

Isoeugenol: 41 g Isoeugenol wurden unter den gleichen Bedingungen hydriert. Der Verdampfungsrückstand des Ätherauszugs aus der alkalischen Lösung wurde im Vak. bei 10 mm fraktioniert destilliert. Die bei 92 bis 96° übergehende Fraktion bestand aus Propylcyclohexanol, dessen Dinitrobenzoat bei 129° schmolz.

$C_{18}H_{20}O_6N_2$  (336.34). Ber. C 57.13, H 5.99. Gef. C 57.02, H 6.15.

Herrn O. Schilling sind wir für seine Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

**24. Fritz Zetzsche und Gerhard Voigt: Über die Kennzeichnung aromatischer Carbonsäuren als Ureide\*). II. Mitteilung\*\*).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 16. Dezember 1940.)

I.

Zur Erweiterung der I. Mitteil.\*\*) haben wir durch Darstellung der Ureide des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoffs der *o*-, *m*- und *p*-Amino-, Salicylal-amino-, Nitro- und Benzoyl-benzoësäuren und der drei Nitrozimtsäuren festzustellen versucht, welchen Einfluß die angeführten Substituenten auf den Farbton haben und ob auch bei ihnen der s. Zt. an den Ureiden der Methyl-, Methoxyl-, Halogen- und Cyanbenzoësäuren beobachtete „*o*-Effekt“ auftritt. Das Ergebnis zeigt die folgende Tafel, wobei wir wieder das Benzoësäureureid als Vergleich gewählt haben.

Zur einwandfreieren Festlegung des jeweiligen Farbwertes haben wir uns der W. Ostwaldschen Farbnomenklatur auf der Grundlage der „Kleinen Farbmäßtafel, Ausgabe A“ bedient<sup>1)</sup>.

Tafel 1.

	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
Ureid der Benzoësäure ...	—	—	blaß-laubgrün 3 24 ea
Aminobenzoësäure .....	blaß-laubgrün 3—2 24 ea—23 ea	blaß-laubgrün 3 24 ea	blaßgelb 1 1 ea
Benzoyl-benzoësäure .....	blaß-laubgrün 3 24 ea	blaß-laubgrün 3 bis gelb 1 24 ea—1 ea	gelb 1 1 la
Salicylalamino-benzoë- säure .....	gelb 2 2 la	gelb 2 2 na	gelb 3 3 na
Nitrobenzoësäure .....	kreß 2 5 pa	gelb 1 1 na	kreß 2 5 pa
Nitrozimtsäure .....	kreß 1—2 4—5 pa	kreß 3 6 pg	rot 1 7 pg
4-Dimethylamino-benzoësäure ....	blaß-laubgrün 3 (24 ca).		
<i>N</i> -Phenyl-anthraniëlsäure .....	gelb 1 (1 ga).		
1-Phenyl-benzoësäure .....	farblos.		
2-Amino-4-nitro-benzoësäure .....	kreß 2 (5 pa).		

Zum Vergleich wurden die Substanzen fein zerrieben.

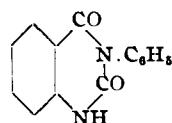
\*) Zugleich XI. Mitteil. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren mit Hilfe der Carbodiimide. \*\*) I. Mitteil.: F. Zetzsche u. G. Röttger, B. 72, 2095 [1939].

<sup>1)</sup> Verlag: „Muster-Schmidt“ K.-G., Göttingen.

Mit einer Ausnahme weisen somit die angeführten Säuren mehr oder weniger stark den „*o*-Effekt“ auf, den wir als vorliegend ansehen, wenn die *o*-Verbindung nicht farbtiefer ist als die *m*-Verbindung, wie z. B. bei den [Salicyl-aminic] benzoësäureureiden, bei denen die *o*-Verbindung anscheinend gegenüber der *m*-Verbindung nicht farbvertieft ist. Die *m*-Verbindung ist aber deutlich farbstärker als die *o*-Verbindung.

Die Nitrobenzoësäure-ureide zeigen den „*o*-Effekt“ nicht. Sie sind von den bisher untersuchten 12 Reihen die erste Ausnahme, die im Vergleich zu den Nitrozimtsäure-ureiden beachtlich erscheint, die wieder einwandfrei den „*o*-Effekt“ aufweisen. Beachtlich auch deshalb, weil es sich bei den Nitrozimtsäure-ureiden streng genommen nicht um echte aromatische Carbonsäuren handelt, da ja bei ihnen die Carboxylgruppe nicht unmittelbar mit dem aromatischen Ring verknüpft ist.

Zur Bildung der Aminobenzoësäure-ureide ist daran zu erinnern, daß M. Busch<sup>2)</sup> durch Umsetzung von Carbodiphenylimid mit den drei Aminobenzoësäuren nicht die Ureide, sondern aus den *m*- und *p*-Aminobenzoësäuren durch innermolekulare Umlagerung der ursprünglich gebildeten Ureide die Phenyl-ureido-benzanilide:  $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$  und aus der Anthranilsäure das *N*-Phenyl-diketo-tetrahydrochinazolin durch innere Kondensation unter Abspaltung von Anilin erhielt:



Seine Ergebnisse hatten wir s. Zt. mit dem Di-*p*-tolyl-carbodiimid bestätigt<sup>3)</sup>.

Mit dem Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid (bas. Imid) bilden sich aber die normalen *N*-Acyl-harnstoffe mit freier Aminogruppe, denn durch Einwirkung von Salicylaldehyd entstanden die Salicylaminobenzoësäure-ureide.

Die Bismethylierung der Aminogruppe hat bei der *p*-Aminobenzoësäure hypsochrome Wirkung (Übergang von 1 ea nach 24 ca), die Monophenylierung der Anthranilsäure zeigt einen bathochromen Einfluß (Übergang von 24 ea nach 1 ga). Der Ersatz der Methylgruppe in der *o*-Methylbenzoësäure durch die Phenylgruppe läßt keine Farbvertiefung erkennen, denn das *o*-Phenylbenzoësäure-ureid ist noch farblos.

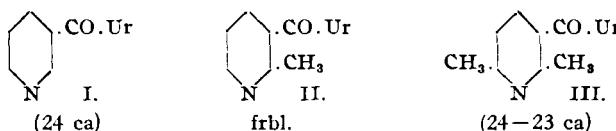
## II.

Wir haben weiter zu klären versucht, welchen Einfluß ein *o*-Substituent bei Mehrfachsubstitution hat.

Das s. Zt. dargestellte Pyridincarbonsäure-(3)-ureid I war blaßgelb (24 ca), das 2-Methyl-pyridincarbonsäure-(3)-ureid II war farblos (*o*-Effekt) und das nunmehr gewonnene 2,6-Dimethyl-pyridincarbonsäure-(3)-ureid III erwies sich eher als farbheller (24—23 ca) als das Nicotinsäure-ureid I selbst.

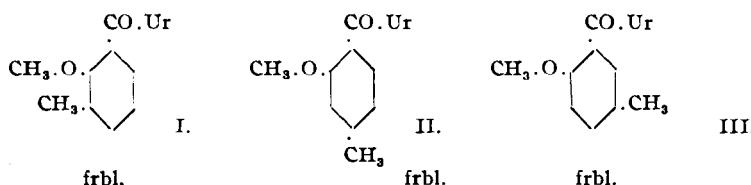
<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 64, 261 [1901].

<sup>3)</sup> B. 71, 1088 [1938].



Während sich also *o*-Methylgruppe und *m*-(*N*=)-Gruppierung auszugleichen scheinen, tritt durch die *p*-Methylgruppe eine Farbvertiefung auf, die in ihrem Farbwert etwa dem der *m*-Methylgruppe im *m*-Methylbenzoësäureureid entspricht.

Als weitere Reihe haben wir folgende Methoxybenzoësäure-ureide (*o*-Methyl-kresotinsäure-ureide) hergestellt, in denen sich die Methoxylgruppe jeweils in *o*-Stellung zur Ureidgruppe befindet:



Die drei Ureide sind farblos. Als Bezugsstoffe kommen die Ureide der *o*-Methoxybenzoësäure (farbl.), *m*-Methylbenzoësäure (blaßgrünlich) und *p*-Methylbenzoësäure (blaßgelb) in Frage.

In dieser Reihe überwiegt demnach der hypsochrome Einfluß der *o*-Substituenten über den bathochromen der *m*- und *p*-Methylgruppe, d. h. der „*o*-Effekt“ zeigt eine Dominanz, wobei erwähnenswert ist, daß gerade die Methoxylgruppe nach unsrern bisherigen Beobachtungen\*\*) die am schwächsten wirkende Gruppe zu sein scheint.

Auf Grund beider Reihen läßt sich aber u. E. die Frage nach der Dominanz des „*o*-Effekts“, für die die Farblosigkeit des Pentachlorbenzoësäureureids\*\*) noch herangezogen werden kann, nicht einwandfrei entscheiden, da in beiden Reihen nur an und für sich recht schwach wirkende Substituenten (*.OCH*<sub>3</sub>, *.CH*<sub>3</sub>, *.N*:) zur Wirkung kommen, wobei *OCH*<sub>3</sub> und *CH*<sub>3</sub> fast gleichwertig zu sein scheinen, während *N*: etwas stärker bathochrom wirkt, wenn man jeweils die *p*-Verbindungen vergleicht\*\*).

Auch das von uns dargestellte Ureid der 2-Amino-4-nitro-benzoësäure, das sich im Farbwert nur geringfügig von dem Ureid der 4-Nitro-benzoësäure unterscheidet, kann vorläufig nicht herangezogen werden, da der Farbwert hier mehr durch den innerpolaren Gegensatz der Amino- und Nitrogruppe bestimmt sein kann, als durch den Einfluß des Substitutionsortes zur Ureidgruppe.

#### Beschreibung der Versuche.

2-Amino-benzoësäure-ureid: Aus einer Lösung von 500 mg Säure und 1.02 g Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid (bas. Imid) in 30 ccm Äther schied sich beim Stehenlassen über Nacht eine bräunlich gelbe Krystallmasse aus, die in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich

war. Nur in Pyridin war sie leicht löslich, aus dem durch Zusatz von Methanol blaßgelbe (24 ea—23 ea)<sup>4)</sup> Nadeln vom Schmp. 152—153° ausfielen.

$C_{24}H_{27}O_2N_5$  (417.2). Ber. N 16.78. Gef. N 16.87.

**3-Amino-benzoësäure-ureid:** Die Komponenten wurden in den oben angegebenen Mengen in 20 ccm absol. Alkohol durch kurzes Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schieden sich blaßgelbe (24 ea) Krystalle aus, die in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich waren. Schmp. 240°.

$C_{24}H_{27}O_2N_5$  (417.2). Ber. N 16.78. Gef. N 16.80.

**4-Amino-benzoësäure-ureid:** Die Komponenten wurden wie bei der *o*-Säure in Äther umgesetzt und die gebildete Krystallmasse ebenfalls durch Lösen in warmem Pyridin und Fällen mit Methanol gereinigt. Es wurden blaßgelbe (1 ea) feine Nadeln erhalten, die gegen 250° zu sintern beginnen und eine bräunliche Masse bilden, die bis 360° nicht flüssig wird. Bei 310° eingesetzt, tritt sofort Verflüssigung ein unter baldiger Erstarrung.

$C_{24}H_{27}O_2N_5$  (417.2). Ber. N 16.78. Gef. N 17.10.

**2-Salicylalamino-benzoësäure-ureid:** 500 mg Säure und 550 mg bas. Imid wurden in 20 ccm Benzol 1 Stde. gekocht. Aus der gelben Lösung schieden sich beim Stehenlassen über Nacht zu Drusen vereinigte gelbe Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 163° schmolzen.

$C_{31}H_{31}O_3N_6$  (521.2). Ber. N 13.43. Gef. N 12.86.

Dieselbe Verbindung entstand aus dem vorstehend beschriebenen Ureid der 2-Amino-benzoësäure, indem dieses in wenig Pyridin gelöst und nach dem Versetzen mit einigen Tropfen Salicylaldehyd über Nacht bei 37° stehen gelassen wurde. Nach dem Zusatz von Methanol schieden sich beim Stehenlassen über Nacht bei —15° schöne gelbe (2 la) Krystalle vom Schmp. 166° aus.

**3-Salicylalamino-benzoësäure-ureid:** Aus einer Lösung von 500 mg Säure und 550 mg bas. Imid in 45 ccm Äther schieden sich nach dem Stehenlassen über Nacht gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die, aus Methanol umkristallisiert (2 na), bei 132.5° schmolzen.

$C_{31}H_{31}O_3N_6$  (521.2). Ber. N 13.43. Gef. N 13.66.

Dieselbe Verbindung entstand auf die bei der *o*-Verbindung beschriebene Weise aus 3-Amino-benzoësäure-ureid und Salicylaldehyd in Form prächtiger gelber (2 na) Nadeln vom Schmp. 137°.

Ber. N 13.43. Gef. N 13.55.

**4-Salicylalamino-benzoësäure-ureid:** 1 g Säure und 1.1 g bas. Imid wurden 10 Stdn. in Äther gekocht. Es bildeten sich eigelbe Stäbchen, die zur Abtrennung noch nicht umgesetzter Säure nach dem Abfiltrieren mit verd. Natriumbicarbonatlösung erwärmt wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton wurden schöne leuchtend orangegelbe (3 na) Stäbchen vom Schmp. 207° erhalten.

$C_{31}H_{31}O_3N_6$  (521.2). Ber. N 13.43. Gef. N 13.29.

Dieselbe Verbindung wurde wie bei den vorstehend beschriebenen Säuren aus 4-Amino-benzoësäure-ureid und Salicylaldehyd in Form langer orangegelber (3 na) Nadeln vom Schmp. 204° erhalten.

<sup>4)</sup> Die in Klammern gesetzten Farbwerte beziehen sich auf die fein zerriebene Substanz.

**2-Benzoyl-benzoësäure-ureid:** Aus 500 mg Säure und 650 mg bas. Imid, gelöst in 30 ccm Äther, schieden sich nach dem Stehenlassen über Nacht helle grünstichig-gelbe Nadeln aus, die in Methanol, Alkohol und Aceton schwerlöslich, nach dem Umkristallisieren (24 ea) aus Benzol bei 169—170° unter Zers. schmolzen.

$C_{31}H_{30}O_3N_4$  (506.2). Ber. N 11.07. Gef. N 11.12.

**3-Benzoyl-benzoësäure-ureid:** Aus einer Lösung von 129 mg Säure und 159 mg bas. Imid in 5 ccm Äther schieden sich blaßgelbe Nadelbüschel aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, blaßgelbe (24 ea—1 ea) Nadelchen vom Schmp. 115° (Kofler) gaben.

$C_{31}H_{30}O_3N_4$  (506.2). Ber. N 11.07. Gef. N 11.29.

**4-Benzoyl-benzoësäure-ureid:** Aus einer Lösung von 500 mg Säure und 650 mg bas. Imid in 30 ccm Äther schieden sich bald kräftig gelbe Krystalle aus, die, aus Methanol umkristallisiert, sattgelbe (1 la) Stäbchen vom Schmp. 154° gaben.

$C_{31}H_{30}O_3N_4$  (506.2). Ber. N 11.07. Gef. N 10.84.

**2-Nitro-benzoësäure-ureid:** Aus einer Lösung von 300 mg Säure und 500 mg bas. Imid in 20 ccm Äther schieden sich hellrote Nadeln aus, die, aus Methanol umkristallisiert, (5 pa) bei 161° schmolzen.

$C_{24}H_{25}O_4N_5$  (447.2). Ber. N 15.66. Gef. N 16.17.

**3-Nitro-benzoësäure-ureid:** Darstellung wie vorstehend beschrieben. Aus Methanol umkristallisiert gelbe (1 na) verfilzte Nadelchen vom Schmp. 138.5°.

$C_{24}H_{25}O_4N_5$  (447.2). Ber. N 15.66. Gef. N 15.51.

**4-Nitro-benzoësäure-ureid:** Darstellung wie vorstehend beschrieben. Aus Methanol umkristallisiert wurden feine rote (5 pa) Nadeln vom Zers.-Punkt 210° erhalten.

$C_{24}H_{25}O_4N_5$  (447.2). Ber. N 15.66. Gef. N 15.46.

**2-Nitro-zimtsäure-ureid:** 500 mg Säure und 720 mg bas. Imid wurden in 30 ccm Äther eingetragen. Nach 4-täg. Stehenlassen unter häufigem Umschütteln hatte sich die Säure in ziegelrote, derbe Krystalle umgewandelt, die, aus Methanol umkristallisiert, bei —15° in schönen ziegelroten Stäbchen (4—5 pa) vom Schmp. 162° anfielen.

$C_{26}H_{27}O_4N_5$  (473.2). Ber. N 14.79. Gef. N 14.90.

**3-Nitro-zimtsäure-ureid:** 500 mg Säure und 720 mg bas. Imid lieferten nach 3-stdg. Kochen in 10 ccm Äther rote Krystalle, die, aus Methanol umkristallisiert, schöne rote (6 pg) Nadeln vom Schmp. 170° gaben.

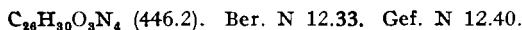
$C_{26}H_{27}O_4N_5$  (473.2). Ber. N 14.79. Gef. N 14.81.

**4-Nitro-zimtsäure-ureid:** Darstellung wie vorstehend beschrieben. Aus Methanol umkristallisiert wurden feine dunkelrote (7 pg) Stäbchen vom Schmp. 178° nach Sintern von 175° an erhalten.

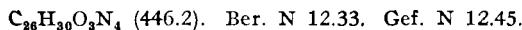
$C_{26}H_{27}O_4N_5$  (473.2). Ber. N 14.79. Gef. N 14.81.

**2-Methoxy-3-methyl-benzoësäure-ureid:** Aus 500 mg Säure und 840 mg bas. Imid, gelöst in 30 ccm Äther, schieden sich beim Stehenlassen über

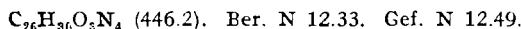
Nacht zu Rosetten vereinigte, farblose Nadeln aus, die, aus Methanol umkristallisiert, bei 151° schmolzen.



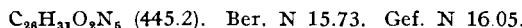
**2-Methoxy-4-methyl-benzoësäure-ureid:** Das wie vorstehend beschrieben erhaltene Roh-Ureid wurde aus Alkohol umkristallisiert. Feine farblose Nadeln vom Schmp. 122°.



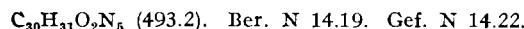
**2-Methoxy-5-methyl-benzoësäure-ureid:** Das wie vorstehend beschrieben dargestellte Ureid wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmp. 153°.



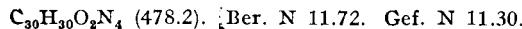
**4-Dimethylamino-benzoësäure-ureid:** Aus einer Lösung von 300 mg Säure und 500 mg bas. Imid in 20 ccm Äther schied sich während 3-stdg. Kochen ein sandiges blaßgelbes Produkt aus, das, aus viel absol. Alkohol umkristallisiert, feine, blaß grünstichig-gelbe (24 ca) Nadelchen lieferte, die unter Bräunung von 157° an sinterten und zwischen 205—212° schmolzen.



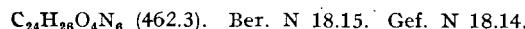
**N-Phenyl-anthranilsäure-ureid:** Aus einer Lösung von 500 mg Säure und 660 mg bas. Imid in 20 ccm Äther bildeten sich beim Stehenlassen über Nacht gelbliche Krystalle, die, aus Methanol umkristallisiert, gelbliche Nadeln (1 ga) vom Schmp. 145° gaben.



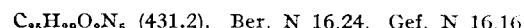
**2-Phenyl-benzoësäure-ureid:** Darstellung wie vorstehend beschrieben aus 250 mg Säure und 350 mg bas. Imid. Aus Methanol umkristallisiert wurden farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 140° erhalten.



**2-Amino-4-nitro-benzoësäure-ureid:** Beim Stehenlassen einer Lösung von 200 mg Säure und 300 mg bas. Imid in 30 ccm Aceton wurden rote (5 pa), derbe, lichtbrechende Krystalle geworfen, die sich bei 170—172° dunkel verfärbten und bei 176° schmolzen.



**2,6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-ureid:** 120 mg Säure, für deren Überlassung wir Hrn. A. Dornow zu Dank verpflichtet sind, und 300 mg bas. Imid wurden in 20 ccm Aceton 15 Min. im Sieden erhalten. Aus der gelbgrünen Lösung schieden sich innerhalb von 2 Tagen sechseckige verwachsene, blaßgelbe Tafeln ab, die, aus wenig Aceton umkristallisiert (zwischen 24 und 23 ca), bei 151° schmolzen.



Wir danken den Hrn. G. Baum, D. Gundermann u. H. Pinske bestens für ihre Unterstützung besonders bei der Nachprüfung der Farbwerte.