

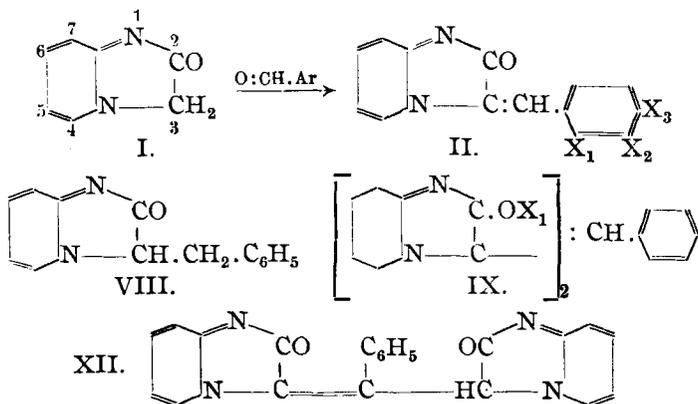
478. F. Reindel und A. v. Putzer-Reybegg: Über die Umsetzungsprodukte von Pyrimidazol-2 mit aromatischen Aldehyden und ringförmigen 1,2-Dicarbonylverbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. November 1926.)

Die sehr reaktionsfähige Methylengruppe des Pyrimidazolons-2 (2-Oxo-2,3-dihydro-pyrimidazol)¹⁾ (I), das wir inzwischen über sein Bariumsalz in freiem Zustande dargestellt haben, legte den Gedanken nahe, ihre Kondensationsfähigkeit mit Carbonylverbindungen, insbesondere mit aromatischen Aldehyden experimentell zu prüfen, wobei im einfachsten Falle die entsprechenden Benzyliden- oder Benzalverbindungen (II) zu erwarten waren. Derartige Verbindungen waren vor allem deswegen interessant, da aus der Tiefe ihrer Farbe ein Rückschluß auf die chromophoren Eigenschaften des Pyrimidazol-Ringsystems möglich war; denn diese Umsetzungsprodukte können in Parallele gesetzt werden mit den entsprechenden Derivaten des Oxindols und Indoxyls: den sog. Indogeniden.

Nach anfänglichen Mißerfolgen bei Verwendung des Pyrimidazolonnatriums, konnten wir durch Änderung der Versuchs-Bedingung: Kondensation in alkoholisch-salzsaurer Lösung, eine Reihe derartiger, gut kristallisierter Verbindungen erhalten: mit Benzaldehyd das orangegelbe 3-Benzal-pyrimidazol-2 (II), mit *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd bzw. *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd die gelben, im Phenylkern entsprechend substituierten Verbindungen (III, IV, V, VI), mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd das intensiv rot gefärbte *p*-Dimethylamino-benzal-pyrimidazol-2 (VII). Die Farbintensität dieser letzten Verbindung, sowie ihre leichte Bildungsweise lassen es zum raschen Nachweis von Pyrimidazol-2 geeignet erscheinen.



II.: $\text{X}_{1,2,3}=\text{H}$. III.: $\text{X}_1=\text{NO}_2$ $\text{X}_{2,3}=\text{H}$. IV.: $\text{X}_2=\text{NO}_2$ $\text{X}_{1,3}=\text{H}$.

V.: $\text{X}_1=\text{OH}$ $\text{X}_{2,3}=\text{H}$. VI.: $\text{X}_3=\text{OH}$ $\text{X}_{1,2}=\text{H}$.

VII.: $\text{X}_3=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{X}_{1,2}=\text{H}$. IX.: $\text{X}_{1,2}=\text{H}$. X.: $\text{X}_1=\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{X}_2=\text{H}$.

XI.: $\text{X}_1=\text{H}$ $\text{X}_2=\text{OH}$.

¹⁾ B. 57, 1381, 2092 [1924].

Der Farbintensität der so erhaltenen Verbindungen nach hat das Pyrimidazol-Ringsystem etwa die gleichen chromophoren Eigenschaften wie das Indol, denn das Benzal-oxindol und Benzal-indoxyl sind ebenfalls schwefelgelb bis orangegeb²⁾.

Die C = C-Doppelbindung ist in den oben erwähnten Verbindungen nicht besonders reaktionsfähig. Einwirkung von Brom führt nur zur Bildung eines leicht rückzuverwandelnden Perbromids, bei dem wahrscheinlich der Pyridin-Stickstoff in Aktion tritt, während die Doppelbindung unberührt bleibt; dagegen gelang es, auf dem Wege der katalytischen Hydrierung 2 Atome Wasserstoff anzulagern und so das farblose 3-Benzyl-pyrimidazol-2 (VIII) zu erhalten. Die Versuche, von den Benzalverbindungen aus zum 2.3-Dioxo-2.3-dihydro-pyrimidazol durch Oxydation zu gelangen, waren ohne Erfolg.

Unser weiteres Bestreben war darauf gerichtet, Verbindungen vom Typus des Di-[2-oxo-2.3-dihydro-pyrimidazol-3]-phenyl-methans (IX) zu gewinnen. Erwärmt man das salzsaure Salz des 3-Benzal-pyrimidazolons (II) mit Natriumacetat in wäßriger Lösung, so erhält man unter Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd einen farblosen, schön krystallisierten Körper, in welchem wahrscheinlich IX vorliegt. Wir konnten ihn wegen seiner Empfindlichkeit gegen Luft-Sauerstoff und erhöhte Temperatur nicht analysenrein erhalten; sein beständigeres, nach Schotten-Baumann darzustellendes Dibenzoylderivat jedoch ergab die für die Formel X berechneten Werte. Eigentümlicherweise wird das Methan IX bei der Benzoylierung in Pyridin gespalten, was aus der Bildung der schon bekannten¹⁾ Benzoylderivate des Pyrimidazolons-2 geschlossen werden kann.

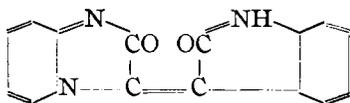
Die Empfindlichkeit gegen Luft-Sauerstoff veranlaßte uns, die Überführung des farblosen Methans IX mit Kaliumferricyanid in das kupferbronze-farbene, um 2 Wasserstoff-Atome ärmere Di-[2-oxo-2.3-dihydro-pyrimidazol-3]-phenyl-methen (XII) durchzuführen, dessen Reindarstellung über verschiedene Zwischenstufen gelang; durch Zinkstaub und Alkali wird dieses Methen zum farblosen Methan hydriert, das sich in alkalischer Lösung an der Luft wieder langsam oxydiert.

Unter denselben Bedingungen gelang die Darstellung des Di-[2-oxo-2.3-dihydro-pyrimidazol-3]-2'-oxyphenyl-methans, dessen Analyse durchgeführt werden konnte und für eine um 1 Mol. Wasser reichere Formel (XI + H₂O) spricht; da das Wasser bei 130° im Vakuum nicht entweicht, ist wahrscheinlich, daß einer der beiden Pyrimidazol-Kerne eine hydrolytische Aufspaltung erfahren hat zur entsprechenden Carbonsäure.

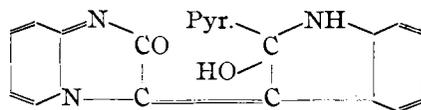
Erwähnt sei noch, daß die analoge Reaktion mit aliphatischen Aldehyden, Brenztraubensäure und Phenyl-acetaldehyd nicht gelingt.

Nach diesen Erfahrungen in der aromatischen Reihe war es naheliegend, die Reaktion auf ringförmige 1.2-Diketo-Verbindungen vom Typus des Isatins, des Thionaphthenchinons, des Acenaphthenchinons usw. zu übertragen; dabei bestand die Möglichkeit, unsymmetrische indigoide Farbstoffe vom Typus XIII zu erhalten. Nachdem die ersten Versuche mit dem reaktionsfähigeren 5.7-Dibrom-isatin gezeigt hatten, daß Farbstoffbildung eintritt, konnten wir auch mit 5-Brom-isatin, Isatin, Acenaphthenchinon und anderen intensiv rote Farbstoffe erhalten, die sich bei

²⁾ C. r. 149, 132; B. 16, 2197 [1883].

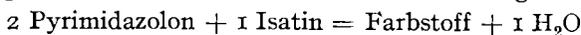


XIII.



XIV.

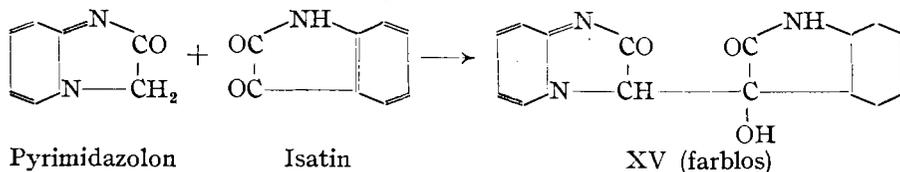
der Reduktion mit Zinkstaub-Natronlauge analog dem vorher beschriebenen Methen (XII) verhalten. Es zeigte sich aber, daß dieselben nicht nach dem Typus XIII gebaut, sondern daß sie nach der Gleichung:



entstanden sind, daß sie also auf 1 Mol. Diketoverbindung 2 Mole Pyrimidazolonen enthalten.

Eine völlig befriedigende Konstitutionsformel für die so erhaltenen zahlreichen Farbstoffe zu begründen, ist uns noch nicht gelungen. Unsere vorläufige Annahme, daß die Farbstoffe nach der Formel XIV gebaut sind, in der der zweite Pyrimidazol-Kern aldol-artig mit der zweiten Keto-Gruppe verknüpft ist, bringt aber diese Verbindungen in strukturelle Beziehungen zu dem ebenfalls intensiv gefärbten Methen XII, mit dem sie, wie schon erwähnt, in ihrem ganzen Verhalten nahe verwandt sind.

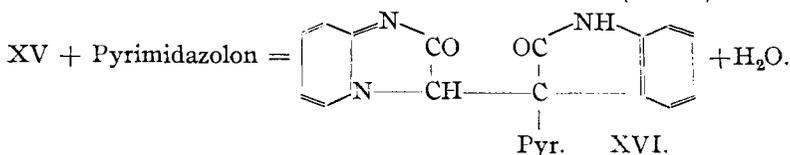
Überdies hat uns die Darstellung des Farbstoffs mit dem unsubstituierten Isatin erlaubt, die Entstehung desselben in mehreren Stufen zu verfolgen. Wir erhielten denselben über folgende, gut krystallisierte und durch Analysen gestützte Zwischenstufen hinweg:



Pyrimidazol

Isatin

XV (farblos)



Pyr. XVI.

XVI isomerisiert sich zu XIV (Farbstoff).

Die Reaktion beginnt demnach in der Kälte mit einer Aldol-Kondensation, die zu einem farblosen Produkt führt, das wir als 3-[Pyrimidazolyl-3']-dioxindol ansprechen; beim Erwärmen tritt der zweite Pyrimidazol-Kern unter Wasser-Austritt heran zu XVI, dem 3,3-Di-[pyrimidazolyl-3']-oxindol, das sich bei längerem Kochen in alkohol. Lösung oder bei Zugabe von Natronlauge innerhalb weniger Augenblicke zum Farbstoff XIV isomerisiert.

Die Farbstoffe mit Thionaphthenchinon (rot) und β -Naphthochinon (blau) konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Mit Benzil ließ sich keine Kondensation erreichen.

Die weitere Aufklärung der Konstitution dieser dreikernigen Farbstoffe, die hier wegen ihrer Krystallisationsfähigkeit aussichtsreicher ist, wird vielleicht neues Material liefern zur endgültigen Festlegung der Formel des in der voranstehenden Abhandlung erwähnten, durch direkte Oxydation des Pyrimidazolons-2 mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ erhaltenen amorphen Farbstoffs.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des freien Pyrimidazolons (I) aus seinem Natriumsalz¹⁾.

Zu einer heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösung von Pyrimidazolonnatrium gibt man eine molekulare Menge einer heißen Bariumchlorid-Lösung. Das ausfallende, mikrokristalline, hellgelbe Bariumsalz wird in wäßriger Suspension in der Hitze mit Kohlensäure zerlegt. Das Filtrat vom Bariumcarbonat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem absol. Alkohol digeriert. Das bei dem Verfahren in reichlicher Menge gebildete Pyridyl-glycin¹⁾ bleibt ungelöst; aus der alkohol. Lösung fällt man durch absol. Äther das in derben Spießen krystallisierende Pyrimidazolon-2. Aus wenig Alkohol: Schmp. 169⁰ unt. Zers.

6.680 mg Sbst.: 1.240 ccm N (15⁰, 723 mm). — C₇H₆ON₂. Ber. N 20.9. Gef. N 20.9.

Löslichkeit: sehr leicht in Wasser; leicht in Alkohol; unlöslich in Äther; gibt in wäßriger Lösung mit Pikrinsäure das früher¹⁾ beschriebene Pikrat: Schmp. 207⁰ unter Zersetzung.

2. 3-Benzal-pyrimidazolon-2 (II): 1.7 g salzsaures Pyrimidazolon ($\frac{1}{100}$ Mol.) und 1.5 g Benzaldehyd werden in absolut-alkoholischer Suspension etwa 1 Stde. gekocht; das salzsaure 3-Benzal-pyrimidazolon-2 scheidet sich als dicker Brei in citronengelben, bauchigen Nadeln aus. Ausbeute: Rohprodukt: 80—96% aus Eisessig: Schmp. 253⁰ unt. Zers.

1. 5.300 mg Sbst.: 0.5243 ccm N (17⁰, 724 mm). — 2. 15.01 mg Sbst. brauchen 0.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₁₄H₁₁ON₂Cl. Ber. N 10.8, Cl 14.0. Gef. N 11.1, Cl 13.7.

Das Salz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von heißem Eisessig.

Mit eisgekühlter Natriumacetat- oder Natriumcarbonat-Lösung kann aus dem salzsauren Salz das in orangefelben prismatischen Spießen krystallisierende 3-Benzal-pyrimidazolon (II) erhalten werden. Es läßt sich nach sorgfältiger Befreiung von Soda aus Alkohol umkrystallisieren: Schmp. 233⁰. Ausbeute quantitativ.

1. 0.1346 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 2. 4.460 mg Sbst.: 0.5282 ccm N (17⁰, 724 mm).

C₁₄H₁₀ON₂. Ber. C 75.6, H 4.5, N 12.6. Gef. C 75.2, H 4.7, N 12.9.

Es ist leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Äther, ebenso in Wasser und Alkali. Das noch Spuren von Soda enthaltende Rohprodukt gibt beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol einen farblosen, in feinen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 233⁰ unt. Zers. (vorher Gelbfärbung ab 190⁰). Der Analyse nach liegt ein Körper C₂₈H₂₆O₃N₄ (ber. C 72.1, H 5.6, N 12.0; gef. C 72.1, 72.3, H 5.6, 5.6, N 12.1, 11.9) vor, dessen Zusammenhang mit dem Benzal-pyrimidazolon aber nicht aufgeklärt werden konnte.

3. Katalytische Hydrierung des 3-Benzal-pyrimidazolons-2 (II) zum 3-Benzyl-pyrimidazolon (VIII): 0.5 g salzsaures Salz von II werden in absolut-alkoholischer Suspension mit 0.1 g Platinmohr und Wasserstoff hydriert. Es werden in 3 Stdn. 48 ccm (Theorie 45 ccm) H₂ aufgenommen. Die farblose Lösung wird nach dem Abfiltrieren des Pt mit absolut. Äther gefällt. Aus absol. Alkohol erhält man das salzsaure Salz in farblosen Nadeln: Schmp. 216⁰ unt. Zers. Ausbeute 70%.

21.976 mg Sbst.: 51.730 mg CO₂, 10.31 mg H₂O. — 4.630 mg Sbst.: 0.447 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₄H₁₂ON₂, HCl. Ber. C 64.4, H 5.0, N 10.8. Gef. C 64.2, H 5.2, N 10.85.

Pikrat aus Alkohol: Schmp. 189° unt. Zers.

4. Einwirkung von Brom auf das 3-Benzal-pyrimidazon-2 (II).

2.6 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) salzsaures Salz von II werden in 5 ccm heißem Eisessig mit 1.6 g Brom ($\frac{1}{100}$ Mol.) in 5 ccm warmem Eisessig versetzt. Unter Entweichen von Salzsäure krystallisiert beim Erkalten das gelbe Perbromid des 3-Benzal-pyrimidazolons-2 in Nadeln aus. Aus Eisessig: Schmp. 171—173° unt. Zers. Scheidet in wäßriger Suspension aus Jodkalium Jod aus; liefert mit eisgekühlter Soda-Lösung den Ausgangskörper zurück.

13.110 mg Sbst.: 3.44 ccm $n_{D^{20}}$. AgNO₃. — 5.767 mg Sbst.: 0.390 ccm N (18°, 722 mm).

C₁₄H₁₀ON₂Br₂. Ber. N 7.3, Br 41.8. Gef. N 7.6, Br 41.9.

Nach dem unter 2 geschilderten Verfahren wurden ferner dargestellt:

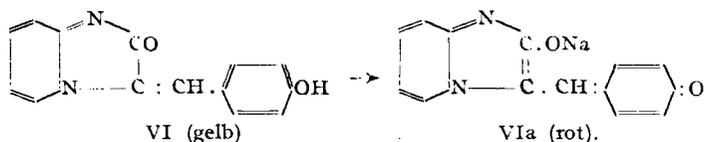
a) das hellgelbe salzsaure *o*-Nitrobenzal-pyrimidazon-2 (III): aus Eisessig: Schmp. 239° unt. Zers.; freier Körper: aus Eisessig-Äther: orange-gelb, Schmp. 214° unt. Zers.;

b) das ebenfalls hellgelbe Sulfat des *m*-Nitrobenzal-pyrimidazolons (IV); aus dem zunächst erhaltenen salzsauren Salz mit konz. H₂SO₄ und Wasser dargestellt: Schmp. 236° unt. Zers.; die freie Verbindung krystallisiert nicht. Mit Brom entstehen in beiden Fällen Perbromide.

c) das eigelbe salzsaure *o*-Oxybenzal-pyrimidazon-2 (V): Schmp. 245° unt. Zers.; die freie Verbindung nicht krystallisiert.

d) das gelbe salzsaure *p*-Oxybenzal-pyrimidazon-2 (VI): Sulfat daraus (siehe unter b): Schmp. 237° unt. Zers.; bildet mit 10-proz. Natronlauge ein in prachtvollen roten Nadeln krystallisierendes Natriumsalz, aus dem mit Essigsäure das freie *p*-Oxybenzal-pyrimidazon (VI) ausfällt; aus Eisessig gelbe Nadeln, Schmp. 278° unt. Zers.

Der Farbenumschlag beim Auflösen von VI in Natronlauge (gelb nach tief rot) macht es wahrscheinlich, daß das Natriumsalz sich von der isomeren Form VIa eines Chino-methans ableitet:



Einen analogen Farben-Umschlag zeigt auch das unter c) erwähnte *o*-Oxy-Derivat.

e) das blauviolette, salzsaure [*p*-Dimethylamino-benzal]-pyrimidazon-2 (VII); aus Alkohol: Schmp. 256° unt. Zers. Freie Verbindung aus dem salzsauren Salz mit Ammoniak; aus Eisessig-Äther: lange, ziegelrote Nadeln, Schmp. 275° unt. Zers.

5. Darstellung des Di-[2-oxo-2.3-dihydro-3-pyrimidazolyl]-phenylmethans (IX) bzw. seines Dibenzoylderivates (X).

Beim Kochen des unter 2 beschriebenen salzsauren Salzes mit Wasser und Hinzufügen von Natriumacetat bis zum Verschwinden der Kongo-Reaktion krystallisiert ein farbloser Körper vom Schmp. 207° unt. Zers.

aus; er läßt sich nicht analysenrein gewinnen, da er sich bei mäßiger Temperatur intensiv rot färbt; beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht er in einen anderen, ebenfalls farblosen Körper vom Schmp. 248° unt. Zers. über. Der Analyse nach enthält der Körper 1 Mol. Wasser mehr als Formel IX (siehe auch unter Nr. 7).

3.410 mg Sbst.: 8.441 mg CO₂, 1.698 mg H₂O. — 5.140 mg Sbst.: 0.681 ccm N (17°, 717 mm). — 3.727 mg Sbst.: 0.492 ccm N (17°, 709 mm).

C₂₁H₁₆O₂N₄. Ber. C 70.5, H 4.5, N 15.7.

C₂₁H₁₈O₃N₄. „ „ 67.4, „ 4.9, „ 14.9.

Gef. „ 67.5, „ 5.4, „ 14.7, 14.5.

Der Körper vom Schmp. 248° löst sich sowohl in Mineralsäuren als auch in Alkali und wird bei Zusatz von Natriumacetat zur sauren bzw. von Essigsäure zur alkalischen Lösung in den Körper vom Schmp. 207° verwandelt. Beide Körper geben mit konz. Natronlauge ein in Blättchen krystallisierendes Natriumsalz und mit Phenyl-hydrazin das Phenylhydrazon des Benzaldehyds zu 70%.

Bei der Benzoylierung dieses Natriumsalzes in Pyridin oder nach Schotten-Baumann entsteht das Dibenzoylderivat des Methans IX (X). Blättchen aus Alkohol: Schmp. 204° unter schwacher Zersetzung.

3.168 mg Sbst.: 8.670 mg CO₂, 1.226 mg H₂O. — 5.576 mg Sbst.: 0.500 ccm N (15°, 723 mm).

C₃₅H₂₄O₄N₄. Ber. C 74.4, H 4.3, N 9.9. Gef. C 74.6, H 4.3, N 10.1.

Bei der Benzoylierung der freien Körper vom Schmp. 207° und Schmp. 248° entsteht das schon bekannte¹⁾ alkali-lösliche Benzoylderivat des Pyrimidazolons-2 (Schmp. 290°).

6. Oxydation des Di-[2-oxo-2.3-dihydro-3-pyrimidazolyl]-phenylmethans (IX) zum entsprechenden Methen (XII).

Bei der Oxydation des Methans IX (Schmp. 207° und Schmp. 248°, siehe unter 5) in alkalischer Lösung mit der 3-fachen theoretischen Menge Kaliumferricyanid krystallisieren nach dem Ansäuern mit Essigsäure rotbraune Spieße aus, die ein ferri- oder ferrocyanwasserstoffsäures Salz des Methens XII darstellen. Das freie Methen wird über das rote krystallisierte Natriumsalz mit Kohlensäure in Form von rotbraunen, rhombischen Tafeln erhalten. Umfällen aus Soda mit Essigsäure. Schmp. 207° unt. Zers.

3.492 mg Sbst.: 8.980 mg CO₂, 1.390 mg H₂O. — 5.750 mg Sbst.: 0.8212 ccm N (19°, 719 mm).

C₂₁H₁₄O₂N₄. Ber. C 71.2, H 3.9, N 15.8. Gef. C 71.8, H 4.4, N 15.8.

Es ist in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich, dagegen löslich in Mineralsäuren und Alkali.

7. Darstellung des Di-[2-oxo-2.3-dihydro-3-pyrimidazolyl]-2'-oxyphenyl-methans (XI): Nach dem unter Nr. 5 beschriebenen Verfahren wurde mit *o*-Oxybenzal-pyrimidazol-2-yl (V) ein weißer, aus Alkohol in Prismen krystallisierender Körper vom Schmp. 216° unt. Zers. erhalten. Er enthält 1 Mol. Wasser mehr als der Formel XI entspricht; beim Trocknen bei 130° im Vakuum entweicht das Wasser nicht.

2.409 mg Sbst.: 5.691 mg CO₂, 1.035 mg H₂O. — 3.680 mg Sbst.: 0.488 ccm N (16°, 708 mm).

C₂₁H₁₆O₄N₄. Ber. C 64.6, H 4.6, N 14.4. Gef. C 64.65, H 4.8, N 14.5.

Gibt in alkalischer Lösung mit Ferricyanid ein rotes Methen, das aber nicht krystallisiert.

8. Einwirkung von Isatin auf salzsaures Pyrimidazol-2.

a) in der Kälte: Molekulare Mengen Isatin und salzsaures Pyrimidazol werden in alkohol. Suspension 1 Stde. geschüttelt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz (Schmp. 230⁰) wird in Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Die auskrystallisierenden farblosen Spieße des freien Körpers (XV) schmelzen bei 170⁰ unter Rotfärbung.

0.0912 g Sbst. (bei 105⁰ im Vakuum getrocknet): 0.2088 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 4.670 mg Sbst.: 0.6292 ccm N (19⁰, 719 mm).

C₁₅H₁₁O₃N₃. Ber. C 64.07, H 4.1, N 14.9. Gef. C 64.0, H 4.5, N 14.9.

Der Analyse nach kommt dem Körper jedenfalls die Konstitution XV zu. Durch verd. Salzsäure wird die Verbindung in die Komponenten gespalten; die Versuche, Wasser abzuspalten, um zu XIII zu gelangen, waren erfolglos.

b) in der Hitze: 1 Mol. Isatin und 2 Mole salzsaures Pyrimidazol, in alkohol. Suspension 1 Stde. gekocht, vereinigen sich unter Wasser-Austritt zum farblosen salzsauren Salz des 3,3-Di-pyrimidazol-oxindols (XVI), das sich bald ausscheidet; mit Natriumacetat in wäßriger Lösung entsteht die freie Verbindung XVI; aus Wasser: Schmp. 249⁰ unt. Zers.

0.1676 g Sbst.: 0.4067 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 5.470 mg Sbst.: 0.842 ccm N (17⁰, 723 mm).

C₂₂H₁₅O₃N₅. Ber. C 66.4, H 3.9, N 17.6. Gef. C 66.2, H 4.0, N 17.3.

Mit Natronlauge entsteht der unter 8c) beschriebene intensiv rote Farbstoff. Dibenzoylderivat (in Pyridin dargestellt): farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 241⁰ (ber. C 71.4, H 3.8, N 11.6; gef. C 71.4, H 4.2, N 11.6).

c) Die Isomerisierung zum Farbstoff XIV erfolgt durch 1-stdg. Kochen des 3,3-Di-pyrimidazol-oxindols (XVI) in Alkohol. Die auskrystallisierenden, roten Spieße des Farbstoffs sind analysenrein. Schmp. 281⁰ unt. Zers. Die Isomerisierung gelingt auch bei Ausschluß von Luft.

20.220 mg Sbst.: 48.880 mg CO₂, 7.475 mg H₂O. — 5.810 mg Sbst.: 0.916 ccm N (15⁰, 723 mm).

C₂₂H₁₅O₃N₅. Ber. C 66.4, H 3.9, N 17.6. Gef. C 65.9, H 4.1, N 17.8.

9. Durch Kochen von 1 Mol. ringförmiger Diketoverbindung und 2 Molen salzsaurem Pyrimidazol in alkohol. Lösung wurden noch weitere, analog XIV gebaute, schön krystallisierte Farbstoffe erhalten mit:

5,7-Dibrom-isatin: rote Nadeln, Schmp. 294⁰ unt. Zers.,

5-Brom-isatin: rote Nadeln, Schmp. 287⁰ unt. Zers.,

Acenaphthenchinon: rote Nadeln, Schmp. 280⁰ unt. Zers.

Mit Thionaphthenchinon, α -Isatin-anil, 2,2-Dibrom-3-keto-thionaphthen, sowie mit α - und β -Naphthochinon wurden dagegen nur amorphe Farbstoffe erhalten.

Alle beschriebenen Farbstoffe lassen sich mit Zinkstaub und Natronlauge zu gelben Lösungen von Lenkverbindungen reduzieren, die bei längerer Einwirkung von Luft-Sauerstoff den ursprünglichen Farbstoff zurückbilden.