277. C. Wolf: Ueber die Bildung der Pyrimidone.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Phenylhydrazin reagirt mit Dicarboxyglutaconsäureester, indem Abspaltung von Malonester und Alkohol erfolgt, unter Bildung von Phenylpyrazolonmonocarbonsäureäthylester [1]):

$$CH(COOC_2H_5)_2 . CH : C(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5 . NH . NH_2$$
$$= CH_2 . (COOC_2H_5)_2 + C_6H_5 . NH . NH . CH : C . (COOC_2H_5)_2$$
$$= CH_2(COOC_2H_5)_2 + \begin{array}{l} \quad\quad\quad N . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\ \diagup\ \diagdown \\ HN \quad CO \\ HC = C . COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OH$$

Es schien daher wahrscheinlich, dass bei Anwendung von Benzamidoxim die Reaction, in analoger Weise verlaufend, primär Benzamidoximäthylendicarbonsäureester ergeben würde, welcher sich sodann unter Alkoholabspaltung zu einem Siebenerring condensiren könnte.

Dies ist indessen nicht der Fall. Mischt man molekulare Mengen Benzamidoxim und Dicarboxyglutaconsäureester, so tritt selbst bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad keine Reaction ein. Steigert man jedoch die Temperatur durch Erhitzen im Oelbad auf 120°, so reagiren die Substanzen heftig unter Gasentwickelung mit einander; das Gemisch bräunt sich und nach einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Die beim Abkühlen in Eiswasser nun zum grössten Theil erstarrende Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Aether einen gelben krystallinischen Körper aus, welcher nach dem Abfiltriren am zweckmässigsten aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 213° uncorr.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$.

	Procente:	C 63.93,	H 4.91,	N 11.47.
Gef.	»	» 63.93,	» 5.13,	» 11.52.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung.

Die Verbindung ist unlöslich in verdünnten kalten Alkalien. Kocht man dieselbe jedoch acht Stunden mit einer 50-procentigen Kaliumhydroxydlösung am Rückflusskühler, so geht sie unter Verseifung beinahe vollständig in Lösung. Aus dem abgekühlten Reactionsgemisch fällt beim Ansäuern ein Körper vom Schmp. 265° aus. Die erhaltenen Analysenwerthe ergaben die Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2O_3$.

---

[1]) Ruhemann u. Morrel, Journ. Chem. Soc. 1892, 794.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2O_3$.
Procente: N 12.96.
Gef. » » 12.74.

Die Eigenschaften dieser Substanzen stimmen überein mit denen eines schon früher von Ruhemann[1]) durch die Einwirkung von Benzamidin auf Dicarboxyglutaconsäureester erhaltenen »Phenylpyrimidonmonocarbonsäureesters« $C_6H_5.C\begin{matrix}N.CO\\ \diagdown \qquad \diagup\\ HN.CH\end{matrix}C.COOC_2H_5$. Man ist daher wohl zu der Annahme gezwungen, dass bei der Einwirkung von Benzamidoxim auf Dicarboxyglutaconsäureester eine partielle Reduction des ersteren zu Benzamidin stattfindet, welches sich sodann in der oben erwähnten Weise condensirt und die Bildung des Phenylpyrimidonmonocarbonsäureesters erklärlich erscheinen lässt.

Ich beabsichtige in kurzer Zeit des Genaueren über den Verlauf dieser Reaction zu berichten.

---

278. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff. Ueberführung des Phenyl-phenazoniums in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto in Naphtophenosafranin.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. Mai von Herrn P. Jacobson).

I. Phenosafranin aus Aposafranin.

Versetzt man die orangegelbe, alkoholische Lösung eines Acetylaposafranin-Salzes, beispielsweise des Chlorürs, mit wässrigem Ammoniak und lässt unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden an der Luft stehen, so geht die anfangs intensiv blauviolette Farbe der Flüssigkeit schliesslich in ein klares Fuchsinroth über. Diese Lösung enthält Monacetyl-phenosafranin. Man hat nur nöthig mit Salzsäure anzusäuern und kurze Zeit zu kochen, um die Acetylgruppe abzuspalten. Verjagt man nun den Alkohol und dampft entsprechend ein, so krystallisirt Phenosafraninchlorid aus, welches sich in allen Eigenschaften mit dem aus Anilin und *p*-Phenylendiamin erhaltenen Product identificiren lässt.

Da die Phenazonium-Salze, wie früher mitgetheilt ist, durch Ammoniak in alkoholischer Lösung in Aposafranin-Salze verwandelt

---

[1]) Ruhemann, diese Berichte 30, 820.