

aus Salpetrigsäure und Acylamin, hat man an der jenen Körpern von vornherein zugeschriebenen Constitution als echter Nitrosoverbindungen nicht gezweifelt. Es zeigt sich hier wieder ein Mal, wie auch die in der Chemie als die zuverlässigsten geltenden, synthetischen Schlüsse der Sicherheit entbehren.

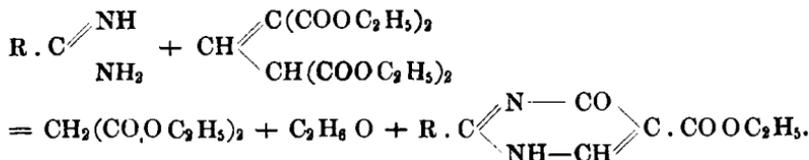
Heidelberg, im April 1897.

149. S. Ruhemann: Ueber die Bildung der Pyrimidone.

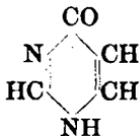
(Eingegangen am 9. April.)

In einer Reihe von Mittheilungen habe ich über die eigenthümliche Zersetzung berichtet, welche der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse von Ammoniak und primärer Mono- und Diamine der fetten sowohl wie der aromatischen Reihe erleidet. Der Ester wird durch jene Agentien gespalten unter Bildung einerseits von Aminoäthylendicarbonsäureester, bezw. dessen Derivaten, und andererseits von dem Amid oder den substituirten Amiden der Malonsäure. Analog ist das Verhalten des Dicarboxylglutaconsäureesters gegenüber Hydrazin und Phenylhydrazin und führt zu den Abkömmlingen des Pyrazolons. Ich habe nunmehr die seit einigen Monaten unterbrochene Arbeit wieder aufgenommen, um die Spaltung, welche der Ester durch Basen erfährt, für die Synthese anderer heterocyclischer Verbindungen zu verwerthen.

Aus Pinner's Arbeiten weiss man, dass durch Einwirkung von Amidinen auf Acetessigester und seine Homologen Oxypyrimidine entstehen. Das Ergebniss, zu welchem das Studium des Dicarboxylglutaconsäureesters geführt hat, liess darauf schliessen, dass derselbe durch die Amidine die in folgender Gleichung angegebene Transformation erleiden würde:



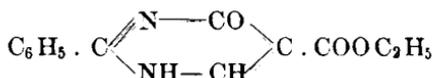
Es war somit eine Methode zur Gewinnung der sich von dem Pyrimidon:



ableitenden Klasse von Verbindungen angezeigt. Ich habe zunächst das leicht zugängliche Benzamidin in den Kreis der Untersuchung gezogen und bin auf dem angedeuteten Wege zu dem entsprechenden Pyrimidonderivate gelangt.

Phenylpyrimidoncarbonsäureester.

Behufs Darstellung desselben versetzt man eine weingeistige Lösung des salzsauren Benzamidins mit der berechneten, in Alkohol gelösten Quantität Natrium und alsdann mit der äquivalenten Menge des Dicarboxyglutaconsäureesters. Die Mischung wird eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das zurückbleibende Pyrimidonderivat wird filtrirt und mit Aether gewaschen. Noch leichter wird die Verbindung durch Digestion der alkoholischen Lösungen des Natrium-Dicarboxyglutaconsäureesters und des salzsauren Benzamidins gewonnen. Auf Zusatz von Wasser und alsdann von verdünnter Salzsäure wird der Phenylpyrimidoncarbonsäureester gefällt. Er löst sich schwer in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen, bei 214° schmelzenden Nadeln. Die Formel



wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 63.93, H 4.91, N 11.47.

Gef. » » 64.05, » 4.92, » 11.57.

Die Hydrolyse des Esters gelingt leicht durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali. Nach vierstündiger Digestion wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Salzsäure die Phenylpyrimidoncarbonsäure gefällt. Dieselbe wird schwer von Alkohol aufgenommen, sie löst sich in einer grösseren Quantität kochenden Wassers und scheidet sich daraus in kleinen Prismen ab, welche bei 260° erweichen und bei 265° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 12.96.

Gef. » » 13.00.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien, sie giebt ein in Wasser lösliches Kalksalz, ein unlösliches Blei- und Kupfersalz. Silbernitrat fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure ein weisses, beständiges Silbersalz, welches die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$ besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 50.23.

Gef. » » 49.95.

Aethyläther des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters.

Von den Oxyprymidinen unterscheidet sich der Phenylpyrimidon-carbonsäureester ganz besonders dadurch, dass er in Alkalien nur sehr wenig löslich ist. Von überschüssigem Ammoniak wird der Ester in der Wärme aufgenommen und auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung fällt ein Salz gelatinös, welches beim Erhitzen mit Wasser krystallinisch wird und die Form farbloser Blättchen annimmt. Das bei 100° getrocknete, lichtbeständige Silbersalz hat die Formel $C_{13}H_{11}AgN_2O_3$:

Analyse: Ber. Procente: Ag 30.77.

Gef. » » 30.86.

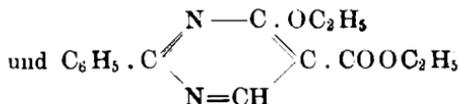
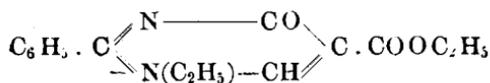
Durch Erhitzen dieses Salzes mit Aethyljodid bei 100° wird der Aethyläther gebildet, welcher von dem Silberjodid durch Ausziehen mit Alkohol getrennt, aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$.

Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 66.12, » 5.85, » 10.55.

Die Verbindung hat keinen constanten Schmelzpunkt, sie beginnt bei 52° zu erweichen und ist erst bei 174° völlig geschmolzen. Diese Thatsache deutet darauf hin, dass die Substanz ein Gemenge der beiden isomeren Aether:



ist und dass der zunächst aus dem Silbersalze entstehende Aether leicht in den anderen übergeht.

Ich hoffe in kurzer Zeit über diesen Punkt nähere Mittheilung zu machen, sowie über das weitere Studium der Pyrimidone zu berichten.

Cambridge, Gonville und Caius College.