

dann auf Eis, dem 20 g trockner Soda beigemischt sind, schüttelt die schwach saure Lösung mehrmals mit Essigester durch und erhält beim Verdampfen das Oxim krystallisiert in guter Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es gereinigt. Orangegebe Nadeln vom Schmp. 198—200°.

0.1411 g Sbst.: 22.7 ccm N (20°, 710 mm).

$C_8H_6O_2N_2$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.51.

Das α -Isatoxim wurde vor 26 Jahren von Baeyer¹⁾ entdeckt, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Äthyl-indoxylsäure. Wir haben an unserem Präparat die von Baeyer angegebenen Reaktionen geprüft und volle Identität gefunden. So wurden die beiden Silber-salze dargestellt, das gelbe in neutraler oder schwach saurer Lösung, das violette in schwach ammoniakalischer. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entstand glatt Indigo, und zwar aus 0.1106 g Isatoxim 0.0897 g Indigo. Schließlich wurde noch nach den Angaben Baeyers mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure in der Kälte reduziert, wobei sehr rasch Entfärbung eintritt; die Lösung, die wahrscheinlich Amino-indoxyl enthält, ist sehr oxydabel; durch Zusatz von Eisenchlorid entsteht glatt Isatin, das mit Essigester aufgenommen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Verfilzte, orangerote Nadelchen vom Schmp. 201°; die Mischprobe mit reinem Isatin schmolz bei 200°.

556. H. L. Pinner: Über 2-Phenyl-4.6-dioxy-pyrimidin.

(Eingegangen am 9. Oktober 1908.)

Durch Zufall erhielt ich Kenntnis von einer Dissertation des Hrn. Edgar Zwergel, der einige Derivate des Kondensationsproduktes von Malonester und Benzamidin beschreibt. Da ich seit längerer Zeit mit Kondensationen von Amidinen mit Oxalester, Malonester, Methantricarbonester und Acetylentetracarbonate beschäftigt bin, will ich einige Derivate, die ich aus Malonester und Benzamidin bis jetzt dargestellt habe, kurz beschreiben, um mir das Recht der Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu wahren.

Man erhält das Malonyl-benzamidin oder 2-Phenyl-4.6-dioxy-pyrimidin aus salzsaurem Benzamidin und Malonester auch mittels wäßriger Kalilauge, doch nur in schlechter Ausbeute (ca. 10 %), weil der Malonester durch die Lauge zu schnell verseift wird. Bei Anwendung von Natriumalkoholat erhält man Ausbeuten von ca. 50 % der berechneten. Das äquimolekulare Gemisch der Reagenzien wurde 2 Tage

¹⁾ Diese Berichte 15, 782 [1882].

in der Kälte stehen gelassen. Längere Einwirkung (bis zu 6 Wochen) erhöht die Ausbeute nicht. Den Schmelzpunkt fand ich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zu 325—330° (Zwergel gibt 302—304° an).

0.2251 g Sbst.: 0.5235 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.2251 g Sbst.: 0.5253 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1423 g Sbst.: 17.9 ccm N (15°, 768 mm). — 0.1848 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₀H₈N₂O₂ (188). Ber. C 63.78, H 4.28, N 14.93.
Gef. » 63.43, 63.64, » 4.11, 4.04, » 14.85, 14.99.

Von Derivaten wurden dargestellt das Bromprodukt, das Mono- und Diacetylprodukt und der Monoäthyläther.

2-Phenyl-4.6-dioxy-5-brom-pyrimidin.

1 g Phenyldioxy-pyrimidin wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit in Eisessig gelöstem Brom bis zur bleibenden Bräunung versetzt. Es entstand ein Niederschlag von hellgelben Nadeln, die auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol nicht farblos wurden, unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer in Alkohol und ziemlich schwer in Eisessig löslich sind. Die Substanz bräunt sich oberhalb 280° und schmilzt unter Zersetzung bei 320°.

0.1779 g Sbst.: 17.2 ccm N (24°, 763.4 mm).

C₁₀H₇N₂O₂Br (267). Ber. N 10.51. Gef. N 10.70.

2-Phenyl-monoacetyl-4.6-dioxy-pyrimidin und 2-Phenyl-4.6-diacetyldioxy-pyrimidin.

3 g Phenyldioxy-pyrimidin wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Pottaschelösung gegossen und der entstehende Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die ersten Fraktionen bestehen fast nur aus dem Monoacetyl-, die letzten aus Diacetylprodukt. Beide bilden flache, glänzende Prismen, die in Wasser und Äther unlöslich sind. In Alkohol ist die Monoacetylverbindung ziemlich leicht, die Diacetylverbindung sehr leicht löslich; die erste schmilzt bei 195°, die andere bei 93—94°.

0.1496 g Sbst.: 16.2 ccm N (24°, 763.4 mm).

C₁₂H₁₀N₂O₃ (230). Ber. N 12.20. Gef. N 12.33.

0.1397 g Sbst.: 12.4 ccm N (23°, 764.5 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₄ (272). Ber. N 10.32. Gef. N 10.07.

2-Phenyl-4.6-dioxy-pyrimidin-monoäthyläther.

3 g Phenyldioxy-pyrimidin wurden mit 2 Mol. alkoholischem Kali und 5 Mol. Äthylbromid im Einschlußrohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Die im Rohr auskrystallisierten, flachen Prismen wurden mit Wasser

und Alkohol gewaschen. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und wurden aus Alkohol + Benzol umkrystallisiert. Schmp. 174°. Ausbeute ca. 30%.

0.1310 g Subst.: 15.3 ccm N (27°, 767.2 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216). Ber. N 12.99. Gef. N 13.07.

**557. A. Hantzsch und K. J. Thompson:
Studien über die Zersetzung von Diazolösungen.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über die Spaltung der Diazokörper in wäßrigen Lösungen bestehen auch jetzt noch auf Grund einiger nicht übereinstimmender Versuche gewisse Unstimmigkeiten und Unklarheiten über den Verlauf dieser technisch so wichtigen Vorgänge, was noch neuerdings in einer Diskussion zwischen C. Schwalbe¹⁾ und J. C. Cain²⁾ zutage getreten ist. In vorliegender Arbeit sind verschiedene dieser Punkte behandelt und erledigt worden.

1) Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids

in wäßriger Lösung ist zwar von Hantzsch und Osswald³⁾, von H. Euler⁴⁾ und von J. C. Cain⁵⁾ genügend konstant, aber von jedem der Genannten nicht unerheblich verschieden groß gefunden worden, obgleich sich alle drei Autoren derselben, an sich recht genauen Methode von Hantzsch bedienen, die Konstanten der Phenolspaltung aus den Volumina des entwickelten Stickstoffs nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung abzuleiten. So ergab sich für Diazoniumchlorid bei 25° nach Hantzsch und Osswald im Mittel $K = 0.00070$, nach H. Euler $K = 0.00122$, während sich aus Cains Messungen bei 50° vermittels des Temperaturkoeffizienten für 25° annähernd $K = 0.00145$ berechnet.

Es handelte sich also darum, die Ursache dieser Differenzen aufzufinden. Wir haben deshalb zahlreiche genaue Versuche mit Diazolösungen von möglichst verschiedener Darstellungsart angestellt. Zur Messung des Stickstoffvolums diente ein Lunge'sches Nitrometer mit zwei Kapillarröhren, wodurch man den bereits gebildeten Stickstoff

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2196 und 3071 [1905]. ²⁾ ebenda S. 2511.

³⁾ Diese Berichte **33**, 2617 [1900]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **325**, 295.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 1412; **83**, 470.