

# 10. Fritz Zetzsche und Gerhard Röttger: Ein Nachweis für $\alpha$ -Halogen-fettsäuren\*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1939.)

Ebenso wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren<sup>1)</sup> bilden auch  $\alpha$ -Halogen-fettsäuren farbige Ureide des Bis-[4-dimethylamidophenyl]-harnstoffs, während  $\beta,\gamma$ - und andere Stellung des Halogens eine Farbvertiefung normalerweise nicht hervorruft. Die entsprechenden Monoacylderivate der neutralen Harnstoffe (Di-*p*-tolyl- und Di-cyclohexyl-harnstoff) lassen keine Farbvertiefung erkennen.

In der folgenden Tafel sind eine Anzahl N-Acyl-N,N'-bis-[4-dimethyl-aminophenyl]-harnstoffe mit halogeniertem Acylrest zusammengestellt, die wir auf dem von uns wiederholt beschriebenen Wege aus dem bas. Imid (Carbo-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl-imid]) und den entsprechenden Säuren meistens leicht erhielten. Ur. bedeutet den bas. Ureidrest.

Die Zusammenstellung zeigt, daß Br und J in  $\alpha$ -Stellung eine stärkere Farbvertiefung hervorrufen als Chlor. Der Unterschied zwischen Brom und Jod dagegen ist anscheinend nicht sehr beträchtlich, am stärksten tritt er bei den Monohalogen-essigsäuren auf<sup>2)</sup>.

Ebenso wie bei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren<sup>1)</sup> nimmt die Farbintensität von den  $\alpha$ -Halogenpropionsäuren bis zu den  $\alpha$ -Halogenmelissinsäuren langsam ab, womit gleichzeitig eine Farbaufhellung verknüpft zu sein scheint.

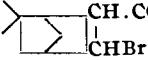
Auffallend ist der geringe Einfluß der Halogenierung bei den Halogen-essigsäuren und die geringe Farbvertiefung, die der Phenylrest in der Phenylchloroessigsäure hervorruft; sie ist wesentlich geringer — betrachtet von der Chloroessigsäure aus — als die einer Methylgruppe, wie der Vergleich mit dem  $\alpha$ -Chlorpropionsäureureid zeigt.

Wir deuten diese Erscheinungen dahin, daß zwar Halogen in  $\alpha$ -Stellung farbvertiefend wirkt, allerdings nur in geringem Maße und bei den Chlor- und Bromessigsäuren erst durch Häufung wirksam werdend, daß aber das Maximum der Farbvertiefung erst durch ein  $\beta$ -ständiges H-Atom erreicht wird, das in den Monohalogenessigsäuren sowie in der Phenylchloroessigsäure fehlt. Andererseits scheint auch eine besonders lockere Bindung von  $\beta$ -Halogenatom im Zusammenhang mit  $\alpha$ -ständigem H-Atom, wie in dem  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -brompropionsäure- und andeutungsweise auch in dem  $\beta$ -Jodpropionsäureureid farbvertiefend wirken zu können, da hier infolge Fehlens eines  $\gamma$ -H-Atoms der  $\beta,\gamma$ -Ausgleich nicht erfolgen kann. Von den beiden Säuren ist bekannt, daß sie sehr leicht, z. B. schon beim Erhitzen ihrer wäßr. Lösungen, in die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren übergehen können. Diese Lockerung von H und Br mag durch den bas. Ureidrest noch erhöht werden. Die unmittelbare Verknüpfung von  $\alpha,\beta$ - oder in besonders gelagerten Fällen auch von  $\beta,\alpha$ -Halogen-Wasserstoffsystemen mit dem Ureidsystem erscheint uns erst über eine an sich schwache bathochrome Wirkung von  $\alpha$ -ständigem Halogen hinaus die beobachtete kräftige Farbvertiefung zu verursachen und die Anomalien der Halogenessigsäuren und der  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -brompropionsäure zu

\*) Zugleich VII. Mitteil. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide.    1) F. Zetzsche u. G. Röttger, B. 72, 1559 [1939].

2) Ebenso verhalten sich die Halogenbenzoesäuren; B. 72, 2095 [1939].

Tafel 1.

Formel	Basisches Ureid der	Farbe
I. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\alpha$ -Chlorpropionsäure	hellgelb
II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ ....	$\alpha$ -Chlorbuttersäure	hellgelb
III. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\alpha$ -Chlorcrotonsäure	gelb
IV. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Phenylchloroessigsäure	hellgrün-gelb
V. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Monochloroessigsäure	farblos
VI. $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Dichloroessigsäure	hellgelb
VII. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Trichloroessigsäure	gelb
VIII. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\alpha$ -Brompropionsäure	tiefgelb
IX. $\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ ...	$\alpha$ -Brom-buttersäure	tiefgelb
X. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$	$\alpha$ -Brom-i-valeriansäure	hellgelb
XI. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .	$\alpha$ -Brom-n-capronsäure	gelb
XII. $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \text{CH} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$	$\alpha$ -Brom- $\alpha, \beta$ -dimethylbuttersäure	hellgelb
XIII. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$	$\alpha$ -Brompalmitinsäure	hellgelb
XIV. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{21} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$	$\alpha$ -Bromtetracosansäure	hellgelb
XV. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{28} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$	$\alpha$ -Brommelissinsäure	hellgelb
XVI. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$	$\alpha$ -Methyl- $\alpha, \beta$ -dibrombuttersäure	kräftig gelb
XVII. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .	$\beta$ -Phenyl- $\alpha, \beta$ -dibrompropionsäure	tiefgelb
XVIII. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Monobromessigsäure	farblos
XIX. $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Tribromessigsäure	gelb
XX. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\alpha$ -Jodpropionsäure	tiefgelb
XXI. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{28} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .	$\alpha$ -Jodmelissinsäure	gelb
XXII. $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Monojodessigsäure	grüngelb
XXIII. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\beta$ -Chlorpropionsäure	farblos
XXIV. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ ....	$\beta$ -Chlor-n-buttersäure	farblos
XXV. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\beta$ -Brompropionsäure	farblos
XXVI. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ ...	$\beta$ -Brom-n-buttersäure	farblos
XXVII. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ ..	$\beta$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäure	gelb
XXVIII. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CHBr})_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	Hexabromstearinsäure	farblos
XXIX.  $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	2-Brom-fenchancarbon-säure <sup>3)</sup>	farblos
XXX. $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ur}$ .....	$\beta$ -Jodpropionsäure	gelblich-weiß.

erklären. Es scheinen sich so auch Zusammenhänge mit dem  $\alpha$ -Effekt  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren zu ergeben<sup>1)</sup>.

Da eine Konkurrenz zwischen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten und  $\alpha$ -Halogenfettsäuren seltener vorliegen wird, dürfte der Nachweis keiner der beiden Gruppierungen über die bas. Ureide erschwert sein.

Der durch den  $\alpha$ -Effekt behinderte Nachweis  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren<sup>1)</sup> kann u. U. durch Umwandlung in  $\alpha, \beta$ -Dibromcarbonsäuren und deren Über-

<sup>3)</sup> Zur Konstitution der Säure verweisen wir auf: G. A. Nyman u. E. Elomaa, A. 589, 266 [1939].

führung in bas. Ureide behoben werden, wie das Beispiel der aus der Tiglinsäure erhaltenen  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methylbuttersäure zeigt.

Versagt hat dieser Weg bei der  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\alpha, \beta$ -dimethylbuttersäure, die sich bisher weder in siedendem Äther und Benzol noch in Pyridin bei 40° in das Ureid überführen ließ. Es wurde stets beim Verdunsten des Lösungsmittels ein gelber Lack erhalten, der nicht zur Krystallisation zu bringen war, und der das bas. Imid noch unverändert enthielt, wie die Prüfung mit wasserfreier Oxalsäure<sup>4)</sup> ergab. Dieselbe geringe Reaktionsfähigkeit zeigte die Dibrom- $\alpha$ -cyclogeraniumsäure. Versuche, die bas. Ureide ungesättigter Säuren direkt zu bromieren, hatten bisher nicht das gewünschte Ergebnis.

Erwähnt sei, daß die Gewinnung und Reindarstellung der bas. Ureide der Di- und Trihalogenessigsäuren erschwert wird durch ihren bei Gegenwart von Wasser leichten Zerfall in bas. Harnstoff und Säure. Auch die bas. Ureide der anderen Halogenfettsäuren zeigen nach unseren Beobachtungen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen mit oder ohne Lösungsmittel häufig Zersetzungserscheinungen — meistens Schmelzpunkts-Erniedrigung —, die es geraten erscheinen lassen, ihre Darstellung möglichst nur bei Raumtemp. und ihre Umkrystallisation durch kurzes Erwärmen vorzunehmen. Als bestes Lösungsmittel für die Darstellung hat sich auch hier wieder peroxydfreier Äther erwiesen.

Über aromatische Halogen-carbonsäuren wurde bereits in anderem Zusammenhang berichtet<sup>5)</sup>.

Wir danken den HHrn. W. Lange, A. Müller-Wien und G. A. Nyman bestens für die freundliche Überlassung kostbarer Präparate.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Chlorpropionsäure-ureid (I<sup>9</sup>): Aus einer äther. Lösung von 0.3 g Säure und 0.82 g bas. Imid begannen sich bereits nach etwa 10 Min. hellgelbe Krystalle auszuscheiden. Nach ungefähr 3 Stdn. war die Ureidbildung beendet. Schmp. 140° nach Sintern von 138° an.

0.2124 g Sbst.: 0.0742 g AgCl.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Cl$  (388.7). Ber. Cl 9.12. Gef. Cl 8.64.

$\alpha$ -Chlor-*n*-buttersäure-ureid (II): Die Umsetzung der Säure mit bas. Imid verlief wie bei der Chlorpropionsäure beschrieben. Aus Methanol umkrystallisiert wurden hellgelbe Krystalle vom Schmp. 146° erhalten.

5.541 mg Sbst.: 0.6889 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{21}H_{27}O_2N_4Cl$  (402.6). Ber. N 13.92. Gef. N 14.54.

$\alpha$ -Chlorcrotonsäure-ureid (III): Aus einer Lösung von 360 mg Säure und 900 mg bas. Imid in 30 ccm Äther schied sich innerhalb einiger Stdn. kräftige, gelbe, stark lichtbrechende Rhomben aus, die aus Aceton umkrystallisiert wurden. Schmp. 136—136.5°.

5.523 mg Sbst.: 0.6713 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{21}H_{25}O_2N_4Cl$  (400.6). Ber. N 13.99. Gef. N 14.22.

Phenylchloroessigsäure-ureid (IV): 350 mg Säure und 700 mg bas. Imid, gelöst in 20 ccm Äther, ergaben beim Stehenlassen über Nacht blaßgelbe, keilförmige Krystalle, die, aus Aceton umkrystallisiert, stark lichtbrechende, hellgrünliche, gut ausgebildete Rhomben vom Schmp. 141° nach Sintern ab 138° gaben.

5.916 mg Sbst.: 0.6370 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{25}H_{27}O_2N_4Cl$  (450.7). Ber. N 12.43. Gef. N 12.57.

<sup>4)</sup> F. Zetzsche u. A. Fredrich, B. **72**, 363 [1939].

<sup>5)</sup> Diese und die bei den folgenden Verbindungen gebrachten römischen Ziffern beziehen sich auf die in der Tafel gegebenen Formeln.

Monochloressigsäure-ureid (V): 270 mg Säure, gelöst in 3 ccm Äther, und 800 mg bas. Imid, gelöst in 15 ccm Äther, wurden vermischt. Bereits nach etwa 15 Sek. begannen sich farblose verfilzte Nadeln zu bilden, deren Abscheidung nach 3—4 Min. beendet zu sein schien. Aus Äther umkrystallisiert, wurden lange, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 154° erhalten.

0.1514 g Sbst.: 0.0551 g AgCl.

$C_{10}H_{23}O_2N_4Cl$  (374.6). Ber. Cl 9.46. Gef. Cl 9.00.

Dichloressigsäure-ureid (VI): Aus einer Lösung von 420 mg Säure und 950 mg bas. Imid in 25 ccm Äther schieden sich nach 1—2 Min. kleine hellgelbe Krystalle aus, dann im Verein mit ihnen farblose kleine Krystalle und später nur noch letztere. Beim Behandeln mit kaltem Aceton oder siedendem Methanol verblaßten langsam die gelben Krystalle und gingen in die weiße Substanz über. Eine Umkrystallisation war nicht möglich, deshalb wurde die gelbe Substanz ausgelesen, ohne daß, wie die Analyse zeigt, eine vollständige Trennung möglich war. Schmp. dieses Produktes 145—146°.

$C_{10}H_{22}O_2N_4Cl_2$  (409.1). Ber. Cl 17.33. Gef. Cl 15.15.

Trichloressigsäure (VII): Dieselbe Erscheinung beobachteten wir bei der Umsetzung von Trichloressigsäure und bas. Imid. Reines Ureid wurde erhalten, indem 600 mg Säure und 1.1 g bas. Imid in 40 ccm Äther bei Raumtemp. gelöst und die nach einigen Min. ausgefallenen gelben Krystalle durch Abgießen isoliert wurden. Nach dem Auswaschen mit Äther erwiesen sie sich unter dem Mikroskop als einheitlich. Schmp. 122°.

6.581 mg Sbst.: 6.330 mg AgCl.

$C_{10}H_{21}O_2N_4Cl_3$  (443.5). Ber. Cl 23.98. Gef. Cl 23.79.

Aus der abgegossenen Lösung schieden sich neben wenigen gelben fast nur noch kleine, warzenförmige Krystalle aus, deren Gemisch, aus Methanol umkrystallisiert, lange, farblose Nadeln des Bis-[4-dimethylaminophenyl]-harnstoffs vom Schmp. 265° gab.

5.332 mg Sbst.: 0.8722 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{17}H_{22}ON_4$ . Ber. N 18.79. Gef. N 19.03.

Das gelbe Ureid wurde ebenso wie das der Dichloressigsäure, nur wesentlich schneller, beim Behandeln mit Aceton oder Methanol unter Bildung des bas. Harnstoffs zersetzt. Ebenso verhielt sich das Ureid der Tribromessigsäure.

$\alpha$ -Brompropionsäure-ureid (VIII): Aus einer Lösung von 400 mg Säure und 800 mg bas. Imid in 18 ccm Äther schied sich innerhalb 1 Stde. tiefgelbe Tafeln von mehreren mm Kantenlänge aus, die nach der Umkrystallisation aus wenig Aceton bei 141° schmolzen.

0.2049 g Sbst.: 0.0881 g AgBr.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Br$  (433.1). Ber. Br 18.45. Gef. Br 18.30.

$\alpha$ -Brom-*n*-buttersäure-ureid (IX): Das wie unter VIII dargestellte Ureid wurde in eigelben Krystallen vom Schmp. 144° erhalten. Durch Umkrystallisation aus wenig Aceton wurden große, verwachsene, kräftig gelbe Blättchen erhalten, die aber bereits bei 142° schmolzen.

0.1043 g Sbst.: 0.0431 g AgBr.

$C_{21}H_{27}O_2N_4Br$  (447.1). Ber. Br 17.87. Gef. Br 17.59.

$\alpha$ -Brom-isovaleriansäure-ureid (X): Der der vorgenannten Säure entsprechende Ansatz ergab feine, hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 151°. Aus wenig Aceton wurde dieselbe Form aber vom Schmp. 148.5° erhalten.

0.1757 g Sbst.: 0.700 g AgBr.

$C_{22}H_{29}O_2N_4Br$  (461.1). Ber. Br 17.33. Gef. Br 16.95.

$\alpha$ -Brom-*n*-capronsäure-ureid (XI): Der der betreffenden Säure entsprechende Ansatz ergab strahlenförmig angeordnete gelbe Krystalle vom Schmp. 134.5°, der sich durch Umkrystallisation aus wenig Methanol auf 137° erhöhte.

5.420 mg Sbst.: 0.5694 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{23}H_{31}O_2N_4Br$  (475.2). Ber. N 11.80. Gef. N 12.25.

$\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -dimethylbuttersäure-ureid (XII): Die durch Hydrolyse des Bromierungsproduktes der  $\alpha,\beta$ -Dimethylbuttersäure nach W. H. Perkin jun.<sup>6)</sup> als farbloses, schweres Öl erhaltene Säure wurde in Äther mit dem bas. Imid umgesetzt. Es schieden sich im Laufe einiger Tage hellgelbe, verwachsene Krystallblöcke vom Schmp. 124° aus.

6.214 mg Sbst.: 0.6057 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{23}H_{31}O_2N_4Br$  (475.2). Ber. N 11.80. Gef. N 11.63.

$\alpha$ -Brom-palmitinsäure-ureid (XIII): Entsprechend wurde das Ureid der  $\alpha$ -Brompalmitinsäure erhalten. Die Umkrystallisation aus Methanol ergab hellgelbe, verwachsene, feine Nadelchen vom Schmp. 101°.

6.534 mg Sbst.: 1.993 AgBr.

$C_{33}H_{51}O_2N_4Br$  (615.4). Ber. Br 12.98. Gef. Br 12.98.

$\alpha$ -Brom-*n*-tetracosansäure-ureid (XIV): Nach dem Stehenlassen einer Lösung von 19.4 mg Säure<sup>7)</sup> und 13 mg bas. Imid in 3 ccm Äther über Nacht hatten sich dünne, kurze, hellgelbe, büschelartig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 104° ausgeschieden.

5.623 mg Sbst.: 0.3822 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{41}H_{67}O_2N_4Br$  (727.4). Ber. N 7.70. Gef. N 7.91.

$\alpha$ -Brom-melissinsäure-ureid (XV): Die Darstellung der Säure erfolgte nach der von G. Poncio<sup>8)</sup> für die  $\alpha$ -Bromstearinsäure gegebenen Vorschrift. Aus Petroläther wurden farblose, warzenförmige Krystalle vom Schmp. 80.5° erhalten<sup>9)</sup>.

Das Ureid wurde durch Stehenlassen einer Lösung von 545 mg Säure und 290 mg bas. Imid in 25 ccm Äther in Form blaßgelber, kleiner Krystalle erhalten, die aus Aceton umkrystallisiert nach Sintern von 94° an bei 97—98° schmolzen.

0.1312 g Sbst.: 0.0287 g AgBr.

$C_{48}H_{81}O_2N_4Br$  (825.6). Ber. Br 9.68. Gef. Br 9.31.

$\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -dibrombuttersäure-ureid<sup>10)</sup> (XVI): Aus der äther. Lösung der Komponenten schieden sich gelbe, kompakte Krystalle aus, die in Aceton, Methanol und Essigester leicht löslich waren u. aus wenig des letzteren umkrystallisiert stark lichtbrechende, kräftig gelbe Tafeln bildeten. Nach Sintern von 117° ab zersetzte sich die Substanz bei 138°.

0.1800 g Sbst.: 0.1255 g AgBr.

$C_{22}H_{28}O_2N_4Br_2$  (540.1). Ber. Br 29.59. Gef. Br 29.67.

$\beta$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -dibrompropionsäure-ureid (XVII): Aus der äther. Lösung der Komponenten schied sich das Ureid in Form kräftig gelber, verfilzter Nadeln ab, die aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 156° schmolzen und sich wenige Grad darüber zersetzten.

0.1026 g Sbst.: 0.0647 g AgBr.

$C_{26}H_{28}O_2N_4Br_2$  (588.0). Ber. Br 27.18. Gef. Br 26.84.

Monobromessigsäure-ureid (XVIII): Die Umsetzung der Komponenten in Äther war innerhalb 1 Stde. beendet. Die erhaltenen, langen, verfilzten Nadeln wurden aus Aceton umkrystallisiert. Die farblose Substanz begann bei 153—155° zu sintern und zersetzte sich unter heftiger Gasentwicklung zwischen 165—170°.

0.1455 g Sbst.: 0.0638 g AgBr.

$C_{19}H_{23}O_2N_4Br$  (419.1). Ber. Br 19.07. Gef. Br 18.66.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **69**, 1475 [1896].

<sup>7)</sup> A. Müller, B. **72**, 617 [1939].

<sup>8)</sup> Gazz. chim. Ital. **34** (II), 77 [1904].

<sup>9)</sup> Von Marie, Ann. Chim. (7) **7**, 224 [1898] wird der Schmp. 79.5° angegeben.

<sup>10)</sup> J. Wislicenus, A. **272**, 17 [1892].

Tribromessigsäure-ureid (XIX): Die Umsetzung der Säure mit bas. Imid in Äther bei Raumtemp. ergab gelbe, längliche, strahlig angeordnete Balken vom Zersetzungspunkt 122°. Die Verbindung ließ sich ebensowenig wie das entsprechende Ureid der Trichloressigsäure aus Methanol oder Aceton umkrystallisieren. Es wurde ausschließlich der 4-Dimethylaminophenyl-harnstoff erhalten. Der etwa 2—3 % zu geringe Bromgehalt des Ureides zeigte an, daß bereits das Rohprodukt einen nicht abtrennbaren Anteil an Harnstoff enthielt.

$\alpha$ -Jodpropionsäure-ureid (XX): Aus der äther. Lösung der Komponenten schied sich in kurzer Zeit das Ureid in Form gelber, kleiner Nadeln aus, die aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 143° schmolzen.

0.1324 g Sbst.: 0.0656 g AgJ.

$C_{20}H_{25}O_2N_4J$  (480.1). Ber. J 26.44. Gef. J 26.78.

$\alpha$ -Jodmelissinsäure-ureid (XXI): Darstellung der Säure: 2.3 g  $\alpha$ -Brommelissinsäure und 1 g feingepulvertes Kaliumjodid wurden in 20 ccm absol. Alkohol 8 Stdn. unter Rückfluß im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde in Wasser eingetragen, die zusammenbackende Masse im Mörser zerrieben und auf dem Filter bis zur Halogenfreiheit mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller, wobei eine noch stark wasserhaltige Substanz erhalten wurde, wurde in siedendem Petroläther gelöst und im Heiztrichter filtriert. Beim Abkühlen schieden sich feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 83—85° aus.

3.817 mg Sbst.: 8.761 mg  $CO_2$ , 3.575 mg  $H_2O$ .

$C_{31}H_{61}O_2J$  (592.4). Ber. C 62.80, H 10.38. Gef. C 62.60, H 10.48.

Das Ureid wurde aus der Lösung von 0.3 g Säure und 0.15 g bas. Imid in 12 ccm Äther in Form kleiner, gelber, warziger Krystalldrusen erhalten und schmolz aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 89°.

7.111 g Sbst.: 1.876 mg AgJ.

$C_{48}H_{81}O_2N_4J$  (852.4). Ber. J 14.89. Gef. J 14.26.

Monojodessigsäure-ureid (XXII): Die Umsetzung der Komponenten in Äther war nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. beendet. Aus Aceton umkrystallisiert wurden grüngelbe, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 153° eine trübe Schmelze gaben und sich bei 165° zersetzten. Die Lösung in Aceton zeigte eine schwache grüne Fluorescenz.

0.1158 g Sbst.: 0.0576 g AgJ.

$C_{16}H_{23}O_2N_4J$  (466.1). Ber. J 27.23. Gef. J 26.89.

$\beta$ -Chlorpropionsäure-ureid (XXIII). Durch Umsetzung der Komponenten in Äther wurden farblose Nadeln vom Schmp. 158° erhalten. Umkrystallisation aus Aceton änderte den Schmp. nicht.

0.2517 g Sbst.: 0.0890 g AgCl.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Cl$  (388.7). Ber. Cl 9.12. Gef. Cl 8.74.

$\beta$ -Chlor-*n*-buttersäure-ureid (XXIV): aus einer äther. Lösung der Ausgangsmaterialien schieden sich innerhalb weniger Min. lange, dünne, farblose Krystalle aus, die aus Methanol umkrystallisiert, in feine, weiße Nadeln vom Schmp. 151° übergingen.

0.1672 g Sbst.: 0.0590 g AgCl.

$C_{21}H_{27}O_2N_4Cl$  (402.6). Ber. Cl 8.81. Gef. 8.93.

$\beta$ -Brompropionsäure-ureid (XXV): Darstellung wie vorstehend. Aus Aceton umkrystallisiert, wurden kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 155° erhalten, die sich bei 156° lebhaft zersetzten.

0.2681 g Sbst.: 0.1136 g AgBr.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Br$  (477.1). Ber. Br 18.45. Gef. Br 18.03.

$\beta$ -Brom-*n*-buttersäure-ureid (XXVI): Darstellung wie vorstehend. Lange, farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln, die aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 143° schmolzen.

6.293 mg Sbst.: 0.6997 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{21}H_{27}O_2N_4Br$  (447.1). Ber. N 12.53. Gef. N 13.00.

$\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure-ureid (XXVII): Um die Säure möglichst frei von beigemengter Zimtsäure zu erhalten, wurde sie nach dem Vorschlage von K. Fittig und F. Binder<sup>11)</sup> wiederholt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Durch Umsetzung der Komponenten in Äther bei Raumtemp. wurden hellgelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Zersetzungspunkt 152° erhalten.

7.270 mg Sbst.: 0.7173 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{26}H_{29}O_2N_4Br$  (509.1). Ber. N 11.01. Gef. N 11.63.

Wurde das Ureid  $\frac{1}{2}$  Stde. in wenig Aceton gekocht, so färbte sich die anfangs hellgelbe Lösung orange-gelb. Beim Stehenlassen schieden sich über Nacht neben den hellgelben Krystallen des Ausgangsmaterials wenig farblose, kleine Nadeln aus. Beim weiteren Stehenlassen bildeten sich große Drusen ziegelroter balkenförmiger Krystalle aus, die sich gut mechanisch von den beiden andern Krystallarten trennen ließen. Sie schmolzen bei 172° unter Zersetzung. Nach dem Analysenergebnis ist die rote Substanz isomer mit der gelben.

6.021 mg Sbst.: 0.5566 ccm N (16°, 766 mm).

Ber. N 11.01. Gef. N 11.01.

Die Aufklärung dieser Erscheinungen wird von uns angestrebt.

Hexabromstearinsäure-ureid (XXVIII): 750 mg Säure und 300 mg bas. Ureid wurden durch Erwärmen in 10 ccm Dioxan gelöst. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde das Ureid durch Äther ausgefällt. Schmp. 153° nach Sintern ab 147°.

0.2106 g Sbst.: 0.2301 g AgBr.

$C_{36}H_{50}O_2N_4Br_6$  (1039). Ber. Br 46.15. Gef. Br 46.49.

Bromfenchancarbonsäure-ureid (XXIX): Beim Stehenlassen einer Lösung von 260 mg Säure<sup>3)</sup> und 300 mg bas. Imid in 10 ccm Äther wurden kleine zu Drusen vereinigte, farblose Krystalle vom Schmp. 160° erhalten.

6.408 mg Sbst.: 0.5880 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{28}H_{37}O_2N_4Br$  (541.2). Ber. N 10.35. Gef. N 10.67.

$\beta$ -Jodpropionsäure-ureid (XXX): Aus der äther. Lösung der Komponenten schieden sich gelbstichig-weiße, zu Büscheln vereinigte Krystalle vom Schmp. 141° aus, die sich wenige Grad über dem Schmp. zersetzten. Die Substanz ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Es wurden je nach dem Lösungsmittel und der Erhitzungsdauer verschiedene höher liegende Schmelzpunkte erhalten.

5.808 mg Sbst.: 0.6438 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{20}H_{25}O_2N_4J$  (480.1). Ber. N 11.67. Gef. N 12.96.

Die eingangs erwähnte geringe Reaktionsfähigkeit der  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\alpha, \beta$ -dimethylbuttersäure<sup>6)</sup> und des  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäuredibromids ließ sich dadurch feststellen, daß das bas. Imid entweder durch Ausäthern der Natriumcarbonatlösung zurückgewonnen oder durch die zersetzende Wirkung auf Oxalsäure nachgewiesen wurde. Hierzu wurde der nach Verdunstung des Lösungsmittels erhaltene Rückstand oder ein Teil desselben in wenig Methanol aufgenommen und mit einer Messerspitze wasserfreier Oxalsäure versetzt. Eine sofort einsetzende regelmäßige  $CO_2$ -Entwicklung zeigte unverändertes Imid an<sup>4)</sup>.

<sup>11)</sup> A. 195, 133 [1879].