

carbonat abschied, darauf Einengen und Fällern mit viel Alkohol, 1.45 g glycerin-phosphorsaures Barium abgeschieden werden, identisch mit der von Willstätter und Lüdecke isolierten Verbindung  $(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO[O_2]Ba + \frac{1}{2}H_2O$ .

0.3688 g Sbst.: 0.2710 g  $BaSO_4$ . —  $C_3H_7O_6PBa + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Ba 43.42. Gef. Ba 43.23.

Der nach dem Ausziehen mit Wasser verbleibende Rest des Niederschlages im Gewicht von 4.03 g bestand aus den Bariumsalzen der Stearinsäure, Distearin-phosphorsäure, Glycerin-phosphorsäure und Phosphorsäure. Nach der quantitativen Bestimmung der Stearinsäure und des Distearins könnte er 41.7% Bariumstearat und 5.1% distearin-phosphorsaures Barium enthalten haben; die andere Hälfte bestand dann aus Bariumphosphat und glycerin-phosphorsaurem Barium. Da aber die letztere Verbindung wasserlöslich ist, halten wir es für möglich, daß nicht nur die einfachen Bariumsalze der vier genannten Säuren vorlagen, sondern auch zweisäurige Salze des Bariums entstanden waren.

Von den nach der oben formulierten Hauptreaktion zu erwartenden Produkten isolierten wir das Cholin-stearat in einer Ausbeute von 98% d. Th., das glycerin-phosphorsaure Barium nur zu rund 50%. Auch die Ausbeute an Bariumstearat war höchstens die Hälfte der berechneten. Da aber von den anderen Spaltungsprodukten: Distearin, Monostearin bzw. deren Phosphorsäure-estern und Glycerin, nur geringe Mengen entstanden, verlief die Spaltung doch größtenteils wie oben formuliert.

## 216. L. Schmid und B. Bangler: Über Kondensationsprodukte des $\alpha$ -Amino-pyridins mit fettaromatischen Ketonen. (II. Mitteilung.)

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

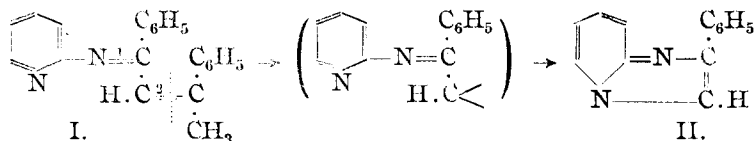
In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> wurde die Darstellung von einem Dypnon- $\alpha$ -Amino-pyridin-Kondensationsprodukt beschrieben. Als Grundlage für diese Formulierung wurden die Analysen-Ergebnisse jenes Produktes, sowie seiner Derivate angenommen. Um einen weiteren Beweis für diese Formel zu erbringen, versuchten wir, durch Einwirkung von Salzsäure das Produkt wieder in  $\alpha$ -Amino-pyridin und Dypnon zu spalten. Sonderbarerweise blieb die kochende Säure ohne Einwirkung, und es gelang erst beim Erhitzen im Bombenrohr eine Einwirkung zu erzwingen. Unter diesen Bedingungen war nach einigen Stunden vollständige Umsetzung herbeigeführt. Der Reaktionsverlauf war aber in ganz anderer Richtung vor sich gegangen als nach den Erfahrungen, die man beim Dypnon-anil gemacht hatte, zu erwarten gewesen wäre; denn bei diesem Anil war nach der Salzsäure-Behandlung der Nachweis der Bruchstücke Dypnon und Anilin-Chlorhydrat gelungen. In unserem Falle jedoch lag eine Base vom Schmp. 135.5° vor, die sich vom ursprünglichen Produkt um  $C_8H_8$  unterschied. Betrachtet man nun Formel I, so könnte man zur Erklärung dieser Reaktion, Spaltung an der Doppelbindung 1 oder 2 heranziehen.

Fall 1, nämlich, daß sich unter dem HCl-Einfluß intermediär Dypnon und Amino-pyridin-Chlorhydrat gebildet hätten, war deswegen auszuschließen,

<sup>1)</sup> B. 58, 1971 [1925].

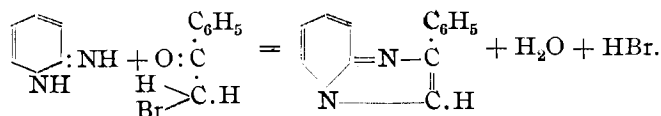
weil uns Versuche,  $\alpha$ -Amino-pyridin mit Dypnon unter dem Einfluß von HCl zu kondensieren, zeigten, daß das Dypnon verharzt und das Amino-pyridin zum großen Teil unverändert zurückzugewinnen ist.

Betrachtet man die zweite Möglichkeit, nämlich Spaltung an der Doppelbindung 2, so ergibt sich zwanglos eine Erklärung für die Bildung einer Base von der Formel  $C_{13}H_{10}N_2$  nach folgender Reaktionsgleichung:



Daß der Ringschluß zum benachbarten N sehr wahrscheinlich ist, geht aus den zahlreichen Versuchen zur Synthese von Pyrimidazol-Derivaten von Tschitschibabin hervor. Um diese Formel nun exakt zu beweisen, waren wir bestrebt, unser Produkt, das wir für ein 2-Phenyl-pyrimidazol (II) hielten, auf andere Weise zu synthetisieren, da es in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

Bei dieser Synthese gingen wir von folgender Erwägung aus: Nach einer Mitteilung von Tschitschibabin<sup>2)</sup> reagieren halogen-substituierte Aldehyde und Ketone unter Bildung von Pyrimidazol-Derivaten. Im Auschlusse daran wäre es denkbar gewesen, daß das  $\omega$ -Brom-acetophenon<sup>3)</sup> nach folgender Reaktionsgleichung mit dem  $\alpha$ -Amino-pyridin unter Bildung unseres Phenyl-pyrimidazols reagierte:



Unsere Vermutung wurde vollauf bestätigt, denn das Reaktionsprodukt zeigte vollständige Übereinstimmung mit unserem aus dem Dypnon-Amino-pyridin-Kondensationsprodukt erhaltenen. Es besaß den gleichen Schmelzpunkt. Der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression. Das Jodmethylat hatte ebenfalls den gleichen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben ebenfalls Identität beider Produkte.

Als sehr bemerkenswert erscheint uns aber, daß der in vorher zitierter Mitteilung I erwähnte Körper vom Sdp. 245<sup>0</sup> bei 11 mm Druck sich ebenfalls als identisch mit dem Phenyl-pyrimidazol erwies.

### Beschreibung der Versuche.

I. 2-Phenyl-pyrimidazol (aus Verb. I). 1 g Dypnon- $\alpha$ -Amino-pyridin-Kondensationsprodukt werden 6 Stdn. mit 15 ccm HCl (konz.) im Bombenrohr auf 140<sup>0</sup> erhitzt. Die salzsaure Lösung wird dann in Wasser gegossen, alkalisiert und ausgeäthert. Schmp. (aus Alkohol) 135.5<sup>0</sup>. Ausbeute quantitativ.

5.075 mg Sbst.: 14.932 mg CO<sub>2</sub>, 2.322 mg H<sub>2</sub>O. — 5.617 mg Sbst.: 7.144 ccm N (744 mm, 22<sup>0</sup>).

$C_{13}H_{10}N_2$ . Ber. C 80.38, H 5.19, N 14.42. Gef. C 80.26, H 5.12, N 14.39.

<sup>2)</sup> B. 58, 1704 [1925]. <sup>3)</sup> vergl. I. c., S. 1705.

Jodmethylat: Beim Vermischen des Phenyl-pyrimidazols mit überschüssigem  $\text{JCH}_3$  und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrt die Masse beim Abkühlen krystallinisch. Nach Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther zeigt es den Schmp.  $214^\circ$ .

5.675 mg Sbst.: 10.366 mg  $\text{CO}_2$ , 2.052 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . 6.689 mg Sbst.: 4.616 ccu N (:477 mm,  $13^\circ$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$ . Ber. C 50.01, H 3.90, N 8.34. Gef. C 49.83, H 4.05, N 8.29.

Golddoppelsalz: 0.05 g Base haben wir in 2 ccu Alkohol gelöst und diese Lösung tropfenweise mit schwach salzsaurem Goldchlorid versetzt. Die ausgefallenen, ocker-gelben Nadelchen wurden mit Alkohol nachgewaschen.

3.595 mg Sbst.: 1.329 mg Au. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{AuCl}_4$ . Ber. Au 36.91. Gef. Au 36.97.

Platindoppelsalz: Etwa 0.05 g der Base wurden in Alkohol gelöst. Nach Zusatz einer salzsauren Lösung von Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure fielen hellgelbe, nadel-förmige Krystalle aus. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, zeigten sie den Zers.-Pkt.  $202^\circ$ .

2.285 mg Sbst.: 0.565 mg Pt.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 24.45. Gef. Pt 24.73.

2. 2-Phenyl-pyrimidazol (aus  $\omega$ -Brom-acetophenon): 5 g Brom-acetophenon und 2.36 g  $\alpha$ -Amino-pyridin werden vermischt. Dabei tritt von selbst Erwärmung auf. Zur vollständigen Umsetzung wird noch  $1\frac{1}{2}$  Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in  $\text{HCl}$  gelöst, filtriert, alkalisiert und ausgeäthert. Schmp. (aus Alkohol)  $135.5$ ; der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Depression.

3.374 mg Sbst.: 9.895 mg  $\text{CO}_2$ , 1.64 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. C 80.38, H 5.19. Gef. C 80.01, H 5.44.

Jodmethylat: Es wurde in analoger Weise wie das oben beschriebene hergestellt. Sein Schmelzpunkt, sowie der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus dem Dypnon-Produkt erhaltenen stimmten völlig überein.

3) Molekulargewichts-Bestimmung der 2-Phenyl-pyrimidazole nach Rast. a) Aus Dypnon-Kondensat-Prod.: 0.214 mg Sbst. in 2.023 mg Campher:  $\Delta$   $21^\circ$ . — b) Aus  $\omega$ -Br-Acetophenon: 0.533 mg Sbst. in 4.210 mg Campher:  $\Delta$   $26^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 201.5, 195.

## 217. K. Poller und W. Linneweh: Über das Vorkommen von Trimethylamin-oxyd in *Clupea harengus*.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. April 1926.)

Das Trimethylamin-oxyd ist zuerst im Jahre 1894 von Dunstan und Goulding<sup>1)</sup> dargestellt worden und kann sowohl durch Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroxylamin wie durch Oxydation von Trimethylamin mit Wasserstoffperoxyd gewonnen werden. Der Befund wurde von Hantzsch und Hilland<sup>2)</sup> bestätigt. Die letztgenannten Autoren haben auch Angaben über die Reduktionsfähigkeit des Trimethylamin-oxys gegenüber Fehling-scher Lösung und Zersetzbarkeit des Körpers in Alkalien gemacht, welche Dunstan und Goulding bestritten haben und auch wir nicht bestätigen können.

<sup>1)</sup> Soc. (Proc.) 1894, 138; (Transact.) 69, 839 [1896], 75, 792, 1004 [1899].

<sup>2)</sup> B. 31, 2058 [1898].