

49. Heinz Ohle, Günter Henseke und Alfred Czyzewski: Über Osonhydrazone, I. Mitteil.: Die Darstellung des Fructoson-methylphenylhydrazons*)

(Eingegangen aus Berlin-Adlershof am 27. September 1952)

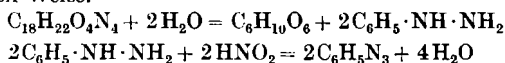
Ein rationelles Verfahren zur Herstellung von Fructoson-methylphenylhydrazon wurde ausgearbeitet. Das „ β -Fructose-methylphenylhydrazon“ von Percival erwies sich als Fructoson-methylphenylhydrazin.

In der vorliegenden Arbeit beginnen wir mit der Veröffentlichung unserer Untersuchungen über Osonhydrazone, Osazone und verwandte Verbindungen; wir beschreiben zunächst die Darstellung des Fructoson-methylphenylhydrazons.

H. Ohle und M. Hielscher¹⁾ hatten früher beobachtet, daß sich frisch dargestelltes Glucosazon in Gegenwart von *o*-Phenylendiamin und Essigsäure wieder auflöst, wobei sich u. a. Tetraoxybutyl-chinoxalin bildet. Da die so aus Glucose erzielbaren Ausbeuten zu schlecht waren, suchten wir nach einem anderen Weg, um die Osazone in möglichst einfacher Weise in Chinoxaline überzuführen. Am einfachsten wäre die Verwendung der Osone als Ausgangsmaterial. Leider sind sie bisher nicht kristallisiert erhalten worden. Die bekannten Verfahren zur Herstellung der Osone gehen alle darauf hinaus, die Spaltung der Osazone mit mehr oder weniger starken Säuren durchzuführen und das frei werdende Hydrazin entweder als Salz²⁾ oder durch geeignete Aldehyde, Ketone³⁾ oder Ketonsäuren⁴⁾ abzufangen. Die Aufarbeitung solcher Reaktionsgemische ist aber immer zeitraubend und verlustreich.

Wir hofften, bequemer zum Ziel zu gelangen, wenn man die Aufspaltung des Osazons bei einer möglichst niedrigen Säurekonzentration durchführt und das frei werdende Hydrazin laufend mit Salpetriger Säure zerstört. Es zeigte sich indessen, daß man in wäßriger Lösung unter diesen Bedingungen nicht zum Ziele gelangt.

Dagegen war es möglich, Phenylglucosazon in verd. Alkohol schon durch verhältnismäßig kleine Mengen Mineralsäure, am besten Salzsäure, und Natriumnitrit bei etwa 40° in Lösung zu bringen, ohne daß Braunfärbung und Abscheidung amorpher Flocken eintrat. Man erhielt schließlich klare, rote Lösungen. Man braucht zur Lösung von 1 Mol Phenylglucosazon etwa 2 Mol Salpetrige Säure. Die Reaktion verläuft glatt, aber nicht in der gewünschten Weise.



Zwar konnte Phenylazid in reichlicher Menge isoliert werden, doch blieben die Ausbeuten weit hinter den erwarteten 2 Mol zurück. Offenbar wird ein Teil der Salpetrigen Säure durch Nebenreaktionen verbraucht⁵⁾. Definierte Produkte solcher Nebenreaktionen konnten jedoch bisher nicht gefaßt werden. Die roten Lösungen enthalten große Mengen freien Glucosons, denn sie geben auf Zusatz von asymm. Methylphenylhydrazin in guter

*) Diese Untersuchungen wurden in den Jahren 1941–1944 am Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt und nach jahrelanger Unterbrechung von dem einen von uns (G. H.) im Chemischen Institut der Universität Greifswald zum Abschluß gebracht.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 13 [1941].

²⁾ E. Fischer u. J. Hirschberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1805 [1888].

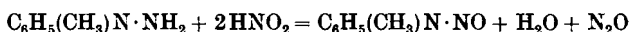
³⁾ Vergl. Tollens-Elsner, Handb. d. Zuckerchemie, 4. Aufl., S. 31, Fußn. 2) u. 3).

⁴⁾ L. Brüll, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **26**, 415 [1936] [C. 1937 I, 1437].

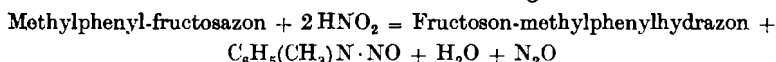
⁵⁾ Vergl. E. Bamberger u. W. Pemsel, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 57, 347, 359 [1903]; M. Busch u. H. Kunder, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 317 [1916].

Ausbeute das Fructoson-methylphenylhydrazon von Emil Fischer⁶⁾. Anzeichen für das Auftreten eines Fructoson-phenylhydrazons als Zwischenprodukt der Osazon-Spaltung wurden nicht beobachtet.

Um einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaktion zwischen Osazonen und Salpetriger Säure zu gewinnen, zogen wir auch das Methylphenylfructosazon in den Kreis unserer Untersuchungen. Nach Busch und Kunder⁵⁾ können Methylphenylhydrazone mit Salpetriger Säure keine *N*-Nitrosohydrazone liefern. Andererseits war nach Beobachtungen von L. L. Engel⁷⁾ zu erwarten, daß hier die Abspaltung eines Methylphenylhydrazin-Restes besonders leicht erfolgen würde. Da die Umsetzung von Methylphenylhydrazin mit Salpetriger Säure nach der Gleichung⁸⁾



abläuft, so sollte 1 Mol. Osazon 4 Moll. HNO_2 verbrauchen. Tatsächlich aber ging die Reaktion bereits mit 2 Moll. überraschend gut im Sinne der Gleichung



vonstatten. Das erwartete Methylphenylhydrazon des Fructosons ließ sich ohne Schwierigkeiten in Ausbeuten bis zu 80% d.Th. isolieren. Es war identisch mit dem bereits von E. Fischer⁶⁾ aus Glucoson und Methylphenylhydrazin bereiteten Produkt, das von ihm aber nicht weiter untersucht worden ist.

Das Fructoson-methylphenylhydrazon ist eine gut kristallisierende, unerwartet beständige Verbindung. Sie zeigt keine Mutarotation, rötet Fuchsin-schweflige Säure nicht, reduziert aber Fehlingsche Lösung. Das gut kristallisierte Tetraacetat weicht in der Drehung von dem nicht acetylierten Methylphenylhydrazon des Fructosons stark ab, was darauf hinweist, daß es sich von einer tautomerer Modifikation ableitet, regeneriert aber bei der katalytischen Alkoholyse bei 0° glatt das Ausgangsmaterial, ohne daß es gelang, ein Isomeres zu isolieren.

Interessant ist ein Vergleich der Drehungen von Fructoson-methylphenylhydrazon und seinem Tetraacetat mit den Methylphenylhydrazonen der Glucose und Fructose und deren Acetyl-Derivaten. Danach besteht gar keine Ähnlichkeit zwischen dem Fructoson-methylphenylhydrazon und dem Glucose-methylphenylhydrazon, dagegen überraschende Übereinstimmung mit den Fructose-Derivaten. Das „ β -Fructose-methylphenylhydrazon“ hat fast die gleiche spezifische Drehung wie Fructoson-methylphenylhydrazon, und das Pentaacetat des „ β -Fructose-methylphenylhydrazons“ stimmt mit dem Tetraacetat des Fructoson-methylphenylhydrazons in bezug auf Drehung und Schmelzpunkt weitgehend überein.

Diese Parallelen sind so augenfällig, daß sie auf eine enge konstitutionelle Verwandtschaft hinweisen und die Annahme rechtfertigen, daß auch im Fructoson-methylphenylhydrazon der Hydrazin-Rest am C-Atom 2 steht.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Überlegung sahen wir uns veranlaßt, das „ β -Fructose-methylphenylhydrazon“ von Percival⁹⁾ selbst herzustellen und mit unserem Fructoson-Derivat zu vergleichen. Arbeitet man die von Percival zitierten Versuche

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 90 [1889]. ⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 2419 [1935].

⁸⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 158 [1878].

⁹⁾ E. E. Percival u. E. G. V. Percival J. chem. Soc. [London] **1937**, 1320.

von R. Ofner¹⁰⁾ genau nach, so erhält man nur das Methylphenyl-fructosazon. Hält man die Ofnerschen Versuchsbedingungen nicht genau ein und dehnt die Reaktionsdauer länger aus, so kristallisiert ein Hydrazon, dessen Schmelzpunkt und Drehung praktisch mit dem von Percival beschriebenen „ β -Fructose-methylphenylhydrazon“ übereinstimmt, aber kein Pentaacetat, sondern ein Tetraacetat liefert, das mit dem Tetraacetat von Fructoson-methylphenylhydrazon nach Vollanalyse, Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Drehung identisch ist. Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint uns die Existenz des sog. „ β -Fructose-methylphenylhydrazons“ zweifelhaft, womit die experimentelle Grundlage der obigen Überlegungen zur Frage der Konstitution von Fructoson-methylphenylhydrazon hinfällig wird.

Das Methylphenylhydrazon des Fructosons reagiert in neutraler, wäßriger Lösung nicht mit Hydrazinen, sondern erst in Gegenwart von Essigsäure. So wird mit Methylphenylhydrazin unter bestimmten Bedingungen das Methylphenyl-fructosazon zurückgebildet. Mit Phenylhydrazin entsteht ein gemischtes Phenyl-methylphenyl-fructosazon; es ist identisch mit dem von E. Votoček und R. Vondraček¹¹⁾ beschriebenen „Mischosazon A“ und dem von Engel⁷⁾ aus Methylphenyl-fructosazon mit Phenylhydrazin dargestellten Mischosazon vom Schmp. 193°. Dieses Mischosazon A regeneriert bei der Zerlegung mit verd. Salzsäure und Nitrit das Fructoson-methylphenylhydrazon, während es aus dem „Mischosazon B“ von Votoček und Vondraček nicht zu erhalten ist.

Im Verlauf dieser Untersuchungen stellte sich heraus, daß das Methylphenyl-fructosazon unter den Osazonen insofern eine Sonderstellung einnimmt, als seine Aufspaltung zum Oson-methylphenylhydrazon auch ohne Salpetrige Säure schon in Gegenwart der äquimolaren Menge Salzsäure bzw. Essigsäure erfolgt, wenn man bestimmte Reaktionsbedingungen einhält.

Diese Sonderstellung ist darauf zurückzuführen, daß der eine Methylphenylhydrazin-Rest besonders leicht hydrolysierbar ist und das Fructoson-methylphenylhydrazon sich durch großes Kristallisationsvermögen und geringe Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol auszeichnet. Diese leichte Austauschbarkeit des einen Hydrazin-Restes steht im Einklang mit den Befunden von Engel⁷⁾ und dem abweichenden Absorptionsspektrum des Methylphenyl-fructosazons. In einer späteren Mitteilung wird der eine von uns (G. H.) darüber ausführlich berichten.

Die Hydrolyse des Methylphenyl-fructosazons durch verd. Salzsäure erfolgt unter günstigen Reaktionsbedingungen fast quantitativ nach der Gleichung



Erwärmt man zu lange, so bleibt die Reaktion nicht auf dieser Stufe stehen, sondern das frei gewordene Methylphenylhydrazin-hydrochlorid wirkt dehydrierend auf das Ausgangsmaterial und (oder) auf Fructoson-methylphenylhydrazon, wobei das Methylphenylhydrazin in Methylanilin und Ammoniak zerfällt. Dadurch sinkt die Ausbeute an Oson-methylphenylhydrazon erheblich ab. Das Produkt dieser Folgereaktion konnte bisher nur als dunkles Harz gefaßt werden.

Diese Feststellungen erklären die bereits von C. Neuberg¹²⁾ und von Ofner¹⁰⁾ gemachten Beobachtungen, daß die Darstellung des Methylphenyl-fructosazons nicht mehr

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3362 [1904].

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3848 [1904].

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 959, 2626 [1902].

gelingt, wenn man die Reaktionsdauer zu lange ausdehnt. An Stelle des Osazons scheidet sich dann ein dunkles Öl ab. Aus solchen „verunglückten Ansätzen“ gelang uns nunmehr die Isolierung von Fructoson-methylphenylhydrazon mit Ausbeuten bis zu 50% d. Theorie.

Schwierigkeiten in der Beschaffung von Fructose und Methylphenylhydrazin veranlaßten uns, einen anderen Weg, von Glucose ausgehend, zu suchen. Ofner¹⁰⁾ hatte bereits gezeigt, daß man auch aus Glucose das Methylphenyl-fructosazon erhält, aber nur in schlechter Ausbeute. Man kann es durch Verlängerung der Reaktionsdauer auch nach diesem Verfahren gewinnen. Verwandelt man die Glucose erst in das *p*-Tolyl-*d*-isoglucosamin¹³⁾, so kann man dieses Ketose-Derivat mit besserem Erfolg verwenden. Die Ausbeuten an Fructoson-methylphenylhydrazon bleiben aber hinter den aus Fructose erzielbaren noch immer erheblich zurück.

Eine andere Möglichkeit ergab sich aus der weiter oben erwähnten Feststellung, daß das aus Glucose nach Votoček und Vondraček bereitete Mischosazon A leicht in das Fructoson-methylphenylhydrazon überführbar ist. Wir konnten das Verfahren der tschechischen Autoren dadurch wesentlich verbessern, daß wir als Dehydrierungsmittel Hydrazinhydrat anwendeten, wobei wir in guter Ausbeute ein fast einheitliches Mischosazon A erhielten.

Schließlich erwies sich als bestes und einfachstes Verfahren zur Darstellung des Fructoson-methylphenylhydrazons auch in großem Maßstab die Aufspaltung des Phenylglucosazons mit verd. Salzsäure und Nitrit bis zum Oson und Abscheidung des Methylphenylhydrazons durch Zusatz von weniger als 1 Mol. Methylphenylhydrazin.

Das Fructoson-methylphenylhydrazon eignet sich vorzüglich als Ausgangsmaterial für Synthesen; über seine Verwendung zur Gewinnung von Chinoxalin- und Pteridin-Derivaten werden wir demnächst berichten.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung des Phenylglucosazons mit Salpetriger Säure

In einem Gemisch von 40 ccm Wasser, 80 ccm 96-proz. Äthanol und 0.06 Mol Salzsäure (8 ccm 7.67*N* HCl) werden 7.2 g (20 mMol) Phenylglucosazon durch Turbinieren suspendiert und durch Zutropfen von 40 mMol Nitrit-Lösung (8 ccm 5.02 *mol* NaNO₂) bei 40–45° im Laufe einer Stunde zur klaren Lösung gebracht. Ein Überschuß an Nitrit ist unbedingt zu vermeiden. Fügt man zu einer solchen Lösung nach Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumacetat 40 mMol Phenylhydrazin und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad, so kristallisiert bis zu 65% d. Th. Phenylglucosazon. Verwendet man an Stelle des Phenylhydrazins 40 mMol Methylphenylhydrazin und erwärmt auf dem Wasserbad, so fällt kein Methylphenyl-fructosazon aus. Rührt man dagegen bei 20° in eine vom Alkohol und Phenylazid befreite Oson-Lösung 15–16 mMol Methylphenylhydrazin ein, so kristallisiert nach kurzer Zeit das Fructoson-methylphenylhydrazon in einer Ausbeute bis zu 50% d. Th.; Schmp. 158° (Zers.). Nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol steigt der Zersetzungspunkt auf 169–170°. $[\alpha]_D^{20}$: –268° (Pyridin; *c* = 1.0)

C₁₃H₁₈O₅N₂ (282.3) Ber. C 55.27 H 6.43 N 9.93 Gef. C 55.36 H 6.40 N 10.01

Das Tetracetat wurde durch Acetylieren in Pyridin bei 20° (36 Stdn.) erhalten. Aus verd. Methanol scheidet es sich beim langsamen Abkühlen in großen viereckigen Platten vom Schmp. 119° ab. $[\alpha]_D^{20}$: +82° (Chloroform; *c* = 1.0), +99° (Methanol; *c* = 1.02).

C₂₁H₂₆O₈N₂ (450.4) Ber. C 55.97 H 5.82 N 6.22 CH₃CO 38.30

Gef. C 55.61 H 5.72 N 6.31 CH₃CO 38.26

Bei der katalytischen Verseifung mit Natriummethylat färbt sich die Lösung bei höherer Temperatur sehr dunkel. Bei 0° verläuft die Reaktion dagegen ohne Zersetzungserscheinungen und ist in 1/2 Stde. beendet. Ausb. etwa 75% d. Th. an Fructoson-methylphenylhydrazon.

¹³⁾ F. Weygand, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1266 [1940].

Umsetzung von Methylphenyl-fructosazon mit Salpetriger Säure

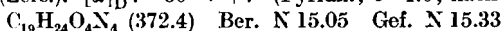
77.2 g Methylphenyl-fructosazon wurden in einer Mischung von 600 ccm 96-proz. Alkohol und 200 ccm Wasser suspendiert und mit 65 ccm 7.675-proz. Salzsäure versetzt (2.5 Äquivv.). Das Osazon ging sofort mit roter Farbe in Lösung. Zu dem Gemisch wurden bei 30° im Laufe einer Stunde unter Turbinieren 2 Äquivv. Natriumnitrit-Lösung zuge-
tropft und noch 10 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt; in Eis gestellt, begann bald die Kristallisation des Osonhydrazons. Ausb. 32 g vom Schmp. 154° (Zers.). Die Mutterlauge wurde mit Natriumacetat versetzt und i. Vak. von der Hauptmenge des Alkohols befreit. Die wäBr. Lösung schied beim Ausschütteln mit Benzol nochmals 8 g des Oson-Derivates ab. Gesamtausb. 70% d. Theorie. Durch Umkristallisieren aus Wasser mit A-Kohle stieg der Schmelzpunkt auf 165°. Durch weiteres Umkristallisieren aus Äthanol oder Methanol wurde das gelbe Osonhydrazon nahezu farblos und schmolz dann bei 169–170°.

Umsetzung von Fructose mit Methylphenylhydrazin zum Fructoson-methylphenylhydrazon

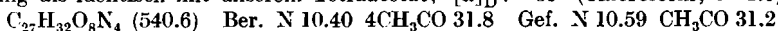
2 g Fructose wurden in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1.2 ccm Eisessig und 2.5 ccm Methylphenylhydrazin auf dem siedenden Wasserbad 10 Min. erhitzt. (Neuberg verwendete zur Darstellung des Methylphenyl-fructosazons 3.75 ccm Methylphenylhydrazin und 1.8 ccm Eisessig und erhitzte genau 3 Min.) Über Nacht schieden sich 0.75 g Osonhydrazon in fast farblosen Kristallen vom Schmp. 168° ab. Nach Abdampfen des Alkohols i. Vak. und Ausschütteln mit Äther wurden aus der Mutterlauge noch 0.65 g vom Schmp. 161° isoliert; Ausb. etwa 50% d. Theorie. Wiederholt man den Versuch in absol. Alkohol, so kann man weder das Osazon noch das Osonhydrazon isolieren.

Mischosazon A aus Fructoson-methylphenylhydrazon und Phenylhydrazin

5.66 g Osonhydrazon wurden in 150 ccm Wasser mit 2.2 g Phenylhydrazin und 1.2 ccm Eisessig 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die Kristallisation des Mischosazons sofort begann. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ, der Schmelzpunkt liegt bei 191–193° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: $-60^\circ \rightarrow +7^\circ$ (Pyridin; $c=1.0$; nach 66 Stdn. konstant).



Acetyl-Derivat: 3.72 g des vorstehenden Mischosazons A wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 15 ccm Pyridin 2 Tage bei 20° aufbewahrt, in Wasser gegossen und das amorphe Produkt nach gründlichem Auswaschen mit Wasser aus 30 ccm Methanol zu derben, gelben Prismen vom Schmp. 133° umkristallisiert. Percival hatte dieses Derivat nicht kristallisiert erhalten können. Daher wurden sowohl das Mischosazon A von Votoček als auch das von Engel dargestellt und acetyliert. In beiden Fällen konnte das Tetraacetat nunmehr gleichfalls kristallisiert erhalten werden. Diese Präparate erwiesen sich nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Drehung als identisch mit unserem Tetraacetat; $[\alpha]_D^{20}$: -59° (Chloroform; $c=1.0$).



Darstellung des Mischosazons A aus Glucose

40 g Glucosehydrat werden in 500 ccm Wasser und 50 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, mit 10 Tropfen konz. Salzsäure und 22 ccm Phenylhydrazin 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann gibt man eine Mischung von 50 ccm Methylphenylhydrazin, 10 ccm Hydrazinhydrat, 8.48 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol hinzu und erhitzt weitere 30 Min. Da die freiwillige Kristallisation häufig ausbleibt, impft man nach dieser Zeit mit reinem Mischosazon A an, worauf das Reaktionsgemisch rasch zu einem dicken Brei breiter, gelber Nadeln erstarrt. Nach insgesamt 3stdg. Erhitzen wird abgekühlt, scharf abgesaugt und mit kaltem, gewöhnlichem Alkohol nachgewaschen, bis dieser hellgelb abläuft. Dieses Osazon kann ohne weitere Reinigung auf Fructoson-methylphenylhydrazon verarbeitet werden. Schmp. 189–190°; Ausb. etwa 60% d. Theorie.

Umsetzung des Mischosazons A mit Salpetriger Säure

44 g Mischosazon A werden unter Turbinieren in einem Gemisch von 450 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser suspendiert und mit 43 ccm 5.55-proz. Salzsäure (2 Äquivv.) auf 40–45° erwärmt. Zu diesem Gemisch läßt man im Laufe einer Stunde 24 ccm 5 mol NaNO_2 (1 Äquiv.) tropfen, wobei das Osazon restlos in Lösung geht. Gegen Ende der Reaktion beginnt das Osazonhydrazon zu kristallisieren; Ausb. 60–70% d. Theorie.

50. Hellmut Bredereck, Ingeborg Hennig und Wolfgang Pfeleiderer: Synthesen in der Purinreihe, II. Mittell.): Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 1. Oktober 1952)

Die Darstellung von Mono-, Di- und Triacetyl-diaminouracil aus Harnsäure wird beschrieben. Die Konstitutionen der Verbindungen werden durch zahlreiche Umsetzungen bewiesen. Es wird über eine glatte Darstellungsmethode von Diaminouracil-sulfat bzw. -hydrochlorid sowie der freien Base berichtet.

In der deutschen Patentschrift 121224¹⁾ ist beschrieben, daß man bei 30stdg. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure in Gegenwart von Pyridin 8-Methylxanthin erhält. Wird die Reaktion bereits nach 15 Stdn. unterbrochen, so kann durch Auskochen des Rohproduktes mit Wasser als Zwischenprodukt ein Diacetat des 4.5-Diamino-uracils gewonnen werden²⁾. Aus der Diacetyl-Verbindung läßt sich mit Alkali eine Acetylgruppe abspalten und ein Monoacetyl-diaminouracil darstellen³⁾.

Da uns die Acetate des Diaminouracils für synthetische Versuche geeignet erschienen, haben wir die Einwirkung von Essigsäureanhydrid + Pyridin auf Harnsäure erneut untersucht. Dabei mußten wir feststellen, daß die bisherigen Befunde unvollständig, teilweise aber auch unzutreffend waren.

Auf Grund zahlreicher Reihenversuche haben wir zunächst die optimalen Bedingungen zur Darstellung der als Zwischenprodukt auftretenden Verbindung festgelegt. Gegenüber den früheren Angaben wurde die Erhitzungsdauer herabgesetzt. Die Menge an Pyridin läßt sich innerhalb weiter Grenzen variieren. Das erhaltene Produkt, das durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten werden konnte, besaß auf Grund der Analysen (C, H, N) die Zusammensetzung eines Triacetyl-diaminouracils (im folgenden als „Triacetat“ bezeichnet). Beim Kochen der wäßrigen Lösung wird allmählich eine Acetylgruppe abgespalten und eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Diacetyl-diaminouracils (im folgenden als „Diacetat“ bezeichnet) erhalten. Diese Verbindung hat auch Biltz⁴⁾ in den Händen gehabt und als erstes

* I. Mittell.: H. Bredereck, H. v. Schuh u. A. Martini, Chem. Ber. 83, 201 [1950].

¹⁾ C. F. Boehringer u. Söhne, Dtsch. Reichs-Pat. 121224 [1901]; Frdl. Fortschr. Teerfabrikat. 6, 1182.

²⁾ C. F. Boehringer u. Söhne, Dtsch. Reichs-Pat. 126797 [1901]; Frdl. Fortschr. Teerfabrikat. 6, 1185. ³⁾ H. Biltz u. W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 431, 79 [1923].

⁴⁾ H. Biltz u. W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 431, 70 [1923].