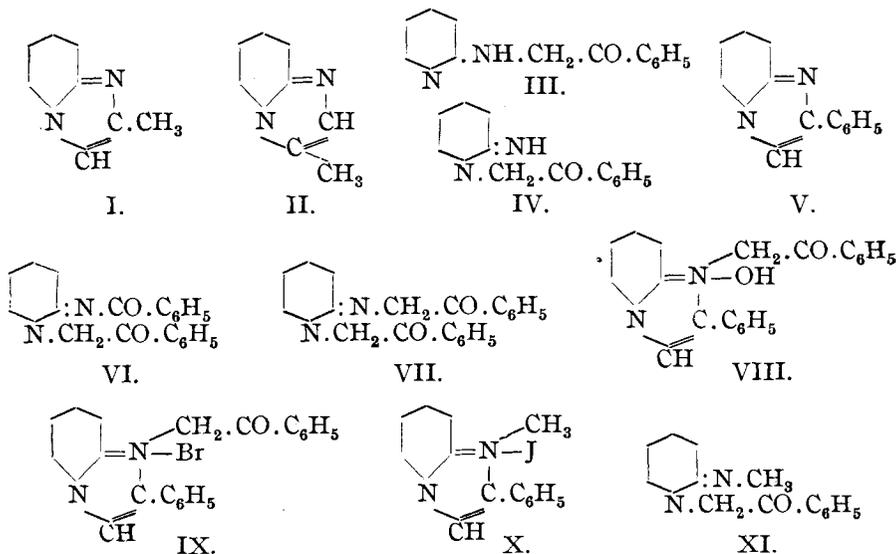


Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die gewährten Mittel, dem „Sauerstoffwerk Borsigwalde der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen“ für die Überlassung von flüssiger Luft und den HHrn. cand. chem. Heinz Gehlen und Paul Günther für freundliche Hilfe bei verschiedenen Versuchen.

320. A. E. Tschitschibabin: Tautomerie des α -Amino-pyridins, V. Mitteilung: Über das 2-Phenyl-pyrimidazol und über die Darstellungs-Bedingungen von Pyrimidazol-Homologen.

(Eingegangen am 19. Juli 1926.)

Vor kurzer Zeit wurde von mir die Darstellungsmethode des Pyrimidazols und seiner Homologen durch die Einwirkung von α -Halogenaldehyden und α -Halogenketonen auf das α -Amino-pyridin veröffentlicht¹⁾. In dieser Abhandlung wurde die Darstellung des Pyrimidazols²⁾ aus dem Brom-acetaldehyd und des Methyl-pyrimidazols aus dem Chlor-aceton beschrieben. Für das Methyl-pyrimidazol wurde die Möglichkeit der Bildung von zwei Isomeren: 2-Methyl-pyrimidazol (I.) und 3-Methyl-pyrimidazol (II.) berücksichtigt. Aber auf Grund



meiner Untersuchungen³⁾, welche zeigten, daß Halogen-Radikale sich fast ausschließlich an das Ring-Stickstoffatom des Amino-pyridins anlagern, kann man dem Pyrimidazol-Homologen, das sich als Hauptprodukt und,

¹⁾ Tautomerie des α -Amino-pyridins, IV. Mitteilung: Eine Darstellungsmethode des Pyrimidazols und seiner Homologen, B. 58, 1704 [1925]; JK. 57, 421 [1926].

²⁾ Leider hat sich in diese Abhandlung ein ärgerlicher Fehler eingeschlichen: Das Pyrimidazol ist als eine im Wasser schwer lösliche Flüssigkeit beschrieben, während es in Wirklichkeit mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist.

³⁾ B. 54, 814 [1921], 57, 2092 [1924], 58, 1712 [1925]; JK. 53, 193 [1922], 57, 406 [1926].

wie es scheint, sogar als einziges Isomeres bildet, bestimmt die Struktur I zuschreiben.

In derselben Abhandlung hatte ich geschrieben: „Auch Monobrom-acetophenon reagiert auf gleiche Weise, worüber ich aber erst später berichten will.“ Dies hat die HHrn. L. Schmid und L. Bangler⁴⁾ jedoch nicht davon abgehalten, die Darstellung des Phenyl-pyrimidazols nach meiner Methode zu veröffentlichen, ohne meine diesbezügliche Veröffentlichung abzuwarten und ohne brieflichen Verkehr mit mir. Die Verfasser motivieren ihr Vorgehen damit, daß „das Phenyl-pyrimidazol in der Literatur noch nicht beschrieben ist“, obschon sie dabei auf meine Abhandlung hinweisen, als auf diejenige Arbeit, die ihnen den Weg zur Darstellung des Phenyl-pyrimidazols zeigte. Ich kann nicht umhin, mein Befremden über diese m. E. in Chemiker-Kreisen nicht gebräuchliche Verletzung des Rechtes aller Autoren, ihre Entdeckungen ruhig durchzuarbeiten, zum Ausdruck zu bringen.

Die Reaktion zwischen Phenacylbromid und α -Amino-pyridin wurde von mir für die Untersuchung der Bedingungen, unter welcher sich der Imidazol-Kern bei der Bildung des Pyrimidazols und seiner Homologen schließt, gewählt.

Die Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf α -Amino-pyridin ist schon früher von Palazzo und Marogna⁵⁾ untersucht worden, welche auf diese Weise eine Base vom angeblichen Schmp. 135⁰ darstellten, der sie die Zusammensetzung und Struktur III zuschrieben. Meine Untersuchungen (vergl. oben) ließen eher die Bildung einer Substanz IV erwarten, die dann durch Ringschluß im 2-Phenyl-pyrimidazol (V) übergehen sollte.

Schon meine ersten Versuche über die Einwirkung des Phenacylbromids auf α -Amino-pyridin zeigten, daß die Reaktion hier äußerst leicht verläuft, wobei ein in Alkohol schwer lösliches Bromid vom Schmp. 129⁰ mit guter Ausbeute abgeschieden werden kann. Dieses Bromid bildet sich nicht nur beim Erwärmen des Gemisches der Komponenten auf 210–220⁰, sondern auch schon unter milderer Bedingungen. Der Halogen-Gehalt des Bromids entsprach dem Anlagerungsprodukt von einer Molekel Phenacylbromid an eine Molekel Amino-pyridin, d. h. einem Salz der Base von der Zusammensetzung, die Palazzo und Marogna ihrer Base zugeschrieben haben. Auch das aus dem Bromid dargestellte Chloroplatinat war entsprechend zusammengesetzt.

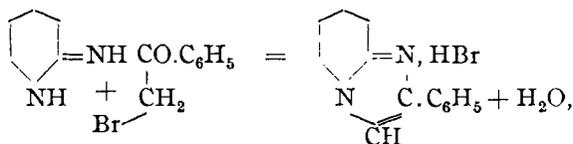
Aus wäßrigen Lösungen des Bromids scheiden nicht nur Ätznatron-, sondern auch Soda-Lösungen die Base aus, welche ohne Zweifel mit der Base von Palazzo und Marogna identisch ist, obschon ich für die reinste Base den etwas höheren Schmp. 140⁰ gefunden habe. Die Ausscheidung der Base aus ihren Salzen durch Soda sprach zwar, dem Anschein nach, zugunsten der von Palazzo und Marogna angenommenen Strukturformel III, doch zeigte die Analyse der Base zu meiner Verwunderung, daß sie die von Palazzo und Marogna angegebene Zusammensetzung nicht besitzt, sondern eine Molekel Wasser weniger enthält, d. i., daß sie das Phenyl-pyrimidazol darstellt. Beim Eindunsten von Lösungen der Base in Bromwasserstoff bildet sich das Ausgangsbromid vom Schmp. 129⁰ zurück, und salzsaure Lösungen der Base geben mit Platinchlorid dasselbe Chloro-

⁴⁾ B. 59, 1360 [1926].

⁵⁾ G. 43, I 44; R. A. L. [5] 21, II 512 [1913].

platinat, wie das Ausgangsbromid. Deswegen wurden das Bromid und Chloroplatinat nunmehr einem dauernden Trocknen unter Erwärmen unterworfen, wobei sich zeigte, daß die beiden Substanzen — das Bromid bei 90—95° und das Chloroplatinat bei 110° — langsam an Gewicht verloren, und dieser Gewichtsverlust beim Bromid einer Molekel und beim Platinat zwei Molekeln Wasser entsprach. Beim Umkrystallisieren der getrockneten Salze aus Wasser bildeten sich jedoch die Ausgangssalze zurück.

Die Beständigkeit des Imidazol-Kerns in den Pyrimidazolen macht seine Aufspaltung beim Lösen der Salze im Wasser ganz unwahrscheinlich; ebenso unwahrscheinlich ist aber auch die momentane Schließung desselben bei der Einwirkung von Soda auf die Lösungen der Salze. Schließlich hätte man auch, wenn in den Lösungen selbst nur kleine Mengen der nicht geschlossenen Form V existierten, durch ihre Benzoylierung das Benzoyl-Derivat VI erhalten sollen, während bei einem Benzoylierungsversuch nach Schotten-Baumann in Wirklichkeit das unveränderte Phenyl-pyrimidazol zurückgewonnen wurde. Daraus darf man schließen, daß das Bromid und das Chloroplatinat die wasser-haltigen Salze des Phenyl-pyrimidazols darstellen, daß die Reaktion des Phenacylbromids mit α -Amino-pyridin direkt unter Wasser-Austritt verläuft, nach der Gleichung:



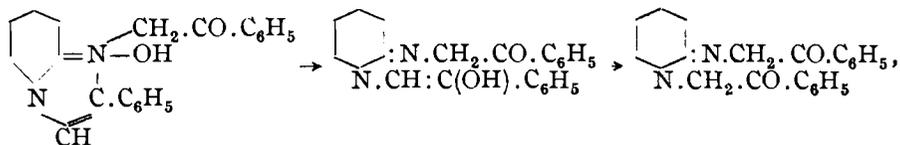
und daß für die Darstellung von Pyrimidazolen die höheren Temperaturen, die von mir bei meinen ersten Versuchen (l. c.) angewandt wurden, überflüssig sind.

Tatsächlich ergibt auch die Reaktion des Brom-acetons mit dem α -Amino-pyridin sofort das Bromhydrat des Methyl-pyrimidazols, aus welchem Soda-Lösungen dann das Methyl-pyrimidazol selbst ausscheiden. Die Ausbeuten an Methyl-pyrimidazol sind kleiner, als die an Phenyl-pyrimidazol; wie es scheint, ist dies durch weitere Einwirkung des Brom-acetons auf das Methyl-pyrimidazol bedingt.

Aus den Mutterlaugen des Phenacylbromid-Einwirkungsproduktes auf das α -Amino-pyridin fallen nach der Abscheidung des Bromids Soda-Lösungen noch eine gewisse Menge Phenyl-pyrimidazol und außerdem ein wenig des unveränderten Amino-pyridins aus. Hiernach scheiden Ätznatron-Lösungen eine zweite Base ab, die in gelben Blättchen krystallisiert und bei ungefähr 120° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Die Analyse dieser Substanz gab Resultate, die einer Zusammensetzung im Sinne der Formel VII oder VIII entsprechen.

Obleich die Zusammensetzung des Chloroplatinats dieser Base dem Salze der Ammoniumbase VIII entspricht und außerdem dasselbe Chloroplatinat und dieselbe Base von mir auch aus dem Anlagerungsprodukt IX des Phenacylbromids an das Phenyl-pyrimidazol erhalten wurden, machen die verhältnismäßig schwere Löslichkeit der Base im Wasser, die ziemlich große Beständigkeit und die Ausscheidbarkeit der festen Base durch Ätzalkalien doch die nicht geschlossene Formel VII für die Base wahrschein-

licher. Wie es scheint, verläuft die Einwirkung von Ätzalkalien auf die Salze der Base VIII unter Ring-Aufspaltung:



und die Einwirkung von Säuren auf die Base führt dann zur Rückverwandlung und zur Bildung von Salzen der quaternären Base VIII.

Dies veranlaßte mich, die Wirkung von Ätzalkalien auf das Jodmethylat (X) des Pyrimidazols zu untersuchen. Es zeigte sich aber, daß in diesem Fall die entsprechende quaternäre Base viel beständiger ist. Bei Zusatz von Ätzalkalien zu den Lösungen des Jodmethylats wird das unveränderte Jodmethylat ausgesalzen, und beim Schütteln von wäßrigen Lösungen mit feuchtem Silberoxyd bildet sich eine in Wasser sehr lösliche Base mit den Eigenschaften der quaternären Ammoniumbasen. Beim Verdunsten dieser Lösungen erleidet die Base, oder deren Isomeres XI, eine tiefgreifende Veränderung.

Bei der Reaktion des Brom-acetons mit α -Amino-pyridin bildet sich ebenfalls ein dem Diphenacyl-pyridon-imid VII analoges Produkt, dem Anschein nach sogar in noch größerer Menge.

Die Untersuchung der Pyrimidazole, ihrer Derivate und Darstellungs-Reaktionen wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Die Einwirkung vom Phenacylbromid auf α -Amino-pyridin wurde vielfach, nicht nur unter Erwärmen des Gemisches auf 200–220°, sondern auch unter möglichst milden Bedingungen, ausgeführt. Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Phenacylbromid und α -Amino-pyridin tritt nach einiger Zeit unter starker Selbst-erwärmung Reaktion ein, und das Produkt wird sehr dunkel. Am besten kann man das krystallinische Bromid erhalten, wenn zu äquimolekularen Mengen der Reagenzien eine kleine Menge absol. Alkohols zugesetzt und nach dem Eintreten der Reaktion diese durch vorsichtiges Abkühlen mit Wasser reguliert wird. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Produkt über Nacht stehen gelassen; dann wurde das ausgeschiedene krystallinische Bromid abgesogen und auf dem Filter mit ein wenig absol. Alkohol gewaschen. Unter diesen Bedingungen wird das Bromid sofort fast rein erhalten. Aus der Mutterlauge war durch Einengen und Stehenlassen während eines Tages noch eine gewisse Menge desselben Bromids erhältlich.

Der vom krystallinischen Bromid abgetrennte, auch bei weiterem Einengen nicht mehr krystallisierende Rückstand wurde nach dem Erwärmen auf einem Wasserbade zum Abdampfen des Alkohols in Wasser aufgelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Soda fiel eine kleine Menge Phenyl-pyrimidazol als krystallinisches Pulver aus. Nach dem Abfiltrieren desselben wurde die Lösung mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Pottasche und dem Abdestillieren des Äthers einen kleinen Rückstand, der hauptsächlich aus Amino-pyridin und ein wenig Phenyl-pyrimidazol bestand.

Beim Versetzen der mit Äther extrahierten wäßrigen Lösung mit Natronlauge fällt ein Niederschlag aus, zuweilen sofort in kleinen gelben Blättchen, zuweilen als ein Öl, welches bald zu denselben Blättchen erstarrt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Bromid: Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Bromid schmilzt bei 129° und behält diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol.

0.3341 g Sbst.: 0.2142 g AgBr. — 0.3936 g Sbst.: 0.2521 g AgBr. — 1.1174 g Sbst.: Verlust im Laufe von 14 Stdn. bei 95° 0.0672 g.

$C_{13}H_{10}N_2$, HBr + H_2O . Ber. Br 27.27, H_2O 6.15.
Gef. „ 27.29, 27.26, „ 6.01.

Das getrocknete Bromid, ausgewitterte Krystalle, schmolz ebenfalls bei 129° ; nach dem Auflösen in Wasser und Verdampfen der Lösung blieben im Rückstand Krystalle des wasser-haltigen Bromids zurück.

2-Phenyl-pyrimidazol: Das wasser-haltige Bromid ist in Wasser leicht löslich. Beim Versetzen seiner Lösungen mit Soda- oder Ätznatron-Lösung fällt die Base als krystallinisches Pulver aus, das sich leicht in Säuren, Benzol und Alkohol löst, in Äther löslich, in heißem Wasser ein wenig und in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Die nicht umkrystallisierte Base schmolz bei $136-137^{\circ}$. Wenn man die durch Abdestillieren auf einem Wasserbade eingeeengte ätherische Lösung langsam und ruhig erkalten läßt, so scheidet sich die Base in schönen, ungefärbten, glänzenden, stark lichtbrechenden, großen Nadeln aus, die bei 140° schmelzen.

0.1218 g Sbst.: 0.3589 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 7.490 mg Sbst.: 1.01 ccm N (20° , 735 mm). — 8.949 mg Sbst.: 1.17 ccm N (19.5° , 731 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. C 80.38, H 5.19, N 14.43. Gef. C 80.36, H 5.17, N 14.70, 14.64.

Die Lösungen der Base liefern beim Verdampfen das Ausgangsbromid zurück. Aus der in Salzsäure gelösten Base und aus dem Bromid wurde das Chloroplatinat dargestellt, ein orangegelbes Pulver, das nicht nur in kaltem, sondern auch in heißem Wasser schwer löslich ist. Das gewaschene und in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Chloroplatinat sinterte beim Erwärmen in einer Capillare bei 214° zu einer orangen Masse zusammen, die bei weiterem Erwärmen bis 290° sich nicht mehr veränderte.

0.1777 g Sbst.: 0.0411 g Pt. — 0.1387 g Sbst.: 0.0323 g Pt. — 0.2080 g Sbst. verloren bei lange dauerndem Trocknen bei 110° 0.0085 g und gaben 0.0481 g Pt.

$(C_{13}H_{10}N_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.32, Pt 23.40.

Gef. „ 4.09, „ 23.13, 23.28, 23.12.

Jodmethylat des Phenyl-pyrimidazols: 1.2 g Phenyl-pyrimidazol wurden mit einem Überschuß an Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf einem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich das Jodmethylat in gelblichen, körnigen Krystallen aus, die bei $220-221^{\circ}$ unt. Zers. schmolzen.

0.2021 g Sbst.: 0.1118 g AgJ. — $C_{14}H_{13}N_2J$. Ber. J 37.77. Gef. J 37.65.

Das Jodmethylat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Aus seinen Lösungen fällt Natronlauge keine Base aus, sondern salzt nur das unveränderte Jodmethylat aus. Als die wäßrige Jodmethylat-Lösung mit feuchtem Silberoxyd stark durchgeschüttelt wurde, gab sie eine durchsichtige, ungefärbte Lösung, die kein Jod enthielt und stark basische Eigenschaften besaß. Die in einem Exsiccator über Schwefelsäure ins Dunkle gestellte Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Wassers

einen Rückstand, der in Wasser schwer löslich ist, aber für die entsprechende Base zu wenig Stickstoff enthält. Wie es scheint, ist die Bildung dieses Rückstandes mit einer Zersetzung der Base verknüpft.

Benzoylierungsversuch mit der Base aus dem Bromid: 1 g Bromid vom Schmp. 129° wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 g Benzoylchlorid mit starker Soda-Lösung versetzt. Nach anhaltendem Schütteln wurde das Gemisch 12 Stdn. stehen gelassen. Beim Krystallisieren des Produktes aus warmem Äther wurden etwa 0.5 g reines Phenyl-pyrimidazol erhalten.

N,N'-Diphenacyl- α -pyridon-imid (VII): Die Blättchen, welche aus dem Einwirkungsprodukt des Phenacylbromids auf das Amino-pyridin durch Fällung mit Ätznatron aus den Mutterlaugen des Bromids erhalten worden waren, wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert. In heißem Wasser sind sie gut, in kaltem schwer löslich. Aus starken heißen Lösungen fällt die Substanz beim Erkalten als Öl aus, welches bei weiterem Erkalten krystallinisch wird. Aus verdünnteren Lösungen scheiden sich sofort schöne, goldgelbe Blättchen ab. Die rasch zwischen Filtrierpapier getrockneten Blättchen schmelzen bei etwa 120° zu einer roten Flüssigkeit. Bei längerem Stehen an der Luft verändern sie sich langsam, wobei sie eine orange Farbe annehmen; solche Krystalle schmelzen bei niedrigerer Temperatur. Die Substanz ist eine starke Base, die in feuchtem Zustande Kohlensäure anzieht und in Säuren sich unter Erwärmung löst.

0.1923 g Sbst.: 0.5373 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 7.579 mg Sbst.: 0.588 ccm N (19.5°, 736 mm).

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. C 76.36, H 5.46, N 8.48. Gef. C 76.20, H 5.53, N 8.61.

Die Lösung der Substanz in Salzsäure hinterläßt bei Abdampfen das Chlorid als ungefärbtes, dickes Harz, das bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid fällt das schwer lösliche Chloroplatinat aus. Wenn das Platinchlorid zu einer siedenden salzsauren Lösung langsam in kleinen Tropfen zugesetzt wird, so scheidet sich das Chloroplatinat in schönen, glänzenden, orangegelben Nadelchen aus, die bei 242° unt. Zers. schmelzen. Beim Erhitzen des Chloroplatinats entwickeln sich ein scharfer Geruch und zu Tränen reizende Dämpfe (Phenacylchlorid?).

0.2304 g Sbst.: 0.0433 g Pt. — (C₂₁H₁₈O₂N₂, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 18.21. Gef. Pt 18.89.
(C₂₁H₁₈ON₂, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 18.84.

2.45 g Phenacylbromid und 2.6 g Phenyl-pyrimidazol wurden durch Erwärmen auf einem Wasserbade zusammengeschmolzen und die Schmelze auf dem siedenden Bade noch einige Zeit erwärmt. So wurde ein durchsichtiges, fast ungefärbtes Harz erhalten, das auch bei dauerndem Stehen im Exsiccator nicht krystallisierte. Im Wasser löste sich das Harz leicht. Nach dem Extrahieren der wäßrigen Lösung mit Äther zur Entfernung einer kleinen Menge der unveränderten Komponenten wurde aus einem kleinen Teil der Lösung das Chloroplatinat erhalten, welches sich als mit dem oben beschriebenen Chloroplatinat aus dem Diphenacylamin identisch erwies.

0.2074 g Sbst.: 0.0391 g Pt. — Gef. Pt 18.80.

Zu dem Rest der Lösung wurde Natronlauge hinzugesetzt. Es schied sich ein Öl aus, das schnell zu goldgelben Blättchen krystallisierte. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden ungefähr 2.5 g Diphenacyl-pyridon-imid mit den oben beschriebenen Eigenschaften erhalten. Danach ist es unzweifelhaft, daß die zweite Base aus dem Phenacylbromid und dem

Amino-pyridin das Einwirkungsprodukt einer zweiten Molekel Phenacyl-bromid auf das bei der Reaktion gebildete Phenyl-pyrimidazol darstellt,

Einwirkung von Monobrom-aceton auf α -Amino-pyridin.

Die Reaktion verläuft unter starker Wärme-Entwicklung: Als 9.7 g Amino-pyridin und 15.5 g Brom-aceton in wenig Alkohol gelöst wurden, setzte unter Aufkochen eine energische Reaktion ein, die durch Abkühlen mit Wasser gemildert werden mußte. Das Gemisch erhitze sich dann von selbst noch einige Zeit; schließlich wurde es in einer Glasschale auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol verdampft war. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrte das Produkt zu einem dicken Brei; an der Luft zerflossen die Krystalle jedoch wieder, und es gelang nicht, sie von den nicht-krystallinischen Anteilen zu trennen.

Das Produkt wurde in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert. Die mit Pottasche getrocknete Lösung hinterließ einen kleinen Rückstand, der aus etwas verunreinigtem Amino-pyridin bestand. Die wäßrige Lösung wurde mit starker Soda-Lösung bis zu starker Trübung versetzt und dann mehrfach mit Äther extrahiert. Hierbei blieb ein wenig von unlöslichem Harz übrig. Der ätherische Auszug wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der hellrote, dünnflüssige Rückstand im Vakuum bei 20 mm Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. 110—140° etwa 2 g (fast reines Amino-pyridin).
2. 140—148° „ 2 g.
3. 148—150° „ 3.2 g (reines 2-Methyl-pyrimidazol).

5.061 mg Sbst.: 13.462 mg CO₂, 2.813 mg H₂O. — 5.928 mg Sbst.: 1.094 ccm N (15°, 743 mm).

C₈H₈N₂. Ber. C 72.73, H 6.06, N 21.21. Gef. C 72.54, H 6.18, N 21.32.

Gewicht des Wassers bei 0°: 1.6230 g, Gewicht des Methyl-pyrimidazols bei 23.4°: 1.8024 g. — Gewicht des Wassers bei 0°: 1.6002 g, Gewicht des Methyl-pyrimidazols bei 0°: 1.8024 g.

$$d_{23.4}^{23.4} = 1.1105, d_0^0 = 1.1263.$$

Das Methyl-pyrimidazol ist eine Flüssigkeit, die mit Alkohol, Äther und Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, aber aus wäßrigen Lösungen durch Zusatz von Soda ausgesalzen wird. Mit Säuren bildet es Salze, aus welchen schon Soda die freie Base abscheidet.

Das Bromhydrat des Methyl-pyrimidazols stellt weiße Krystalle dar, die in reinem Zustande an der Luft nicht zerfließen. Das Chloroplatinat des Methyl-pyrimidazols wurde schon früher beschrieben. Bei langsamer Krystallisation aus heißen wäßrigen Lösungen kann es in schön ausgebildeten, kurzen, roten Prismen erhalten werden. Beim Erwärmen in einer Capillare auf mehr als 200° wird es allmählich dunkel und dann schwarz. Die Lösungen des Methyl-pyrimidazols in Säuren geben mit Quecksilberchlorid einen schwerlöslichen, weißen Niederschlag.

Zur wäßrigen Mutterlauge wurde nach dem Extrahieren des Methyl-pyrimidazols mit Äther Ätznatron zugesetzt. Es schied sich eine dunkle, ölförmige Base aus, die in Äther schwer, in Essigester leichter löslich ist. Nach vielfachem Extrahieren der Base mit Essigester hinterblieb in kleiner Menge ein dickes, ungefärbtes Harz. Die Essigester-Lösung wurde rasch mit Pottasche getrocknet und der Ester dann auf einem Wasserbade abdestilliert. Hierbei blieb ein dickes, schwarzes Öl mit starkem, basischem, an das Methyl-pyridon-imid erinnerndem Geruch übrig.

Durch Lösen der Base in Salzsäure und Versetzen mit Platinchlorid ließ sich das Chloroplatinat als ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver darstellen, dessen Platin-Gehalt ziemlich gut dem Chloroplatinat der quaternären Base aus Methyl-pyrimidazol und Brom-aceton entsprach, doch war das Salz noch nicht völlig rein.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck zersetzte sich die Base unter Wasser-Abscheidung. Es wurden dabei außerdem ungefähr 2 g reines Methyl-pyrimidazol und 1 g einer höheren Fraktion erhalten, während im Kolben ein dickes Harz zurückblieb.

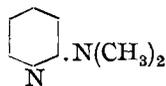
Das Methyl-pyrimidazol wird also beim Zusammenwirken von Brom-aceton und α -Amino-pyridin mit kleinerer Ausbeute als das Phenyl-pyrimidazol aus Phenacylbromid erhalten — wie es scheint, hauptsächlich wegen der weiteren Einwirkung des Brom-acetons auf das gebildete Methyl-pyrimidazol, da hier einerseits noch eine große Menge vom Amino-pyridin übrigbleibt und sich andererseits große Quantitäten des quaternären Ammoniumsalzes aus dem Methyl-pyrimidazol und Brom-aceton bilden.

321. A. E. Tschitschibabin und R. A. Konowalowa: Über Halogenalkylate des α -Amino-pyridins.

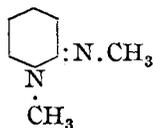
(Eingegangen am 4. August 1926.)

Das Erscheinen der Abhandlung von Magidson und Menschikow¹⁾ „Über quaternäre Pyridinbasen“ in diesen „Berichten“ zwingt uns, einige Resultate von Untersuchungen über Halogenalkylate des α -Amino-pyridins zu veröffentlichen, die von uns schon vor langer Zeit angefangen, aber bis jetzt noch nicht völlig zum Abschluß gebracht worden sind.

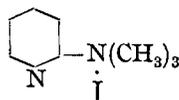
Wenn man berücksichtigt, daß nicht nur das α -Amino-pyridin selbst, sondern, wie in unserem Laboratorium festgestellt wurde, auch methylierte Derivate seiner beiden tautomeren Formen, das α -Dimethylamino-pyridin (I) und das *N*-Methyl- α -pyridon- α -methylimid (II), einsäurige Basen sind, so können von den beiden tautomeren Formen vier quaternäre methylierte Formen III, IVa, IVb und V abgeleitet werden. Von diesen kann die Form III



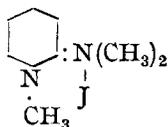
I.



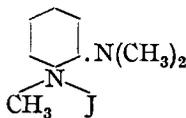
II.



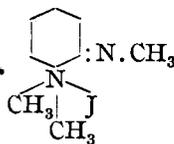
III.



IV a.



IV b.



V.

nur aus dem Dimethylamino-pyridin, die Form V nur aus dem Methyl-pyridon-methylimid erhalten werden. Die beiden Formen IVa und IVb können sich beim Methylieren aus dem Dimethylamino-pyridin und auch aus dem Methyl-pyridon-methylimid bilden. Die Struktur dieser beiden Formen

¹⁾ B. 59, 1209 [1926].