

mit einem Überschuß an Ätznatron zerlegt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann filtriert. Der nach Abdestillieren des Äthers übrig gebliebene Rückstand erstarrte zum Teil krystallinisch. Er wurde abgesogen und aus Ligroin umkrystallisiert. Dabei schieden sich 6 g völlig reinen, in langen Nadeln vom Schmp. $130-131^{\circ}$ krystallisierenden Bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-phenyl-methans (III) aus, das sich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung auflöste.

2.471 mg Sbst.: 0.376 ccm N (25° , 754 mm). — $C_{21}H_{24}N_4$. Ber. N 16.86. Gef. N 17.01.

Oxydation des Bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-phenyl-methans: 3 g der Base wurden in 10 ccm Salzsäure vom spezif. Gew. 1.19 aufgelöst; die Lösung wurde mit Wasser bis auf 300 ccm verdünnt und nach dem Abkühlen auf 0° in kleinen Portionen unter starkem Umrühren allmählich mit der theoretischen Menge Bleidioxyd, das in Wasser suspendiert war, versetzt. Dann wurde das Blei mit Schwefelsäure gefällt, das Bleisulfat abfiltriert und das Gemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der ausgefällte Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.5 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther gelang es, das völlig reine Bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-phenyl-carbinol (IV) in gelblichen Nadeln vom Schmp. $123-124^{\circ}$ zu erhalten.

5.720 mg Sbst.: 15.210 mg CO_2 , 3.741 mg H_2O .

$C_{21}H_{24}ON_4$. Ber. C 72.42, H 6.89. Gef. C 72.51, H 7.27.

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Färbung. Auch mit konz. Salzsäure bilden sich tief rote Lösungen. Diese Lösungen entfärben sich beim Verdünnen mit Wasser, werden aber auf Zusatz von konz. Säuren wieder rot. Es gelingt jedoch nicht, die einfachen Salze in gefärbtem Zustande zu erhalten; als wir z. B. zur alkohol. Lösung des Carbinols eine ebenfalls alkohol. HCl -Lösung und dann Äther zusetzen, fiel ein ungefärbter Niederschlag aus, der ohne Zweifel das Chlorhydrat des Carbinols war.

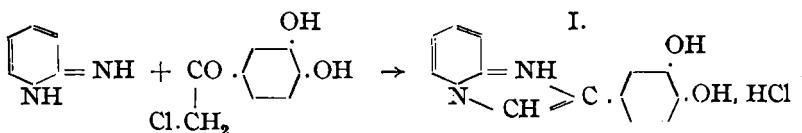
466. A. E. Tschitschibabin und M. Plaschenkowa: 2-[3',4'-Dioxy-phenyl]-pyrimidazol.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Die vorliegende kleine Arbeit ist ein Teil-Ergebnis der Versuche unseres Laboratoriums, Substanzen synthetisch aufzubauen, von welchen eine starke physiologische Wirkung erwartet werden durfte, und zwar wegen der Anwesenheit von Gruppierungen in ihren Molekülen, die in natürlichen, stark physiologisch wirksamen Alkaloiden häufiger vorkommen. Als solche Substanz mußte ohne Zweifel das 2-[3',4'-Dioxy-phenyl]-pyrimidazol (I) erscheinen, welches in seiner Molekel zwei miteinander kondensierte Pyridin- und Imidazolkerne und außerdem einen Benzolkern mit zwei benachbarten Hydroxylen enthält.

Das Chlorhydrat dieser Base bildet sich leicht bei der Einwirkung von Chloraceto-brenzcatechin auf das α -Amino-pyridin, gemäß

der von dem einen von uns entdeckten allgemeinen Reaktion, die zur Bildung von Pyrimidazolen führt¹⁾:



Beschreibung der Versuche.

Als äquivalente Mengen von reinem α -Amino-pyridin und Chlor-aceto-brenzcatechin (fast bei allen Versuchen wurde das frisch aus Benzol umkristallisierte Produkt vom Schmp. 172° verwendet) vorsichtig in einem Kolben mit senkrechtem Glasrohr als Rückflußkühler auf einem Ölbad erwärmt wurden, setzte, gewöhnlich bei 120° , eine energische Reaktion unter Entwicklung von Wasserdämpfen ein, die sich in den oberen Teilen des Kolsbns und in dem Glasrohr kondensierten. Das Produkt erstarrte bald krystallinisch. Es wurde in möglichst wenig heißem Wasser aufgelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure versetzt. Dabei schieden sich, zuweilen erst beim Stehen der Lösung, ungefärbte, lange Nadeln aus. Am nächsten Tage wurden die Krystalle abgesogen und nötigenfalls noch einmal auf die oben beschriebene Weise unter Zusatz von Knochenkohle umkristallisiert.

Die ausgefallenen Nadeln des Dioxyphenyl-pyrimidazol-Chlorhydrats enthielten Krystallwasser, das sie beim Trocknen bei $100-105^\circ$ verloren. Das getrocknete Salz schmolz beim Erwärmen auf 285° nicht, sondern wurde nur allmählich dunkel.

0.1673 g Sbst.: 0.0907 g AgCl. — $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 13.36. Gef. Cl 13.27.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. In kalter konz. Salzsäure ist es schwer löslich, besser in heißer. Das entwässerte Salz ist stark hygroskopisch, das trockne Salz dagegen an der Luft ziemlich haltbar. Seine Lösungen sind weniger beständig und besonders dann, wenn kein Überschuß an Salzsäure zugegen ist.

Das Dioxyphenyl-pyrimidazol selbst kann am besten aus der mit Eis abgekühlten salzauren Lösung des Chlorhydrats durch Fällen mit Natriumbicarbonat-Lösung gewonnen werden. Die Base ist in Wasser schwer löslich. Sie kann aus Alkohol durch Versetzen mit Wasser umkristallisiert werden, wobei sie sich in Gestalt eines kleinkristallinischen Pulvers abscheidet, das bei 255° unt. Zers. schmilzt. Mit Salzsäure bildet die Base das oben beschriebene Chlorhydrat zurück.

0.1042 g Sbst.: 0.2625 g CO_2 , 0.0433 g H_2O . — 0.1558 g Sbst.: 16.7 ccm N (22° , 758 mm). — 0.1438 g Sbst.: 15.2 ccm N (22° , 745 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 68.99, H 4.46, N 12.39. Gef. C 68.70, H 4.65, N 12.37, 12.10.

Die Lösungen der Substanz oxydieren sich bei Gegenwart von Alkalien leicht an der Luft; beim Erwärmen mit Silbernitrat werden solche Lösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reduziert.

Das Pikrat des Dioxyphenyl-pyrimidazols wird am besten durch Fällen einer alkohol. Lösung der Base mit alkohol. Pikrinsäure erhalten. Es scheidet sich, je nach

¹⁾ B. 57, 2092 [1924]; 59, 2048 [1926]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 399 [1926]

der Temperatur, entweder in roten Krystallen, die 1 Mol. Krystall-Alkohol enthalten, oder in wasser-freien gelben Krystallen ab. Die roten Krystalle verlieren beim Erwärmen den Krystall-Alkohol und werden gelb. Das Pikrat schmilzt bei 137° unt. Zers.; es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leicht löslich.

0.3111 g rotes Pikrat: Verlust bei 100° 0.0279 g. — 0.1115 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_2$, $C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$, C_6H_5OH . Ber. C_2H_6O 9.14, N 13.97. Gef. C_2H_6O 8.97, N 14.21.

467. Fritz Haber und Richard Willstätter: Unpaarigkeit und Radikalketten im Reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer Vorgänge.

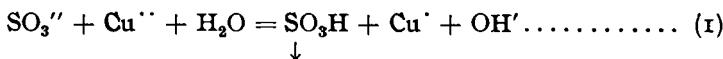
[Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie in Berlin-Dahlem und Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. November 1931.)

Im folgenden geben wir ein Bild vom Ablauf zahlreicher Oxydations- und Reduktionsvorgänge, vorzugsweise solcher, die in wäßrigen Lösungen verlaufen und bisher grundsätzlich anders aufgefaßt worden sind. Zugunsten dieses Bildes machen wir in erster Linie die große Zahl von Zusammenhängen geltend, die dadurch in die Erscheinung treten. Im einzelnen bewiesen wird dieses Bild nicht, und die Einzelbeweise, die ausstehen, verlangen teils organisch-chemische, teils physikalisch-chemische Arbeit, deren Umfang die Beteiligung eines größeren Kreises von Fachgenossen erforderlich macht.

Unser Ausgangsbeispiel ist der Fall der Autoxydation der Alkalisulfite, den J. Franck und F. Haber¹⁾ behandelt haben, und der Gegenstand vieler, erst vorläufig beschriebener Versuche im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie gewesen ist.

In diesem Falle gibt es, wie bei den organischen und enzymatischen Reaktionen, eine Ausgangsreaktion, in welcher das Substrat, im erörterten anorganischen Beispiel das Sulfit-Ion $SO_3^{''}$, durch ein monovalent wirkendes Oxydationsmittel einwertig oxydiert und dadurch in ein Radikal $\leftarrow SO_3H$ verwandelt wird, das die Zwischenstufe zwischen schwefriger Säure und Schwefelsäure darstellt. Dieses einwertige Radikal ist befähigt, vermöge seiner Valenzlücke am Schwefel sich zu Dithionsäure $H_2S_2O_6$ zu dimerisieren. Es vermag sich auch mit Wasser zu disproportionieren, indem es schweflige und Schwefelsäure liefert. Wir formulieren die Ausgangsreaktion für den Fall, daß das monovalent wirkende Oxydationsmittel ein Cupri-Ion ist:



↓

Daß das Cu^{\cdot} als Ausgangsmaterial monovalent wirksam ist, indem es zur Cuprostufe reduziert wird, ist ein unmittelbares Ergebnis des Versuches und hat die Auffassung der Monothionsäure als Zwischenverbindung schon bei der ersten gründlichen Untersuchung aufgedrängt, die von H. Baubigny²⁾ herrührt. Der Rückschluß von der Dithionsäure als Reaktionsprodukt auf das Zwischenglied Monothionsäure findet ein Analogon in der

¹⁾ Naturwiss. 19, 450 [1931]; Sitz.-Ber. Preuß. Akad. d. Wiss. 1931, 250.

²⁾ Baubigny, Ann. Chim. Phys. [8] 20, 12 [1910], [9], 1, 201 [1914].