

sich aus demselben Komplex bilden würden, dies nur möglich sei, wenn eine Kohlendioxyd-Abspaltung bei der Darstellung des Hämopyrrols eintrete. Zwei Versuche bewiesen, daß dies nicht der Fall ist, und demnach bestand kein Zusammenhang zwischen Hämopyrrol und Hämatinsäure in Bezug auf ihre Darstellung. Als wesentliche Ergänzung und Bestätigung dieses Befundes hat Piloty bei seiner Aufspaltung des Hämatins Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure, die in Hämatinsäure durch Oxydation übergeht, neben einander aufgefunden und ihre Unabhängigkeit dadurch bewiesen, daß die Hämopyrrolcarbonsäure unter den eingehaltenen Bedingungen kein Kohlendioxyd verliert. Meine Argumente haben daher in diesem Fall nicht nur das richtige Ziel im Auge gehabt, wie die z. B., welche mich im Gegensatz zu Piloty zu einer Formulierung der Hämopyrrolcarbonsäure¹⁾ führten, wie sie jetzt von Piloty als richtig erwiesen worden ist, sondern sie sind, durch Versuche gedeckt, der erste Beweis für die Bildung von Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure resp. Hämatinsäure aus verschiedenen Komplexen des Hämatins gewesen.

Eine ausführliche Mitteilung mit Berücksichtigung der Literatur und Angabe der analytischen Belege, die ich zum großen Teil der Mitarbeit meines Assistenten, des Hrn. Apothekers Eppler verdanke, soll an anderer Stelle demnächst erfolgen.

Stuttgart, im Januar 1910.

55. Carl Bülow und Karl Haas:

Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen. Über Derivate des 2-Methyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidins aus 2-Methyl-5-amido-1.3.4-triazol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Januar 1910.)

Durch die Bülowsche Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen sind Alkyl-, Alkyl-aryl- und Hydroxylabkömmlinge des 2.3-Triazo-7.0'-pyridazins²⁾, des 1.2.3-Tetrazoto-7.0'-pyrimidins³⁾ und des 1.3-Triazo-7.0'-pyrimidins⁴⁾ bekannt geworden. Sie alle stimmen darin überein, daß Sub-

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **61**, 168 [1909].

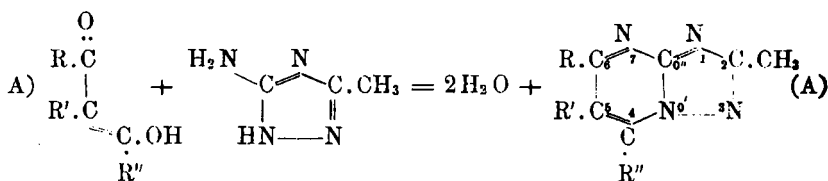
²⁾ Bülow, diese Berichte **42**, 2208 und 2594 [1909].

³⁾ Bülow, diese Berichte **42**, 4429 [1909]

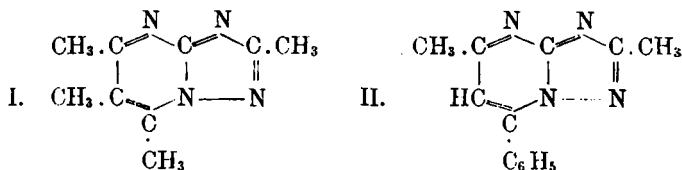
⁴⁾ Bülow und Haas, diese Berichte **42**, 4638 [1909].

stitutionen im kleineren heterocyclischen Teile des Doppelkernes nicht stattgefunden haben. Soll das der Fall sein, so muß man als Ausgangsmaterialien solche C- oder N-amidierten fünfgliedrigen Kerne wählen, in denen sich — der basischen Gruppe benachbart — ein labiles Wasserstoffatom befindet. Hängt jene an Kohlenstoff, so muß dieses an Stickstoff sitzen, oder umgekehrt, und die letzte der noch freibleibenden Ringvalenzen durch einen aliphatischen oder aromatischen Rest abgesättigt worden sein.

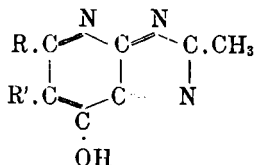
Diesen Bedingungen entspricht das Thiele-Heidenreichsche¹⁾ 5-Amido-2-methyl-1.3.4-triazol. Legt man es mit 1.3-Diketonen²⁾ oder ihren Methylenmonosubstitutionsprodukten zusammen, so bilden sich, der allgemeinen Gleichung



gemäß Di- und Trialphenyl(aryl)-derivate des 2-Methyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidins: aus dem symmetrisch gebauten Methylacetylaceton das 2.4.5.6-Tetramethyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin (I) und aus dem unsymmetrischen Benzoylaceton²⁾ das 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin (II):



Wird in Formel A) R'' zu O C₂ H₅, d. h. verwendet man an Stelle von 1.3-Ketoenolen die Ketoester: Acet-, Methyl-acet- und Benzoyl-[essigester], so entstehen unter Wasserstoffverschiebung die 2.6-Dimethyl-, 2.5.6-Trimethyl- und 2-Methyl-6-phenyl-[1.3-triazo-7.0'-pyrimidin]-4-hydroxylsäuren der allgemeinen Formel:



¹⁾ Thiele und Heidenreich, diese Berichte **26**, 2598 [1893].

²⁾ Bülow, diese Berichte **42**, 2211 [1909].

Sie sind — gleichwie die schon früher beschriebenen verwandten Verbindungen — starke Säuren, die mit den Alkalien Salze liefern, und deren neutral reagierende, wäßrige Lösungen sich mit den Salzen der Schwer- und Erdalkalimetalle zu teils amorphen, teils krystallinischen, zuweilen recht charakteristischen Niederschlägen umsetzen.

Experimenteller Teil.

2.4.6-Trimethyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin.

Je 1.4 g *C*-Amido-methyl-triazol, dargestellt nach der Vorschrift von Thiele und Heidenreich, wurden mit 1.4 g Acetyl-aceton und 15 ccm absolutem Alkohol, dem 1 Tropfen Piperidin zugesetzt worden war, 36 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann verdampft man das Reaktionsgemisch zur Trockne. Rückstand 2.35 g vom Schmp. 139—140°. Das Rohprodukt krystallisiert man aus 10 ccm Ligroin plus 8 ccm Benzol um, saugt nach 5-stündigem Stehenlassen die ausgeschiedenen, schwach gefärbten Nadeln ab, wäscht sie zweimal mit je 1½ ccm Ligroin und wiederholt die gleiche Prozedur noch einmal. Ausbeute an analysenreinem 2.4.6-Trimethyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin: 1.1 g. Schmp. 141—142°. Aus den Mutterlaugen kann man noch weitere 0.9 g desselben Präparats gewinnen.

Das Pyrimidin bildet weiße Nadeln, die sich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essig-ester recht leicht, in Aceton etwas weniger, in Äther und Ligroin dagegen schwer lösen.

0.1451 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₈H₁₀N₄. Ber. C 59.87, H 6.34.

Gef. » 59.90, » 6.34.

2.4.5.6-Tetramethyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin.

1 g *C*-Amido-methyl-triazol und 1.15 g Methyl-acetyl-aceton wurden mit 5 ccm absolutem Alkohol 15 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Ein Teil des entstandenen Kombinationsprodukts scheidet sich bereits beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Man spült jedoch am besten alles, ohne vorher zu filtrieren, in ein Schälchen und dampft es auf dem Wasserbade zur Trockne. Rohausbeute: 2 g. Dann wird das Pyrimidin zuerst unter Zusatz von etwas Tierkohle aus 35 ccm kochendem Benzol und zum Schluß aus einem Gemisch von 20 ccm Ligroin und 15 ccm Benzol umkrystallisiert.

Tetramethyl-triazopyrimidin schmilzt bei 116—117°, löst sich leicht in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essig-

ester, ebenso in heißem Benzol, Toluol und Chloroform, dagegen schwer in Äther und Ligroin.

0.1160 g Sbst.: 0.2603 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4$. Ber. C 61.36, H 6.82.

Gef. » 61.20, » 6.91.

2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin.

Der Zusammenschluß der Komponenten vollzieht sich nicht in alkoholischer Lösung, wohl aber, wenn man 1 g *C*-Amido-methyl-triazol und 1.62 g Benzoyl-aceton in 5 ccm Eisessig 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 20 ccm Wasser hinzu, filtriert nach einigem Stehen von ausgeschiedenen flockigen Verunreinigungen ab und verdünnt nochmals mit 17 ccm Wasser, dampft ein, um die Essigsäure zu verjagen, fügt wiederum die gleiche Menge Wasser zu und konzentriert die Lösung bis auf die Hälfte des Volumens. Dabei scheiden sich bereits in der Wärme neben Öltröpfchen kleine, zu Büscheln vereinigte Prismen ab. Nach 12 Stunden sind auch jene fest geworden. Man nutsch die Krystallmasse ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das hinterbliebene zähe, braune Öl erstarrt allmählich im Exsiccator krystallinisch. Es wird dann auf Tonteller gestrichen. Gesamtrobausbeute: 1.5 g. Das Kombinationsprodukt wird zuerst unter Zusatz von Tierkohle aus 20 ccm Ligroin plus 10 ccm Benzol, dann nochmals aus 15 g Ligroin und 10 ccm Benzol umkrystallisiert. Man erhält es so in farblosen, radial angeordneten, langen, dünnen Prismen. Sie schmelzen bei 110–111°, sintern aber schon einige Grade früher.

2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin löst sich leicht in kaltem Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig, Essigester und Chloroform, schwer in warmem Wasser und nur wenig in siedendem Äther und Ligroin.

0.1227 g Sbst.: 0.3222 g CO_2 , 0.0618 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Ber. C 69.64, H 5.35.

Gef. » 69.40, » 5.63.

2.6-Dimethyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure.

Erhitzt man die Lösung von 1 g *C*-Amido-methyl-triazol und 1.3 g Acetessigester in 4 ccm Eisessig zum Sieden, so beginnt sehr bald die Ausscheidung der Kombination in feinen, farblosen Nadeln. Man nutsch sie nach 2 Stunden ab und kocht die Mutterlauge weitere 6 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem Brei glänzender Kryställchen. Die werden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Ausbeute 1.45 g. Zur Analyse

wurde die Verbindung aus 90 ccm Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Sie schmilzt, im ausgezogenen Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei einer Temperatur von mehr als 280°.

2.6-Dimethyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure löst sich ziemlich gut in kochendem Wasser und Methylalkohol, viel besser in heißem Eisessig, schwer in siedendem Aceton und Essigester und nur in ganz geringen Quantitäten in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Ligroin. Sie ist eine Säure, deren Alkalisalze neutral reagieren.

0.1236 g Subst.: 0.2310 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₇H₈ON₄. Ber. C 51.22, H 5.00.

Gef. » 50.97, » 5.16.

Titration in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Kalilauge. 1 ccm = 0.00211 g Kalium. Indicator: Phenolphthalein. — 0.0998 g Subst. (Säure!) verbrauchen 11.4 ccm obiger Lauge.

C₇H₇ON₄K. Ber. K 19.31. Gef. K 19.56.

Nach der Kaliumbestimmung wurde der Alkohol verdampft und der Rest durch Zusatz von Wasser auf 12 ccm gestellt. 1 ccm entspricht also ungefähr 0.0083 g Hydroxylsäure. Diese Menge liefert, versetzt mit 1. AgNO₃, sofort einen weißen, amorphen Niederschlag, der beim Kochen dichter, aber nicht krystallinisch wird. 2. HgCl₂, eine milchige Trübung, die im Laufe einiger Stunden in ein weißes, amorphes Pulver übergeht. 3. Pb(NO₃)₂, eine milchige Ausscheidung, die schnell pulverig-krystallinisch wird. Beim Aufkochen löst sie sich; nach etwa einer halben Stunde scheidet sich aber das Bleisalz in kleinen, derben Schuppen aus. 4. CuSO₄, eine hellgrüne, feinst amorphe Fällung, die am nächsten Tage aggregiert-nadelig geworden ist. 5. CdSO₄, eine weiße Fällung, die auf Zusatz von mehr Cadmiumsulfat wieder verschwindet. Später krystallisiert dann das hydroxylsaure Salz in wasserhellen, schönen, linearen Nadeln aus. 6. CoSO₄, sofort eine hellfleischfarbene, amorphe Fällung, die sich auch beim Kochen nicht verändert. 7. NiSO₄, zunächst keine Veränderung hervor; erhitzt man das Gemisch zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein grünlich-weißes Nickelsalz aus. 8. FeCl₃, nichts bemerkenswertes. 9. MnSO₄, eine klare Mischung, aus der sich nach und nach weiße, büschelig vereinigte Krystallspieße absondern. 10. ZnSO₄, gleichfalls eine klare Mischung, aus der sich nach etwa 20 Minuten das Zinksalz, sternartig gruppiert, abzusetzen beginnt. 11. MgSO₄, am nächsten Tage dichte Bündel weißer Nadeln. 12. CaCl₂, nach Verlauf einer Viertelstunde glasglänzende, isolierte Nadeln.

2.6-Dimethyl-5-äthyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure.

1g C-Amido-methyl-triazol und 1.6g Äthyl-acetessigester, in 5 ccm Eisessig gelöst, wurden, wie vorstehend beschrieben, zusammengelegt. Beim Erkalten scheiden sich aus der tiefrot gefärbten

Reaktionsflüssigkeit Krystallgruppen der heterokondensierten Hydroxylsäure aus. Man nutschtsie ab und wäscht sie mit wenig kaltem Alkohol nach. Das Präparat wird dann aus 2 ccm Spiritus umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Schmp. 262°.

Die 2.6-Dimethyl-5-äthyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure löst sich leicht in siedendem Wasser, in heißem Alkohol und kochendem Aceton, besser noch in Eisessig, wenig in Essigester und sehr schwer in Chloroform, Ligroin, Benzol, Toluol und Xylol. Mit Alkalimetallen bildet sie leicht lösliche, neutral reagierende Salze, die durch Kohlensäure nicht zersetzt werden.

0.1068 g Sbst.: 0.2195 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₉H₁₃ON₄. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.05, » 6.32.

Titration der wäßrig-alkoholischen Hydroxylsäurelösung mittels Kalilauge. 1 ccm = 0.00211 g Kalium. Indicator: Phenolphthalein.

0.0781 g Sbst. verbrauchen 7.58 ccm Kalilauge.

C₉H₁₁ON₄K. Ber. K 16.95. Gef. K 17.10.

Aus der neutralen Kaliumlösung wurde der Alkohol weggekocht; den Rest verdünnt man zu 13 ccm. 1 ccm entspricht dann 0.006 g Hydroxylsäure. Diese Menge gibt, versetzt mit Silber-, Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Zinksalzen teils amorphe, teils krystallinische Niederschläge, von denen der vierte grün, der sechste weiß-fleischfarben, der siebente grünlich-weiß, die übrigen rein weiß sind. Die Mischung mit Eisenchlorid bleibt dauernd klar, die mit Calciumchlorid hat am nächsten Tage schöne, lange Nadeln abgesetzt, während die mit Magnesiumsulfat und die mit Bariumchlorid auch noch nach 8 Tagen unverändert geblieben sind.

2-Methyl-6-phenyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure.

1 g C-Amido-methyl-triazol und 2 g Benzoyl-essigester werden mit 5 ccm Eisessig 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Bereits nach dreistündigem Kochen begann die Abscheidung der Säure. Man läßt das Kombinationsprodukt in der Kälte auskrystallisieren, nutschts es ab, wäscht es mit Sprit und krystallisiert das Rohprodukt: 0.8 g zuerst aus wenig Eisessig, dann aus 50 ccm absolutem Alkohol um. Farblose, lineare Nadeln, die bei 293° noch nicht geschmolzen sind.

2-Methyl-6-phenyl-1.3-triazo-7.0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure löst sich in den genannten Solvenzien, in allen übrigen organischen Lösungsmitteln dagegen nur mit Schwierigkeiten oder aber garnicht: Dagegen wird sie, infolge ihrer stark sauren Natur, bereits von dünner Bicarbonatlauge aufgenommen und daraus durch Mineralsäure wieder abgeschieden.

0.0983 g Sbst.: 0.2296 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₁₂H₁₀ON₄. Ber. C 63.71, H 4.42.

Gef. » 63.70, » 4.51.

Titration unter oben genannten Umständen. 0.0746 g Sbst. gebrauchen 6.15 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.00211 g Kalium).

C₁₂H₉ON₄K. Ber. K 14.77. Gef. K 14.89.

Setzt man die wäßrige Lösung des hydroxylsauren Kaliums mit den weiter vorne genannten Schwer- und Erdalkalimetallsalzen um, so ähneln die gewonnenen Umsetzungsprodukte im großen und ganzen denen der Dimethyläthylsäure. Auffallend, weil völlig abweichend, sind die Tatsachen, daß Eisenchlorid sofort einen gelblich-weißen Niederschlag hervorruft, Calciumchlorid eine zuerst milchige Trübung, dann weiße Fällung erzeugt, und daß Magnesiumsulfat und Bariumchlorid durchscheinende Gallerten geben. Erstere von beiden verwandelt sich ganz langsam — im Laufe mehrerer Wochen — in feine, weiße Nadelbüschel. Alle übrigen Niederschläge sind unschön in der Form und ausgezeichnet durch Schwerlöslichkeit.

56. O. Sackur: Die thermische Bildung von Manganaten.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Januar 1910.)

Schmilzt man eine Manganverbindung mit Alkalihydroxyd oder -carbonat in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Kaliumchlorat oder -nitrat, so entsteht bekanntlich eine grüne Schmelze, deren Farbe auf die Bildung von Manganat, d. h. eines Salzes des Anhydrids MnO₃, zurückgeführt wird. Auch bei Abwesenheit eines oxydierenden Salzes tritt durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes die Grünfärbung ein. Da aber die technischen Lehrbücher ganz allgemein den Zusatz von Chlorat oder Nitrat zur Bildung des Manganats vorschreiben¹⁾, so muß man annehmen, daß die Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht vollständig verläuft, sondern Halt macht, ehe das gesamte, in der Schmelze befindliche Mangan in die 6-wertige Verbindungsform übergeführt ist. Es bildet sich also in der Schmelze entweder ein chemisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans und dem atmosphärischen Sauerstoff aus, oder die Oxydation durch Sauerstoff führt nicht zum Mangantrioxyd, sondern nur zu einer niedrigeren Oxydationsstufe. Da ich in der Literatur keine Antwort auf diese technisch wie theoretisch wichtige Frage gefunden habe, so habe ich eine eingehende Untersuchung

¹⁾ z. B. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie, 5. Aufl., S. 133.