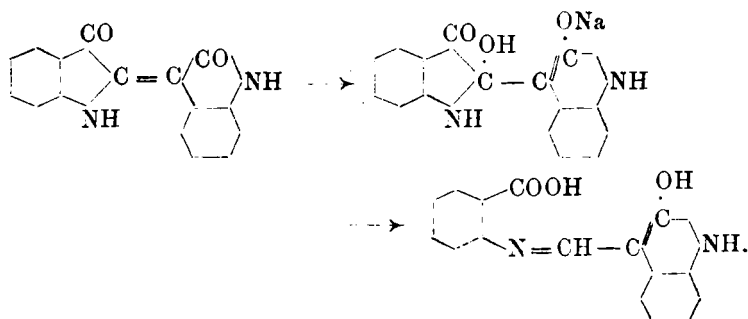


selben durch Alkali daher nach einem ganz ähnlichen Schema wie beim Indigblau:



Durch die vorstehend skizzierten Spaltungsreaktionen, über die wir an anderer Stelle ausführlicher berichten werden, sind die beiden Oxyindol-aldehyde leicht zugänglich geworden. Wir haben mit ihnen bereits eine Reihe interessanter Umsetzungen ausführen können und möchten uns das Gebiet für einige Zeit reservieren.

312. Carl Bülow und Karl Haas: Zur Kenntnis der Heterohydroxylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1910.)

Als »Heterohydroxylsäuren« hat Bülow Substanzen beschrieben, die entstehen, wenn man *N*-1-Amido-3,4-triazol und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen mit 1,3-Ketocarbonsäureestern kondensiert¹⁾.

Die am Kohlenstoff 4 des heterokondensierten, heterocyclischen Doppel-Kernes hängende Hydroxylgruppe verleiht dem Molekül stark sauren Charakter; denn es lassen sich die Repräsentanten der erschlossenen Körperklasse ungemein scharf mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Alkalilauge titrieren, bilden also neutral reagierende Salzlösungen.

Diese auffallende Tatsache mußte uns Anlaß geben, das chemische Verhalten der neuen Säuregruppe zu erforschen, um zu sehen, inwieweit es mit den bekannten Eigenschaften der gleichartig reagierenden Carbonsäuren übereinstimmt.

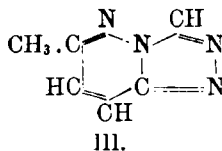
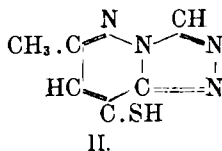
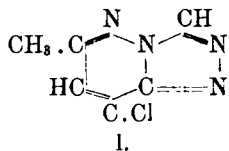
¹⁾ Bülow, diese Berichte **42**, 2594, 4435 [1909]; Bülow und Haas, diese Berichte **42**, 4642 [1909]; **43**, 379 [1910].

Wir stellten diesbezügliche Versuche zunächst mit der von Bülow und Weber (*l. c.*) beschriebenen 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0''-pyridazin]-4-hydroxylsäure an. Sie entsteht auf einfachere Weise und in besserer Ausbeute als nach der früher beschriebenen Methode, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten: *N*-1-Amido-3.4-triazol und Acetessigester im Metallbade auf höhere Temperaturen erhitzt.

Es ergab sich, daß diese Heterohydroxylsäure sich nicht, wie die meisten Carbonsäuren verestern läßt, indem man in ihre alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet, ihr Chlorid auf Alkohol einwirken läßt, oder ihr Salz mit Dimethylsulfat behandelt, sondern nur durch Umsetzung der Halogenalkyle mit dem 6-methyl-[2.3-triazo-7.0''-pyridazin]-4-hydroxylsäurem Silber. Dagegen verläuft die Benzoylierung relativ glatt nach der Schotten-Baumannschen Methode. Der Vorgang ist indessen rückläufig; denn wenn man das Benzoat mit überschüssiger 5-prozentiger Natronlauge stehen läßt, so spaltet sich, selbst in der Kälte, Benzoesäure ab unter Rückbildung der Heterohydroxylsäure.

Durch Phosphorpentachlorid läßt sie sich, unter Anwendung von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel, in 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0''-pyridazin]-4-chlorid I umwandeln. Das Chloratom haftet indessen am heterocyclischen Kern weit fester als in den eigentlichen Säurechloriden; denn man kann die Verbindung aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisieren, ohne daß wesentliche Säure- oder Esterbildung zu bemerken gewesen wäre.

Dagegen ist es äußerst reaktionsfähig gegen Kaliumsulfhydrat; denn schon in der Kälte vollzieht sich die Umsetzung: an Stelle des Chloratoms tritt die SH-Gruppe. Ähnliche Umsetzungen sind schon mehrere Male beschrieben worden, so von Emil Fischer in seinen »Untersuchungen in der Puringruppe«, Kapitel 26: Über Thiopurine. Es entsteht z. B. 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin, wenn man das entsprechende 2.6-Dichlorderivat bei gewöhnlicher Temperatur mit einer normalen Lösung von Kaliumsulfhydrat schüttelt.



Die 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0''-pyridazin]-4-sulfhydril-säure II, ist eine leicht oxydable Substanz mit ausgesprochen saurem Charakter; denn auch sie läßt sich, mit scharfem Umschlag in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator, titrieren, bildet also wie die

Hydroxylverbindungen mit den Alkalien Salze, deren Lösungen neutral reagieren. Wir bezeichnen deshalb die dieser Klasse von Verbindungen angehörenden Substanzen als »Heterosulphydriksäuren«.

Das Chlorid verhält sich starken Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Es bildet hydrolytisch spaltbare Salze. Ebenso das 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyridazin]-4-jodid, dessen Hydrojodid man in langen, schönen Nadeln bekommen kann, wenn man »Hydroxylsäure« mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor am Rückflußkühler erhitzt.

Wird das Chlorid mittels Zinkstaub in wäßriger Lösung reduziert, so bildet sich 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyridazin] III. Als Zwischenprodukt muß man aus Zweckmäßigkeitsgründen das gut krystallisierende Pikrat isolieren, aus dem dann erst mit einiger Schwierigkeit die reine Base zu gewinnen ist.

Das heterokondensierte, heterocyclische Ringsystem zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit gegen konzentrierte Salzsäure; denn man darf die Hydroxylsäure 4—5-mal mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zur Trockne dampfen oder mit ihr im Druckrohr fünf Stunden auf 140° erhitzen, ohne daß größere Mengen der Substanz zerstört werden. Ein ganz geringer Teil erleidet allerdings während dieser gewaltsamen Operation schmierige Zersetzung, die Hauptmenge aber kann unverändert wieder zurückgewonnen werden.

Ganz anders verläuft die Kalischmelze bei 280°. Durch sie wird das Ringsystem zerstört. Unter den tiefbraun gefärbten Spaltprodukten befindet sich Cyanwasserstoffsäure neben unerquicklichen Schmieren, aus denen sich nichts bemerkenswertes isolieren läßt.

Erhitzt man »Hydroxylsäure« mit Phenylhydrazin, so tritt bereits bei Wasserbad-Temperatur lebhaftere Reaktion ein. Die Schmelze wird dunkelrot, während sich gleichzeitig ein schwerer, krystallinischer Niederschlag bildet. Er besteht, soweit unsere seitherigen Untersuchungen erkennen lassen, aus einem Gemenge von drei verschiedenen, kompliziert zusammengesetzten Körpern. Aus dem mit Alkohol verdünnten, flüssigen Anteile krystallisiert in reichlichen Mengen [4-Anilin-azo]-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in den bekannten langen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 155—156° aus. Seine Bildung deutet darauf hin, daß zum mindesten ein Teil des heterokondensierten, heterocyclischen Systemes unter Bildung von Acetessigestern aufgespalten ist. Dabei muß gleichzeitig Oxydation stattgefunden haben, da anders die Bildung des Pyrazolonabkömmlings nicht erklärt werden kann. Der Vorgang müßte nach dieser Richtung hin der Phenylglucosazon-Bildung analog interpretiert werden.

Man hätte erwarten sollen, daß freies Hydrazin in analoger Weise mit der »Hydroxylsäure« reagiert. Das ist nicht der Fall; denn ohne jegliche Spaltungswirkung bildet sich glatt das Hydrazinsalz der Säure mit allen solchen Verbindungen zukommenden, charakteristischen Eigenschaften.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial, die 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyridazin]-4-hydroxylsäure, wurde von Bülow und Weber l. c. durch achtstündiges Kochen einer eisessigsauren Lösung äquimolekularer Mengen *N*-Amidotriazol und Acetessigester gewonnen. Man erhält sie schneller und in besserer Ausbeute, wenn man 11 g des Amids mit 19 g des Esters langsam im Metallbade erhitzt. Bei 130° beginnt die Reaktion. Man erhöht die Temperatur im Lauf von 10 Minuten auf 150° und hält sie so eine Stunde lang. Um die Kondensation zu vollenden, muß man die Schmelze noch ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) auf 160—170° erhitzen. Sie bildet zum Schluß eine krümelige Masse, die man nach dem Erkalten zunächst 3-mal mit je 10 ccm Wasser auslaugt; dann krystallisiert man den grau gefärbten Rückstand (10 g) unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig, zum Schluß aus siedendem Wasser um.

Das 6-methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyridazin]-4-hydroxylsaure Natrium entsteht, wenn man 2 g der Säure in 120 ccm kochendem Weingeist löst und eine Lösung von 3 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol hinzugeißt. Nach 12-stündigem Stehenlassen hatten sich 0.8 g des Natriumsalzes in feinen, farblosen Nadelchen ausgeschieden, die man absaugt, zunächst mit höchstprozentigem Sprit und zum Schluß mit reinem Äther auswäscht. Das Salz löst sich außerordentlich leicht in Wasser. Diese Sultion reagiert völlig neutral. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Hydroxylsäure ab, sie löst sich aber in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auf.

0.1841 g Sbst.: 0.0751 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O.Na}$. Ber. Na 13.37. Gef. Na 13.23.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyridazin]-4-hydroxylsäure-äthylester.

Die Hydroxylsäure läßt sich mittels Alkohol und Säure oder Dimethylsulfat nicht verestern. Wir gewannen den Ester aus dem Silbersalz: Man löst 1.5 g Säure in kochendem Wasser und fügt eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser hinzu. Der schleimige, schlecht zu filtrierende Niederschlag wird abgesaugt, mehrere Male mit absolutem Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Das getrocknete, feinst verriebene Salz erhitzen wir mit 1.8 g Jodäthyl in 20 ccm Chloroform fünf Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Man filtriert dann und kocht den gelben Rückstand noch zweimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels

hinterbleibt ein dunkel gefärbter, schmieriger Körper, den man auf Ton streicht. Ausbeute 0.7 g. Das Rohprodukt nimmt man in wenig Wasser auf. Dabei bleibt eine kleine Menge einer schwer löslichen Substanz zurück. Das zum Trocknen eingedampfte Filtrat krystallisiert man zweimal aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch um. Der reine Ester schmilzt bei 170—171°. Er löst sich in allen gebräuchlichen Solvenzien leicht auf, Äther und Ligroin ausgenommen.

0.1117 g Sbst.: 0.2209 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₈H₁₀ON₄. Ber. C 53.93, H 5.60.

Gef. » 53.94, » 5.71.

Benzoylierung der Hydroxylsäure.

Man suspendiert 1 g der Säure in 15 ccm Pyridin und trägt langsam in die durch Eis abgekühlte Flüssigkeit 4.5 g Benzoylchlorid ein. Das Ganze bleibt 15 Stunden bei 0° stehen. Dann gießt man die Lösung in verdünnte, kalte Schwefelsäure und wäscht die ausgeschiedene, halbweiche, zähe Schmiere noch einige Male mit angesäuertem Wasser. Zur Entfernung der Benzoesäure zieht man sie mit eiskalter, 5-prozentiger Natronlauge aus und entfernt aus dem Rückstand die schmierigen Bestandteile durch Behandlung mit Äther. Der verbleibende Rest wird aus Methylalkohol umkrystallisiert, in dem Verunreinigungen am besten gelöst bleiben: große, lange Prismen, die Krystallalkohol zu enthalten scheinen, da sie beim Liegen an der Luft trübe werden und zerfallen. Ausbeute 1 g. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus wenig Essigester umkrystallisiert: kleine Würfel, die bei 156° erweichen und bei 157—158° schmelzen.

0.1108 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂N₄. Ber. C 61.41, H 4.00.

Gef. » 61.55, » 4.17.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0"-pyrimidin]-4-benzoylhydroxylsäure ist in kaltem Chloroform und Eisessig leicht löslich, reichlich löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Benzol, mäßig löslich in abgekühltem Aceton, weniger in Äther und schlecht in Ligroin.

Kaltes, verdünntes Ätzalkali verseift das Benzoylderivat langsam, denn wenn man 0.6 g desselben in 10 ccm einer fünfprozentigen Kalilauge suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur rühren läßt, so löst sie sich ganz allmählich auf. Übersättigt man nun die Flüssigkeit mit Salzsäure, treibt die Benzoesäure mit Wasserdämpfen ab und konzentriert die Lösung, so krystallisiert beim Erkalten Hydroxylsäure aus. Sie wird auf Ton gestrichen, der Rückstand mit etwas Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Dann ist sie rein. Ausbeute 0.4 g. Dieses Verhalten erklärt die Tatsache, warum beim Aufbau des Präparates ein so großer Überschuß von Benzoylchlorid angewandt werden muß.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxylsäure.

2 g feinst gepulverte Hydroxylsäure — mehr auf einmal zu verarbeiten, ist unvorteilhaft — wurden mit 2.8 g Phosphorpen-

chlorid und 8 ccm frisch destillierten Phosphoroxychlorids im Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr zum lebhaften Sieden erhitzt. Dabei entweichen Ströme von Salzsäure. Die Gasentwicklung dauert etwa eine Viertelstunde. Dann fällt zuweilen ein gelber Körper aus; doch kocht man unbekümmert darum weiter, bis eine klare, dunkelbraune Lösung entstanden ist. Das dauert noch etwa eine Stunde. Dann destilliert man bei Wasserbad-Temperatur 6 ccm Phosphoroxychlorid ab und mischt den Rückstand mit 25 ccm Chloroform. Nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank hatten sich 1.5 g der Chlorbase als schwach braun gefärbtes, krystallinisches Pulver abgesetzt. Schmelzpunkt des sehr unreinen Rohproduktes 135°. Das Filtrat schüttelt man, zur Zerstörung des noch vorhandenen Phosphoroxychlorids, eine halbe Stunde lang mit Wasser durch und extrahiert dann die Lösung mit Chloroform. Man erhält so noch weitere 0.3 g des Chlorids. Im wäßrigen Rückstand befindet sich eine geringe Menge des Chlorhydrates der Chlorbase, dessen Aufarbeitung sich indessen nicht lohnt. Krystallisiert man das gesamte Rohprodukt einmal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um, so steigt der Schmelzpunkt auf 165°. Das Hydroxylsäurechlorid ist gegen siedenden Alkohol ganz beständig. Es wurde für die Analyse zweimal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin und zweimal aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Das reine 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0"-pyridazin]-4-chlorid bildet lange, seidglänzende Nadelchen mit einem Stich ins Gelbliche. Sie schmelzen bei 185° zu einer roten Flüssigkeit. Es ist in kaltem Chloroform und in Eisessig leicht, weniger gut in kaltem Benzol, in Alkohol und Aceton löslich und kann wie oben oder aus siedendem Essigester, wenig Aceton oder kochendem Alkohol, aus letzteren Solvenzien indessen mit nicht unbeträchtlichen Verlusten, umkrystallisiert werden.

0.1157 g Sbst.: 0.1815 g CO₂, 0.0277 g H₂O.

C₆H₅N₄Cl. Ber. C 42.74, H 2.90.

Gef. » 42.78, » 2.67.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0"-pyridazin]-4-jodid.

1 g Hydroxylsäure, 0.5 g roter Phosphor und 6 ccm konzentrierte Jodwasserstoffsäure wurden im Rückflußkölbchen 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert heiß. Beim Erkalten scheiden sich lange, hellgelbe, glänzende Nadeln aus, die man nach 24 Stunden abnutscht. Sie sind das zersetzliche, bei 196—197° schmelzende Jodhydrat der Jodbase. Um letztere in Freiheit zu setzen, löst man das Salz in Wasser und fügt Ammoniak hinzu. Sie scheidet

sich dann sofort in großen, farblosen Nadeln ab, die man für die Analyse noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211—212°; von 208° an wird sie braun.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0"-pyrimidin]-4-jodid löst sich leicht in kaltem Aceton und Eisessig, schwieriger unter gleichen Umständen in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Chloroform, vorzüglich dagegen, wenn man sie zum Kochen erhitzt, sehr schlecht in Äther und Ligroin.

0.1413 g Subst.: 0.1437 g CO₂, 0.0265 g H₂O.

C₆H₅N₄J. Ber. C 27.69, H 2.00.

Gef. » 27.74, » 2.09.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0"-pyrimidin]-4-sulphydrylsäure.

Die Sulphydrylsäure gewinnt man, wenn man 1.2 g des Chlorids mit wenig Wasser übergießt und nun tropfenweise so viel einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumsulfhydrat hinzugibt, bis das Ganze, einen geringen Rest ausgenommen, in Lösung gegangen ist. Nun saugt man ab und übersättigt das Filtrat in der Kälte mit schwefliger Säure. Nach längerem Stehen scheidet sich dann die Sulphydrylsäure in Form langer, gelber Nadeln aus. Das abgenutzte Präparat wird zur Reinigung in kalter, verdünnter Sodalösung aufgenommen und daraus wiederum durch schweflige Säure gefällt, dann gewaschen und im evakuierten Exsiccator getrocknet. Die Substanz ist sehr oxydabel; denn kocht man ihre wäßrige Lösung nur kurze Zeit unter Luftzutritt, so fallen anstatt des reinen Körpers beim Erkalten schmutzig braune, amorphe Flocken aus.

6-Methyl-[2.3-triazo-7.0"-pyridazin]-4-sulphydrylsäure beginnt im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 150° stark zusammenzusintern, ist indessen bei 280° noch nicht geschmolzen. Erwärmt man sie mit wenig konzentrierter Natronlauge, so scheidet sich das Alkalisalz beim Wiedererkalten in feinen, gelblichen Nadelchen aus. Die Säure löst sich leicht in kaltem Alkohol und Eisessig, ferner, wenn auch weniger gut, in siedendem Äther, Benzol und Chloroform.

0.0828 g Subst.: 0.0996 g CO₂, 0.0265 g H₂O.

C₆H₅N₄S + 3H₂O. Ber. C 32.7, H 5.3.

Gef. » 32.8, » 5.1.

0.1044 g Sulphydrylsäure, die zwei Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden war, gelöst in 8 ccm kaltem Alkohol, verbrauchen zur Neutralisation 9.02 ccm einer Kalilauge, die 0.00304 g Kaliumhydroxyd im Kubikzentimeter enthielt. Indicator: Phenolphthalein; Umschlag scharf. Demnach verbraucht: 0.0190 g K, ber. 0.0180 g K, d. h.

C₆H₅N₄S + 3H₂O. Ber. K 15.11. Gef. K 15.38.

Die völlig neutrale wäßrige Lösung des heterosulphydrylsauren Kaliums gab mit den wäßrigen Lösungen von Silbernitrat einen gelblichen, flockig-amorphen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weißen, fein krystallinischen, mit Kobalt- und Mangansalzen rote und gelbe, mit Kupfersalzen grüne, amorphe Fällungen und mit Eisenchlorid ein gelbliches Salz, das sich in heißem Wasser auflöst, während die anderen Niederschläge »unlöslich« zu sein scheinen.

Reduktion des 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyrimidin]-
4-chlorids.

1.2 g des Chlorids wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 1.5 g Zinkstaub 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert, kocht das Zink nochmals aus und dampft die vereinigten Filtrate, in denen Chlorzink nachgewiesen werden kann, ein, nimmt dann den Rest mit konzentriertem Ammoniak auf und dampft die filtrierte Flüssigkeit wieder ein. Der fein gepulverte Rückstand wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Verjagt man das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine uerquickliche, schmierige Masse, die man zur Reinigung in das Pikrat überführt: man nimmt sie in genügend Aceton auf, fügt eine acetonische Lösung von 1 g Pikrinsäure hinzu und fällt dann durch Äther-Zusatz das pikrinsaure Salz der chlorfreien Base. Es wird mit acetonhaltigem Äther gut ausgewaschen und für die Analyse nochmals aus einem Aceton-Essigester-Gemisch umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g.

Das pikrinsaure 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyrimidin] bildet gelbe Würfelchen, die bei 162—163° schmelzen. Es löst sich leicht in Aceton und Eisessig, gut in siedendem Äthylalkohol und kann aus Methylalkohol, Essigester und viel Benzol umkrystallisiert werden.

0.0929 g Sbst.: 0.1341 g CO₂, 0.0216 g H₂O.

C₆H₆N₄, C₆H₃N₃O₇. Ber. C 39.56, H 2.47.

Gef. » 39.37, » 2.6.

Zur Darstellung der freien Base löst man das Pikrat in warmem Wasser auf, fügt überschüssige, verdünnte Salzsäure hinzu, läßt erkalten, nutschts die ausgeschiedene Pikrinsäure ab, extrahiert das Filtrat bis zur Farblosigkeit mit Äther und dampft dann die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt eine halb feste, nicht erstarrende Masse. Sie wird in Wasser aufgenommen, die Base durch Ätzkali in Freiheit gesetzt und, da sie in Wasser reichlich löslich ist, der Flüssigkeit durch 3-maliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Den Extrakt trocknet man und verjagt das Lösungsmittel, streicht den Rückstand auf Ton und reinigt endlich das Präparat durch Umkrystallisieren aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch. Man er-

hält das 6-Methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyrimidin] auf diese Weise in farblosen Nadelchen, die bei 158—159° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr schlecht: aus 1.2 g Chlorbase wurden nur 0.1 g des chlorfreien Körpers $C_6H_6N_4$ gewonnen. Das Triazo-pyrimidin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

0.1046 g Sbst.: 0.2052 g CO_2 , 0.0413 g H_2O .

$C_6H_6N_4$. Ber. C 53.67, H 4.46.

Gef. » 53.51, » 4.42.

Spaltung der Hydroxylsäure mittels Phenylhydrazin.

Erwärmt man 1 g Hydroxylsäure mit 5 ccm Phenylhydrazin, so tritt alsbald eine stürmische Reaktion ein. Ist sie vorüber, so erhitzt man das Ganze noch 15 Minuten zum Sieden. Dabei scheidet sich ein schweres, gelbes Krystallpulver ab, dessen Untersuchung noch aussteht. Die noch warme, rot gefärbte Flüssigkeit mischt man mit 6 ccm absolutem Alkohol und nutschet die krystallinische Ausscheidung ab. Aus dem Filtrat schieden sich 0.3 g [4-Anilin-azo]-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 155—156° in langen, schönen Nadeln aus.

0.1000 g Sbst.: 0.2516 g CO_2 , 0.0445 g H_2O .

$C_{15}H_{11}ON_4$. Ber. C 69.07, H 5.04.

Gef. • 68.63, » 4.98.

Kocht man »Hydroxylsäure« mit Hydrazin, so zersetzt sie sich nicht, sondern bildet glatt 6-methyl-[2.3-triazo-7.0'-pyrimidin]-4-hydroxylsaureres Hydrazin, das sich beim Verdünnen mit absolutem Alkohol in großen, glasglänzenden Blättern abscheidet. Seine wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte; Zusatz von etwas Salzsäure scheidet entsprechende Mengen von »Hydroxylsäure« aus.

0.1174 g Sbst.: 0.1726 g CO_2 , 0.0589 g H_2O — 0.0642 g Sbst.: 26.0 ccm N (17°, 729 mm).

$C_6H_6ON_4, H_4N_2$. Ber. C 40.09, H 5.49, N 46.1.

Gef. » 39.55, » 5.87, » 45.62.

Verhalten der »Hydroxylsäure« gegen konzentrierte Salzsäure.

0.5 g Hydroxylsäure wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure sechs Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Im erkalteten Rohr ist kein Druck, die Flüssigkeit aber durchsetzt mit großen, derben, wasserlöslichen Krystallen. Das Ganze wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung ganz geringer Mengen schmieriger Zersetzungsprodukte auf Ton gestrichen und der Rest (0.4 g) aus Wasser umkrystallisiert:

Nadeln, die sich durch alle ihre Eigenschaften als unveränderte Hydroxylsäure zu erkennen geben. Zur Sicherheit wurde die Substanz titriert in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator.

0.0885 g Subst. verbrauchen 11.16 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.00804 g KOH).

$C_6H_5N_4OK$. Ber. K 20.63. Gef. K 21.12.

Alkalischmelze.

1 g Hydroxylsäure wurden in 10 g auf 280° erhitztes Ätznatron eingetragen und die Schmelze 5 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten. Man löst sie in Wasser, filtriert die Lauge von geringen Mengen brauner Flocken ab und leitet Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein. Da nichts ausfällt, neutralisiert man die Lösung genau mit Salzsäure, wobei sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar macht. Extraktionsversuche ergaben negative Resultate; überhaupt mißlang die Isolierung weiterer Zersetzungsprodukte, so daß die »Hydroxylsäure« durch diese Behandlung völlig zerstört zu sein scheint.

313. Heinrich Biltz und Otto Behrens:

Einwirkung von unterchloriger Säure und von Natriumhypochlorit auf Hydantoine und Acetylen-diureine.

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Wasserstoff, der an Stickstoff steht, kann, wie in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden ist, durch Halogen ersetzt werden. Diese Reaktion erfolgt besonders leicht bei der Einwirkung von Hypochloriten oder freier, unterchloriger Säure. Neuerdings hat O. Stark¹⁾ gezeigt, daß auch am Kohlenstoff haltender Wasserstoff glatt mit unterbromiger Säure reagiert und durch Brom ersetzt werden kann; vielleicht beruht die Jodierung von Acetylen²⁾ und anderen Stoffen auf der gleichen Reaktion.

¹⁾ O. Stark, diese Berichte **43**, 670 [1910].

²⁾ H. Biltz und E. Küppers, diese Berichte **37**, 4412 [1904]. Die bei der damaligen Untersuchung meines Wissens zum ersten Male verwandte Methode, mit Alkalimetallhydroxyd und Jod zu jodieren, ist in der Folgezeit öfters mit Erfolg benutzt worden. So von Lassar-Cohn und F. Schultze (diese Berichte **38**, 3298 [1905]) für Salicylsäure; von J. W. Lawrie (Amer. Chem. Journ. **36**, 495 [1906]) für 1,2-Dibrom-1-jodäthylen; von C. Neuberg (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1915) für Tryptophan; von H. Pauly und K. Gundermann (diese Berichte **41**, 3999 [1908]) für Indol, Glyoxalin usw.