; das auskristallisierende Salz ist braun.
2. In verdünnter Salzsäure zu einer braunen Lösung; das auskristallisierende Salz ist braun, aber heller wie das Sulfat.
3. In verdünnter Essigsäure zu einer braunen Lösung; das auskristallisierende Salz ähnelt dem Sulfat.

Ein Erhitzen mit 2-n. Salpetersäure zerstört den Körper.

Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper ohne Zerstörung mit tief dunkelbrauner Farbe auf.

Die schwach essigsäure Lösung des Körpers färbt Rohseide, Wolle, Baumwolle braun an, aber nicht alkaliecht.

Kondensation von 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin mit p-Dimethylamido-benzaldehyd. Benzalverbindung $C_{15}H_{17}N_3O$.

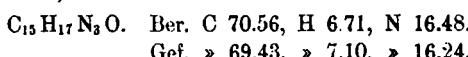
5 g Acetylaceton-harnstoff wurden mit 7 g p-Dimethylamido-benzaldehyd in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit 16 Tropfen Piperidin versetzt und 48 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es schied sich bald ein Körper in roten Blättchen

aus. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde derselbe abfiltriert und im Exsiccator über Kali getrocknet. Ausbeute 5 $\frac{1}{2}$, g.

Der Körper war schwer löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Essigäther, Benzol und Toluol. Aus wäßrigem Methylalkohol umkristallisiert, wurde er in roten Blättchen erhalten. Das Trocknen muß im Kalixexsiccator, am besten in Gegenwart einer Spur Ammoniak, erfolgen, da der Körper, in Berührung mit Säuren, äußerlich sofort violett anläuft. Die Substanz sinterte bei 245° und schmolz bei 250—252°.

Auch diese Substanz lieferte ohne weiteres einen guten Stickstoffwert, während die Kohlenstoffwerte variierten und auch der aufgeführte reichlich niedrig ist.

0.1448 g Sbst.: 0.3686 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.2326 g Sbst.: 32.85 ccm N (18°, 757 mm).



Salze: Organische Säuren: Eisessig, Ameisensäure, Oxalsäure, Bernsteinäsüre, Milchsäure und Phosphorsäure, einerlei, in welcher Konzentration, geben mit dem Körper tiefviolette Lösungen. Stark verdünnte anorganische Mineralsäuren, z. B. 10-n, Salzsäure und Schwefelsäure, geben ebenfalls violette Lösungen, stärker als 3-n. Mineralsäuren dagegen gelbe Lösungen. Beim Verdünnen der mit konzentrierten Mineralsäuren erhaltenen Lösungen geht die Farbe von Gelb über Grün in Violett über. Eine Ausnahme macht verdünnte Salpetersäure, die auch in stark verdünntem Zustande nur gelbe Lösungen liefert, denen offenbar Salze mit zwei addierten Säuremolekülen zugrunde liegen.

Salzaures Salz, (C₁₅H₁₇N₃O)(HCl)₂.

Das zweifach salzaure Salz wurde hergestellt wie folgt:

Die Substanz wurde in Alkohol suspendiert und unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit bis zur Sättigung trockne Salzsäure eingeleitet. Vorübergehend wurde die Lösung violett, dann ging die Farbe über Grün in Gelb über. Es schied sich ein Brei gelber Krystallnadeln aus. Derselbe wurde rasch abgesaugt, mit trockenem, mit Salzsäure gesättigtem Äther gewaschen und in einem Schwefelsäure-Exsiccator, der mit Salzsäuregas gefüllt war, getrocknet. An der Luft läuft der Körper unter Salzsäure-Abgabe sehr rasch violett an.

Der Salzsäure-Gehalt des Salzes ließ sich gut titrimetrisch ermitteln und zwar ohne Indicator, indem das Verschwinden der violetten Farbe der Lösung bei der Neutralisation der Salzsäure als Umschlag benutzt wurde.

Das Abwägen der Substanz muß sehr rasch erfolgen, da wie gesagt die Substanz an der Luft ständig Salzsäure abgibt und violett anläuft. Es wurde daher in ein gewogenes, mit Wasser gefülltes Becherglas eine kleine Menge Substanz, die dem mit Salzsäure gefüllten Exsiccator entnommen war, rasch eingetragen und durch Wägung der Lösung dann das angewandte Gewicht festgestellt.

0.107 g Sbst.: 6.8 ccm NaOH .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O})(\text{HCl})_2$. Ber. HCl 22.2. Gef. HCl 23.2.

Einfach salzaures Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O})\text{HCl}$.

Beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Kali ging das zweifach salzaure, gelbe Salz rasch in das violette, einfach salzaure über. Die Substanz wurde in feingepulvertem Zustand mit möglichst großer Oberfläche 14 Tage über Kali im Vakuum stehen gelassen und während der Zeit des öfteren neu verrieben. Der so erhaltenen tiefvioletten Körper gab folgenden Chlorwert:

0.3780 g Sbst.: 0.1938 g AgCl.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O})\text{HCl}$. Ber. Cl 12.21. Gef. Cl 12.60.

Die essigsame Lösung der Substanz färbt Seide, Wolle und Baumwolle violett an, aber nicht alkaliecht.

175. W. Strecke: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Bortrichlorid, Chlorschwefel, sowie auf das Chlorid und die Ester der schwefligen Säure.

(Eingegangen am 11. April 1910.)

Organische Verbindungen haben mit Hilfe des Grignardschen Reaktion Khotinsky und Melamed¹⁾ erhalten, indem sie verschiedene Borsäureester mit magnesiumorganischen Verbindungen zusammenbrachten. Bei diesen Reaktionen wird stets nur ein Alkoholrest des Esters durch die Alkyl- oder Arylgruppe ersetzt, und da die zunächst entstehenden Borsäureester bei der Zersetzung mit Wasser verseift werden, so gelangt man schließlich zu den entsprechenden substituierten Borsäuren.

Da man von dem außerordentlich reaktionsfähigen Bortrichlorid vielleicht eine lebhaftere Einwirkung erwarten konnte, habe ich dieses Produkt auf Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen, in der Absicht, durch geeignete Versuchsbedingungen einen weitergehenden Ersatz der Chloratome durch Phenylgruppen zu erreichen und auch zu der von Michaelis²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Diphenylborsäure zu gelangen. Dabei zeigte sich jedoch, daß auch bei dem Borchlorid nur ein Chloratom durch den Phenylrest ersetzt wird; denn es konnte, trotzdem Phenylmagnesiumbromid im Überschuß angewendet wurde, nach dem Zersetzen mit Wasser stets nur Phenylborsäure isoliert werden.

¹⁾ Diese Berichte 42, 3090 [1909].

²⁾ Diese Berichte 15, 180 [1882], 27, 244 [1894]; Ann. d. Chem. 315, 19.