

können. Das Absaugen wurde — immer im Stickstoffstrom — nur so lange fortgesetzt, als noch Petroläther abtropfte.

Auf völlige Trockenheit wurde absichtlich verzichtet, da bei der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit der Petroläther einen Schutz gegen Luftfeuchtigkeit beim Herausnehmen des Körpers zur Analyse bot. Der Brom-, Phosphor- und Cyangehalt konnte daher nicht absolut, sondern nur relativ bestimmt werden. Der petrolätherfeuchte Körper wurde rasch auf gewogene Wägegläschen verteilt. Die Bestimmung von Brom und Cyan geschah durch Titration nach Liebig¹⁾, diejenige des Phosphors wie oben angegeben nach Marie und Woy.

0.5195 g Sbst. verbrauchten 7.17 ccm "/_{20} -AgNO₃ und 13.81 ccm "/_{20} -AgNO₃. — 0.1718 g Sbst. verbrauchten 2.56 ccm "/_{20} -AgNO₃ und 4.38 ccm "/_{20} -AgNO₃. — 0.1921 g Sbst.: 0.0324 g Mg₂P₂O₇. — 0.2789 g Sbst.: 0.0485 g Mg₂P₂O₇.

C₁₈H₁₅BrP(CN). Ber. Br:CN:P 11.22 : 3.65 : 4.35.

Gef. * 10.63 : 3.59 : 4.69.

* * 10.20 : 3.87 : 4.84.

Die Analysenwerte stimmen also mit den für Triphenyl-phosphin-bromcyanid berechneten so gut überein, wie das bei einem so zersetzbaren, durch Krystallisation nicht zu reinigenden Körper möglich ist. Durch Stehen an der Luft geht das Bromcyanid in das basische Phosphin-oxybromid, mit Wasser in Triphenyl-phosphin-oxyd über.

125. Heinrich Blitz und Herbert Wittek: Über alkalierte und acyierte Barbitursäuren.

(Eingegangen am 19. Februar 1921.)

I. Darstellung von Barbitursäure und N-Alkyl-barbitursäuren.

Barbitursäure und ihre N-Alkyl-abkömmlinge sind nicht gerade bequem darstellbar. Sie selbst wurde bisher am einfachsten aus Alloxantin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure gewonnen²⁾; doch ist die Ausbeute an reinem Stoffe aus dem reichlich entstehenden Rohprodukten nur mäßig. Die Synthese von Grimaux³⁾ aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid oder die Synthese von Michael⁴⁾ aus Natrium-malonester und Harnstoff wurden weniger angewendet, zumal auch sie nur geringe Ausbeute liefern.

¹⁾ A. (N. F.) 77, 102 [1851].

²⁾ C. Finck, A. 132, 304 [1864].

³⁾ E. Grimaux, C. r. 88, 85 [1879]; Bl. [2] 31, 146 [1879].

⁴⁾ A. Michael, J. pr. [2] 35, 456 [1887].

Zur Herstellung von *N*-Alkyl-barbitursäuren ist das Verfahren von Grimaux besser geeignet. So stellte Sembritzky¹⁾ die 1.3-Diäthyl-barbitursäure her; in ähnlicher Weise wurde derselbe Stoff von H. Biltz und T. Hamburger²⁾ aus Malonylchlorid und *N,N'*-Diäthyl-harnstoff gewonnen. Einen anderen Weg schlug Techow³⁾ ein: er reduzierte 1.3 Dimethyl-5.5-dichlor-barbitursäure, die er aus Tetramethyl-alloxantin gewann, mit Jodwasserstoff zu 1.3-Dimethyl-barbitursäure. Später zeigten H. Biltz und T. Hamburger⁴⁾, daß dieser Weg allgemein empfehlenswert ist, da man die Dichlor-barbitursäuren aus den Alloxanen über die Violursäuren leicht erhält; nach ihm wurde unter anderem 1-Methyl barbitursäure gewonnen. 1.3-Dimethyl-barbitursäure wurde schließlich von E. Mulder⁵⁾ synthetisch aus Cyanacetyl-dimethyl-harnstoff hergestellt. Das Michaelsche Verfahren wurde bekanntlich in der ausgedehnten Untersuchung von E. Fischer und Dilthey über 5.5-Dialkyl-barbitursäuren⁶⁾ benutzt.

Im Folgenden ist ein Verfahren beschrieben, das allgemeine Bedeutung besitzt. Es steht dem Grimaux-Verfahren insofern nahe, als Malonsäure auf den betreffenden Harnstoff zur Einwirkung gebracht wird; aber als Kondensationsmittel wird statt des unbequemen Phosphoroxychlorids Essigsäure-anhydrid unter gewissen Vorsichtsmaßregeln verwendet. Das ist offenbar schon von Wood und Anderson⁷⁾ versucht worden; da sie aber weniger zweckmäßig arbeiteten, erhielten sie ein Gemisch von drei Stoffen, aus dem die Barbitursäure als leichtest löslicher Anteil herauskrystallisiert werden mußte. Wir fanden, daß diese Schwierigkeiten umgangen werden, wenn ein Überschuß von Harnstoff vermieden wird, und ferner, wenn das Essigsäure-anhydrid vorsichtig, nach und nach, zu dem in Essigsäure gelösten Gemische von Malonsäure und dem betreffenden Harnstoffe gegeben wird. Die Menge Essigsäure-anhydrid entspricht etwa der bei der Kondensation frei werdenden Menge Wasser.

Barbitursäure.

6 g Harnstoff und 12 g Malonsäure (etwa 1.1 Mol.) werden in 25 ccm warmem Eisessig gelöst. Die Temperatur wird mittels des Wasserbades auf etwa 60—70° erhalten. Unter häufigem Umschwenken

¹⁾ K. Sembritzky, B. 30, 1815 [1897].

²⁾ H. Biltz und T. Hamburger, B. 49, 652 [1916].

³⁾ W. Techow, B. 27, 3084 [1894].

⁴⁾ H. Biltz und T. Hamburger, B. 49, 635 [1916].

⁵⁾ E. Mulder, B. 12, 465 [1879].

⁶⁾ E. Fischer und A. Dilthey, A. 335, 334 [1904].

⁷⁾ J. R. Wood und E. A. Anderson, Soc. 95, 979 [1907].

werden während $\frac{1}{2}$ Stde. 25 ccm Essigsäure-anhydrid eingetropft. Dann wird die Temperatur innerhalb dreier Stunden langsam auf 90° gesteigert und noch weiter 3 Std. auf 90° erhalten. Beim Erkalten krystallisieren etwa 7.7 g schwach rosafarbene Krystalle von ziemlich reiner Barbitursäure, Schmp. 243° (k. Th.). Aus dem Filtrate wird durch Einengen auf dem Wasserbade und Verreiben des Rückstandes mit wenig Wasser noch etwa 1 g gewonnen. Die Gesamtausbeute von 8.7 g übersteigt 70% der berechneten Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus der 20-fachen Menge Wasser unter Aufkochen mit Tierkohle erhält man etwa 7—8 g reine Barbitursäure und durch Einengen der Mutterlauge noch weitere 0.6 g. Sie schmilzt bei 245° (k. Th.), wird darauf unter Umwandlung in Bibarbitursäure bald wieder fest und zeigt dann den Zersetzungspunkt 260° (k. Th.) Ebenso verhielten sich Gemische mit Barbitursäure, die nach den bekannten Vorschriften hergestellt waren.

Bei Verwendung größerer Mengen empfiehlt es sich, Harnstoff, Malonsäure und Eisessig in dem angegebenen Verhältnisse anzuwenden, vom Essigsäure-anhydrid aber eine etwas geringere Menge sehr langsam hinzuzusetzen. Zu einer Lösung von 18 g Harnstoff, 36 g Malonsäure in 75 ccm Eisessig werden zunächst nur 30 ccm Essigsäure-anhydrid getropft, nach 1 Stunde weitere 15 ccm und nach noch einer Stunde wieder 15 ccm. Im übrigen wurde wie beschrieben verfahren.

1-Methyl-barbitursäure.

In der eben beschriebenen Weise werden 5 g Methyl-harnstoff, 8 g Malonsäure 12 ccm Eisessig mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid umgesetzt. Da Methyl-barbitursäure wegen ihrer starken Löslichkeit nicht auskristallisiert, wird die Lösung bei starkem Unterdrucke auf dem Wasserbade zum Sirup eingeengt. Der Rückstand wird mit 25 ccm Alkohol unter Verrühren und gelindem Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen, zuletzt mit Eiswasser, kristallisiert ein Brei hellgelblicher Krystalle. Ausbeute 6.1 g und aus der Mutterlauge noch 0.5 g; d. h. fast 70% der berechneten Menge. Umkristallisiert wird aus der 10-fachen Menge Älkohol. Farblose Krystallblättchen von 4—6-seitigem Umriss, Schmp. 132° (k. Th.).

1.3-Dimethyl-barbitursäure.

Nach der Vorschrift der Monomethyl-barbitursäure wird aus 5 g *symm.* Dimethyl-harnstoff, 7 g Malonsäure, 12 ccm Eisessig und 25 ccm Essigsäure-anhydrid 6 g Rohprodukt in Gestalt fast farbloser, seideglänzender Prismen mit dachförmigem Ende erhalten. Durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge auf dem Wasserbade, kurzes

weiteres Erwärmen des Rückstandes mit einigen Tropfen Essigsäure-anhydrid und Umkristallisieren aus etwa 5 ccm Alkohol können noch weitere 0.5 g erhalten werden. Gesamtausbeute fast 75 % der berechneten. Umkristallisiert wird aus 25 ccm Alkohol. Schmp. 123° (k. Th.).

1.-Äthyl-barbitursäure.

Das neue Verfahren führte bequem zu der noch nicht bekannten Monoäthyl-barbitursäure. 10 g Äthyl-harnstoff wurden mit 12.5 g Malonsäure (ber. 11.8 g) in 25 ccm Eisessig unter Erwärmung auf 70—80° mittels des Wasserbades durch langsames Zutropfen von 25 ccm Essigsäure-anhydrid ($\frac{1}{2}$ Stde.) und weiterhin 8-stündigem Erhitzen unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 90° umgesetzt. Zur Zersetzung des noch vorhandenen Essigsäure-anhydrids wurden 5 ccm Wasser hinzugesetzt. Nun wurde die dunkelrote Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 20 ccm heißem Alkohol unter Verrühren aufgenommen. Bei mehrstündigem Kühlen durch Eiswasser kam ein fast farbloses, ziemlich reines Rohprodukt vom Schmp. 115—118° in 10—10 $\frac{1}{2}$ g Ausbeute. Es war für die meisten weiteren Umsetzungen rein genug. Aus der Mutterlauge konnte noch etwa 1.6 g erhalten werden; und zwar durch Eindampfen auf dem Wasserbade, wodurch der Alkohol entfernt wurde, und 4—5-stündigem Erhitzen des zähen Rückstandes mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäure-anhydrid auf 80° und weitere Behandlung wie beschrieben. Die Gesamtausbeute betrug also 70 % der berechneten. Zur völligen Reinigung wurde aus der 3 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol umkristallisiert. Rechteckige Blättchen. Schmp. 119—120° (k. Th.).

0.1753 g Sbst.: 0.2972 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 24.1 ccm N (16°, 758 mm).

C₆H₈O₃N₂. Ber. C 46.1, H 5.2, N 18.0.
Gef. » 46.2, » 5.5, » 17.8.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform; reichlich in heißem Wasser, Benzol; wenig in kaltem Alkohol, Wasser, Äther; kaum in Petroläther.

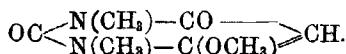
1.3-Diäthyl-barbitursäure.

Eine Lösung von 5 g *symm.* Diäthyl-harnstoff und 5 g Malonsäure in 10 ccm Eisessig wird auf dem Wasserbade bei 50—60° unter häufigem Umschwenken mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid ($\frac{1}{2}$ Stde.) versetzt. Nach 6-stündigem Erhitzen auf 50—60° werden 5 ccm Wasser hinzugegeben, und wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf 70° erhitzt. Nun wird

bei 20 mm Druck zunächst aus dem Wasserbade destilliert, wobei die Essigsäure übergeht. Dann destilliert bei 167° (19 mm Druck) die Diäthyl-barbitursäure als farbloses Öl. Ausbeute etwa 6.4 g, d. h. 80% der berechneten Menge. Das Öl erstarrt langsam zu einer hellgelben Krystallmasse. Zur weiteren Reinigung kann nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 52°.

Trimethyl-barbitursäure.

Barbitursäure wird durch Diazo-methan in eine Trimethyl-barbitursäure übergeführt. Da der gleiche Stoff aus 1-Methyl-barbitursäure und aus 1,3-Dimethyl-barbitursäure entstand, enthält er zwei Methyle an den zwei Stickstoffatomen. Das dritte Methyl wird seinen Platz am Sauerstoff der Enolform haben, nach der die Barbitursäure in den Salzen reagiert:



1 g fein gepulverte, getrocknete Barbitursäure wurde in einem locker verschlossenen Kölbchen so lange mit ätherischer Diazo-methan-Lösung stehen gelassen, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach Wegdunsten des Äthers wurde der Rückstand verrieben und nochmals der Einwirkung von Diazo-methan ausgesetzt. Nun wurde wieder eingedunstet, der Rückstand mit der doppelten Menge Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Petroläther zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 0.7 g. Lange, farblose, spießige Nadeln. Schmp. 165° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0.1236 g Sbst.: 0.2258 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1059 g Sbst.: 14.9 ccm N (14°, 748 mm).

C₇H₁₀O₃N₂. Ber. C 49.4, H 5.9, N 16.5.
Gef. » 49.8, » 5.6, » 16.3.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol; weniger in kaltem Benzol; wenig in Äther, Petroläther.

Der gleiche Stoff wurde in gleicher Weise aus Methyl- und aus Dimethyl-barbitursäure erhalten. Die Gemische der Präparate schmolzen ebenfalls bei 165° (k. Th.).

II. Abkömmlinge der 1-Äthyl-barbitursäure.

Nach der im Voranstehenden gegebenen Vorschrift ist die Mono-äthyl-barbitursäure zugänglich geworden. Wir charakterisierten

¹⁾ H. Biltz und T. Hamburger, B. 49, 653 [1916].

sie durch näherstehende Abkömmlinge, wobei die früheren, mit anderen Barbitursäuren gemachten Erfahrungen¹⁾ uns leiteten.

Mit salpetriger Säure erhielten wir leicht die 1-Äthyl-violursäure; ferner in bekannter Weise die 1-Äthyl-5.5-dichlor-barbitursäure und die 1-Äthyl-5.5-dibrom-barbitursäure. Aus dieser letzteren wurden die entsprechenden Monochlor- und Monobrom-äthyl-barbitursäuren gewonnen. Reduktion der Äthyl-violursäure lieferte das 1-Äthyl-uramil. Aus ihm wurde in bekannter Weise die 1-Äthyl-pseudoharnsäure und weiterhin die ebenfalls noch nicht beschriebene 1-Äthyl-harnsäure dargestellt.

Mit der 1-Äthyl-harnsäure ist die letzte der vier möglichen Mono-äthyl-harnsäuren bekannt geworden. Am längsten kennt man die 9-Äthyl-harnsäure, die Armstrong²⁾ aus Uramil und Äthyl-isocyanat darstellte und durch einige Umsetzungen charakterisierte. Die 3-Äthyl-harnsäure wurde neuerdings von Biilmann und Bjerrum³⁾ durch Äthylieren von Harnsäure oder nach dem Verfahren von Behrend gewonnen. 7-Äthyl-harnsäure wurde von Biltz und Marwitzky eingehend untersucht, worüber gleichzeitig hiermit in Liebigs Annalen⁴⁾ berichtet wird. Die nunmehr zugängliche 1-Äthyl-harnsäure soll mit ihren Abkömmlingen später gelegentlich näher untersucht werden.

1-Äthyl-violursäure.

Zu einem Gemische von 5 g fein zerriebener 1-Äthyl-barbitursäure und 10 ccm Wasser wurden 4.6 g Kaliumnitrit (1.5 Mol.) in kleinen Anteilen unter kräftigem Schütteln gesetzt. Die Umsetzung erfolgte unter Wärmeabgabe und Violettfärbung; sie wurde durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Dabei und weiter beim Abkühlen schied sich das tiefviolette Kaliumsalz ab.

Zur Herstellung der freien Äthyl-violursäure wurden einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugesetzt, und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Violettfärbung verschwand. Bei kurzem Aufkochen über freier Flamme löste sich alles zu einer hellen Lösung, aus der beim Kühlen mit Eiswasser die berechnete Menge, nämlich 5.8 g Äthyl-violursäure als farblose, vierseitige, mit Domen endigende Prismen auskrystallisierte. Bei geringerer Ausbeute konnte der in der Lösung verbliebene Rest durch Einengen gewonnen werden. Das fast reine Rohprodukt konnte aus der 5-fachen Menge Wasser umkry-

¹⁾ H. Biltz und T. Hamburger, B. 49, 635 [1916].

²⁾ E. F. Armstrong, B. 33, 2308 [1900].

³⁾ E. Biilmann, J. Bjerrum, B. 50, 844 [1917].

⁴⁾ H. Biltz, K. Marwitzky, M. Heyn, A. 423, 147 [1921].

stallisiert werden, wobei von 3 g 2.6 g zurückerhalten wurden. Zers. Pkt. 183° (k. Th.) unter Aufschäumen und Tiefrotfärbung. Die Krystalle enthielten 1 Mol. Wasser, das größtenteils im Exsiccatore, völlig bei 120—125° abgegeben wurde. Der Zersetzungspunkt des Anhydrids war der gleiche wie der des Hydrates.

0.1279 g Monohydrat verloren bei 120—125° 0.0110 g H₂O.
 $C_6H_7O_4N_3 + H_2O$. Ber. H₂O 8.9. Gef. H₂O 8.6.

0.1475 g Anhydrid: 0.2101 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1484 g Anhydrid: 29.4 ccm N (17°, 754 mm).

$C_6H_7O_4N_3$. Ber. C 38.9, H 3.8, N 22.7.
 Gef. » 38.8, » 4.0, » 22.8.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Wasser, Alkohol; reichlich in Aceton, Eisessig, Essigester; weniger in kaltem Wasser, Alkohol; wenig in Chloroform, Äther; und kaum in Petroläther, Benzol. Durch unedle Metalle wurden die Lösungen unter Färbung verunreinigt.

Äthyl-violursaurer Harnstoff. Eine Lösung von 2 g Äthyl-violursäure und 2 g Harnstoff in 10 ccm Wasser wurde 1/2 Stde. gekocht. Beim Erkalten der tiefroten Lösung schieden sich 2.4 g äthyl-violursaurer Harnstoff, d. h. 90% der berechneten Menge, aus. Umkristallisiert wurde aus der 2 1/2-fachen Menge siedenden Alkohols. Sehr kleine, feine Nadelchen. Zers.-Pkt. 148° (k. Th.), wobei Rötung und ein Beginn der Zersetzung vorausging.

0.1165 g Sbst.: 29.2 ccm N (17°, 751 mm).
 $C_6H_7O_4N_3, CH_4ON_3$. Ber. N 28.6. Gef. N 28.7.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Alkohol, Wasser; weniger in zimmerwarmem Alkohol; wenig in kaltem Wasser.

1-Äthyl-5,5-dichlor-barbitursäure.

In eine auf 50° erwärmte Lösung von 3 g Äthyl-barbitursäure in 20 ccm Wasser wurde 10 Min. Chlor in lebhaftem Strom geleitet. Die schon währenddessen beginnende Krystallabscheidung wurde durch Kühlen mit Eiswasser vervollständigt. Ausbeute 4.2 g. Umkristallisiert wurde aus einem Gemische von 5 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser: farblose, glänzende Prismen mit Spaltflächen und rechteckig angesetzter Endfläche. Im Schmelzpunkttröhrchen wurde bei 138° starkes Sintern beobachtet; bei 140° entstand eine trübe Schmelze, die sich bei 143° (k. Th.) klärte. Die Krystalle enthielten 1 Mol. Wasser, das größtenteils im Exsiccatore, völlig bei 115° wegging.

0.1081 g Monohydrat verloren bei 115° 0.0082 H₂O.
 $C_6H_6O_2N_2Cl_2 + H_2O$. Ber. H₂O 7.4. Gef. H₂O 7.6.

Das Anhydrid schmolz bei 141° zu einer trüben Schmelze, die bei $143-144^{\circ}$ (k. Th.) klar wurde.

0.1260 g Sbst.: 0.1463 g CO₂, 0.0363 g H₂O, 0.0394 g Cl. — 0.1555 g Sbst.: 17.3 ccm N (20° , 741 mm).

C₆H₆O₃N₂Cl₂. Ber. C 32.0, H 2.7, N 12.5, Cl 31.5
Gef. • 31.7, » 3.2, » 12.4, • 31.3.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr reichlich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Äther; weniger in zimmerwarmem Benzol, Chloroform, heißem Wasser; sehr wenig in kaltem Wasser, Petroläther.

1-Äthyl-5.5-dibrom-barbitursäure.

In ein Gemisch von 10 g fein zerriebener Äthyl-barbitursäure und 25 ccm Wasser wurde Brom unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln und Kühlen mit Eiswasser getropft, bis die überstehende Flüssigkeit auch bei längerem kräftigem Schütteln und schließlich bei kurzem Anwärmen auf 50° schwach rotbraun gefärbt blieb. Das Brom wurde zuerst schnell, dann langsam verbraucht. Zur Entfernung überschüssigen Broms wurde Luft durch das warme Gemisch gesogen, wobei es sich fast völlig entfärbte. Durch Kühlen und Absaugen wurden 19.9 g Dibromid erhalten, d. h. fast die berechnete Menge. Das Präparat war so gut wie rein. Es konnte durch Aufnehmen in der 5-fachen Menge Alkohol von 40° und Zugeben der 10-fachen Menge Wasser zur warmen Lösung umkristallisiert werden: die dabei zuerst entstehende ölige Abscheidung ging bald in solvatfreie Krystalle über. Schmp. $123-124^{\circ}$ (k. Th.).

Ein Monohydrat wurde erhalten, als Wasser erst zur zimmerwarmen alkoholischen Lösung gesetzt wurde. Dachförmig endigende Prismen, Schmp. etwa 86° (k. Th.). Das Krystallwasser entwickelte sich bei Zimmertemperatur an der Luft langsam, schneller im Exsiccator und schnell bei $80-90^{\circ}$ und 25 mm Druck. Das zurückbleibende Anhydrid zeigte den oben angegebenen Schmelzpunkt von 123° .

0.1494 g Monohydrat: 0.0079 g H₂O.

C₆H₆O₃N₂Br₂ + H₂O. Ber. H₂O 5.4. Gef. H₂O 5.3.

0.1502 g Anhydrid: 0.1278 g CO₂, 0.0308 g H₂O, 0.0760 g Br. — 0.1367 g Anhydrid: 10.6 ccm N (17° , 746 mm).

C₆H₆O₃N₂Br₂. Ber. C 22.9, H 1.9, N 8.9, Br 50.9.
Gef. » 23.2, » 2.3, » 8.8, » 50.6.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester; ebenso in heißem Benzol, Wasser; wenig in Petroläther und in Wasser von Zimmer-

temperatur. Durch heißes Wasser und heißen Alkohol wurde er zersetzt.

1-Äthyl-5-brom-barbitursaures Ammonium.

Ein Gemisch von 10 g fein zerriebener Äthyl-dibrom-barbitursäure und 15 ccm konz. wäßriger Ammoniaklösung wurde mit einem Glasstab umgerührt. Bald erfolgte eine heftige Umsetzung, wobei Bromoform zu riechen war und alles unter starker Erwärmung in Lösung ging. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde kurze Zeit mit dem Wasserbade auf 70–80° unter Umrühren erhitzt. Schon vorher war die Masse unter vorübergehender Rotviolettfärbung in einen dicken Krystallbrei übergegangen. Er wurde schließlich gekühlt, abgesogen, und der Filterinhalt mit entwässertem Alkohol gewaschen. Ausbeute 5 g. Zur Analyse wurde aus einer heißen Mischung von 35 ccm konzentrierter Ammoniaklösung und 25 ccm Alkohol umkristallisiert; es kamen 2 g Prismen mit Domen oder lange, farblose, spießige Krystalle. Durch Einengen des Filtrates auf etwa 10 ccm, wobei mehrfach einige Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung zugegeben wurden, konnten weitere 2.2 g eines schwach rosafarbenen Präparates erhalten werden. Zers. ungefähr 150° unter Rötung.

0.1449 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 755 mm).

$C_6H_6O_3N_2Br \cdot NH_4$. Ber. N 16.7. Gef. N 17.2.

Der etwas hohe Stickstoffgehalt erklärt sich wohl dadurch, daß der Stoff etwas Ammoniak aus der Lösung festhielt. Das Salz löste sich reichlich in heißem Alkohol, Wasser; weniger in kaltem Wasser oder Alkohol; wenig in Äther. Die heißen Lösungen erlitten leicht Zersetzung.

1-Äthyl-5-brom-barbitursäure.

Beim Verrühren von 2 g des eben beschriebenen Ammoniumsalzes mit 8 ccm 2-n. Salzsäure bei Zimmertemperatur entstand bald ein Krystallbrei von Äthyl-monobrom-barbitursäure. Es wurde abgesogen und mit etwas verd. Salzsäure gewaschen. Nach Entwässern im Exsiccator betrug die Ausbeute etwa 1.4 g, d. h. 75 % der berechneten Menge. Zum Umkristallisieren wurde in 2 ccm Alkohol gelöst, und die Lösung bei etwa 50° mit der 10-fachen Menge kalten Wassers versetzt. Kleine, derbe Prismen mit dachförmigem Ende. Das so erhaltene Dihydrat schmolz unscharf bei etwa 86–87°.

0.3009 g Sbst. verlor im Vakuum-Exsiccator in einigen Tagen 0.0401 g H_2O .

$C_6H_7O_3N_2Br + 2H_2O$. Ber. H_2O 13.3. Gef. H_2O 13.3.

Das Anhydrid schmolz bei 96° (k. Th.) zu einer trüben Schmelze, die bei etwa 103–104° klar wurde.

0.1404 g Anhydrid: 0.1561 g CO_2 , 0.0388 g H_2O , 0.0479 g Br. — 0.1014 g Anhydrid: 10.6 ccm N (17°, 749 mm).

$C_6H_7O_3N_2Br$. Ber. C 30.6, H 3.0, N 11.9, Br 34.0.

Gef. » 30.3, » 3.1, » 11.9, » 34.1.

Äthyl-brom-barbitursäure löste sich außerordentlich leicht und schon bei Zimmertemperatur in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, in warmem Benzol, Chloroform; leicht in heißem Wasser; weniger in Äther; wenig in kaltem Wasser, Petroläther.

1-Äthyl-5-chlor-barbitursäure.

1 g äthyl-brom-barbitursäures Ammonium wurde in 5 ccm siedende, konz. Salzsäure eingetragen; längeres Kochen ist zu vermeiden, da dabei Zersetzung erfolgt. Beim Erkalten kamen 0.75 g farblose Krystalle. Beim Umkrystallisieren aus 2 ccm konz. Salzsäure wurden 0.5 g erhalten. Prismen, meist mit dachförmigem Ende. Es lag ein Dihydrat vor, das im Schmelzpunkttröhrchen von 90° ab schwaches Sintern zeigte, bei 146° zu einer trüben Schmelze zusammenging und bei 151° (k. Th.) klar wurde.

0.4112 g Dihydrat verlor bei 115—120° 0.0653 g H₂O.

C₆H₇O₃N₂Cl + 2H₂O. Ber. H₂O 15.9. Gef. H₂O 15.9.

0.1068 g Anhydrid: 0.1482 g CO₂, 0.0344 g H₂O, 0.0194 g Cl. — 0.1214 g Anhydrid: 16.2 ccm N (21°, 750 mm).

C₆H₇O₃N₂Cl. Ber. C 37.8, H 3.7, N 14.7, Cl 18.6.
Gef. » 37.8, » 3.6, » 15.0, » 18.2.

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; in heißem Wasser unter Zersetzung; wenig in Benzol, Chloroform, kaltem Wasser; kaum in Äther, Petroläther.

1-Äthyl-uramil.

4 g fein gepulverte Äthyl-violursäure wurden in kleinen Anteilen unter häufigem, kräftigem Schütteln in ein Gemisch von 18 g konz. Jodwasserstoffsäure und 2 ccm Wasser, das mit Eis und Kochsalz auf — 20° abgekühlt war, eingetragen. Es entstand ein dicker, dunkelbrauner Brei von Äthyluramil und Jod. Er wurde ohne weitere Kühlung durch vorsichtige Zugabe einiger Krystallchen Phosphoniumjodid und, wenn nötig, einiger Tropfen Wasser entfärbt, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Die so entstandene farblose Lösung wurde mit 70 ccm Alkohol versetzt, und das Gemisch 10 Std. in einer Kältemischung aufbewahrt. Dann wurde abgesogen. Ausbeute 2.5 g, d. h. fast 70% der berechneten Menge. Die Ausbeute war geringer, wenn größere Mengen auf einmal verarbeitet wurden. Zum Umkrystallisieren der übrigens recht reinen Rohprodukte wurden 2.5 g in 8 ccm konz. Salzsäure gelöst und durch Zugabe von 35 ccm Alkohol zur Abscheidung veranlaßt. Ausbeute 2.0 g. Farblose Blättchen ohne charakteristischen Umriß. Zers.-Pkt. 230° (k. Th.) unter starker Rötung.

0.1143 g Sbst.: 0.1768 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 28.8 ccm N (18°, 754 mm).

C₆H₉O₃N₃. Ber. C 42.1, H 5.3, N 24.6.
Gef. » 42.2, » 5.4, » 24.5.

Feuchtes Äthyl-uramil wurde an der Luft bald rot; trocknes hielt sich besser. Es löste sich leicht in heißem Wasser und in Laugen zu dunkelroten Lösungen. In kaltem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln löste es sich wenig. Verdünnte oder konzentrierte Mineralsäuren nahmen es unter Salzbildung leicht auf; aus diesen Lösungen schied es sich beim Neutralisieren schwer, auf Alkoholzusatz aber leicht wieder ab.

1-Äthyl-pseudoharnsäure.

Eine Lösung von 5 g Kaliumcyanat in 20 ccm Wasser wurde mit 6.5 g Äthyl-uramil 1/2 Stde. im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei die Masse sich zunächst tiefrot färbte, dann aber entfärbte. Es schied sich etwas hellbraunes Kaliumsalz der Äthyl-pseudoharnsäure ab. Die noch heiße, farblose Masse wurde nach und nach mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei starkes Aufschäumen erfolgte. Nun wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt und 1/4 Stde. weiter auf dem Wasserbade erwärmt. Schließlich wurden 10 ccm Alkohol hinzugegeben und mit einer Kältemischung gekühlt. Durch Absaugen wurden 5.1 g fast reine Äthyl-pseudoharnsäure erhalten, d. h. etwa 65% der berechneten Menge. War die Ausbeute geringer, so wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade auf 20 ccm eingeengt. Das Rohprodukt konnte aus der 40-fachen Menge Wasser umkristallisiert werden. Lanzettliche Blättchen. Im Schmelzpunkttröhrchen wurde bei etwa 100° schwache Rötung beobachtet, die bei weiterem Erwärmen zunahm. Bei 200° war die Probe tiefrot. Zers.-Pkt. 218° (k. Th.).

0.1032 g Sbst.: 23.6 ccm N (17°, 755 mm).

C₇H₁₀O₄N₄. Ber. N 26.2. Gef. N 26.3.

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Wasser, Eisessig; wenig in kaltem Wasser, Alkohol; in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln löste er sich kaum oder gar nicht.

1-Äthyl-harnsäure.

Ein Gemisch von 4.5 g 1-Äthyl-pseudoharnsäure, 40 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser wurde 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Zunächst löste sich alles; später fiel Äthyl-harnsäure aus. Es wurde noch 1 Stde. im siedenden Wasserbade heiß gehalten und dann mit Eiswasser gekühlt. Ausbeute 3.5 g. Aus der Mutterlauge

könnten durch Einengen noch 0.3 g erhalten werden. Die Ausbeute überstieg somit 90% der berechneten. Zum Umkristallisieren von 2.5 g war 1 l siedenden Wassers erforderlich; aus der Lösung kristallisierte zunächst 1.6 g, und der Rest nach starkem Einengen des Filtrats. Lanzettliche, beiderseits zugespitzte Blättchen. Im Schmelzpunkttröhrchen wurde bei etwa 335° schwache Bräunung und bei 350° (k. Th.) Zersetzung unter Dunkelbraunfärbung beobachtet.

0.1040 g Sbst.: 0.1627 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 27.8 ccm N (16°, 756 mm).

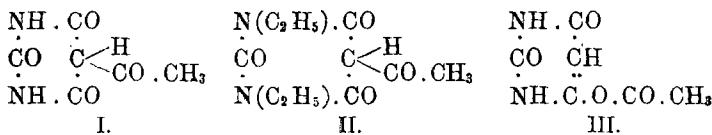
C₇H₈O₃N₄. Ber. C 42.7, H 4.1, N 28.6.

Gef. > 42.7, > 4.6, > 29.0.

1-Äthyl-harnsäure löste sich in etwa 390 Tln. heißen und in etwa 550 Tln. Wassers von Zimmertemperatur. Sie löste sich sehr wenig in Alkohol, Eisessig und kaum in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther.

III. Acetyl-barbitursäure und ihre N-Alkylderivate.

Bei der eingangs erwähnten synthetischen Darstellung von Barbitursäure aus Malonsäure und Harnstoff in Gegenwart von Phosphoroxychlorid war von Grimaux¹⁾ ein Nebenprodukt beobachtet worden. Es schied sich aus der wäßrigen Lösung des Rohproduktes als gelbe, amorphe Masse zunächst ab; erst aus der Mutterlauge wurde die Barbitursäure erhalten. Diese Erfahrungen wurden von Conrad und Guthzeit²⁾ bestätigt. Die Analyse führte zur Formel C₆H₆O₄N₂. Hieraus und aus der nahen Zugehörigkeit zur Barbitursäure, die schon Grimaux durch Überführung in 5,5-Dibrom-barbitursäure gezeigt hatte, wurde die Formel einer Acetyl-barbitursäure abgeleitet. Die zu ihrer Bildung erforderliche Essigsäure entstammt der Malonsäure und ist unter dem kondensierenden Einflusse des Phosphoroxychlorids eingetreten. Sie kann an der Stelle eines der zwei am Stickstoff stehenden Wasserstoffatome oder an Stelle eines der am Kohlenstoff in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome eingegriffen haben. Conrad und Guthzeit sprachen sich für letzteres aus und stellten die Formel I. auf.



¹⁾ E. Grimaux, C. r. 88, 85 [1879]; Bl. [2] 31, 146 [1879].

²⁾ M. Conrad und M. Guthzeit, B. 15, 2845 [1882].

Ein Beweis dafür fehlte.

Dafür, daß das Acetyl nicht am Stickstoff steht, spricht die Sembritzkysche¹⁾ Beobachtung, daß in völlig gleicher Weise aus Malonsäure und *symm.* Diäthyl-harnstoff eine 1.3-Diäthyl-acetyl-barbitursäure (II.) entsteht. In ihr kann nur eines der in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt sein. Da diese Wasserstoffatome aber, wie namentlich in neuerer Zeit betont wurde²⁾, zur Enolisierung neigen, kommt für die Acetyl-barbitursäure noch die Esterformel (III.) in Betracht. Sie würde der weiter oben (S. 1039) aufgestellten Formel der Trimethyl-barbitursäure entsprechen. Für sie spricht die schon erwähnte, recht glatte Überführbarkeit der Acetyl-barbitursäuren in die entsprechenden Dibrom-barbitursäuren.

Die eingangs beschriebene Darstellungsweise der Barbitursäuren führte uns zu einem Studium der Acetyl-barbitursäuren. Sie entstanden, wenn bei der Umsetzung von Malonsäure und dem betreffenden Harnstoffe Essigsäure-anhydrid in erhöhter Konzentration zur Einwirkung gebracht wird. Auch entstanden sie beim Erwärmen von Barbitursäuren mit Essigsäure-anhydrid. So stellten wir die der Barbitursäure und den an den Stickstoffatomen 1 und 3 mono- oder di-methylierten und -äthylierten Barbitursäuren entsprechenden Acetyl-barbitursäuren her. Sie konnten sämtlich in Krystallform erhalten werden.

Gegen die Esterformel III. sprach die Beobachtung, daß sich keine der Acetyl-barbitursäuren verseifen ließ. Sie lösten sich leicht in Laugen, schieden sich aber beim Ansäuern unverändert wieder ab. Beim Erhitzen der alkalischen Lösungen setzte bald weitgehende Spaltung ein; eine etwa durch Verseifung entstandene Barbitursäure konnte in keinem Falle erhalten werden. Entscheidend für Formel II. war der Nachweis, daß sämtliche Acetyl-barbitursäuren Keton-Natur besitzen: sie ließen sich in Oxime, Semicarbazone, Hydrazone, Phenyl-hydrazone überführen. Dadurch wird die von Conrad und Guthzeit aufgestellte Formel I. bewiesen. Die saure Natur der Acetyl-barbitursäuren wird bedingt durch das noch in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom, das nach Enolisierung durch Metalle ersetzbar ist. Bewiesen wird das durch die Darstellung und Analyse eines Ammoniumsalzes der 1.3-Dimethyl-acetyl-barbitursäure, die nur dieses eine Wasserstoffatom ersetzbar hat.

Bemerkenswert ist die beim Entstehen der Acetyl-barbitursäuren zutage tretende, auffallend leichte Keton-Bildung aus Essigsäure-anhydrid und der Barbitursäure. Sie erklärt sich durch die große Re-

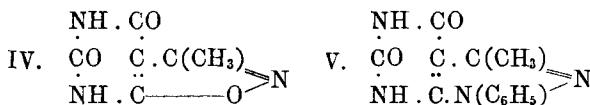
¹⁾ K. Sembritzky, B. 30, 1816 [1897].

²⁾ H. Biltz, A. 404, 186 [1914].

aktionsfähigkeit der in 5 stehenden Wasserstoffatome. Diese Verhältnisse sollen weiter bearbeitet werden.

Die Acetyl-barbitursäuren zeigen geringere Löslichkeit als die zugehörigen Barbitursäuren. Auch ihre Krystallisationsfähigkeit ist geringer. Noch weniger lösen sich die Oxime. Mit Ausnahme der 1,3-Dimethyl-acetyl-barbitursäure schmelzen die Acetyl-barbitursäuren bei höherer Temperatur als die zugehörigen Barbitursäuren.

Es erschien möglich, daß die Oxime, Hydrazone usw. der Acetyl-barbitursäuren zum Eingehen eines neuen Ringschlusses befähigt seien. Aus den Oximen könnte ein Stoff der Formel IV., aus den Phenylhydrazen ein Stoff der Formel V. entstehen. Solche Systeme hätten wegen ihrer Beziehung zum Purin-Systeme beson-



deres Interesse gebaut. Unsere Versuche führten nicht zu ihnen.

5-Acetyl-barbitursäure.

Zu einer erkalteten Lösung von 10 g getrockneter Malonsäure in 30 cm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid wurden in kleinen Anteilen 5 g Harnstoff und dann einige Tröpfen konz. Schwefelsäure gegeben. Der Harnstoff trat unter Wärmeabgabe sofort in Umsetzung. Die Umsetzung kann zu heftig werden, wenn die gesamte Harnstoffmenge auf einmal eingetragen wird. Nun wurde das Gemisch im Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Steigrohre über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Die Temperatur wurde in 2 Stdn. allmählich auf 135° gesteigert, so daß die von 100° ab unter Gas-Entwicklung eintretende Reaktion eben im Gange blieb und schließlich in gelindes Sieden überging. Nun wurde noch weitere 3 Stdn. gelind gekocht. Aus der dunkelroten Lösung schieden sich beim Abkühlen 9.8 g gelbrote bis hellbraune Krystallmasse ab. Durch weiteres 4-stündiges Kochen des Filtrates konnte noch 2.2 g Rohprodukt erhalten werden, insgesamt fast 85% der auf Harnstoff berechneten Menge.

Bei der Darstellung ist eine zu rasche Temperatursteigerung zu vermeiden; sonst entstehen dunkelrote oder braunrote Produkte, deren Reinigung verlustreich ist. Namentlich zu Beginn ist Vorsicht am Platze. Es empfiehlt sich nicht, das Kochen zu unterbrechen, weil die beim Abkühlen ausgeschiedene Masse bei erneutem Erhitzen ein Stoßen veranlaßt. Der erwähnte Zusatz von etwas Schwefelsäure erhöht die Ausbeute um etwa 15%.

Das Rohprodukt besteht aus feinen Krystallnadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Schmp. unscharf 290—296° (k. Tb.) unter

Zersetzung und Dunkelrotfärbung. Viel niedriger — z. B. bei 190—220° — schmelzende, barbitursäure-haltige Präparate entstehen, wenn ein essigsäure-haltiges Essigsäure-anhydrid verwendet wird.

Auch die Reinigung des Rohproduktes verlangt Vorsicht, weil längeres Erhitzen der wäßrigen und namentlich der alkalischen Lösung zu weitgehender Zersetzung führt. Am zweckmäßigsten erschien es uns, je 10 g fein zerriebenes Rohprodukt mit 300 ccm kochender 2-n. Ammoniaklösung aufzunehmen, die Lösung mit Tierkohle schnell aufzukochen und das abgekühlte Filtrat mit Salzsäure anzusäuern. Ausbeute 7.1 g. Solche Präparate sind für die weitere Verwendung genügend rein. Oder es wird aus der 125-fachen Menge siedenden Wassers unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Wie schon bemerkt, muß längeres Erhitzen vermieden werden. Auch kann durch Lösen in der 50-fachen Menge heißem Eisessig, Kochen mit Kohle und Versetzen des Filtrates mit gleich viel Alkohol umkristallisiert werden; in beiden Fällen wurden 50% der angewendeten Menge als hellgelbes Krystallpulver erhalten. Durch 3—4-maliges Umkristallisieren, wobei die Verluste immer geringer wurden, erhält man völlig farblose Produkte in Gestalt sehr kleiner Krystallnadelchen. Krystalle waren bisher noch nicht beschrieben; auch war die Entfärbung bisher noch nichteglückt. Schmp. 296—300° (k. Th.) unter Zersetzung und Dunkelbräunung.

0.1260 g Sbst.: 0.1955 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 29.2 ccm N (15°, 755 mm).

C₆H₆O₄N₂. Ber. C 42.4, H 3.6, N 16.5.

Gef. » 42.3, » 4.0, » 16.9.

Einige Versuche wurden angestellt, durch Milderung der Herstellungsbedingungen von vorn herein ein durch Nebenprodukte weniger verunreinigtes Rohprodukt zu erhalten und die Verluste bei der Reinigung dadurch zu vermeiden. Das glückte nicht. Bei 6—8-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erhielten wir zwar ein hellgelbes Rohprodukt; es erwies sich aber durch Nebenprodukte, wohl Barbitursäure und Ureido-malonsäureamid, stark verunreinigt, von denen es nur schwer zu trennen war.

Darstellung aus Barbitursäure. Durch 3—4-stündiges, gelindes Kochen einer Lösung von 1 g Barbitursäure in 10 ccm Essigsäure-anhydrid wurden 0.8 g eines Rohprodukts gewonnen, aus dem in der beschriebenen Weise Acetyl-barbitursäure erhalten werden konnte. Dieser Ersatz eines am Kohlenstoff stehenden Wasserstoffatoms durch Acetyl ist interessant; vermutlich bildet sich zunächst der Acetylester der Enolform, der sich zur Keto-Acetylverbindung umlagert. Zur Gewinnung des Stoffes ist die zuerst gegebene Vorschrift vorzuziehen.

Verseifungsversuche: Es gelang nicht, das Acetyl durch Verseifung abzuspalten. Aus der Lösung in starker Lauge wurde die Acetyl-barbitur-

säure durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Wurde die alkalische Lösung gekocht, so entwich bald Ammoniak, und bei längerem Kochen erfolgte völlige Zersetzung. Kürzeres Kochen mit verdünnten Säuren veränderte nicht. Ebenso wenig die Einwirkung von Stannochlorwasserstofflösung oder Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur oder kürzerem Erwärmen.

Überführung in 5,5-Dibrom-barbitursäure. In ein Gemisch von 1 g Acetyl-barbitursäure und 5 ccm Wasser wurde Brom so lange getropft, als bei kräftigem Schütteln noch verbraucht wurde. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde alles in Lösung gebracht, und der Bromüberschuß entfernt. Beim Erkalten krystallisierten 1.5 g 5,5-Dibrom-barbitursäure, die nach Krystallisieren aus 2-n. Salpetersäure bei 234° (k. Th.) ohne Zersetzung schmolz. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reiner Dibrom-barbitursäure. Große, rechteckige Tafeln von dem für Dibrom-barbitursäure charakteristischen Aussehen.

Oxim der Acetyl-barbitursäure.

Eine heiße Lösung von 2 g Acetyl-barbitursäure in 100 ccm 2-n. und 10 ccm konz. Ammoniaklösung wurde mit 2.6 g salzaurem Hydroxylamin versetzt und bis zur völligen Lösung auf kleiner Flamme erhitzt. Nach weiterem 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit Tierkohle kurz aufgekocht. Aus dem Filtrate schied sich nach kurzem Ansäuern mit Salzsäure 1.2 g Oxim als dünne Blättchen ohne bestimmten Umriß ab. Schmp. 243° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1219 g Sbst.: 0.1739 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 24.6 ccm N (19°, 755 mm).

C₆H₇O₄N₃. Ber. C 38.9, H 3.8, N 22.7.

Gef. > 38.9, > 4.1, > 22.8.

Das Oxim löste sich wenig in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton; kaum in Benzol, Chloroform, Petroleumäther. Laugen, auch Ammoniaklösung nahmen es leicht auf.

Phenyl-hydrazon der Acetyl-barbitursäure.

Eine heiße Lösung von 1.5 g Acetyl-barbitursäure in 120 ccm Eisessig wurde mit 3 g Phenyl-hydrazin versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. in siedendem Wasserbade erhitzt und dann erkalten gelassen. Es krystallisierten 1.9 g farblose Nadeln. Gereinigt wurde durch Lösen in 20 ccm verd. Natronlauge und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure. Schmp. 308—310° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1110 g Sbst.: 0.2259 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1103 g Sbst.: 20.0 ccm N (14°, 764 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₄. Ber. C 55.4, H 4.7, N 21.5.

Gef. > 55.5, > 5.0, > 21.4.

Der Stoff löste sich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht; Laugen nahmen ihn leicht auf.

1-Methyl-5-acetyl-barbitursäure.

8 g getrocknete Malonsäure, 20 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g Methyl-harnstoff wurden in der beschriebenen Weise gemischt. Nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure wurde das Gemisch 1 Stde. in siedendem Wasserbade und dann bei langsam steigender Temperatur bis zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 3 Std. wurde abgekühlt. Ausbeute 9.8 g, d. h. fast 80% der berechneten Menge. Ein helleres Rohprodukt wurde — allerdings nur mit 50% Ausbeute — erhalten, als 8 Std. auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in der 20-fachen Menge heißer 2-n. Ammoniaklösung aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle aufgekocht, und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der Verlust überstieg dabei nicht 10%. Durch Wiederholung kann ein völlig farbloses Präparat erhalten werden. Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmp. 207° (k. Th.) unter Zersetzung. Der Stoff konnte aus Eisessig umkristallisiert werden.

0.1019 g Sbst.: 0.1700 g CO₂, 0.0429 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 740 mm).

C₇H₈O₄N₂. Ber. C 45.6, H 4.4, N 15.2.

Gef. » 45.5, » 4.7, » 14.9.

Methyl acetyl-barbitursäure löste sich sehr reichlich in heißem Eisessig; weniger in Wasser, Alkohol; wenig oder sehr wenig in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln; kaum in Petroläther. Laugen, auch Ammoniaklösung, nahmen ihn unter Salzbildung auf und ließen ihn beim Ansäuern wieder fallen. Beim Erhitzen mit Natronlauge erfolgte langsam Zersetzung unter Ammoniak-Abspaltung.

Darstellung aus Methyl-barbitursäure. Durch 4-stündiges gelindes Erhitzen einer Lösung von 1 g Methyl-barbitursäure in 8 ccm Essigsäure-anhydrid wurde 1 g rohe Methyl-acetyl-barbitursäure erhalten.

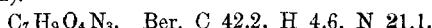
Überführung in 1-Methyl-5,5-dibrom-barbitursäure. In ein Gemisch von 1 g fein zerriebener Methyl-acetyl-barbitursäure und 10 ccm Wasser wurde Brom im Überschusse getropft. Bei kurzem Kochen entstand eine Lösung; war das nicht der Fall, so wurde gekühlt, mit noch etwas Brom versetzt und wieder aufgekocht. Unnötig langes Erhitzen vermindert die Ausbeute. Beim Abkühlen schieden sich 1.8 g farblose, schieß abgeschnittene oder dachförmig

endigende Prismen ab. Schmp. 114° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit reinem Methyl-dibrom-barbitursäure-Hydrate¹⁾.

Oxim der 1-Methyl-5-acetyl-barbitursäure.

Es gelang nicht, das Oxim in alkalischer Lösung herzustellen; wohl aber auf folgendem Wege: Durch Mischen einer Lösung von 2 g salzaurem Hydroxylamin in 4 ccm Wasser mit 4 ccm einer Lösung von 2 g Natrium in 15 g Methylalkohol, Verdünnen mit 10 ccm Methylalkohol und Absaugen des Natriumchlorids wurde eine Hydroxylamin-Lösung hergestellt. Sie wurde mit einer Lösung von 2 g Methyl-acetyl-barbitursäure in 100 ccm Alkohol 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Schon währenddessen begann sich ein Niederschlag von büschelförmig angeordneten Nadelchen abzuscheiden. Nach völligem Erkalten wurde abgesogen. Ausbeute 2 g. Umkristallisiert wurde aus 300 ccm 50-proz. Alkohol. Im Schmelzpunkttröhrchen begann bei 205° Zersetzung und Rötung. Schmp. 211—212° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1279 g Sbst.: 0.1974 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1281 g Sbst.: 24.2 ccm N (20°, 751 mm).



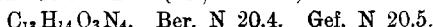
Gef. » 42.1, » 4.9, » 21.3.

Das Oxim löste sich in den üblichen Lösungsmitteln erheblich weniger als die Methyl-acetyl-barbitursäure.

Phenyl-hydrazon der 1-Methyl-5-acetyl-barbitursäure.

In der bei der Acetyl-barbitursäure beschriebenen Weise wurden aus 1.5 g Methyl-acetyl-barbitursäure, 2 g Phenyl-hydrazin und 40 ccm Eisessig 2.2 g Phenyl-hydrazon hergestellt. Es ließ sich aus 130 ccm Alkohol zu büschelförmig angeordneten Nadelchen umkristallisieren. Schmp. 223° (k. Th.) unter Dunkelrotfärbung und Zersetzung.

0.1072 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 756 mm).



Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Eisessig; ziemlich in heißem Alkohol, Aceton, Essigester; wenig in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, Äther, Petroläther.

Hydrazon der 1-Methyl-5-acetyl-barbitursäure.

Zu einer abgekühlten Lösung von 2 g Methyl-acetyl-barbitursäure in 20 ccm Eisessig wurde 1 g Hydrazin-hydrat gegeben. Bei halbstündigem Erhitzen im Wasserbade begann Krystallabscheidung. Nach

¹⁾ H. Biltz und T. Hamburger, B. 49, 646 [1916].

dem Erkalten wurde 1.5 g abgesogen. Umkristallisiert wurde aus 400 ccm heißem Wasser. Lange, spießige Nadeln. Schmp. 254° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1150 g Sbst.: 0.1786 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 28.0 ccm N (13°, 751 mm).

C₇H₁₀O₃N₄. Ber. C 42.4, H 5.1, N 28.3.

Gef. » 42.4, » 5.2, » 28.7.

Das Hydrazon löste sich in heißem Eisessig leicht; wenig in kaltem und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1.3-Dimethyl-5-acetyl-barbitursäure.

5 g *symm.* Dimethyl-harnstoff, 6 g Malonsäure, 20 ccm Essigsäure-anhydrid und einige Tropfen konz. Schwefelsäure wurden, wie bei der Methyl-acetyl-barbitursäure eben beschrieben wurde, umgesetzt. Die nach mehrstündigem Kochen erhaltene rote Lösung wurde bei 20 mm Druck auf dem Wasserbade zum Sirup eingekocht, der Rückstand mit 100 ccm warmer 2-n. Ammoniaklösung aufgenommen, die Lösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle aufgekocht, und das erhaltene Filtrat durch Ansäuern gefällt. Ausbeute 5.3 g, d. h. etwa 50% der berechneten Menge. Schmp. etwa 90—92° (k. Th.). Zur Reinigung konnte das gelbliche Rohprodukt mit 20 ccm Alkohol gelöst werden und durch Aufkochen der Lösung mit Tierkohle und Versetzen des Filtrats mit der zehnfachen Menge Wasser umkristallisiert werden. Oder es wurde seine Lösung in verd. Natronlauge mit Tierkohle auf dem Wasserbade erwärmt, und das Filtrat angesäuert. Ausbeute 4.5 g. Fast farblose Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmp. 195° (k. Th.)

0.1379 g Sbst.: 0.2434 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.1241 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 756 mm).

C₈H₁₀O₄N₂. Ber. C 48.5, H 5.1, N 14.1.

Gef. » 48.1, » 5.3, » 14.0.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol; etwas weniger in zimmerwarmem Alkohol, Chloroform, Äther, heißem Wasser; wenig in kaltem Wasser, Petroläther. Ammoniaklösung und Laugen nahmen ihn reichlich auf und ließen ihn beim Ansäuern wieder fallen. Bei längerem Erhitzen mit starken Laugen begann Zersetzung unter Ammoniakabgabe.

Ammoniumsalz. 2 g gepulverte Dimethyl-acetyl-barbitursäure wurden in 15 ccm konz. Ammoniaklösung unter Erhitzen gelöst. Die klare Lösung wurde mit 50 ccm Alkohol versetzt und 12 Stdn. stark gekühlt. Es kam 0.8 g farblose, kleine Nadelchen. Schmp. etwa 167° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1247 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 754 mm).

$C_8H_9O_4N_3 \cdot NH_4$. Ber. N 19.5 Gef. N 19.6.

Darstellung aus 1.3-Dimethyl-barbitursäure. Durch 4-stündiges Kochen von 1 g Dimethyl-barbitursäure mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und Aufarbeiten der Lösung wurde 1.1 g rohe Dimethyl-acetyl-barbitursäure erhalten. Nach Reinigung war das Präparat mit dem beschriebenen gleich.

Überführung in 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure: Aus 1 g Dimethyl-acetyl-barbitursäure wurde in der bei der Methyl-acetyl-barbitursäure beschriebenen Weise 1.5 g Dimethyl-dibrom-barbitursäure erhalten; nach Krystallisieren aus 15 ccm Wasser 1.3 g Reinprodukt. Schmp. 172—173° (k. Th.).

Oxim der 1.3-Dimethyl-5-acetyl-barbitursäure.

Eine Lösung von 2 g Dimethyl-acetyl-barbitursäure in 10 ccm heißem Alkohol wurde mit einer Lösung von Hydroxylamin gemischt, die nach der beim Oxim der Methyl-acetyl-barbitursäure gegebenen Vorschrift bereitet war. Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade konzentrierte sich die Lösung auf etwa 10 ccm. Es wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt und, falls die Lösung alkalisch reagierte, mit einigen Tröpfen Säure schwach angesäuert und gekühlt. Ausbeute 1.5 g gelbliche Krystallchen. Durch Umkrystallisieren aus 15 ccm Wasser unter Zugabe von Tierkohle wurde 1.2 g reines Produkt erhalten. Lange, flache, farblose Prismen mit rechteckig abgeschnittenen Enden. Schmp. 145° (k. Th.) unscharf.

0.1190 g Sbst.: 0.1972 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.1105 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 752 mm).

$C_8H_{11}O_4N_3$. Ber. C 45.1, H 5.2, N 19.7.

Gef. » 45.2, » 5.3, » 19.8.

Das Oxim löste sich reichlich in zimmerwarmem Alkohol, Aceton, Eisessig, in heißem Wasser, Essigester, Chloroform; wenig in Benzol, kaltem Wasser, Äther; kaum in Petroläther.

Phenyl-hydrazon der 1.3-Dimethyl-5-acetyl-barbitursäure.

Eine heiße Lösung von 2 g Dimethyl-acetyl-barbitursäure in 20 ccm Eisessig wurde mit 2 ccm Phenyl-hydrazin aufgekocht und dann 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierten 2.5 g. Umkrystallisiert wurde aus der 10-fachen Menge Alkohol. Blättchen von vier- oder sechsseitigem Umrisse. Schmp. 182° (k. Th.).

0.1262 g Sbst.: 0.2697 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 21.3 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_4$. Ber. C 58.3, H 5.6, N 19.4.

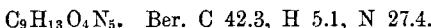
Gef. » 58.3, » 5.7, » 19.7.

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol; wenig in kaltem Alkohol, Wasser, Äther; kaum in Petroläther.

Semicarbazone der 1,3-Dimethyl-5-acetyl-barbitursäure.

Eine heiße Lösung von 1 g Dimethyl-acetyl-barbitursäure in 10 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 1 g salzaurem Semicarbazid und 1 g Kaliumacetat in 2 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wurde mit einigen Tropfen verd. Ammoniaklösung alkalisch gemacht und 20 Minuten gekocht. Beim Abkühlen kamen 1.2 g Kristallchen. Gereinigt wurde durch Lösen in 15 ccm verd. Ammoniaklösung und Ausfällen mit Salzsäure. Kleine, farblose Prismen mit meist dachförmigem Ende. Schmp. 241° (k. Th.).

0.1351 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 745 mm).



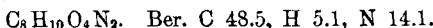
Gef. » 42.4, » 5.2, » 27.8.

Der Stoff löste sich ziemlich in Eisessig; wenig in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Verdünnte Laugen nahmen ihn unter Salzbildung leicht auf.

1-Äthyl-5-acetyl-barbitursäure.

Nach der für die Dimethyl-acetyl-barbitursäure gegebenen Vorschrift wurden 10 g Monoäthyl-harnstoff, 12 g Malonsäure, 25 ccm Essigsäure-anhydrid mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure umgesetzt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene rote Sirup wurde mit 60 ccm heißem Alkohol aufgenommen, und die Lösung bis zur starken Trübung mit kochendem Wasser versetzt. Nach 10 Std. wurden 11.4 g gelbes Rohprodukt (über 50 % der berechneten Menge), das für Umsetzungen genügend rein war, abgesogen. Schmp. 156° (k. Th.). Zur Reinigung wurde aus Alkohol oder Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert; oder durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther. Ausbeute 10.2 g feine Nadelchen. Schmp. 162—163° (k. Th.).

0.0971 g Sbst.: 0.1731 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.0931 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 752 mm).



Gef. » 48.6, » 4.8, » 14.2.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol; leicht in Eisessig, Essigester, Aceton, Äther; weniger in heißem Wasser (Löslichkeit etwa 1.2), kaltem Alkohol, Äther;

wenig in kaltem Wasser; kaum in Petroläther. Verdünnte Laugen nahmen ihn unter Salzbildung reichlich auf. Eine Abspaltung des Acetys durch heiße Laugen war nicht durchzuführen; dabei erfolgte langsam Zersetzung unter Abgabe von Ammoniak. Auch bei langerem Kochen einer wässrigen Lösung fand Zersetzung statt; beim Eindampfen wurde eine geringe Menge eines oberhalb 300° schmelzenden Rückstandes erhalten.

Darstellung aus Äthyl-barbitursäure: Durch vierstündiges Kochen einer Lösung von 1 g Äthyl-barbitursäure in 10 ccm Essigsäure-anhydrid und Aufarbeiten nach der gegebenen Vorschrift wurde über 1,1 g rohe Äthyl-acetyl-barbitursäure erhalten.

Überführung in 1-Äthyl-5,5-dibrom-barbitursäure: In ein Gemisch von 10 g Äthyl-acetyl-barbitursäure und 50 ccm Wasser wurde unter Kühlung durch Eis und häufigem Umschütteln Brom getropft, bis die Flüssigkeit auch beim Erhitzen auf 50—60° bleibend rot blieb. Nach kurzem Erhitzen auf 60° wurde der Bromüberschuß mittels Durchsaugens von Luft entfernt. Die gelbliche Lösung wurde abfiltriert. Ausbeute 14.9 g, d. h. etwa 95 % der berechneten Menge. Umkristallisiert wurde durch Lösen in der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol und Versetzen der noch warmen Lösung mit der 10-fachen Menge kalten Wassers. Nach mehrtagigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator lag der Schmelzpunkt bei 124°; ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Oxim der 1-Äthyl-5-acetyl-barbitursäure.

Eine Lösung von 2 g Äthyl-acetyl-barbitursäure in 20 ccm verd. Natronlauge wurde mit 2.1 g salzaurem Hydroxylamin versetzt. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde von einigen Flöckchen abfiltriert, und das abgekühlte Filtrat schwach angesäuert. Es kam 1.4 g gelbliches Rohprodukt. Umkristallisiert wurde aus 80 ccm halbverdünntem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle, wobei kleine zu Büscheln vereinigte Nadelchen kamen. Von 185° beginnende Zersetzung und Rötung. Schmp. unscharf bei 188—190° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.1015 g Sbst.: 0.1683 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1083 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 750 mm).

C₈H₁₁O₄N₃. Ber. C 45.1, H 5.2, N 19.7.
Gef. » 45.2, » 5.7, » 20.0.

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Eisessig; weniger in heißem Wasser; wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther; kaum in Petroläther.

Phenyl-hydrazone der 1-Äthyl-5-acetyl-barbitursäure.

Nach der beim Phenyl-hydrazone der Dimethyl-acetyl-barbitursäure gegebenen Vorschrift wurden aus 2 g Äthyl-acetyl-barbitursäure 2.9 g Phenyl-hydrazone erhalten. Umkristallisiert wurde aus der 200-fachen Menge Alkohol unter Zugabe von Tierkohle. Farblose, sechseckige Blättchen. Schmp. 210—211° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung.

0.1456 g Sbst.: 24.5 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.7.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Eisessig; sehr wenig in kaltem Eisessig, Wasser und den üblichen Lösungsmitteln.

Semicarbazone der 1-Äthyl-5-acetyl-barbitursäure.

Das Semicarbazone wurde dargestellt, wie bei der Dimethyl-acetyl-barbitursäure beschrieben ist; nur wurde die schwach ammoniakalische Mischung zunächst auf freier Flamme bis zur Lösung und dann 20 Minuten auf siedendem Wasserbade erhitzt. Ausbeute 1.3 g. Umkristallisiert wurde durch Lösen in 60 ccm 2-n. Ammoniaklösung, Kochen mit Tierkohle und Ausfällen mit Salzsäure. Farblose kleine Nadelchen. Schmp. 242—245° (k. Th.) unscharf und unter Zersetzung.

0.1112 g Sbst.: 26.1 ccm N (14°, 760 mm).

$C_9H_{13}O_4N_5$. Ber. N 27.4. Gef. N 27.6.

1,3-Diäthyl-5-acetyl-barbitursäure.

5 g *symm.* Diäthyl-harnstoff, 5 g Malonsäure, 20 ccm Essigsäure-anhydrid wurden nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure umgesetzt, wie bei Methyl-acetyl-barbitursäure beschrieben ist. Nach Zugabe von doppelt soviel Bariumcarbonat, als Schwefelsäure genommen war, wurde ohne vorherige Filtration, die die Ausbeute nicht verbesserte, im Vakuum destilliert. Nach dem Lösungsmittel ging bei 168—170° unter 18 mm Druck ein hellgelbes Öl über, das beim Abkühlen erstarrte. Zur Reinigung wurde mit 50 ccm verd. Natronlauge aufgenommen und durch Ansäuern mit Salzsäure zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 6.2 g lange, feine Nadeln, d. h. etwa 65 % der berechneten Menge. Durch Wiederholung dieser Reinigung wurde der Schmelzpunkt nur noch um etwa 2° auf 61—62° (k. Th.) erhöht.

0.1021 g Sbst.: 0.1986 g CO_2 , 0.0589 g H_2O . — 0.1080 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 53.1, H 6.2, N 12.4.

Gef. » 53.0, » 6.5, » 12.3.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur reichlich und leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol,

Äther; ferner in heißem Wasser und Petroläther; wenig in kaltem Wasser und Petroläther.

Überführung in 1.3-Diäthyl-5.5-dibrom-barbitursäure: In ein Gemisch von 1 g gepulverter Diäthyl-acetyl-barbitursäure und 5 ccm Wasser wurde unter Umschütteln bei Zimmertemperatur Brom getropft, bis die Flüssigkeit bleibend rotbraun war. Es wurde kurz auf 100° erhitzt und dann abgekühlt. Dabei schied sich 1.5 g gelbliches Öl ab, das bald erstarrte. Zur Reinigung wurde seine Lösung in 10 ccm heißem Alkohol mit Tierkohle gekocht, und das Filtrat durch Wasserzugabe zur Krystallisation gebracht. Farblose, glänzende Blättchen. Schmp. 85° (k. Th.), d. h. um 3—4° höher, als früher gefunden war¹⁾.

Oxim der 1.3-Diäthyl-5-acetyl-barbitursäure.

Das Oxim wurde, wie bei der Äthyl-acetyl-barbitursäure angegeben ist, aus 2 g Diäthyl-acetyl-barbitursäure und 2.3 g salzaurem Hydroxylamin bereitet. Ausbeute 2.1 g, d. h. quantitativ. Durch Umkristallisieren aus 150 ccm heißem Wasser wurden 1.7 g silberglänzende Blättchen erhalten, die sich unter dem Mikroskop als dünne, gestreckte Täfelchen von rhombischem Umriss erwiesen. Schmp. 159° (k. Th.).

0.1219 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₀H₁₅O₄N₃. Ber. C 49.8, H 6.3, N 17.4.

Gef. » 50.1, » 6.6, » 17.7.

Das Oxim löste sich schon bei Zimmertemperatur leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Äther; ferner in heißem Wasser, Benzol; wenig in kaltem Wasser, Petroläther. Laugen lösten es reichlich.

Phenyl-hydrazon der 1.3-Diäthyl-5-acetyl-barbitursäure.

Aus 2 g Diäthyl-acetyl-barbitursäure und 2 g Phenyl-hydrazin wurden in Eisessiglösung 2.2 g Phenyl-hydrazon erhalten. Beim Umkristallisieren kamen aus einem Gemische von 20 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser unter Zugabe von Tierkohle Blättchen von meist vierseitigem Umriss. Schmp. 125° (k. Th.).

0.1083 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₆H₂₀O₃N₄. Ber. N 17.7. Gef. N 17.9.

Der Stoff löste sich sehr leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; weniger in Äther; wenig in Wasser, Petroläther.

¹⁾ H. Biltz und T. Hamburger, B. 49, 654 [1916].
