Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine);

von

E. von Meyer.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über die Polymerisation von Nitrilen¹⁾, sowie an die seitdem veröffentlichten wichtigen Arbeiten A. Pinner's²⁾ über Oxypyrimidine will ich einige kurze Mittheilungen machen, welche zur Ergänzung der früheren Beobachtungen dienen sollen.

Zunächst mögen zwei Versehen berichtigt werden: nämlich die Angaben über die Schmelzpunkte des Amido- und des Oxy-Methyldiphenylmiazins.³⁾

Das erstere schmilzt bei 168°, nicht bei 172°, die Oxyverbindung bei 250°, nicht bei 256°.

Herr R. Schwarze⁴⁾ hat auf meine Veranlassung die eben genannten Basen näher untersucht und ihre Constitution durch Auffindung anderer Bildungsweisen endgültig festgestellt. — Das Amido-Methyldiphenylmiazin entsteht nach ihm durch Einwirkung von Natrium, sowie von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Cyanäthyl und Cyanphenyl. — Das Oxy-Methyldiphenylmiazin hat Hr. Schwarze durch Condensation von Benzamidin und Methylbenzoylessigäther dargestellt und damit den Beweis für die angenommene Constitution erbracht:

Durch Behandeln dieses Oxy-Methyldiphenylmiazins mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung habe ich das Methyl zu Carboxyl oxydiren können. Die Einwirkung geht, selbst in der Wärme, langsam voran; gleichzeitig wird der Geruch nach Ammoniak und Benzonitril bemerkbar, was auf eine weiter gehende Zersetzung hinweist. Aus der farblosen Lösung wird das Oxydationsprodukt mit verdünnter Salzsäure gefällt und sodann zur Beseitigung unangegriffener Oxybase mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 336 u. 39, 188 u. 262.

²⁾ Ber. 22, 1600, 1612 ff.

³⁾ Dies. Journ. [2] 39, 195 u. 197.

⁴⁾ Hr. Schwarze wird über seine, die Polymerisation der Nitrile betreffenden Untersuchungen bald ausführlich berichten.

Carbonsäure löst. Das Filtrat liefert mit Salzsäure eine Fällung, welche aus Alkohol in schönen, schwach gelblichen Prismen krystallisirt; sie schmelzen unter Entwicklung von Kohlensäure bei 236°.

0,133 Grm. gaben 11,1 Ccm. N bei 10° und 760 Mm. Druck = 0,013287 Grm. = 10,0%. Die Verbindung $C_{17}H_{13}N_2O_3$ enthält 9,6% N.

Man konnte erwarten, dass aus dieser Verbindung, dem Oxy-Carboxyldiphenylmiazin, durch Abspaltung von Kohlensäure das Oxydiphenylmiazin entstehen werde, gemäss der Gleichung:

Erhitzt man jene Verbindung im Diphenylaminbad auf 250° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, so hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Masse, welche von mässig concentrirter Kalilauge grösstentheils gelöst wird. Durch Fällen dieser Lösung mit Salzsäure, Digeriren des Niederschlages mit verdünntem Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Produkt in gelblichen, dünnen Nadeln von 280,5° Schmelzpunkt (uncorr.).

0,1163 Grm. gaben 11,7 Ccm. N bei 21° und 754 Mm. Druck = 0,01321 Grm. = 11,36% N; berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O$ 11,29%.

Obwohl der Schmelzpunkt einige Grade niedriger liegt, als der von Pinner für sein „Diphenyloxypyrimidin“¹⁾ ermittelte (284°), zweifle ich doch nicht an der Identität beider Körper, denen auch nach ihren Bildungsweisen die gleiche Constitution zukommt.

Der von mir in Aussicht gestellte Versuch, das Oxy-

und Propionylpropionäther darzustellen, ist von Hrn. Schwarze ausgeführt worden. Die dabei erhaltene Base von der erwarteten Zusammensetzung hat die Schmelztemperatur 167,5°, ist also mit der aus Kyanmethäthin erhaltenen „Oxybase“ (von 150° Schmelzp.) isomer. Meine aus theoretischen Gründen abgeleitete Vermuthung²⁾, dass diese Base das Oxydiäthylmiazin sei, ist somit, wenigstens mittelbar, bestätigt worden.

Leipzig, August 1889.

¹⁾ Ber. 22, 1626.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 267.

³⁾ A. a. O. S. 267.