

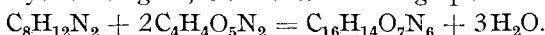
**43. Hermann Rudy und Karl-Ernst Cramer: Über Homologe des Alloxan-dimethylamino-anils (Dimethylamino-barbituryliden-anilins) und [Barbiturylidenimino-dimethylamino-phenyl]-dialursäuren.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Januar 1939.)

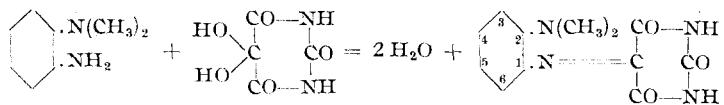
Vor kurzem wurde über Darstellung und Eigenschaften des Alloxan-2-dimethylamino-anils (2-Dimethylamino-barbituryliden-anilins) berichtet<sup>1)</sup>. Wir haben bei dieser Gelegenheit schon darauf hingewiesen, daß das Anil, das wir in etwa 25 % d. Th. erhielten, nicht das einzige isolierbare Kondensationsprodukt aus Alloxan und *N,N*-Dimethyl-o-phenylenediamin darstellt. Die eingehende Untersuchung der Reaktion hat nun ergeben, daß im wesentlichen zwei weitere Alloxan-Abkömmlinge entstehen. Das Mengenverhältnis der drei Kondensationsprodukte hängt von den angewandten Bedingungen ab. Wenn man die Kondensation z. B. mit dem Monohydrochlorid der Base und einem größeren Überschuß von Alloxan ausführt, unterbleibt die Bildung des gelben Anils praktisch vollständig, und man erhält lediglich zwei Alloxanderivate, die im Gegensatz zum Anil kaum gefärbt sind. Beide lassen sich durch wasserfreies Pyridin leicht trennen. Wir berichten hier zunächst über das in Pyridin lösliche Reaktionsprodukt.

Die Verbindung krystallisiert aus Methanol unter Zusatz von Wasser in ganz schwach gelben, krystallwasserhaltigen Prismen, die sich zwischen 260 und 270<sup>2)</sup> zersetzen. Sie wird im Exsiccator über Phosphorpentooxyd tiefgelb, besitzt nach scharfem Trocknen die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_7N_6$  und schmilzt nunmehr bei 235—240° (Zers.). An der Luft wird sie unter Aufnahme von Wasser innerhalb kurzer Zeit wieder fast farblos, um bei erneutem Wasserentzug abermals tiefgelb zu werden. Aus der Summenformel ergibt sich, daß 2 Moleküle Alloxan mit 1 Molekül Base reagiert haben. Dabei werden, wenn man vom Alloxan-monohydrat ausgeht, 3 Mol. Wasser abgespalten:



Es hat sich gezeigt, daß in dieser Verbindung zwei verschiedene Reaktionsarten des Alloxans mit aromatischen Aminen verkörpert sind, die bis jetzt nur getrennt beobachtet worden waren. Diese beiden Reaktionstypen sind:

a) Die Alloxan-anil-Bildung, die vor allem bei Diaminobenzolen vorkommt und in der Kondensation einer Aminogruppe mit der reaktionsfähigen Carbonylgruppe des Alloxans besteht<sup>3)</sup>, wie z. B. in dem folgenden, kürzlich von uns verwirklichten Falle:



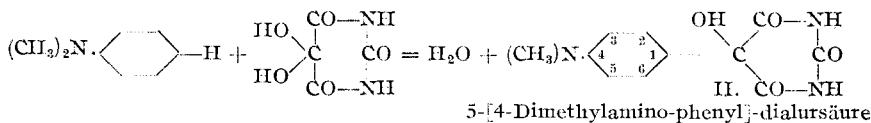
I. Alloxan-[2-dimethylamino-anil]-(5)  
(2-Dimethylamino-barbituryliden-anilin)

<sup>1)</sup> H. Rudy u. K.-E. Cramer, B. 71, 1234 [1938]. Nomenklatur auf Vorschlag der Redaktion.

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer bestimmt.

<sup>3)</sup> Für o-Phenylenediamine nachgewiesen von O. Hinsberg sowie O. Kühlung u. O. Kaselitz; vergl. H. Rudy u. K.-E. Cramer, a. a. O.; für p-Phenylenediamine von O. Piloty (A. 333, 37 [1904]) sowie R. Möhlau u. H. Litter (Journ. prakt. Chem. 73, 453 [1907]).

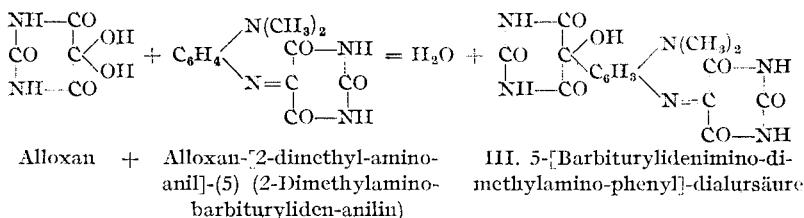
b) Die Bildung von 5-Phenyl-dialursäuren, die besonders bei aromatischen Monoaminen und bei Phenolen beobachtet wurde (G. Pellizzari<sup>4</sup>)). In diesem Falle reagiert die (hydratisierte) Carbonylgruppe des Alloxans mit einem reaktionsfähigen Wasserstoffatom des Benzolkerns unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser, wie z. B.:



Daß in unserem Kondensationsprodukt  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_6$  der eine Alloxanrest tatsächlich als Anil gebunden ist, ergibt sich zunächst einmal aus der gelben Farbe; denn von den beiden Verbindungstypen I und II hat nur I chromophore Eigenschaften, während II farblos ist, wie sich aus den Angaben im Schrifttum und unseren eigenen Beobachtungen ergibt<sup>5</sup>).

Auch die Tatsache, daß aus dem neuen Kondensationsprodukt mit Wasserstoffperoxyd in schwach alkalischer Lösung eine schön krystallisierte rote Verbindung entsteht, läßt keinen anderen Schluß zu; denn diese schon früher von uns aufgefundene Reaktion, bei welcher z. B. das Alloxan-dimethyl-amino-anil (I) eine CO-Gruppe verliert, ist für die o-Dimethyl-amino-anile des Alloxans charakteristisch, wie wir uns an Hand mehrerer Beispiele überzeugen konnten.

Bewiesen wurde unsere Auffassung von der Anilstruktur des einen Alloxanrestes durch die in sehr einfacher Weise durchgeführte Synthese der Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$  aus dem Alloxan-[2-dimethylamino-anil] (I) und Alloxan in mäßig saurer Lösung. Die gewählten Reaktionsbedingungen entsprechen ganz den zur Darstellung der Dialursäuren vom Typus II angewandten. Der Vorgang läßt sich also --- und das gilt wahrscheinlich auch für die Reaktion des Amins mit Alloxan --- folgendermaßen formulieren:



Auf Grund dieser Reaktion ist also das aus 1 Mol. *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylen-diamin und 2 Mol. Alloxan entstehende Kondensationsprodukt eine Phenyl-dialursäure, die im Benzol-

<sup>4</sup>) G. Pellizzari, Gazz. chim. Ital. **17**, 409 [1887]; C. F. Boehringer u. Söhne, Dtsch. Reichs-Pat. 112174 (C. **1900** II, 789); Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **6**, 158 [1904].

<sup>5</sup>) Daß die C:N-Bindung der Anile I chromogene Eigenschaften hat, die beim Übergang in eine C:N-Bindung verlorengehen, ergibt sich z. B. aus Untersuchungen von O. Dimroth u. R. Zoppritz, B. **35**, 984 [1902], u. K. v. Auwers (B. **50**, 1598 [1917]). Schließlich ist das Alloxan selbst ein gutes Beispiel dafür, daß eine vom C-Atom 5 ausgehende Doppelbindung chromogen wirkt; denn das wasserfreie Alloxan mit der >C:O-Gruppe ist gelb (H. Biltz, B. **45**, 3659, 3662 [1912]), das Monohydrat mit der Gruppierung >C(OH)<sub>2</sub> ist hingegen farblos. — Bekanntlich wird auch der Purpursäure Alloxan-imid-Struktur zugeschrieben.

kern einen Alloxan-imid-Rest trägt. Der Eintritt des zweiten Alloxanmoleküls hat gegenüber dem Alloxan-anil eine verstärkte Acidität zur Folge, die sich in der schwach sauren Reaktion der wäßrigen Lösung und in einer größeren Löslichkeit in Natriumbicarbonat- und -carbonat-Lösung äußert.

Die schwach sauren H-Atome lassen sich mit Diazomethan leicht methylieren, und zwar unter Bildung einer alkali-unlöslichen Tetramethylverbindung vom Schmp. 228°. Dieses Verhalten entspricht ganz demjenigen einer Verbindung, die sowohl ein Alloxan-2-dimethyl-amino-anil als auch eine Dimethylaminophenyl-dialursäure darstellt; denn wir haben gefunden, daß beide Typen (I u. II) mit Diazomethan leicht unter Bildung alkali-unlöslicher Dimethylverbindungen reagieren. Dimethyl-[alloxan-2-dimethylamino-anil], Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl-dialursäure] und Tetramethyl-[5-(barbiturylidениmino-dimethylamino-phenyl)-dialursäure] stellen, nach der schweren Abspaltbarkeit der Methylgruppen mit Jodwasserstoff zu schließen, *N*-Methyl-Verbindungen dar.<sup>6)</sup>

Da die Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl-dialursäure] sich mit Essigsäureanhydrid-Pyridin leicht in eine *O*-Monoacetyl-Verbindung umwandeln läßt (Schmp. 150°), haben wir versucht, diese Acetylierung auch bei unserer Tetramethyl-[barbiturylidениmino-phenyl]-dialursäure durchzuführen. Die Acetylierung gelang zwar, aber das Reaktionsprodukt (Zers.-Pkt. über 430°) zeigte nicht die erwarteten Eigenschaften; es scheint eine *N*-Acetyl-Verbindung zu sein. Möglicherweise hatte eine Anlagerung von Essigsäure oder Wasser an die C:N-Bindung<sup>7)</sup> oder eine Aufspaltung des Alloxanringes stattgefunden<sup>8)</sup>, und die primären Reaktionsprodukte hatten sich weiter verändert.

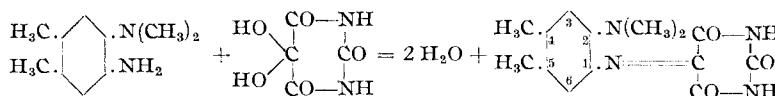
Es handelte sich nun weiterhin darum, die Stellung des Dialursäure-Restes im Benzolkern zu ermitteln. Aus der Bildung aus Alloxan und Alloxan-2-dimethylamino-anil war in Analogie zu den Dialursäuren vom Typus II zu schließen, daß das zweite Molekül Alloxan in *p*-Stellung zur Dimethylaminogruppe eintritt<sup>9)</sup>. Es lag aber immerhin noch im Bereich der Möglichkeit, daß auch die *p*-Stellung zum Alloxanimid-Rest zu einer solchen Reaktion befähigt ist. Schließlich war noch an die allerdings entlegenere Möglichkeit einer Reaktion in *o*-Stellung zu einer der beiden substituierten Aminogruppen zu denken.

Wir haben zur Entscheidung dieser Frage die entsprechenden Homologen des *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylen-diamins mit Alloxan kondensiert und dabei folgendes festgestellt: Die an sich unwahrscheinliche Kondensation in *o*-Stellung zu einer der beiden Aminogruppen findet tatsächlich nicht statt; denn aus dem (von uns erstmals dargestellten) 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzol entsteht mit Alloxan nur das Anil, aber keine Dialursäure:

<sup>6)</sup> Die Methylierung von Alloxan und Dialursäure mit Diazomethan wurde von H. Biltz u. Mitarb. eingehend untersucht (A. **404**, 191 [1904]; **433**, 64 [1923]). Daß sie bei den von uns untersuchten Derivaten (I u. II) anders verläuft als bei den freien Verbindungen, beruht wohl darauf, daß im Gegensatz zu diesen keine Enolisierbarkeit der C-Atome 5 und 6 mehr möglich ist.

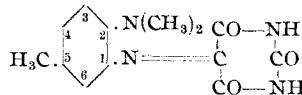
<sup>7)</sup> Die Anlagerung von Essigsäure, Wasser u. a. an die C:N-Bindung von Anilen ist vielfach untersucht worden. Im allgemeinen wurden Benzalanile studiert (A. Eibner, B. **34**, 657 [1901]; O. Dimroth u. R. Zoepritz, K. v. Auwers, a. a. O.; J. B. Ekeley, M. C. Swisher u. C. C. Johnson, Gazz. chim. Ital. **62**, 81 [1932]; H. R. Snyder, R. H. Levin u. O. F. Wiley, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2025 [1938]. — Eine Wasser- aufnahme des Isatin-anils haben R. Pummerer u. M. Goettler beobachtet (B. **42**, 4269 [1909]). <sup>8)</sup> wie z. B. bei der freien Dialursäure, H. Biltz, a. a. O.

<sup>9)</sup> vergl. auch F. Sachs u. E. Appenzeller, B. **41**, 91 [1908].

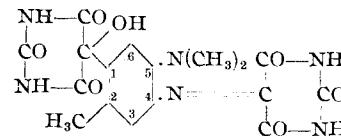
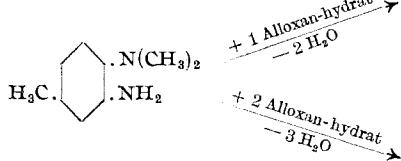


IV. Alloxan-[2-dimethylamino-4,5-dimethyl-anil]- (5) (2-Dimethylamino-4,5-dimethyl-barbituryliden-anilin). Schmp. 248°.

Die Entscheidung über die Stellung des Dialursäure-Restes in Verbindung III hätte nun eigentlich die Kondensation von Dimethylaminotoluidinen erbringen sollen, in denen die *p*-Stellung zur Dimethylamino-gruppe einmal frei, zum anderen Male durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe substituiert ist. Wenn nur das zur  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe *p*-ständige H-Atom zur Kondensation befähigt ist, dann durfte z. B. aus dem 3-Amino-4-dimethylamino-toluol mit Alloxan nur ein Anil, aber keine Dialursäure entstehen. In Wirklichkeit bilden sich aber beide, wobei für die Konstitution der Dialursäure aus Analogiegründen nur die Formel VI in Frage kommt:

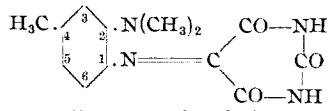


V. Alloxan-[2-dimethylamino-5-methyl-anil]- (5) (2-Dimethylamino-5-methyl-barbituryliden-anilin). Schmp. 248°.

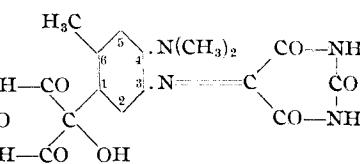
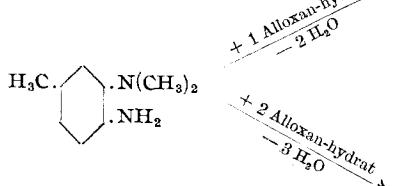


VI. 5-[4-(Barbituryliden-imino)-5-dimethylamino-2-methyl-phenyl]-dialur-säure. Schmp. 255—260°.

Das isomere 4-Amino-3-dimethylamino-toluol, das wir erstmals dargestellt haben, reagiert, wie aus den Versuchen von G. Pellizzari zu erwarten war, ganz gleichartig unter Bildung von Anil und Dialursäure:



VII. Alloxan-[2-dimethylamino-4-methyl-anil]- (5) (2-Dimethylamino-4-methyl-barbituryliden-anilin). Schmp. 248°.



VIII. 5-[3-(Barbituryliden-imino)-4-dimethylamino-6-methyl-phenyl]-dialur-säure. Schmp. 235—240° (Zers.).

Man erkennt also, daß beide *p*-Stellungen zur Bildung einer Phenyl-dialursäure befähigt sind, und es erhebt sich damit die weitere Frage, ob die Verbindung III nach Formel VI oder VIII zu schreiben ist, oder ob sie ein Gemisch der Isomeren darstellt.

Zur Entscheidung darüber war nun die früher schon beschriebene Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung ausschlaggebend. Es hat sich nämlich ergeben, daß die tiefviolette Farbe nur bei solchen Alloxan-2-dimethylamino-anilen auftritt, deren *p*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe frei ist, während die übrigen schwache Grünfärbung geben, die beim Erwärmen über Rot nach Gelbgrün umschlägt, wie Tafel I zeigt<sup>10</sup>):

Tafel 1. Farbreaktion der Alloxan-dimethylamino-anile mit Wasserstoffperoxyd in Salzsäure.

	<chem>C(C)c1ccccc1N(C)C</chem> <chem>C(C)c1ccccc1N(R)</chem>	<chem>C(C)c1ccccc1N(C)C</chem> <chem>C(C)c1ccccc1N(R)</chem>	<chem>C(C)c1ccccc1N(C)C</chem> <chem>C(C)c1ccccc1N(R)</chem>	<chem>C(C)c1ccccc1N(R)</chem>
	IV.	V.	VII.	I.
Farbe der Lösung	Schwachgrün, langsam über Rot in Gelbgrün	Schwachgrün, langsam über Rot in Gelbgrün	Tiefviolett, etwas grünstichig	Tiefviolettt
	b. Erwärmen			b. Zimmertemp.

B. Allochrest

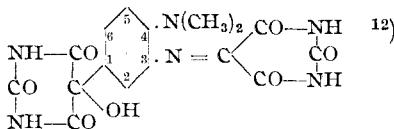
Dieser Tafel ist noch hinzuzufügen, daß sich die durch Behandlung mit Diazomethan aus den Anilen erhaltenen Dimethyl-[alloxan-dimethyl-amino-anile], ferner die durch Oxydation in schwach alkalischer Lösung aus den Anilen dargestellten roten Verbindungen und die beim alkalischen Abbau entstehenden „Malon-imide“<sup>11)</sup> ganz gleichartig verhalten, d. h. daß die Violettreaktion auch bei diesen Verbindungen nur bei freier *p*-Stellung zur Dimethylaminogruppe auftritt. — Tetramethyl-*o*-phenylen diamin und *N,N*-Dimethyl-*N'*-acetyl-*o*-phenylen diamin geben unter den gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur eine sehr schwache, beim Erwärmen eine kräftige Rotfärbung. Damit erfährt unsere früher geäußerte Auffassung, daß die C:N-Bindung Voraussetzung der Violettreaktion ist eine weitere Stütze.

Nun zeigen alle drei von uns aufgefundenen Alloxan-anilodialursäuren keine Violettreaktion. Das heißt aber, daß jede dieser Verbindungen in *p*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe substituiert ist, daß also der Verbindung III nur folgende Konstitution zukommen kann. Die Dimethylamino-Gruppe aktiviert

<sup>10)</sup> Es handelt sich hierbei zweifellos zunächst um eine Oxydation zu einem Chinon-dimethyl-imoniumsalz. Ob der Farbstoff ein Derivat des Diphenochinon-tetramethyl-diomonium-dichlorids ist (R. Willstätter u. L. Kalb, B. **37**, 3765 [1904]) oder zu den aus Dimethylanilin durch Oxydation erhaltenen Triphenylmethanfarbstoffen gehört, bleibt vorläufig dahingestellt.

<sup>11)</sup> vergl. unsere frühere Mitteil. a. a. O.

also ihre *p* Stellung stärker als der Alloxanimid-Rest, es ist aber nicht ganz ausgeschlossen, daß auch geringe Mengen der isomeren 5-[4-Barbiturylideneimino-3-dimethylamino-phenyl]-dialursäure entstehen, die beim Umkristallieren in Lösung bleiben.



III. 5-[3-(Barbiturylidene-imino)-4-dimethylamino-phenyl]-dialursäure.

Der negative Ausfall der Violettreaktion bei Verbindung VIII bestätigt überdies noch die aufgestellte Formel.

Bemerkenswert ist, daß uns die Einführung eines dritten Alloxanrestes in das *N,N*-Dimethyl-*o*-phenylenediamin nicht gelungen ist, was wohl auf räumliche Behinderung zurückzuführen ist.

Wir haben zur Ergänzung unserer Untersuchungen auch das Tetramethyl-*o*-phenylenediamin mit Alloxan zu kondensieren versucht. In alkoholischer Lösung konnte dabei keine Reaktion beobachtet werden. Aus der salzauren Kondensationslösung haben wir Alloxantin, jedoch kein Alloxanderivat der Base isoliert.

Eigenschaften der Alloxan-anile: Wie das Alloxan-2-dimethylamino-anil zeigen auch seine Homologen keine gut definierten Schmelzpunkte. Sie schmelzen nur bei raschem Erhitzen bei etwa 248° und wandeln sich dabei anscheinend um. Bei langsamem Erhitzen tritt ab 300° allmählich Zersetzung ein. Da somit die Schmelzpunkte der freien Anile zur Identifizierung ungeeignet sind, haben wir die Verbindungen mit Diazomethan methyliert. Die dadurch erhaltenen Dimethyl-alloxan-anile schmelzen normal und zeigen im Gemisch mit den Homologen und Isomeren eindeutige Depressionen. Gleichzeitig kann man bei den Dimethylverbindungen mit Sicherheit feststellen, daß sie sich im Schmelzfluß tatsächlich umwandeln; denn sie erstarren bald wieder und schmelzen dann über 200° nochmals unter Zersetzung. In Tafel 2 sind außer den Schmpp. und Mischschmpp. auch die Erstarrungspunkte eingetragen.

Löslichkeit und Verhalten gegen Säuren und Laugen sind bei allen Anilen praktisch gleich. Gegen Säuren scheinen die höheren Homologen allerdings etwas empfindlicher zu sein. Das Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd in schwach alkalischer Lösung, wobei die erwähnten roten Farbstoffe entstehen, stimmt bei allen Anilen überein. Konz. Salpetersäure löst mit intensiv roter Farbe.

Das Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung wurde schon erörtert.

Eigenschaften der [Barbiturylideneimino-dimethylamino-phenyl]-dialursäuren: Am auffälligsten ist die Tatsache, daß diese Körperklasse in verschiedenen Formen auftritt, die sich durch die

<sup>12)</sup> In diesem Sinne ist zweifellos auch das von O. Kühling, B. 26, 543 [1893] beschriebene „Dialloxanyl-*o*-amido-ditolyl-amin“ zu formulieren, da seine Eigenschaften ganz denen unserer Dialursäure-Abkömmlinge entsprechen.

Löslichkeit in Methanol und den Gehalt an Krystallwasser unterscheiden. Dabei ist zu beachten, daß sich die einzelnen Formen leicht ineinander überführen lassen.

Tafel 2.

Dimethyl-anile			Gemische 1 : 1		
	Schmp.	Erstarr.-Pkt.		Schmp.	Erstarr.-Pkt.
Ia. 	186°	186°	Ia + Va.	166°	169°
Va. 	174°	174°	Ia + VIIa.	167°	170°
VIIa. 	175°	175°	Va + VIIa.	159°	170°
IVa. 	175°	175°	IVa + Va.	166°	169°

R = Dimethylalloxan-Rest.

Wir haben diese Vorgänge besonders bei der Dialursäure III untersucht. Vermeidet man beim Aufarbeiten des Kondensations-Rohprodukts die Anwendung von Pyridin, so erhält man die Verbindung in sehr schwach gelben, methanol-leichtlöslichen Prismen, die 4 Mol. Wasser enthalten („Tetrahydrat“) und sich zwischen 265 und 270° zersetzen. Beim Trocknen (1 mm, 100°) entsteht daraus die wasserfreie, tiefgelbe Dialursäure  $C_{16}H_{14}O_7N_6$  vom Zers.-Pkt. 235—240°. Wird das Tetrahydrat zwischendurch einmal aus Pyridin und anschließend wieder aus Methanol umkristallisiert, so erhält man fast farblose, methanol-lösliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 260—270°, die beim Trocknen unter den gleichen Bedingungen ebenfalls tiefgelb werden, aber noch 1 Mol. Wasser enthalten, das erst bei längerem Trocknen bei 130°/1 mm zu entfernen ist. Beide methanol-löslichen Formen, die wasserfreie Verbindung und das „Monohydrat“, werden an der Luft unter Wasseraufnahme wieder fast farblos, unterscheiden sich aber durch die Menge des aufgenommenen Wassers. Die wasserfreie Verbindung (IIIα) bindet 4, das Monohydrat (IIIβ) 2 Mol. Wasser.

Beim Kochen mit Essigsäure werden beide methanol-löslichen Formen schwer löslich (Zers. zwischen 260—270°). Im Exsiccator über Phosphorpentooxyd geht diese Umwandlung wieder zurück.

Für die Homologen gilt Ähnliches. So geht z. B. die leicht lösliche Form der 5-[4-Barbiturylidениmino-5-dimethylamino-2-methyl-phenyl]-dialursäure (VI) durch Kochen mit Methanol in eine schwerlösliche Form über, die beim Umkristallisieren aus Pyridin wieder leichtlöslich wird.

Man wird bei diesen Umwandlungen in erster Linie an hydrolytische Vorgänge denken, bei denen der eine oder der andere Alloxanring unter Bildung einer Ureidosäure vorübergehend geöffnet und wieder geschlossen wird, wie es O. Kühling und O. Kaselitz (a. a. O.) bei Anilen beobachtet haben. Wir halten es z. B. für durchaus möglich, daß das Monohydrat III $\beta$ , das nur langsam oder unvollständig wasserfrei wird, eine derartige Ureidosäure darstellt. Weiterhin bietet aber auch die C:N-Bindung eine Angriffsmöglichkeit, indem z. B. Wasser oder Essigsäure unter Aufrichtung der Doppelbindung angelagert werden. Schließlich ist noch zu bedenken, daß die beschriebenen Anile und Dialursäuren infolge der C:N-Bindung in einer *cis*- und *trans*-Form auftreten können, wenngleich solche bei einfachen Anilen noch nicht beobachtet wurden<sup>13)</sup>.

Ob und in welchem Maße die genannten Möglichkeiten in einer der drei Dialursäure-Formen verwirklicht sind, haben wir nicht weiter untersucht.

Die [Barbiturylidениmino-dimethylamino-phenyl]-dialursäuren sind amphoter und daher in Mineralsäuren und verd. Lauge leicht löslich (konz. Salpetersäure bildet tiefrote Lösungen). Erwärmung mit Alkali führt unter Ammoniak-Abspaltung zu einem mehr oder minder tiefgehenden Abbau. Als Endprodukte der Alkalispaltung sind Verbindungen zu erwarten, bei welchen der Dialursäurerest bis zu einer Tartronsäure, der Alloxanimid-Rest bis zu einem „Imino-malon-imid“ abgebaut ist<sup>14)</sup>.

Mineralsäuren wandeln die Barbiturylidениmino-phenyl-dialursäuren bei längerer Einwirkung in höher schmelzende farblose Verbindungen um.

Wie die Alloxan-dimethylamino-anile (Dimethylamino-barbiturylididen-aniline) sind auch die [Barbiturylididen-imino-dimethylamino-phenyl]-dialursäuren Reduktionsmittel, die Fehlingsche Lösung und neutrale Silbernitratlösung besonders beim Erwärmen reduzieren. Mit Wasserstoffperoxyd entstehen in schwach alkalischer Lösung die erwähnten roten Farbstoffe, während in salzsaurer Lösung mit Wasserstoffperoxyd schwache Grünfärbung auftritt.

Die für die Dialursäure und das Alloxantin charakteristischen Reaktionen (wäbriges Ammoniak, Ferrichlorid-Ammoniak) fehlen bei den oben beschriebenen Dialursäure-Abkömmlingen ebenso wie bei der 5-[4-Dimethylamino-phenyl]-dialursäure (II). Zum Unterschied von der Dialursäure bilden sich hier farblose schwer lösliche Bariumsalze. Die Murexidreaktion ist negativ.

Wie bei den Alloxan-anilen (Barbiturylididen-anilinen) eignen sich auch bei den [Barbiturylidениmino-dimethylamino-phenyl]-dialursäuren die mit Diazomethan darstellbaren Tetramethylverbindungen zur Charakterisierung, da sie im Gegensatz zu den freien Dialursäuren eindeutige Schmelzpunkte zeigen.

Hrn. Dr. R. Meister und Fr. cand. chem. E. Deimler, Chem. Laborat. d. Univ. Erlangen, sind wir für die Ausführung der Mikro-C, H-Bestimmungen zu großem Dank verpflichtet.

<sup>13)</sup> V. de Gaouck u. R. J. W. Le Févre, Journ. chem. Soc. London **1938**, 741. Fr. Kröhnke, B. **71**, 2593 [1938].

<sup>14)</sup> F. C. Boehringer u. Söhne, a. a. O.; H. Rudy u. K.-E. Cramer, a. a. O.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) 5-[3-(Barbiturylidene-imino)-4-dimethylamino-phenyl]-dialursäure (III).

Man löst 10 g *o*-Amino-dimethylanilin<sup>15)</sup> in 70 ccm Alkohol, versetzt mit 7.2 ccm konz. Salzsäure (1 Äquiv.) und fügt der erkalteten Lösung 35 g Alloxan (2 Mol.) in möglichst wenig Wasser hinzu. Die Kondensation erfolgt bei Zimmertemperatur schon nach kurzer Zeit. Nach 24-stdg. Stehenlassen ist die Ausscheidung des Kondensationsproduktes nahezu quantitativ.

Zur Reinigung kocht man die Substanz 20 Min. mit 80 ccm 25-proz. Essigsäure in einem kleinen Rundkolben unter Rückfluß, läßt erkalten und filtriert das fast farblos aussehende Kondensationsprodukt von der rotbraunen Essigsäurelösung. Man wäscht mit Wasser und trocknet mit Alkohol und Äther. Zum Umkristallisieren aus Methanol muß die Verbindung erst in ihre methanol-lösliche Form umgewandelt werden. Man trocknet zu diesem Zweck zunächst in einem Rundkolben im Vak. über Chlorcalcium und dann auf dem Wasserbade 24 Std. bei 12 mm über Phosphorpentooxyd.

Nach 1-maligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle ist die Substanz praktisch farblos und analysenrein. Man geht dabei so vor, daß man zu der erkalteten Methanolösung langsam das doppelte Volumen Wasser zufügt. Bei weiterem Umkristallisieren empfiehlt es sich, die Substanz vorher kurz zu trocknen, da sie durch Wasser ziemlich schnell in die in Methanol schwer lösliche Modifikation zurückverwandelt wird. Zur Prüfung auf die Anwesenheit von Anil gibt man Wasserstoffperoxydlösung zur salzauren Lösung. Wenn die Substanz rein ist, tritt keine violette Faroreaktion mehr auf.

α) Durch derartiges wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol-Wasser, bei dem jeweils nur die Mittelfraktion weiter verarbeitet wird, entstehen ganz schwach gelbe, an den Enden abgeschrägte Prismen mit gerader Ausschlüpfung, die bei 265—270° unt. Zers. schmelzen (Eingehen bei 235—240°, rasches Erhitzen). Die Verbindung enthält 4 Mol. Wasser („Tetrahydrat“), die bei 3-stdg. Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100°, 1 mm) restlos abgegeben werden. Die wasserfreie Verbindung zerfällt zwischen 235 und 240°.

4.913 mg Sbst.: 8.615 mg CO<sub>2</sub>, 1.562 mg H<sub>2</sub>O. — 2.810 mg Sbst.: 0.516 ccm N (18°, 737 mm).  
 $C_{16}H_{14}O_7N_6$  (402.3). Ber. C 47.77, H 3.51, N 20.88.  
 Gef. „, 47.82, „, 3.56, „, 20.89.

Die wasserfreie tiefgelbe Verbindung wird an der Luft unter Wasseraufnahme (4 Mol.) wieder fast farblos:

Bestimmung der Wasseraufnahme: 103.92 mg nahmen bis zur Sättigung 18.97 mg H<sub>2</sub>O auf = 18.24 % oder 4.08 Mol. H<sub>2</sub>O.

β) Ein Teil des Kondensations-Rohprodukts wird ohne Behandlung mit Essigsäure 1-mal aus Pyridin und 6-mal aus Methanol (jeweils unter Zusatz von Wasser) umkristallisiert. Man erhält farblose Prismen, die bei 3-stdg. Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100°, 1 mm) ebenfalls intensiv gelb werden, aber noch 1 Mol. H<sub>2</sub>O enthalten. Schmp. 260—270° (Eingehen bei 235—240°, rasches Erhitzen).

5.472 mg Sbst.: 9.057 mg CO<sub>2</sub>, 1.902 mg H<sub>2</sub>O. — 2.405 mg Sbst.: 0.419 ccm (21°, 753 mm).  
 $C_{16}H_{14}O_7N_6 + H_2O$  (420.3). Ber. C 45.73, H 3.83, N 19.99.  
 Gef. „, 45.84, „, 3.89, „, 20.04.

<sup>15)</sup> H. Rudy u. K.-E. Cramer, a. a. O.

Das „Monohydrat“ wird bei  $130^{\circ}$  langsam wasserfrei. Beim Stehenlassen an der Luft werden vom Monohydrat zum Unterschied von der völlig wasserfreien Verbindung  $\alpha$  nur 2 Mol.  $H_2O$  aufgenommen („Trihydrat“):

Bestimmung der Wasseraufnahme: 105.94 mg Sbst. nahmen bis zur Sättigung 8.97 mg  $H_2O$  auf = 8.49% oder 1.98 Mol.  $H_2O$ .

Die Formen  $\alpha$  und  $\beta$  liegen häufig als Gemisch vor, so daß man auch Produkte mit  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  findet (Schmp. jeweils  $260-270^{\circ}$  mit. Zers.).

$\gamma$ ) Die beiden leicht löslichen Formen  $\alpha$  und  $\beta$  gehen beim Kochen mit Wasser oder verd. Essigsäure in eine methanol-schwerlösliche über, die sich in Pyridin zwar ebensogut löst, auf Zusatz von Wasser aber nicht mehr herauskommt. Es ist vorläufig noch unentschieden, ob es sich dabei um eine oder zwei schwerlösliche Formen handelt. Beim Trocknen im Exsiccator wird das schwerlösliche farblose Produkt ohne besondere Farbvertiefung methanol-löslich und bei höherer Temperatur erhält man die intensiv gelbe Dialursäure, die auch aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form entsteht.

In chemischer Hinsicht sind zwischen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  keine besonderen Unterschiede festzustellen, was wahrscheinlich auf der Umwandelbarkeit in Lösung beruht.

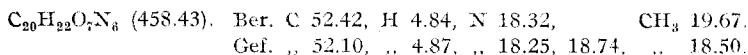
Die Formen  $\alpha$  und  $\beta$  lösen sich in Wasser mit schwach saurer Reaktion ( $pH$  5–6) etwas auf. In Bicarbonatlösung tritt langsam Lösung ein, wobei farblose Salze entstehen, die sich an der Luft infolge Oxydation langsam rot färben. Konz.  $H_2SO_4$  löst grüngelb, mit langsam einsetzender Rotfärbung.

Die Reduktion von Silbernitrat- oder Fehlingscher Lösung scheint auf der „Anilhälfte“ zu beruhen, da die *p*-Dimethylamino-5-phenyl-dialursäure (II) nicht reduziert. Mit  $H_2O_2$ , HCl wird niemals Violettfärbung beobachtet, vorausgesetzt, daß kein Anil vorhanden ist.

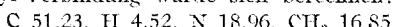
Beim Kochen mit 30-proz. Natronlauge beobachtet man starke Ammoniakentwicklung. Wird mit Essigsäure angesäuert und mit Calcium- oder Bariumacetat versetzt, so scheiden sich amorphe Salze ab.

Methylierung: Tetramethyl-[5-(3-barbiturylideneimino-4-dimethylamino-phenyl)-dialursäure]. 1 g über  $P_2O_5$  getrocknete wasserfreie Dialursäure III wird in 150 ccm Methanol aufgenommen und langsam mit der aus 4 g Nitrosomethylharnstoff erhaltenen ätherischen Diazoniumethan-Lösung versetzt. Die Verbindung geht unter lebhafter Stickstoffentwicklung restlos in Lösung. Über Nacht krystallisieren farblose Blättchen aus, die aus Aceton oder Essigsäure in schwach gelben Prismen erhalten werden. Die Tetramethylverbindung ist schwächer gelb als die freie Dialursäure III (Trocknen bei  $130^{\circ}$ , 1 mm). Ausb. 0.95 g. Schmp.  $228^{\circ}$ .

4.550 mg Sbst.: 8.692 mg  $CO_2$ , 1.979 mg  $H_2O$ . — 2.581, 2.495 mg Sbst.: 0.424 ccm N ( $18^{\circ}$ , 739 mm), 0.406 ccm N ( $26^{\circ}$ , 743 mm). — 4.610 mg Sbst.: 13.64 mg AgJ. (Methylimid) davon bis  $200^{\circ}$ : 0.81 mg.



Für eine Trimethyl-Verbindung würde sich berechnen:



Das trockne Tetramethylderivat ist hygroskopisch. Anfangs farblos und leichtlöslich, wird es beim Umkristallisieren aus Aceton schwach gelb und schwer löslich. Wir haben es hier also mit ähnlichen Erscheinungen wie bei der freien Dialursäure III zu tun.

Die Tetramethylverbindung ist in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur unlöslich. Beim Erwärmen wird sie gespalten. Konz. Salzsäure löst farblos, konz.  $H_2SO_4$  grüngelb.

Bemerkenswerterweise wird die schwer lösliche Form III $\gamma$  unter gleichen Bedingungen nicht methyliert.

**Acetylierung:** 0.4 g der Tetramethylverbindung werden in 5 ccm über BaO getrocknetem Pyridin unter Erwärmung gelöst und die abgekühlte Lösung mit 1 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid versetzt. Es wird kurz zum Sieden erhitzt,  $1\frac{1}{2}$  Stde. stehengelassen und dann auf Eis gegossen und nach einigen Stunden filtriert. 0.27 g gelbliche Krystallwarzen vom Schmp. 180—230°. Die zunächst leicht lösliche Verbindung wird zusehends schwerer löslich. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus warmer Ameisensäure unter Zusatz von Wasser werden schwach gelbe Prismen und Nadeln erhalten, die bis 430° nicht schmelzen und nach dem Trocknen hygroskopisch sind. Zur Analyse wurde insgesamt 10-mal aus Ameisensäure krystallisiert und bei 130°/1 mm über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 50 mg.

Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Fraktionen ausgeführt.

4.143 mg Sbst.: 8.095 mg  $CO_2$ , 1.839 mg  $H_2O$ .

4.344 mg Sbst.: 8.446 mg  $CO_2$ , 1.909 mg  $H_2O$ .

4.435 mg Sbst.: 8.697 mg  $CO_2$ , 1.842 mg  $H_2O$ .

3.196 mg Sbst.: 0.510 ccm N (744 mm, 21°).

3.006 mg Sbst.: 0.484 ccm N (737 mm, 19.5°).

12.231 mg Sbst.: 2.59 ccm  $n/100$ -NaOH. (Acetylbest. nach Kuhn-Roth.)

$C_{22}H_{24}O_8N_6$  (502.47).

Ber. C 52.58, H 4.81, N 16.73,  $CO_2CH_3$  8.56.

Gef. ., 53.29, 53.02, 53.48, ., 4.97, 4.68, 4.60, ., 17.78, 17.88, 8.5.

## 2) Kondensation des Alloxan-2-dimethylamino-anils (I) mit Alloxan.

Aus 0.3 g Anil wird durch Übergießen mit wenig konz. Salzsäure das Hydrochlorid abgeschieden, abzentrifugiert und einmal mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen. Das trockne Hydrochlorid übergießt man mit 15 ccm 12.4-proz. Salzsäure, erwärmt etwas und gibt die Lösung von 1 g Alloxan in 2 ccm Wasser zu. Nun erwärmt man 2 Stdn. auf 40—50° und lässt anschließend 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Man filtriert die farblose Abscheidung von der schwach braunen Lösung ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Vak. über  $P_2O_5$  (100%). Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser: Ausb. 0.2 g. Schmp. 260—270°. Die Verbindung hat alle Eigenschaften der 5-[3-Barbiturylideneimino-4-dimethylamino-phenyl]-dialursäure III.

Zur Identifizierung werden 50 mg mit Diazomethan methyliert. Das aus Aceton und verd. Essigsäure umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 225°. Der Mischschmp. mit der oben beschriebenen Tetramethylverbindung der bei der Kondensation unmittelbar aus der Base entstandenen Dialursäure III vom Schmp. 228° liegt bei 226—227°.

## 3) Methylierung des Alloxan-[2-dimethylamino-anils]-(5) (I).

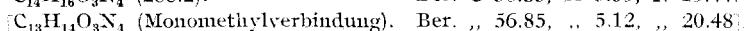
**Dimethyl-alloxan-[2-dimethylamino-anil]-(5):** Man schlammmt 0.5 g Alloxan-dimethylamino-anil in 30 ccm Aceton auf, gibt dazu 50 ccm (5-facher Überschuss) einer ätherischen Lösung von Diazomethan (nach Gattermann-Wieland) bereitet. Es macht sich schwache Stickstoffentwicklung bemerkbar und im Verlaufe von 1—2 Stdn. hat sich das Anil

gelöst. Man engt nun die Reaktionslösung im Vak. sehr stark ein, wobei die methylierte Verbindung (Ia) in blaßgelben Krystallen erhalten wird, die aus Alkohol umkrystallisiert werden.

4.503 mg Sbst.: 9.682 mg CO<sub>2</sub>, 2.318 mg H<sub>2</sub>O. — 3.128 mg Sbst.: 0.553 ccm N (27°, 743 mm).



Ber. C 58.33, H 5.59, N 19.44.



Ber. „, 56.85, „, 5.12, „, 20.48.

Gef. „, 58.64, „, 5.76, „, 19.38.

Die Substanz bildet ziemlich große, blättrig blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). Gerade Auslöschung.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen sehr leicht Aceton, Äther, Chloroform und Pyridin, schwerer Methanol und Alkohol, sehr schwer Benzol.

Die Substanz schmilzt bei 186° klar und unzersetzt zu einer blaßgelben Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit erstarrt sie wieder bei dieser Temperatur krystallin, sintert bei weiterem Erhitzen bei 230° und schnürlt unter Zersetzung bei 250°. Sie wandelt sich demnach im Schmelzfluß um.

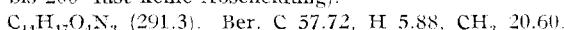
In 15-proz. Lauge ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Beim Kochen tritt Lösung ein unter Zerstörung des Alloxanringes. Dagegen ist sie in 2-n. Salzsäure schon in der Kälte spielend löslich. Die Lösung gibt mit Wasserstoffperoxyd die charakteristische Violettfärbung. Die durch gelindes Erwärmen mit Natriumcarbonat hergestellte Lösung gibt auf Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Essigsäure im Gegensatz zu dem nichtmethylierten Anil keine Rotfärbung.

Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden.

#### 4) Methylierung der 5-[4-Dimethylamino-phenyl]-dialursäure (II).

2.5 g trockne Substanz werden in 30 ccm Methanol + 20 ccm Aceton fast vollständig gelöst, mit der ätherischen Lösung des aus 5 g Nitrosomethylharnstoff erhaltenen Diazomethans (10 Mol.) versetzt und stehengelassen. Zu Ende der Reaktion ist alles in Lösung. Man läßt mit dem Überschuß von Diazomethan über Nacht im Eisschrank stehen und filtriert von dem ausgeschiedenen Methylierungsprodukt ab. Ausb. 1.5 g. (Der Rest kann aus der Mutterlauge gewonnen werden.) Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser. Rhombische Plättchen, Schmp. 168—169°.

4.151 mg Sbst.: 8.846 mg CO<sub>2</sub>, 2.223 mg H<sub>2</sub>O. — 4.510 mg Sbst.: 13.96 mg AgJ (Methyliimid; bis 200° fast keine Abscheidung).

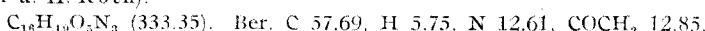


Ber. C 57.72, H 5.88, CH<sub>3</sub> 20.60.

Gef. „, 58.12, „, 5.99, „, 19.81.

Acetylierung: Acetyl-dimethyl-[5-(4-dimethylamino-phenyl)-dialursäure]. 0.5 g der Dimethyl-[5-(4-dimethylamino-phenyl)-dialursäure] werden in 4 ccm trocknem Pyridin gelöst, mit 2 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid versetzt und 1 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 1/2 Stde. wird in viel Wasser gegossen und abfiltriert. Ausb. 0.4 g. Aus Aceton farblose, derbe Prismen. Schmp. 149—150°.

4.790 mg Sbst.: 10.185 mg CO<sub>2</sub>, 2.547 mg H<sub>2</sub>O. — 3.683 mg Sbst.: 0.411 ccm N (21°, 739 mm). — 25.29 mg Sbst.: 9.08 ccm n<sub>100</sub>-NaOH (Acetylbestimmung nach R. Kuhn u. H. Roth).

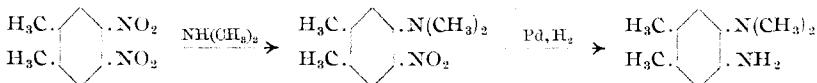


Ber. C 57.69, H 5.75, N 12.61, COCH<sub>3</sub> 12.85.

Gef. „, 57.99, „, 5.95, „, 12.60, „, 13.72.

5) Kondensation des 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzols.

Die zur Kondensation verwendete Base war bis jetzt unbekannt. Wir haben sie aus dem 4,5-Dinitro-xytol durch Austausch einer Nitrogruppe gegen den Dimethylamino-Rest und anschließende katalytische Reduktion mit dem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator von Busch und Stöve gewonnen.



1,2-Dimethyl-4-nitro-5-dimethylamino-benzol: 10 g 4,5-Dinitro-*o*-xytol<sup>16)</sup> in 30 ccm Alkohol und 15 g 33-proz. alkohol. Dimethylamin-Lösung werden 24 Stdn. im Einschlüßrohr auf 100° erhitzt. Man destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab und fraktioniert das zurückbleibende dunkelrote Öl im Vakuum. Bei 57—58°/20 mm wird zunächst das als Nebenprodukt entstandene Nitroso-dimethylamin entfernt. Das 4-Nitro-5-dimethylamino-*o*-xytol siedet bei 174°/15 mm. Ausb. 7.5 g (75%).

Das Nitranilin bildet zunächst ein orangefarbenes Öl, das jedoch beim Impfen erstarrt. Es krystallisiert aus Äthylalkohol in großen orangefarbenen, 3-seitigen Prismen (gerade Auslöschung). Schmp. 49—50°.

Pikrat: Die Verbindung bildet in alkohol. Lösung ein Pikrat, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Waschen mit Äther zu reinigen ist. Die alkoholische Lösung nimmt beim Erwärmen orangefarbene Farbe an (Dissoziation in die Komponenten). Das Pikrat bildet leuchtend gelbe Stäbe mit abgeschrägten Enden. Gerade Auslöschung. Schmp. 141—142°.

Hydrochlorid: Das Hydrochlorid wird dargestellt durch Einleiten von HCl in die getrocknete ätherische Lösung des Nitranilins. Es fällt farblos und gut krystallisiert aus. Schmp. 149° (orangefarbene Flüssigkeit infolge Dissoziation). Wasser bewirkt bereits teilweise Hydrolyse; mit Lauge erhält man die freie Verbindung zurück.

1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzol: 10 g des 4-Nitro-5-dimethylamino-*o*-xytols werden in der Schüttelente mit 300 ccm Methanol bedeckt und unter Zusatz von Pd-CaCO<sub>3</sub>-Katalysator reduziert. (In der Kälte geht die Reduktion anfänglich sehr langsam, doch nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit im weiteren Verlaufe etwas zu. Zur Beschleunigung empfiehlt es sich sehr, die Temperatur auf 40—50° zu halten. Soweit wir beobachten konnten, kann in beliebig großen Mengen reduziert werden, ohne daß wesentliche Anteile von Nebenprodukten auftreten.) Die benötigte Menge Wasserstoff beträgt 3.46 l; die Lösung ist dann farblos. Man filtriert nun den Katalysator ab und entfernt den Methylalkohol auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende braune Öl geht bei 133°/15 mm farblos über. Ausb. 7.6 g (90% d. Th.).

1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzol bildet bei 0° eine farblose thymolartig riechende Krystallmasse, die sich zwischen 15 und 20° langsam zu einem farblosen, nicht sehr sauerstoffempfindlichen Öl verflüssigt.

4.768 mg Sbst.: 12.830 mg CO<sub>2</sub>, 4.150 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (164.2). Ber. C 73.12, H 9.81. Gef. C 73.39, H 9.74.

<sup>16)</sup> Für die Überlassung danken wir dem Werk Elberfeld der I.-G. Farbenindustrie A.-G. bestens.

**Pikrat:** Das Pikrat kommt aus alkohol. Lösung auf Zusatz von alkohol. Pikrinsäure teils in citronengelben, teils in orangefarbenen Krystallen. Krystallisiert man jedoch aus Alkohol um, so erhält man ein einheitlich aussehendes Pikrat von orangegegelber Farbe und blättriger Krystallstruktur (gerade Auslöschung). Es sintert bei 153° und schmilzt glatt bei 163°. Aus Wasser erhält man das Pikrat in citronengelben Nadeln.

**Hydrochlorid:** Das Hydrochlorid wird durch Einleiten von HCl in eine alkohol. Lösung des Amins und Zugabe von Äther erhalten. Umkristallisiert wird aus absolutem Alkohol, indem man löst und bei gelinder Wärme so viel Äther zugibt bis eine schwache Trübung entsteht. Beim Erkalten erhält man das Hydrochlorid in ziemlich großen, körnigen Krystallen, die bei 148—153° unter Aufschäumen schmelzen.

3.946 mg Sbst. (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vak. getrocknet): 0.408 ccm N (20°, 741 mm)..

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (237.2). Ber. N 11.80. Gef. N 11.74.

Das Hydrochlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig, Äthylalkohol, Methanol u. a. mehr.

**Acetylverbindung:** 0.1 g Base wird vorsichtig mit einigen Tropfen stark gekühlten Acetylchlorids versetzt. Die Reaktion ist ziemlich heftig. Aus der Lösung scheidet sich das Hydrochlorid der Acetylverbindung aus. Man kocht hierauf noch 15 Min. unter Rückfluß und gießt die Reaktionslösung nach dem Erkalten in einige ccm eiskaltes Wasser. Nach kurzem Stehenlassen macht man mit verd. Natronlauge schwach alkalisch. Die Acetylverbindung scheidet sich farblos in fast theoretischer Ausbente ab. Sie krystallisiert aus Alkohol-Wasser in großen farblosen Blättchen, die bei 124° schmelzen. Die Acetylverbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser gut löslich und bildet ein leicht lösliches Hydrochlorid.

**Alloxan-[2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil]-(5) (IV):** Zu einer Lösung von 2 g 1.2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzol in wenig Alkohol fügt man in der Kälte 2.4 ccm 5-n. Salzsäure (1 Äquiv.) und die Lösung von 3 g Alloxan in wenig Wasser. Die Kondensation beginnt fast augenblicklich und führt zur gänzlichen Erstarrung der Reaktionslösung. Man filtriert das gelbe Produkt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und kocht die trockne Substanz mit 30 ccm trockenem Pyridin aus. Dabei bleibt ein erheblicher farbloser, in Pyridin unlöslicher Rückstand. Man filtriert ab und versetzt die Pyridinlösung nach dem Erkalten langsam mit Wasser, wodurch das Anil in kleinen, gelben Nadeln auskrystallisiert. Ausb. 1.8 g (51% d. Th.).

5.647 mg Sbst.: 12.060 mg  $\text{CO}_2$ , 2.844 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . . . 3.176 mg Sbst.: 0.548 ccm N (23°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$  (288.2). Ber. C 58.31, H 5.59, N 19.44. Gef. C 58.25, H 5.64, N 19.37.

Das Anil bildet kleine blaßgelbe Nadeln mit gerader Auslöschung, die bei 248° unter vorübergehendem Schmelzen eine Umwandlung erfahren. Man erhält diesen Umwandlungspunkt wie auch beim Alloxan-2-dimethylamino-anil nur bei raschem Erhitzen; bei langsamem Erhitzen erhält man nur einen Zers.-Pkt. über 300°.

Das Anil ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Methanol schwer und in Pyridin leicht löslich. Auch in Eisessig löst es sich beim Erhitzen gut, erleidet dabei aber großenteils eine Umwandlung und krystallisiert daher auf Zusatz von Wasser nur in geringer Menge wieder aus. Aus der mit Tierkohle entfärbten Eisessig-Mutterlauge scheidet sich ein farbloser Körper ab, der mit dem bei der Kondensation erhaltenen, in Pyridin unlöslichen Anteil weitgehend übereinstimmt.

Das Alloxan-[2-dimethylamino-4.5-dimethyl-anil] zeigt wie das früher beschriebene Anil I in wäßriger Lösung gelbe Fluorescenz. Dabei treten die gleichen Erscheinungen auf, die früher schon beschrieben wurden.

Konz. Salpetersäure bewirkt wie bei allen Anilen intensive Rotfärbung, die langsam in Gelb übergeht; verd. Salpetersäure ruft keine Farbreaktion hervor. Konz. Salzsäure und Schwefelsäure bilden farblose Salze. Wie das niedrigere Homologe reduziert das vorliegende Anil Fehlingsche Lösung und Silbernitratlösung. Die Lösung in Salzsäure wird auf Zusatz von wenig 1,5-proz.  $H_2O_2$  zunächst schwach gelbgrün. Beim Erwärmen tritt folgender Farbumschlag ein: oliv, rotbraun, rot, blaßgelb.

Wird das Anil mit 20-proz. Sodalösung übergossen, so geht es vorübergehend in Lösung. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein farbloses kristallisiertes Natriumsalz ab, aus dem durch Zusatz von  $H_2O_2$  und Eisessig die erwähnte rote Verbindung schön krystallisiert erhalten wird. In ähnlicher Weise gelingt die Darstellung der roten Oxydationsprodukte auch bei den übrigen Anilen.

Wird die Kondensation des 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzols in Alkohol ohne Salzsäure vorgenommen, so entsteht im Gegensatz zum *N,N*-Dimethyl-o-phenyleniamin kein Anil. Aus diesem Grunde wurde 1 Äquiv. Salzsäure zugesetzt. Dasselbe gilt auch für die unten beschriebenen Anile von Dimethylamino-toluidinen.

Bei der Kondensation des 1,2-Dimethyl-4-amino-5-dimethylamino-benzols mit 2 und mehr Äquiv. Alloxan entsteht unter den gleichen Bedingungen nicht mehr Kondensations-Rohprodukt als unter Anwendung der äquivalenten Alloxanmenge. Da bei den übrigen untersuchten Dimethyl-diamino-benzolen die Ausbeute an Kondensationsprodukt infolge der Bildung der Dialursäuren mit der Anwendung eines Alloxanüberschusses steigt, folgt für das vorliegende Amin, daß keine Dialursäure gebildet wird. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache wurde in dem in Pyridin löslichen Anteil immer nur das Anil, aber keine Dialursäure aufgefunden.

Methylierung: Dimethyl-[alloxan-(2-dimethylamino-4,5-dimethyl-anil)]-(5). 0,1 g Alloxan-[2-dimethylamino-4,5-dimethyl-anil]-(5) werden in 20 ccm Aceton suspendiert und mit 5 ccm einer nach Gattermann-Wieland bereiteten ätherischen Diazomethanlösung methyliert. Die Reaktion ist zu Ende, wenn alles gelöst ist.

Die Verbindung bildet aus Methanol-Wasser gelbe, rhombische, dicke Blättchen, die bei 175° unzersetzt schmelzen und rasch wieder erstarren. Steigert man die Temperatur, so wird die Substanz langsam wieder weich und ist bei 268° unter schwacher Zersetzung geschmolzen. Löslichkeit und chemische Reaktionen sind wie beim Dimethyl-[alloxan-(2-dimethylamino-anil)]-(5).

5.385 mg Sbst.: 14.89 mg AgJ, davon bis 200°: 0.98 mg.

$C_{16}H_{20}O_3N_4$  (316.3). Ber. CH<sub>3</sub> 18.96. Gef. CH<sub>3</sub> 17.69.

Alkalischer Abbau: [2-Dimethylamino-4,5-dimethyl-phenylimino]-malonimid<sup>17)</sup>. 1 g Alloxan-anil wird mit 10 ccm 20-proz. Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung gekocht. Man verdünnt hierauf mit so viel Wasser, bis sich der entstandene weiße Niederschlag gerade gelöst hat und säuert mit Essigsäure schwach an. Beim Erwärmen scheidet sich das Imid rasch als graues Krystallpulver ab.

<sup>17)</sup> Die Formulierung als Malonimid ist wie früher nur vorläufig.

Man läßt erkalten und filtriert ab. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Alkohol um. Auch Essigsäure und Pyridin Wasser sind geeignet.

4.892 mg Sbst.: 11.447 mg CO<sub>2</sub>, 2.746 mg H<sub>2</sub>O. — 2.830 mg Sbst.: 0.433 ccm N (24°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (245.2). Ber. C 63.65, H 6.16, N 17.14. Gef. C 63.82, H 6.28, N 17.12.

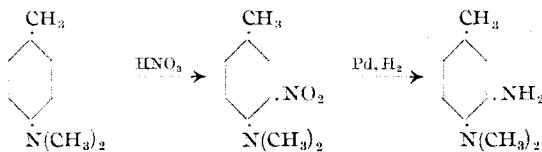
Das Imid krystallisiert gut. Unter dem Mikroskop erkennt man beiderseitig abgeschrägte, farblose Prismen, die gerade Auslöschung zeigen. Der Schmelzpunkt ist ziemlich unscharf und liegt bei 250° (Zers.).

Es ist etwas schwerer löslich als das niedrigere Homologe aus der Benzolreihe. Man benötigt daher zum Umkrystallisieren ziemlich große Alkoholmengen.

In allen anderen Eigenschaften verhalten sich beide Imide gleich, mit Ausnahme der Violettfärbung mit Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung, die hier fehlt, weil die p-Stellung der Dimethylamino-Gruppe durch CH<sub>3</sub> besetzt ist.

## 6) Alloxan-Kondensationsprodukte des 3-Amino-4-dimethylamino-toluols.

Die Base wurde, von wenigen Abänderungen abgesehen, nach der Vorschrift von J. Pinnow<sup>18)</sup> gewonnen. Dimethyl-p-tolidin wurde in das 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol übergeführt. Dieses wurde zur Reinigung mehrmals destilliert (135—137°/4 mm). Die Reduktion wurde, wie bei allen unseren Nitranilinen katalytisch mit Pd-CaCO<sub>3</sub> durchgeführt.



Das so erhaltene 3-Amino-4-dimethylamino-toluol siedet bei 119—122°/14 mm und ist farblos. Der Schmp. des Pikrats (150—151°) und der Acetylverbindung (110—112°) stimmen mit den Angaben im Schrifttum überein.

Alloxan-[2-dimethylamino-5-methyl-anil]-(5) (V): Man gibt zu der Lösung von 1 g 3-Amino-4-dimethylamino-toluol in 7 ccm Alkohol 0.65 ccm 37-proz. Salzsäure, läßt erkalten und fügt 1.45 g Alloxan in wenig Wasser zu. Die Kondensation setzt innerhalb kurzer Zeit ein und ist im Lauf von 10 Stdn. beendet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1.2 g. Man kocht mit trocknem Pyridin aus, filtriert von wenig Ungleistein ab und versetzt die erkaltete Pyridinlösung langsam mit Wasser. Das Anil krystallisiert sofort aus. Nach einmaliger Wiederholung ist die Verbindung rein. Ausb. 0.9 g (50% d. Th.).

4.677 mg Sbst.: 9.775 mg CO<sub>2</sub>, 2.152 mg H<sub>2</sub>O. — 2.677 mg Sbst.: 0.492 ccm N (26°, 742 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (274.2). Ber. C 56.93, H 5.14, N 20.42. Gef. C 57.01, H 5.15, N 20.58.

Das Anil krystallisiert in langen flachen Stäben von blaßgelber Farbe und wandelt sich wie die anderen Anile bei 248° unter kurzem Schmelzen um. Auch hier wird dieser Punkt nur bei raschem Erhitzen erhalten. Die Krystalle zeigen normale Auslöschung.

In seinen chemischen Eigenschaften stimmt der Körper weitgehend mit den anderen Anilen überein. Hervorzuheben sind die Bildung des roten

<sup>18)</sup> B. 28, 3041 [1895]; 30, 3119 [1897]; vergl. E. Schmidt u. H. Fischer, B. 53, 1531 [1920].

Oxydationsproduktes mit Wasserstoffperoxyd und des „Malon-imids“ beim Kochen mit Natronlauge. Mit Salzsäure und Wasserstoffperoxydlösung entsteht zunächst eine schwach gelbgrüne Färbung, die sich beim Erwärmen über oliv, rotbraun, rot in blaßgelb verwandelt. Violettfärbung tritt nicht ein.

Methylierung: Dimethyl-alloxan-[2-dimethylamino-5-methyl-anil]-<sup>(5)</sup>. Zu einer Aufschlämmung von 0.5 g Alloxan-[2-dimethylamino-5-methyl-anil]-<sup>(5)</sup> in 20 ccm Aceton gibt man in der Kälte 28 ccm einer getrockneten Diazomethan-Lösung. Die Methylierung ist nach 1—2 Stdn. beendet. Durch Einengen der Reaktionslösung im Vak. erhält man das Dimethyl-alloxan-anil in gelben Krystallen, die aus Äthylalkohol umkristallisiert werden.

2.544 mg Sbst.: 0.422 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{15}H_{18}O_3N_4$  (302.3). Ber. N 18.52. Gef. N 18.76.

Das methylierte Anil bildet kleine gelbe Stäbe, die bei 174—175° schmelzen und wieder krystallisiert erstarren. Erhitzt man weiter, so wird die Verbindung ab 220° langsam weich und schmilzt bei 246° unter schwacher Zersetzung. Gerade Auslöschung.

Löslichkeit und chemische Eigenschaften sind nahezu die gleichen wie die des im folgenden beschriebenen Isomeren. Von diesem unterscheidet es sich jedoch dadurch, daß die salzaure Lösung mit Wasserstoffperoxyd keine Violettfärbung gibt, sondern schwach grünlich wird.

5-[4-(Barbiturylidene-imino)-5-dimethylamino-2-methyl-phenyl]-dialursäure (VI): Zu einer mit 1.33 ccm 37-proz. Salzsäure abgestumpften Lösung von 2.5 g 3-Amino-4-dimethylamino-toluol in 20 ccm Alkohol fügt man in der Kälte eine konz. wäßrige Lösung von 11 g Alloxan. Nach 24-stdg. Stehenlassen ist die rasch beginnende Kondensation beendet.

Man kocht nun das Rohprodukt mit trocknem Pyridin aus, kühlt ab und filtriert von einer geringen Menge Nebenprodukt ab. Beim Verdünnen der Pyridinlösung mit Wasser erhält man die Verbindung VI in einer Ausbeute von 6 g (87% d. Th.). Zur weiteren Reinigung löst man in Methanol, schüttelt mit Tierkohle und gibt nach dem Abfiltrieren der Kohle das doppelte Volumen Wasser zu. Die Dialursäure kommt aus der gelben Lösung in blaßgelben glitzernden Kräställchen. Man kann auch mit 50-proz. Essigsäure ausköchen und dann aus Pyridin und Methanol (unter Wasserzusatz) umkristallisieren.

4.505 mg Sbst.: 8.101 mg CO<sub>2</sub>, 1.733 mg H<sub>2</sub>O. — 3.060 mg Sbst.: 0.548 ccm N (26°, 743 mm).

$C_{17}H_{16}O_7N_6$  (416.3). Ber. C 49.05, H 3.87, N 20.18. Gef. C 49.04, H 4.17, N 20.08.

Die Substanz bildet blaßgelbe, rechteckige, dicke Blättchen (aus Methanol), die gerade Auslöschung zeigen und bei 257° unter Zersetzung schmelzen. Beim Trocknen behält die Verbindung die ursprüngliche gelbe Farbe. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin und Methanol unlöslich. Die Lösbarkeit in Methanol hat allerdings vorheriges Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser zur Voraussetzung.

Das Unlöslichwerden in Methanol kann leicht dadurch sichtbar gemacht werden, daß man die Verbindung durch Schütteln zunächst darin löst und kurz kocht. Dabei tritt sofort Ausscheidung ein. Ebenso wie Methanol wirkt auch Essigsäure beim Erhitzen auf die Löslichkeit. Auch hier genügt einmaliges Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser, um die ursprünglichen Eigenschaften wieder herzustellen. Zum Unterschied von der unlöslichen Form ist die lösliche lichtempfindlich und färbt sich oberflächlich grün.

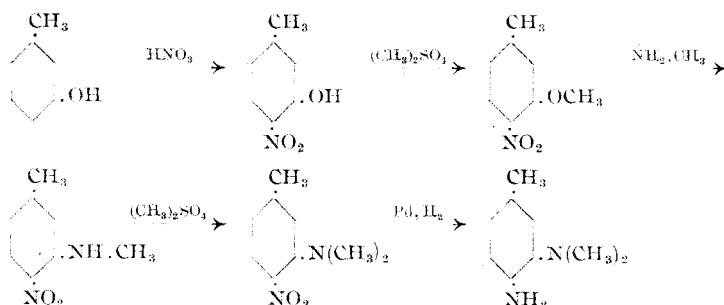
Methylierung: 200 mg der über  $P_2O_5$  getrockneten Verbindung VI werden in 20 ccm Methanol und 10 ccm Aceton größtenteils gelöst und mit der aus 1 g Nitrosomethylharnstoff erhaltenen ätherischen Lösung von Diazo-methan versetzt. Dabei ist kräftige Stickstoffentwicklung festzustellen. Nach 15 Min. wird im Vak. eingedampft und der sirupartige Rückstand mit Petroläther angerieben. Nach dem Abfiltrieren wird die körnige Masse in wenig Alkohol gelöst und mit Petroläther gefällt. Die Verbindung hat keine große Neigung zur Krystallisation. Aus Alkohol und Petroläther erhält man sie bei längerem Stehenlassen im Fisschrank in citronengelben Nadelchen. Ausb. 30 mg. Schmp. 221°.

Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln, auch in Wasser, leicht löslich. Benzol und Petroläther lösen indes kaum.

Der Mischschmelzpunkt mit der Tetramethyl-[{barbiturylidenimino-dimethylamino-phenyl)-dialursäure}] (IIIa) vom Schmp. 228° liegt bei 219°. Die Depression ist also gering, aber immerhin erkennbar.

### 7) Alloxan-Kondensationsprodukte des 3-Dimethylamino-4-amino-toluols.

Das 3-Dimethylamino-4-amino-toluol war bisher unbekannt. Wir haben es aus dem 3-Methylamino-4-nitro-toluol von O. Fischer und M. Rigaud<sup>19)</sup> durch Methylierung und anschließende Reduktion auf folgendem Wege dargestellt<sup>20)</sup>:



*6-Nitro-m-kresol-methyläther:* Die Methylierung wurde im Gegensatz zur Originalvorschrift nicht mit  $CH_3J$  und  $Ag_2O$ , sondern mit Dimethylsulfat ausgeführt: 50 g rotes 6-Nitro-m-kresol-natrium (dargestellt durch Zusatz von wässr.-alkohol. Lauge zu alkohol. Lösung des Kresols) werden 4 Stdn. im Vak. bei 100° getrocknet und in einem 50-ccm-Rundkolben mit einer Lösung von 50 g frisch destilliertem Dimethylsulfat in 250 ccm Toluol zu einen dicken Brei angerührt. Man erhitzt nun den Brei so lange im Ölbad auf 110–120°, bis die rote Farbe vollständig verschwunden ist. Gegen Ende muß öfters kräftig geschüttelt werden.

Man läßt erkalten, verdünnt mit Wasser, macht mit Natronlauge stark alkalisch und kocht 1 Stde. kräftig unter Rückfluß. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther aus. Nach dem Trocknen des Äthers mit Ätzkali engt man auf dem Wasserbade ein und verdampft das Toluol im Vak., wobei der Methyläther als gelbbraunes Öl zurückbleibt.

Zur Reinigung wird im Säbelkolben destilliert (166°/17 mm). Das Destillat erstarrt zu blaßgelben Krystallen. Nach einmaligem Umkrystallisieren besitzt die blaßgelbe Substanz den richtigen Schmp. von 62°. Die Ausbente ist nahezu theoretisch.

<sup>19)</sup> O. Fischer u. Rigaud, B. 35, 1259 [1902].

<sup>20)</sup> Der unmittelbare Austausch der  $OCH_3$ -Gruppe gegen  $N(CH_3)_2$  ist uns nicht gelungen, daher wurde dieser Umweg eingeschlagen.

Die Methylierung durch Dimethylsulfat in wäßrig alkalischer Lösung ist nach unseren Erfahrungen weniger günstig.

**3-Methylamino-4-nitro-toluol:** Die Umsetzung des Methyläthers zum 3-Methylamino-4-nitro-toluol wurde nach der Vorschrift von Fischer und Rigaud ausgeführt. Wir fanden in Übereinstimmung mit den Autoren die Reaktion fast quantitativ. Zur Reinigung wird das Nitranilin am besten im Vak. destilliert. Es geht bei 130°/1 mm über. Die Farbe der Krystalle ist nicht braungelb sondern orange.

**3-Dimethylamino-4-nitro-toluol:** 10 g 3-Methylamino-4-nitro-toluol werden mit 15 g frisch destilliertem Dimethylsulfat in 30 ccm trocknem Benzol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. genau 105°). Man läßt erkalten, fügt unter Kühlung 30 ccm 15-proz. Natronlauge zu und schüttelt zur Verseifung des überschüss. Dimethylsulfats kräftig durch. Nach etwa 1/2 Stde. wird das alkalisch reagierende Gemisch ausgeäthert und das Benzol-Äthergemisch nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert. Es bleibt ein braunrotes Öl, das neben dem 3-Dimethylamino-4-nitro-toluol noch ungefähr 25% unveränderter Monomethylverbindung enthält. Man destilliert nun bei 1 mm und fängt bis 130° auf. Das teils ölige, teils kryallisierte Produkt löst man in wenig Alkohol-Äther und fügt eine alkohol. Lösung von Pikrinsäure zu. Das Pikrat des 3-Dimethylamino-4-nitro-toluols fällt sofort in gelben Nadeln aus. Man filtriert ab und wäscht mit wenig Äther. Zum Umkristallisieren eignen sich Methanol und Alkohol (citronengelbe Stäbchen; Schmp. 127°). Das 3-Methylamino-4-nitro-toluol bildet kein Pikrat und kann aus dem Filtrat der Pikrinsäurefällung wiedergewonnen werden. Daher stellt der eingeschlagene Weg über das Pikrat eine sehr einfache und zuverlässige Trennungsmethode der beiden Verbindungen dar.

Zur Zerlegung übergießt man das Pikrat mit 5-proz. Kalilauge, schüttelt mit Äther aus, destilliert nach vorherigem Trocknen mit Chlorcalcium den Äther ab und reinigt das zurückgebliebene rote Öl durch Vakuumdestillation. Ausb. 5.5 g (50% d. Th.).

Die Verbindung bildet zunächst ein orangegelbes Öl, das bei 128°/3 mm siedet. Durch Impfen ist sie indes leicht zum Erstarren zu bringen. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Methanol. Es kryallisiert daraus in gelben Quadern (gerade Auslöschung), die bei 41° schmelzen und sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser kaum lösen.

**3-Dimethylamino-4-amino-toluol:** 10 g 3-Dimethylamino-4-nitro-toluol in 300 ccm Methanol werden mit Pd-Calciumcarbonat-Katalysator und Wasserstoff bis zur Entfärbung geschüttelt (erforderliche Wasserstoffmenge 3.75 l). Man trennt den Katalysator nach 5 Stdn. ab und destilliert das nach Entfernung des Methanols zurückbleibende braune Öl im Vakuum. Ausb. etwa 90%.

3-Dimethylamino-4-amino-toluol bildet ein farbloses, in reinem Zustande nicht sehr sauerstoffempfindliches Öl, das bei 86°/3 mm übergeht und bis 0° nicht erstarrt. Es besitzt einen charakteristischen Geruch nach Amin und löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit Eisenchlorid in schwach salzsaurer Lösung entsteht intensive Rotfärbung. Eine ähnliche Farbe erhält man, wenn man die salzsäure Lösung des Amins mit Wasserstoffperoxydlösung schwach erwärmt.

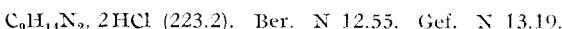
4.148 mg Sbst.: 10.916 mg CO<sub>2</sub>, 3.525 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (150,2). Ber. C 71.97, H 9.39. Gef. C 71.77, H 9.08.

**Pikrat:** Die Base bildet ein in großen gelben Prismen krystallisierendes Pikrat (aus Alkohol), das bei 143° schmilzt. Die Krystalle lösen sich leicht in heißem Alkohol und Methanol, schwerer in Wasser. Aus Wasser krystallisiert das Salz in langen hellgelben Stäben.

**Hydrochlorid:** Die beim Einleiten von HCl in eine Lösung des Amins in Alkohol-Äther entstehende krystalline Fällung wird in wenig Alkohol aufgeschlämmt und in der Siedehitze mit so viel 4-n. Salzsäure tropfenweise versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen kommt das Salz langsam in großen, wasserklaren, körnigen Krystallen, die bei 204° (Zers.) schmelzen. Normale Auslöschung.

2.936 mg Sbst. (bei Zimmertemperatur über  $P_2O_5$  im Vak. getrocknet): 0.342 ccm N (21°, 741 mm).



Ber. N 12.55. Gef. N 13.19.

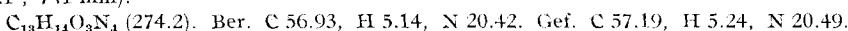
Das Hydrochlorid ist schwer löslich in absolut. Alkohol.

**Acetylverbindung:** Eine Lösung von 3-Dimethylamino-4-amino-toluol in Eisessig lässt man tropfenweise in wenig gekühltes Acetylchlorid eindringen und kocht 15 Min. Aus der Lösung scheidet sich das Hydrochlorid der Acetylverbindung ab. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser, wartet bis zur Zersetzung des Acetylchlorids und macht dann mit verd. Natronlauge schwach alkalisch. Dabei fällt die Acetylverbindung aus. Sie scheidet sich aus Aceton-Wasser in farblosen, großen, 6-eckigen Blättchen ab, die bei 109—110° schmelzen und normal auslöschen. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton usw., unlöslich in Wasser und bildet ein in Wasser leicht lösliches Hydrochlorid.

**Alloxan-[2-dimethylamino-4-methyl-anil]-(5) (VII):** 1 g 3-Dimethylamino-4-amino-toluol wird in 7 ccm Alkohol gelöst, durch Zugabe von 1.3 ccm 5-n. Salzsäure abgestumpft und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1.4 g Alloxan versetzt. Die Kondensationslösung wird zunächst rot, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines gelben Produktes unter Farbaufhellung der Lösung. Nach 24 Stdn. filtriert man ab und wäscht mit Alkohol und Äther.

Zur Abtrennung eines farblosen, in beträchtlicher Menge entstandenen Nebenproduktes kocht man mit wenig trockenem Pyridin aus, lässt erkalten, filtriert vom Ungelösten ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Wenn rechtzeitig abfiltriert wird, erhält man das Anil in großer Reinheit und frei von der gleichzeitig in geringer Menge entstandenen Dialursäure. Ausb. 0.9 g (50% d. Th.).

4.199 mg Sbst.: 8.804 mg CO<sub>2</sub>, 1.976 mg H<sub>2</sub>O. — 3.469 mg Sbst.: 0.628 ccm N (21°, 741 mm).



Ber. C 56.93, H 5.14, N 20.42. Gef. C 57.19, H 5.24, N 20.49.

Die Verbindung krystallisiert aus Pyridin mit Wasser in rechteckigen, kleinen Blättchen von gelber Farbe und gerader Auslöschung. Sie zeigt wie die anderen Anile den „Umwandlungs-Schmp.“ von 248°. Dieser wird jedoch nur erhalten, wenn man die Substanz bei 248° in den Berl-Block einbringt. Geht man früher ein, so erhält man eine langsame Umwandlung ohne Schmelzen.

In bezug auf Löslichkeit stimmt das Anil mit den anderen überein. Auch die übrigen Eigenschaften sind vollkommen gleich. Z. B. bildet es mit Wasserstoffperoxyd den „roten Körper“ und mit Lauge das entsprechende „Malon-imid“.

Wie sein Homologes aus der Benzolreihe zeigt das Alloxan-2-dimethylamino-4-methyl-anil beim Versetzen mit Salzsäure-Wasserstoffperoxydlösung eine intensiv violette Farbreaktion, wobei folgende Farbskala durchlaufen wird: gelbgrün, grün, blaugrün, blau, blauviolett, braunrot, rotviolett, blaßgelb.

Das beim Abbau mit Lauge entstehende „Malon-imid“, das in farblosen abgeschrägten Stäbchen erhalten wurde, zeigt die Farbreaktion mit  $H_2O_2\text{-HCl}$  besonders deutlich. Dabei tritt sofort eine intensive Violettfärbung ein.

Konz. Salpetersäure löst das Anil mit dunklerter und das „Malon-imid“ mit dunkelblauer Farbe.

Methylierung: Dimethyl-[alloxan-(2-dimethylamino-4-methyl-anil)]-(5). Man übergießt 0.5 g Alloxan-[2-dimethylamino-4-methyl-anil]-(5) mit 30 ccm Aceton und 28 ccm (3-facher Überschuss) einer ätherischen Lösung von Diazomethan. Das Anil geht unter schwacher Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Nach starkem Einengen der Reaktionslösung im Vak. kommt das Methylierungsprodukt in blaßgelben Krystallen. Ausb. theoretisch. Zum Umkristallisieren eignet sich Äthylalkohol am besten.

2.118 mg Sbst.: 0.351 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{15}H_{18}O_3N_4$  (302.3). Ber. N 18.52. Gef. N 18.75.

Die Verbindung krystallisiert in gelben, rechteckigen, glitzernden Blättchen (aus Alkohol). Ihr Umwandlungspunkt liegt bei 173—174°. Sie schmilzt unzersetzt, erstarrt wieder, wird bei weiterem Erhitzen langsam weich und schmilzt zum zweiten Male unter Zers. bei etwa 270°.

Die Krystalle lösen sich leicht in Aceton, Chloroform und Pyridin, schwerer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. Sie sind unlöslich in kalter Natronlauge, leicht löslich hingegen in 4-n. Salzsäure. Die salzaure Lösung gibt mit Wasserstoffperoxyd eine intensive violette Farbreaktion mit einem Stich ins Grüne.

Durch Erwärmen mit 15-proz. Natronlauge kann das Anil leicht abgebaut werden. Macht man mit Essigsäure schwach sauer, so erhält man eine krystallisierte Abscheidung, die mit großer Wahrscheinlichkeit das methylierte „Malon-imid“ darstellt.

5-[3-(Barbiturylidene-imino)-4-dimethylamino-6-methyl-phenyl]-dialursäure (VIII): Man löst 1 g 3-Dimethylamino-4-amino-toluol in 8 ccm Alkohol, läßt 1.3 ccm 5-n. Salzsäure zufließen und kondensiert durch Zugabe von 5 g Alloxan in konz. wäßriger Lösung. Die Abscheidung des Gemisches von Kondensationsprodukten beginnt nach kurzer Zeit und ist nach 10 Stdn. beendet. Ausb. 2.9 g.

Die Reindarstellung der Verbindung ist nur unter großen Verlusten möglich. Dabei wird folgendermaßen verfahren: Die Gesamtmenge wird mit 7 ccm trockenem Pyridin zu einem Brei angerührt, zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt. Das sofort ausfallende Produkt wird schnell filtriert: es ist zum größten Teil Anil. Die Dialursäure krystallisiert aus dem Filtrat. Man filtriert nach kurzem Stehenlassen ab, trocknet mit Alkohol und Äther und wiederholt die Fraktionierung so lange, bis die aus dem Filtrat krystallisierende Substanz bei Zugabe von Salzsäure und Wasserstoffperoxydlösung nur noch eine helle Grünfärbung gibt und die Probe auf „Malon-imid“ (Kochen mit Natronlauge, Ansäuern mit Essigsäure und Erhitzen) negativ ausfällt. Vor der 2. Fraktionierung ist die Substanz in Pyridin vollkommen löslich.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkristallisiert und über  $P_2O_5$  bei 130°/1 mm getrocknet.

3.987 mg Sbst.: 7.144 mg  $CO_2$ , 1.459 mg  $H_2O$ . — 3.570 mg Sbst.: 0.630 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{17}H_{16}O_7N_4$  (416.3). Ber. C 49.05, H 3.87, N 20.18. Gef. C 48.87, H 4.09, N 20.10.

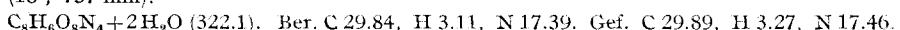
Die Verbindung bildet (aus Wasser) blaßgelbe rautenförmige Blättchen, die bei 235—240° unt. Zers. schmelzen und normal auslöschen. Sie ist in fast allen organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser schwer löslich, leicht jedoch in Pyridin. Aceton löst kleine Mengen leicht, doch tritt schon in der Kälte innerhalb sehr kurzer Zeit eine Umwandlung ein, und die Substanz krystallisiert aus, wobei ihre Farbe intensiv gelb geworden ist. Nach einmaligem Umlöschen aus Pyridin-Wasser hat sie ihre alten Eigenschaften zurückgekehrt. Größere Mengen lösen sich in Aceton infolge der raschen Umwandlung nicht vollständig. Dieses Schwerlöslichmachen durch Aceton gleicht vollkommen dem Vorgang, der bei der isomeren Verbindung mit Methanol stattfindet.

Die sonstigen chemischen Eigenschaften stimmen weitgehend mit denjenigen überein, die bei den anderen Dialursäuren erwähnt wurden. Die salzaure Lösung zeigt bei Zugabe von Wasserstoffperoxydlösung keine violette Farbreaktion. Mit Salpetersäure entsteht intensive Rotfärbung.

### 8) Einwirkung von Tetramethyl-*o*-phenylenediamin auf Alloxan.

**Bildung von Alloxantin:** Zu einer Lösung von 2 g Tetramethyl-*o*-phenylenediamin in wenig Alkohol, in die man zur Darstellung des Dihydrochlorids 2.4 ccm 37.2-proz. Salzsäure einpipettiert, fügt man eine konz. wäßrige Lösung von 5 g Alloxan. Die Reaktion erfolgt bei 70—80° im Laufe von etwa 48 Stdn.; nach dieser Zeit haben sich aus der Lösung 2 g farblose, große wasserklare Krystalle abgeschieden, die aus Wasser umkrystallisiert werden.

4.842 mg Sbst.: 5.306 mg CO<sub>2</sub>, 1.417 mg H<sub>2</sub>O. 3.499 mg Sbst.: 0.537 ccm N (18°, 737 mm).



Die so erhaltene Verbindung bildet große, wasserklare Krystalle, die sich beim Erhitzen im Berl-Block über 200° rot färben unb. bei 223° unt. Zers. schmelzen. Sie krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, die beim Trocknen bei 65° erhalten bleiben; über Phosphorpentoxyd lassen sie sich bei 100°/1 mm unter leichter Rosafärbung der Verbindung entfernen.

Löslichkeit und chemische Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen des Alloxantins überein.

Die wäßrige Lösung reagiert sauer (pH etwa 3) und gibt mit Barytwasser beim Erhitzen ein schwer lösliches violettes Salz, mit wäßr. Ammoniak eine purpurrote unbeständige Farbe. Bei Zusatz je eines Tropfens Eisenchlorid und wäßr. Ammoniak tritt Blaufärbung ein, und beim Kochen mit Ammoniumchlorid scheidet sich Uramil aus. Silbernitratlösung wird sofort reduziert. Die Substanz gibt nach dem Abrauchen mit konz. Salpetersäure die Murexidreaktion.

Statt der erwarteten Kondensation der Base mit Alloxan zu einer Phenyl-dialursäure, tritt in diesem Fall eine Reduktion des Alloxans und Alloxantinbildung ein.

Beim Einenigen der wäßr.-alkohol. Reaktionslösung krystallisiert ein Hydrochlorid aus, das aus absol. Alkohol in farblosen Blättchen krystallisiert, die mit Gegensatz zum Hydrochlorid des Tetramethyl-*o*-phenylenediamins (Schmp. 180°) bei 134° schmelzen. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.