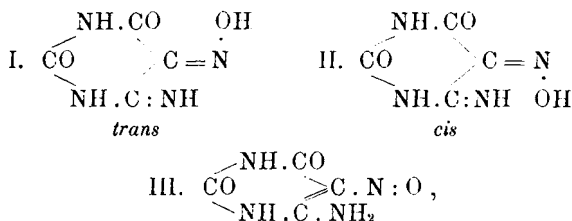


226. J. Lifschitz und Léon Kritzmann: Über Farbisomerie und Salzbildung bei Imido-violursäuren.

(Eingegangen am 5. Oktober 1917.)

Die bisherigen Untersuchungen über Chromoisomerie und Polychromie — besonders auch bei Oximido-ketonen — weisen in mehrfacher Hinsicht über sich hinaus. Die weitere Verfolgung der beobachteten Isomerien und Umwandlungen an neuem geeigneten Material, die weitere Prüfung der rein spektroskopisch gewonnenen, wenn auch vielfach unabhängig gestützten Konstitutionsbilder bleibt durchaus erwünscht. Darüber hinaus hat aber gerade das Studium derartiger Isomerie-Phänomene erneut die allgemeine Bedeutung der Nebenvalenzfunktion in organischen Verbindungen und die Notwendigkeit ihrer exakten Erforschung kennen gelehrt.

In beiden Richtungen schien die Untersuchung der Isomerie-Verhältnisse bei unsymmetrischen Analogen der Violursäuren, vor allem den Imido-violursäuren (I, II), interessantes Material zu versprechen. Hier sind außer Stereoisomerie:



die bei der *cis*-Form II durch innere Salzbildung beeinflusst werden kann, sowohl Nitroso-enol- als Nitroso-amido-Tautomerie möglich, und jede dieser Isomerien muß, wie wohl kaum darzulegen, auch spektroskopisch interessante Effekte mit sich bringen.

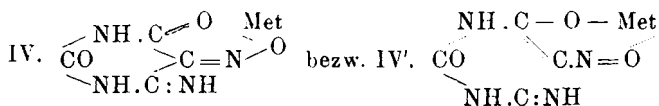
Gelegentlich seiner Harnsäure-Synthese erhielt nun W. Traube¹⁾ als Zwischenprodukte Natriumsalze einer von ihm als Nitroso-amidopyrimidon III formulierten Verbindung. Traube hat diese Verbindung selbst nicht isoliert, es entging ihm sogar, daß die beiden²⁾ von ihm angegebenen Darstellungsmethoden zu zwei verschiedenen Natriumsalzen — einem sauren und einem neutralen — führten. Die naheliegende Vermutung, daß diese Salze sich von der Imido-violursäure ableiteten, konnte leicht bestätigt werden.

Ausgehend von dem neutralen Natriumsalze Traubes, das nach einem von uns abgeänderten Verfahren leicht und in guter Ausbeute

¹⁾ B. 33, 1381, 3044 [1900]. ²⁾ l. c.

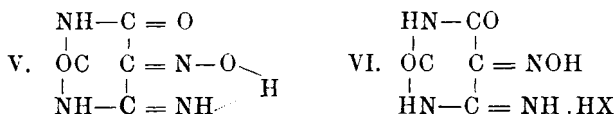
rein zu erhalten ist, gelangt man durch Zerlegen mittels verdünnter Mineralsäuren zum freien Grundkörper. Das so erhaltene Nitroso-amido-pyrimidon ist rot und löst sich in Wasser mit blautichig roter Farbe. Infolge der Anwesenheit einer freien Amido- bzw. Imido-gruppe in seinem Molekül besitzt es ausgesprochen amphoteren Charakter und bildet sowohl mit Basen als mit Säuren wohlcharakterisierte Salze¹⁾. Während aber das Nitroso-amido-pyrimidon selbst, seine bisher gefaßten Alkylderivate und Salze mit Basen nur farbig (zum Teil, wie gezeigt werden wird, auch in verschiedenfarbigen Formen) erhalten werden können, sind die Säuresalze in reinem Zustande sämtlich weiß und farblos in starker, wäßriger Säure löslich.

Die rosa bis rot gefärbten Alkali- und Erdalkalisalze sind nun in jeder Hinsicht den Violuraten analog und nur durchwegs etwas höher farbig als letztere. Tafel I lehrt die vollkommene spektroskopische, und darum sicher auch konstitutive Ähnlichkeit beider Stoffklassen und bestätigt somit die von vornherein wahrscheinliche Formulierung der Traubeschen Salze als Imido-violurate (IV.). Wie bei den Violuraten:



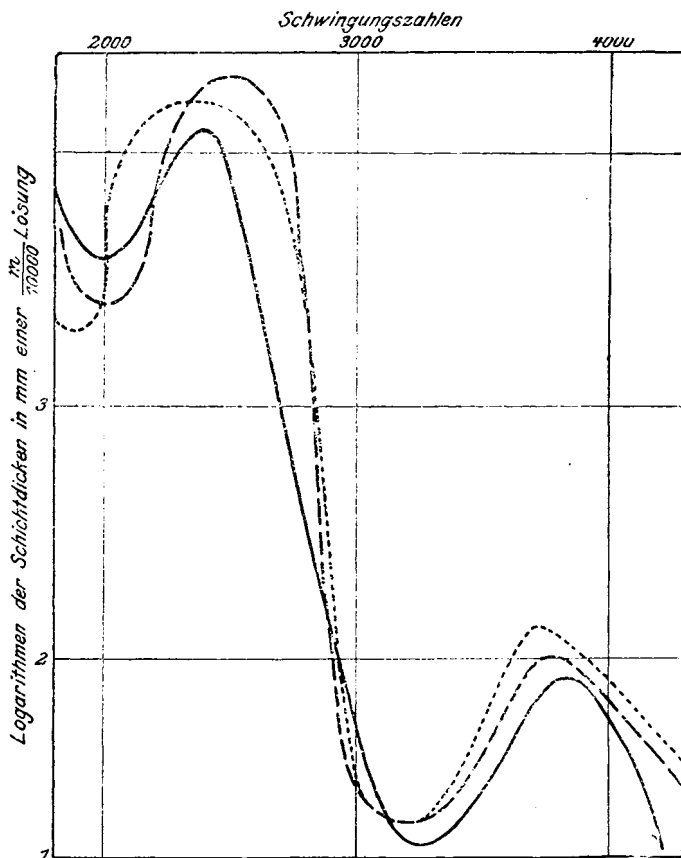
und verwandten Oximidoketonen wäre danach auch hier das Farbband auf die — durch Nebenvalenz als Chromophor modifizierte — Nitrosogruppe, das Ultraviolettband auf den Nebenvalenzring zurückzuführen.

Diese Auffassung läßt sich aber im vorliegenden Falle spektroskopisch direkt beweisen. Während die Violursäuren selbst farblos sind und auch im Ultraviolett, im Gegensatz zu ihren Salzen, nur schwach selektiv absorbieren, ist die Imido-violursäure ihrem Salze optisch (und darum sicherlich auch strukturell) analog. Wenn ihr Spektrum insbesondere dasselbe Ultraviolettband aufweist wie das des Salzes, so kann dies nur auf Nebenvalenzbetätigung im Sinne der



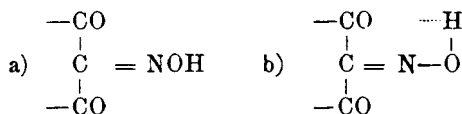
¹⁾ Dieser amphotere Charakter tritt auch bei dem von uns ebenfalls studierten elektrolytischen Verhalten des Nitroso-amido-pyrimidons deutlich hervor; über diesen Punkt wird später in anderem Zusammenhang zu berichten sein.

Tafel I.



————— Diphenyl-violursäures Lithium in Aceton bzw. Essigester.
 Nach A. Hantzsch und R. Robison, B. 43, 45 [1910].
 - - - - - Imido-violursäures Natrium } in Wasser.
 Freie Imido-violursäure

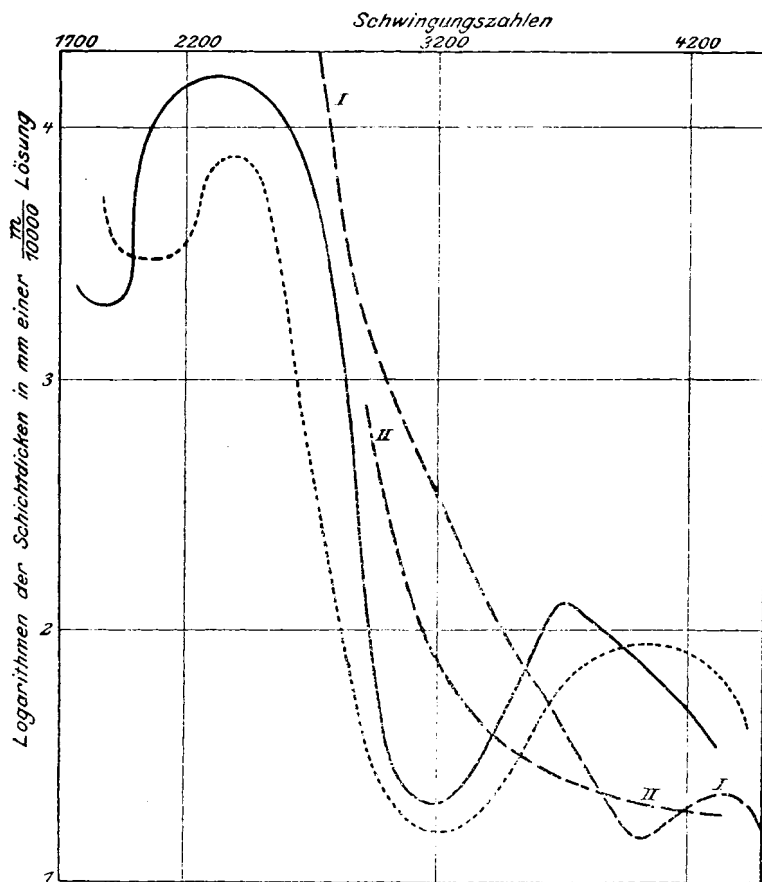
Formel V zurückgeführt werden. Denn einmal zeigen die Violursäuren, die nur die Gruppe a enthalten, dieses Band nicht, es besteht also keine Tendenz zur Ausbildung eines Nebenvaleenzringes b.



Andererseits zeigt die stark mineral-saure Lösung der Säuresalze des Nitroso-amido-pyrimidons, denen nur die Formel VI zukommen kann, und

in denen eine Nebenvalenzbetätigung zum Imidstickstoff unterbunden ist, dieses Band nicht und absorbiert ähnlich der freien Violursäure in Alkohol bezw. Chloroform (Tafel II).

Tafel II.



- Imido-violursäure in Wasser.
 - Imido-violursäure in überschüssiger Natronlauge.
 - I. Diphenyl-violursäure in Chloroform.
 - II. Imido-violursäure in starker wäßriger Salzsäure.
- (Nach A. Hantzsch und R. Robison), l. c.¹⁾.

¹⁾ Die geringe Verschiedenheit der Kurven I und II ist möglicherweise zum großen Teil durch die verschiedene Apparatur und besonders durch die verschiedene Ablesungsmethode von Hantzsch und Robison und uns verschuldet.

Diese Tatsachen sind im Hinblick auf eine von H. Ley¹⁾ gelegentlich erwogene Auffassung des Ultraviolettbandes von Violuraten und anderen konjugierten Salzen von Bedeutung. Danach sollte dieses Band zwar auch den entsprechenden, nicht konjugierten Säuren selbst zukommen, bei diesen aber im sehr kurzwelligen Ultraviolett liegen. Bei der Salzbildung sollte das Band durch den bathochrome Einfluß des Metalls in den untersuchten Spektralbereich verschoben werden, da O-Met. ein stärkeres Auxochrom als OH ist. Daß indes die Anwesenheit des Metalls für das Ultraviolettband der Imido-violurate und darum auch der völlig analogen Violurate, keine Bedeutung haben kann, geht aber aus dem Dargelegten hervor.

Das Ultraviolettband derartiger konjugierter Stoffe kann also nur durch die im Molekül auftretende Nebenvalenz-Betätigung bedingt sein, womit die auch von dem einen von uns (Lifschitz) vertretene Formulierung von neuem bewiesen ist.

Die geringe quantitative Verschiedenheit zwischen der Imido-violursäure und ihrem Alkalisalz wird durch die Verschiedenheit der beiden Formeln V und IV vollauf erklärt; schon insofern, als ja V und IV sich von stereoisomeren Oximido-ketonen berleiten.

Das saure Natriumsalz absorbiert ähnlich dem neutralen Alkalisalz und der Säure²⁾.

Der Einfluß überschüssigen Alkalis auf das Spektrum des Alkalisalzes (Tafel II) erklärt sich durch die partielle Bildung von Polyalkalisalzen, die zwar nicht gefaßt wurden, deren Typus aber in den Tribarium- und Trisilbersalzen festgelegt worden ist.

Die somit als Imido-violurate erkannten und konstitutiv aufgeklärten Alkali- und Erdalkalisalze zeigen keinerlei bemerkenswerte Variochromien, sie sind sämtlich nur in der einen, mehr oder weniger tiefroten Form erhältlich. Auch die sauren Alkalisalze, die wie bei den Violuraten etwas tiefer farbig, und die Polymetallsalze, die auch hier gelb sind, bieten kein besonderes Interesse.

Farbverschiedene Formen treten dagegen zunächst beim Magnesiumsalz (gelb + 6H₂O, rot wasserfrei) und dem Brucinsalze (gelb + 2½ H₂O, rot und blau wasserfrei) auf. Da indes alle diese farbverschiedenen Formen sich mit derselben roten Farbe lösen, war ein direkter Isomeriebeweis vorerst nicht möglich.

¹⁾ H. Ley: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911.

²⁾ Genaue Angaben hierüber, sowie über die Lichtabsorption des Isosnitroso-cyanacetyl-harnstoffes wird die Züricher Dissertation von L. Kritzmann enthalten.

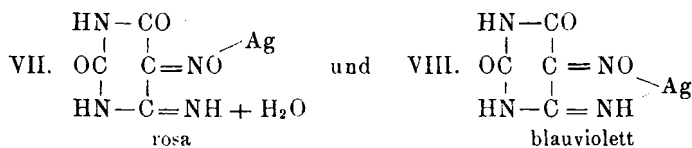
Bemerkenswerterweise zeigen die roten, wäßrigen Brucinsalzlösungen anomale Rotationsdispersion:

Wellenlänge in $\mu\mu$	656.3	626	589.3	367.5
Spezifische Drehung $[\alpha]^{19^\circ}$	-15°	-17°	-13.6	-8.0

Die Frage, ob auch die farbigen Salze anderer Säuren mit farblosen, aktiven Basen derartiges Verhalten zeigen, wird gegenwärtig von dem einen von uns und B. Hepner studiert. Da es vorläufig als höchst unwahrscheinlich erachtet werden muß, daß unter dem Einfluß der aktiven Base eine Spaltung der Imido-violursäure erfolgt sein könnte, so muß die anomale Rotationsdispersion derartiger Salze auf ihre innerkomplexe Struktur zurückgeführt werden¹⁾. Die aktive Base würde dabei durch Bindung an zwei verschiedene Gruppen des Imido-violursäure-Moleküls mit diesem in ähnlicher Weise zu einem aktiven, farbigen Komplex verschmelzen, wie etwa optisch aktive Diamine, bei Besetzung zweier Koordinationsstellen mit den Kobalt- oder Chromkomplexen. Damit wäre zugleich eine neue Methode zur Erkennung innerkomplexer Strukturen begründet.

Daß mindestens zwei der farbverschiedenen Brucinsalze wirklich isomer sein dürften, wird bis zu gewissem Grade wahrscheinlich durch die Analogie zu den nunmehr zu besprechenden Silbersalzen.

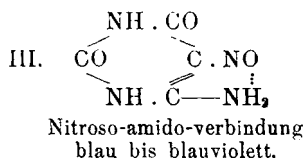
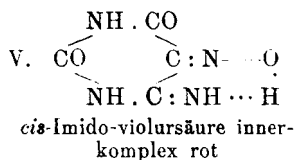
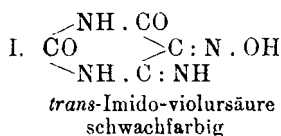
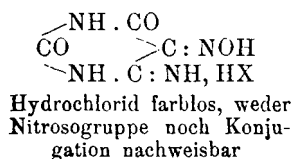
Die beiden rosenrot und blauviolett gefärbten Formen des Mono-silbersalzes sind zwar — ähnlich wie die Brucinsalze — leicht ineinander umwandelbar, dürften aber dennoch wahre Isomere sein. Denn unter völlig gleichen Bedingungen liefern sie, mit demselben Reagens (Äthyljodid) behandelt, wie im Versuchs-Teil gezeigt wird, völlig verschiedene Produkte. Man darf sie demnach, da Polymerie nach den bisherigen Erfahrungen unwahrscheinlich ist, wohl als Isomere der Formeln:



ansprechen, wobei das rosafarbene, dem Violurat ähnliche Salz von der *trans*-(VII.), das violette von der *cis*-(VIII.) Imidoximform abzuleiten wäre. Andeutungen ähnlicher Isomerien liegen auch beim Kupfersalz vor.

¹⁾ Vergl. hierzu auch die früheren Ausführungen von J. Lifschitz: Die Änderung der Lichtabsorption usw., Stuttgart 1914, S. 119ff.

Die Existenz derartiger Isomeren ist im vorliegenden Falle von Bedeutung im Hinblick auf das überraschende Auftreten von drei farbverschiedenen Formen des freien Nitroso-amido-pyrimidons bezw. der freien Imido-violursäure. Zum ersten Male erweist sich hier die Variochromie oder Chromoisomerie nicht, wie bei den Violursäuren, auf die Salze beschränkt. Außer der bereits erwähnten roten, aus dem Alkalisalz erhältlichen, existieren nämlich noch eine gelborange und eine blauviolette Form, ganz ähnlich wie bei den Brucin- und Silbersalzen, welche letztere als isomer erkannt wurden. Alle drei Formen sind wasserfrei. Die gelborange Form entsteht bei der Hydrolyse der Säuresalze, die blauviolette primär bei der Nitrosierung des Amidopyrimidons oder beim Erhitzen der anderen Formen; beide wandeln sich leicht in die rote, beständigste Form um. Bedenkt man, daß die rote Form nur nach Formel V, ihrem optisch ähnlichen Salze analog, die Säuresalze nur nach Formel VI konstituiert sein können, endlich, daß rote und blauviolette isomere Salze existieren, so erscheint die Annahme, daß die isolierten orangegelben, roten und blauvioletten Formen Gemische sind, in denen jeweils eine der Molekülarten I, V und III vorherrscht, sehr wahrscheinlich:

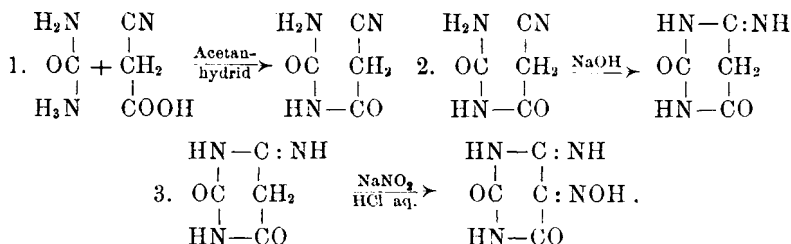


Mit diesen Formeln stehen sowohl Bildungsweisen wie Eigenschaften der drei Formen in bestem Einklang. Es steht zu hoffen, daß die Untersuchung homologer Stoffe, bei denen bessere Löslichkeits- und Beständigkeitsverhältnisse der verschiedenen Modifikationen zu erwarten sind, den vollständigen Nachweis dieser interessanten Chromoisomeren erlauben wird. Damit wären von den theoretisch möglichen Isomeren unserer Stoffe drei an der freien Verbindung nachgewiesen.

Über die Ergebnisse der bezüglichen, bereits begonnenen Studien wird später berichtet werden.

(Versuchs-Teil¹⁾).

Als Ausgangsmaterial diente das neutrale Alkalisalz des 4-Amido-5-nitroso-2,6-dioxy-pyrimidins, zu dem man durch folgende Reaktionen gelangt:



Zu dem Verlaufe dieses Vorganges sei noch bemerkt, daß die Anwendung reiner Cyan-essigsäure im Interesse der Ausbeuten durchaus geboten ist. Die Kondensation zu Cyanacetyl-harnstoff erfolgt viel vorteilhafter als nach Traube gemäß der Patentvorschrift 175 415²⁾ mittels Acetanhydrids.

Je nach den Versuchsbedingungen erhält man bei der Nitrosierung 3. ein saures oder neutrales Alkalisalz des Nitroso-amido-dioxy-pyrimidins.

Saures Natriumsalz wird nach der ersten, von W. Traube³⁾ gegebenen Methode erhalten. Das aus heißem Wasser umkrystallisierte, lufttrockne, rotviolette Salz verliert beim Erhitzen auf 105° 6.7 % an Gewicht und bleibt dann selbst bei 150° gewichtskonstant. Selbst im Exsiccator über Chlorcalcium wurden nach 15 Stdn. von diesen 6.7 % ca. 6 % wieder aufgenommen. Das Salz mußte deshalb lufttrocken zur Analyse gebracht werden.

0.0835 g Sbst.: 0.0157 g Na₂SO₄. — 0.0537 g Sbst.: 14.45 ccm N (18°, 723 mm). — 0.0835 g Sbst. verloren bei 105° 0.0056 g. — 0.1451 g Sbst. verloren bei 105° 0.0095 g.

Natrium ber. für C₈N₈O₆H₇Na + 2½ H₂O 6.06. Gef. 6.09.

Stickstoff ber. für C₈N₈O₆H₇Na + 2½ H₂O 29.65. Gef. 29.98.

Gewichtsverlust ber. für 1½ Mol. Wasser 7.12. Gef. 6.71, 6.62.

Bei 105° werden also nur 1½ Mol. Krystallwasser abgegeben. Bequemer erhält man das saure Salz beim Ansäuern der heißen Lösung des sogleich zu beschreibenden neutralen Natriumsalzes mit einer äquivalenten Menge Essigsäure, wobei das viel schwerer lösliche saure Natriumsalz sofort ausfällt.

¹⁾ Wegen experimenteller Einzelheiten in den Versuchen und Abänderungen der bekannten Darstellungsmethoden sei hier auf die Züricher Dissertation von L. Kritzmann verwiesen.

²⁾ C. 1906, II, 1590. ³⁾ B. 33, 3044 [1900].

Kontrollanalyse: 0.0914 g Sbst.: 0.0169 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_6\text{H}_7\text{Na} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 6.06. Gef. Na 5.99.

Das neutrale Natriumsalz erhält man nach der anderen, von W. Traube¹⁾ gegebenen, von uns etwas abgeänderter Vorschrift.

Zur Darstellung größerer Mengen versetzt man besser direkt die Lösung des gebildeten Amido-dioxy-pyrimidin-natriums mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, kühlt durch Einwerfen von Eisstücken auf 0° ab, fügt Salzsäure (1:3) von 0° zu und hält die Lösung unter Rühren auf 0° . Beim Zugießen von Salzsäure entsteht zuerst ein rotvioletter, beim Umrühren verschwindender Niederschlag; die Lösung wird anfangs gelb, später rot; ist schon viel Salzsäure zugegen, so verschwindet der Niederschlag auch beim Umrühren nicht und wird blauviolett. Man setze stets solange Salzsäure zu, bis Geruch nach salpetriger Säure auftritt, sonst ist die Nitrosierung unvollständig.

Nun wird eiskaltes Ammoniak in nicht zu großem Überschuß zugegeben und umgerührt, wobei die Farbe des Niederschlages in rosa umschlägt. Man saugt ab und prüft durch erneute Behandlung mit Salzsäure, ob die Nitrosierung wirklich vollständig war.

Das gewonnene Natriumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in rosafarbenen, seidigen, verfilzten Fäden.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes lieferte folgende Werte:

0.0888 g Sbst.: 0.0351 g Na_2SO_4 . — 0.1013 g Sbst.: 0.0399 g Na_2SO_4 . — 0.0316 g Sbst.: 0.896 ccm N (21° , 729 mm).

$\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_3\text{Na}$. Ber. Na 12.88, N 31.47.

Gef. » 12.80, 12.86, » 31.54.

Das lufttrockene Salz bleibt beim Erwärmen bis auf 180° gewichtskonstant und erleidet keine Farbänderung.

Bei der Reindarstellung der Alkalisalze, die als Ausgangsmaterial für die weiterhin zu beschreibenden, anderen Verbindungen dienen sollen, ist es notwendig, reine, eisenfreie Salzsäure zu verwenden. Das Eisensalz des Amido-nitroso-pyrimidons ist nämlich geradezu schwarz und wasserlöslich. Ammoniak fällt aus seinen Lösungen natürlich Ferrihydroxyd. Beimengungen von Ferrihydroxyd, das mitgerissen, oder von Eisensalz, das adsorbiert wird, bedingen aber eine dunklere Farbe der darzustellenden Salze²⁾.

¹⁾ B. 33, 1381 [1900].

²⁾ Das neutrale Natriumsalz färbt sich beim Übergießen mit starker Natronlauge rot, seine konzentrierte Lösung beim Zugießen von starker Natronlauge, vermutlich infolge von Bildung von Polyalkalisalz, gelb. Es gelang indes nicht, dasselbe zu isolieren.

Will man analog dem Natriumsalze das neutrale Kaliumsalz darstellen, indem man zur Umwandlung des Cyanacetyl-harnstoffs in das Amido-dioxy-pyrimidin eine 56-prozentige Kalilauge ($^{10}/_{1-n.}$) und zur Nitrosierung Kaliumnitrit verwendet, so krystallisiert nach Übersättigen der salzsauren Lösung mit Ammoniak ein isomorphes Gemisch von Kalium- und Ammoniumsalz aus, das in heißem Wasser viel löslicher als das Natriumsalz ist und daraus in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Auch dieses Salzgemisch bleibt beim Erhitzen bis auf 170° gewichts- und farbkonstant.

Daß es trotz seines homogenen Aussehens ein Gemisch von Kalium- und Ammoniumsalz ist, lehren folgende Analysen:

0.1142 g Sbst.: 0.0469 g K_2SO_4 . — 0.00392 g Sbst.: 1.049 ccm N (16° , 719 mm).

Ber. für neutr. Kaliumsalz K 20.13, N 28.86.

» » Ammoniumsalz » — , » 40.46.

Gef. » 18.46, » 29.83.

Nach dem Kaliumgehalt besteht dieses Gemisch aus 8.30 % Ammoniumsalz und 91.7 % Kaliumsalz, während nach dem Stickstoffgehalt 8.36 % Ammoniumsalz und 91.64 % Kaliumsalz vorliegen. In einer anderen Probe wurde 17.83 % Kalium gefunden, in einer dritten 13.54 % Kalium, entsprechend 11.43 % und 32.74 % Gehalt an Ammoniumsalz. Damit ist zugleich die Existenz eines nicht gefärbten, dem Kaliumsalz analogen, Ammoniumsalzes nachgewiesen.

Das reine, neutrale Kaliumsalz erhält man aus dem obenerwähnten Gemisch durch Erwärmen mit wenig verdünnter Kalilauge, wobei starke Ammoniak-Entwicklung auftritt und das reine, neutrale Kaliumsalz in hellroten, seidigen Krystallfäden auskrystallisiert.

0.0851 g Sbst.: 0.0382 g K_2SO_4 . — 0.1127 g Sbst.: 0.0503 g K_2SO_4 .

$C_8N_4O_3H_3K$. Ber. K 20.13. Gef. K 20.14, 20.03.

Das rotviolette, saure Kaliumsalz wurde analog dem sauren Natriumsalze erhalten (durch direkte Nitrosierung oder aus dem Gemisch der neutralen Ammonium- und Kaliumsalze durch Versetzen mit Essigsäure); es enthält 1 Mol. Wasser, welches aber leicht abgegeben wird.

0.1223 g Sbst. verloren bei 140° 0.0065 g und ergaben 0.0282 g K_2SO_4

Verlust ber. für 1 Mol. Wasser 4.89. Gef. 5.31.

$C_8N_4O_3H_7K + H_2O$. Ber. K 10.62. Gef. K 10.34.

Das Magnesiumsalz wurde durch Umsetzung von Magnesiumsulfat und neutralem Natriumsalze des Amido-nitroso-pyrimidons in wäßriger Lösung bei $70-80^{\circ}$ erhalten. Das Salz fällt als gelbes, mikrokrySTALLINES Pulver aus, das abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Es ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

0.1518 g Sbst. verloren bei 130° 0.0360 g.

Verlust ber. für 6 Mol. Wasser 24.42. Gef. 23.72.

0.1382 g Sbst.: 0.0125 g MgO.

$(C_4N_4O_3H_2)_2Mg + 6H_2O$. Ber. Mg 5.50. Gef. Mg 5.46.

Das Salz enthält somit, nach obiger Vorschrift dargestellt, 6 Mol. Krystallwasser, führt man die Umsetzung bei 100° durch, so resultiert ein weniger wasserhaltiges, mehr rötliches Salz.

Hellziegelrotes Magnesiumsalz erhält man völlig rein durch Trocknen des gelben, wasserhaltigen bei 130°.

0.1165 g Sbst.: 0.0140 g MgO.

$(C_4N_4O_3H_2)_2Mg$. Ber. Mg 7.27. Gef. Mg 7.24.

Das Mono-Bariumsalz wurde durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes des Amido-nitroso-pyrimidons mit Bariumchlorid in heißer, konzentrierter Lösung gewonnen. Es bildet schöne, rote, fest am Glase haftende Kryställchen, weshalb es sich empfiehlt, bei der Umsetzung kräftig zu rühren. Das Salz ist in heißem, nicht aber in kaltem Wasser löslich; lufttrocken erleidet es, auf 170° erhitzt, keinen Gewichtsverlust, enthält aber trotzdem 1 Mol. Krystallwasser.

0.0482 g Sbst.: 0.0241 g BaSO₄. — 0.0490 g Sbst.: 0.0245 g BaSO₄. — 0.00342 g Sbst.: 0.736 ccm N (21°, 729 mm).

$(C_4N_4O_3H_2)_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 29.51, N 24.08.

Gef. » 29.42, 29.61, » 23.91.

Tribariumsalz fällt aus der konzentrierten Lösung des Alkalisalzes des Amido-nitroso-pyrimidons mit ammoniakhaltiger Bariumchloridlösung als schwach rosa gefärbter Körper aus. Bei längerem Stehen unter der Lösung tritt teilweise Rotfärbung, wahrscheinlich unter Bildung von Monobariumsalz auf. Das frisch gefällte, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschene Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.0688 g Sbst. verloren bei 130° 0.0077 g und ergaben 0.0593 g BaSO₄. — 0.0728 g Sbst. verloren bei 130° 0.0085 g und ergaben 0.0625 g BaSO₄.

$(C_4N_4O_3H)_2Ba_3 + 5H_2O$. Ber. H₂O 11.31, Ba 57.38.

Gef. » 11.20, 11.68, » 57.11, 57.20.

Das Salz ist unlöslich in Wasser und organischen Medien und bleibt beim Erhitzen bis auf 170° gewichts- und farbkonstant.

Grünes Kupfersalz, ganz analog durch doppelte Umsetzung des neutralen Natriumsalzes des Amido-nitroso-pyrimidons mit Kupfersulfat erhalten, fällt in der Kälte lichtgrün und so fein verteilt aus, daß es nicht filtriert werden kann. Längeres Erhitzen oder Kochen der Umsatzlösung ist zu vermeiden, da das Amido-nitroso-pyrimidon vom Kupfersulfat unter gleichzeitiger Abscheidung von Cuprohydroxyd zersetzt wird. Am besten erfolgt die Umsetzung bei 40–50°. Das mit Wasser ausgewaschene Salz wird über Schwefelsäure getrocknet.

0.5648 g Sbst. verloren bei 130° 0.0514 g.

Verlust ber. für $(C_4N_4O_3H_2)_2Cu + 2H_2O$ 8.80. Gef. 9.10.

0.1313 g Sbst.: 0.0252 g CuO.

$(C_4N_4O_3H_3)_2Cu + 2H_2O$. Ber. Cu 15.52. Gef. Cu 15.35.

Durch Trocknen bei 120–130° verliert das oben angeführte Salz sein Krystallwasser und wird braun, fast schwarz.

0.1082 g Sbst.: 0.0232 g CuO.

$(C_4N_4O_3H_3)_2Cu$. Ber. Cu 17.01. Gef. Cu 17.12.

In Ammoniak ist das Salz unlöslich, verwandelt sich aber unter der Flüssigkeit in ein glänzend schwarzes, nicht weiter untersuchtes Ammoniakat.

Silbersalze.

1. Rosafarbenes Silbersalz fällt als käsiger Niederschlag bei der Umsetzung von Natrium-imidoviolurat und Silbernitrat in siedender, wäßriger Lösung aus. Längeres Kochen der Umsatzlösung mit dem Salz ist zu vermeiden, weil dies sogleich zu beschreibende Umwandlungen bewirkt. Das gut mit Wasser ausgewaschene, lufttrockene Silbersalz wurde zur Analyse über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.0998 g Sbst.: 0.0383 g Ag. — 0.1115 g Sbst.: 20.5 ccm N (19°, 719 mm). — 0.1215 g Sbst. verloren bei 170° 0.0077 g.

$C_4N_4O_3H_3Ag + H_2O$. Ber. N 19.95, Ag 38.40, H_2O 6.41.

Gef. » 20.33, » 38.38, » 6.34.

Beim Erwärmen auf 130° bleibt das Salz gewichtskonstant, oberhalb 130° erfolgt sehr langsam Gewichtsabnahme unter gleichzeitiger Farbenänderung in blaviolett; bei 170° geht diese Änderung schnell vor sich. Die Zunahme der Farbtiefe geht der Entwässerung, wie festgestellt wurde, nicht parallel.

2. Blavioletttes Salz wird außer durch Trocknen auch durch Kochen mit Wasser aus dem vorigen erhalten, wird aber dabei, wenn nicht sogleich getrocknet, bald wieder rosafarben.

I. 0.1066 g Sbst. (bei 140° an der Luft getr.): 0.0436 g Ag.

II. 0.1141 g Sbst. (bei 240° über P_2O_5 im Vakuum getr.): 0.0468 g Ag.

$C_4N_4O_3H_3Ag$. Ber. Ag 41.03. Gef. Ag I. 40.90, II. 41.02.

An der Luft wandelt sich trocknes, blavioletttes Salz allmählich, feuchtes sehr viel schneller in das rosafarbene um. In Pyridin sind beide Monosilbersalze auch beim Kochen unlöslich.

Versetzt man eine Lösung von neutralem Natrium-imidoviolurat mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so entsteht eine lichtgelbe Fällung, die unter der Flüssigkeit wochenlang haltbar ist, beim Absaugen und erst recht beim Trocknen aber fast immer braunrot wird.

Nur einige Male gelang es, das gelbe Salz zu fassen. Es erwies sich immer als stark wasser- (event. ammoniak-)haltig.

0.1386 g Sbst. (über KOH getr.) verloren bei 95° 0.0109 g und bei 180° 0.0550 g, d. h. 38.3 %/o. — 0.1301 g Sbst. (desgl.) verloren bei 100° 0.0282 g und bei 170° 0.0512 g, d. h. 39.3 %/o.

Beide Male wurde schon bei 95–100° das Salz braunrot und bei 170–180° schwarz. Dieses Produkt stellt ein Trisilbersalz dar.

I. 0.2759 g Sbst. (über KOH getr.) verloren bei 170° 0.0264 g unter Schwarzfärbung und ergaben 0.1622 g Ag.

II. 0.774 g Sbst. (über Schwefelsäure getr.) verloren bei 170° 0.0109 g unter Schwarzfärbung und ergaben 0.0429 g Ag.

Die Schwärzung rührt wahrscheinlich von der Bildung von Silberoxyd nach der Gleichung $C_4N_4O_3HAg_3 + xH_2O = C_4N_4O_3H_3Ag + Ag_2O + (x-1)H_2O$ her.

I Verlust ber. für Formel $C_4N_4O_3HAg_3 + 4H_2O$ 9.85. Gef. 9.57.

$C_4N_4O_3H_3Ag + Ag_2O$. Ber. Ag 65.42. Gef. Ag 65.01.

II. Verlust ber. für Formel $C_4N_4O_3HAg_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$ 14.08. Gef. 14.08.

$C_4N_4O_3H_3Ag + Ag_2O$. Ber. Ag 65.42. Gef. Ag 65.50.

Aus den gelben und braunroten Salzen kann mit Salzsäure das freie Amido-nitroso-pyrimidon zurückgewonnen werden.

Über die Farben der übrigen Metallsalze, die nicht weiter studiert wurden, sei bemerkt, daß das Aluminiumsalz gelbbraun, Zink- und Bleisalz gelb und das Nickelsalz grün ist.

Salze organischer Basen.

Das rosenrote Äthylamin- und das rote Tetramethylammoniumsalz wurden nicht näher untersucht. Von den Alkaloiden liefert Chinin beim Kochen mit Nitroso-amino-pyrimidon in alkoholischer Lösung ein mit Äther fällbares, rotes Salz.

Das Strychninsalz wird durch Umsetzung äquivalenter Mengen Strychninnitrat und imido-violursäuren Natriums in heißer, wäßriger Lösung als blauer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag erhalten. Das Salz ist wasserfrei und analysenrein.

0.00665 g Sbst.: 1.013 ccn N (20°, 729 mm).

$C_{25}N_6O_5H_{26}$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.02.

Variochrome Salze liefert Brucin. Freies Amido-nitroso-pyrimidon und Brucin mit Wasser erhitzt liefern eine rote Lösung. Wendet man Pyrimidon im Überschuß an, so erhält man beim Kochen aus dieser ein blaues Salz; wendet man dagegen Brucin im Überschuß an, so löst sich das zunächst ausfallende, blaue Salz, und aus der Lösung krystallisiert neben freiem Brucin ein gelbes Salz aus. Beim Versetzen dieses Gemisches mit Alkohol wird das Brucin schon in der Kälte gelöst, während das gelbe Salz in reiner Form hinterbleibt.

Beim Erwärmen auf 130° wird das ursprünglich gelbe Salz unter Wasserverlust rot.

I. 0.1135 g gelbes Salz verloren bei 130° 0.0085 g.

Verlust ber. für $C_4N_4O_3H_4$, Brucin + $2\frac{1}{2}H_2O$ 7.56. Gef. 7.50.

II. 0.00699 g rotes Salz ergaben 0.981 ccm N (21° , 729 mm).

$C_4N_4O_3H_4$, Brucin. Ber. N 15.27. Gef. N 15.61.

Beide Salze haben somit, abgesehen vom Wassergehalt, die gleiche Zusammensetzung, beide sind in Wasser verhältnismäßig löslich und fallen aus den heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösungen beim Abkühlen aus.

Erwärmt man dagegen die alkoholische Lösung, so tritt sogleich eine Farbänderung ins Blau ein. Es bildet sich das bereits oben erwähnte blaue Salz, welches auf diese Weise vollkommener rein erhalten wird.

Beim Erwärmen verliert das Salz Wasser, bleibt aber trotzdem blau.

I. 0.0863 g Subst. verloren bei 130° 0.0046 g.

Verlust ber. für $C_4N_4O_3H_4$, Brucin + $1\frac{1}{2}H_2O$ 4.90. Gef. 5.22.

II. 0.00643 g des wasserfreien Salzes ergaben 0.880 ccm N (21° , 729 mm).

$C_4N_4O_3H_4$, Brucin. Ber. N 15.27. Gef. N 15.46.

Säuresalze des Nitroso-amido-pyrimidons.

Die farblosen Säuresalze des Nitroso-amino-pyrimidons entstehen beim Behandeln desselben oder seiner Alkalisalze mit konzentrierten, wäßrigen Mineralsäuren. Sie werden durch Wasser unter Rückbildung des freien Nitroso-amido-pyrimidons unter Verfärbung völlig hydrolysiert.

a) Das Sulfat wird beim Anrühren des Nitroso-amino-pyrimidons oder seines Natriumsalzes mit Schwefelsäure (1 : 3) bei 0° als völlig weiße, undeutlich krystallinische Masse erhalten. Man saugt scharf ab, wäscht mit verdünnter Säure etwas nach und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. Durch Wasser, Äthyl- und Methylalkohol wird es sofort zerlegt.

0.0829 g Subst.: 19.85 ccm N (19° , 737 mm). — 0.1156 g Subst.: 0.0666 g $BaSO_4$.

$(C_4H_4O_3N_4)_2, H_2SO_4$. Ber. N 27.32, H_2SO_4 23.91.

Gef. » 27.04, » 24.20¹⁾.

Das Sulfat ist in allen organischen Medien außer Glycerin unlöslich. Auf 100° erhitzt, bleibt es farblos, bei 140° schmilzt es unter

¹⁾ Zur Bestimmung des Schwefelsäure-Gehaltes wurde eine abgewogene Menge der Substanz mit viel Wasser versetzt, die Lösung bis zur Entfärbung erhitzt und die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und gegläht.

einer Gewichtsabnahme von 9.03 %, die ungefähr dem Verluste von 2 Mol. Wasser entspricht.

0.0830 g Sbst. verloren bei 140° 0.0075 g.

Verlust nach der Gleichung $(C_4N_4O_3H_4)_2, H_2SO_4$
 $= 2H_2O + (C_4N_4O_3H_3)_2SO_2.$

Ber. 8.78. Gef. 9.03.

b) Das entsprechende weiße Hydrochlorid ist in festem Zustande unbeständiger als das Sulfat. Es färbt sich an der Luft rotviolett und schließlich rotbraun, im Exsiccator grau oder gelblich, ebenso bewirkt Erhitzen bis auf 170° zwar keine merkliche Zersetzung und nur sehr geringen Gewichtsverlust, aber Verfärbung ins Gelblichrote.

0.0838 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 718 mm). — 0.0623 Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 723 mm). — 0.1195 g Sbst. verbrauchten 5.80 ccm AgNO₃-Lösung (Titer 0.016248 g in 1 ccm)¹⁾.

$C_4N_4O_3H_4, HCl + H_2O.$ Ber. N 26.62, HCl 17.32.
 Gef. » 27.07, 26.96, » 16.92.

Ähnliche, nicht weiter untersuchte, farblose Salze liefern Perchlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, nicht aber β -Naphthalinsulfonsäure und Essigsäure.

Alkylierung des 4-Amino-5-nitroso-2,6-dioxy-pyrimidins.

Die Umsetzung der Salze des Nitroso-amido-pyrimidons mit Alkyljodid oder -sulfat führt zu einer großen Reihe verschiedener Alkylderivate, von denen nur einige in genügender Menge und Reinheit gefaßt werden konnten.

I. Methylierung mittels Dimethylsulfats.

a) Trägt man in die dunkelrote, durch Soda stets schwach alkalisch gehaltene Lösung des Natriumsalzes des Amido-nitroso-pyrimidons portionsweise 1 Mol. Dimethylsulfat unter gutem Schütteln ein, so hellt sich die Farbe bald auf, und nach einiger Zeit tritt Abscheidung eines dunkelgelben Körpers auf, der auf Ton getrocknet zur Analyse kam.

0.00397 g Sbst.: 1.070 ccm N (20°, 729 mm).

Für Dimethylester $C_6N_4O_3H_8.$ Ber. N 30.44. Gef. N 30.12.

¹⁾ Zur Chlorbestimmung wurde eine abgewogene Menge des Hydrochlorids mit Wasser zersetzt und eine gemessene Menge überschüssiger Silbernitratlösung zugesetzt. Dann wurden einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugefügt, das Gemisch zum Sieden erhitzt, bis Lösung und Niederschlag rein weiß waren, und das überschüssige Silbernitrat nach Mohr zurücktitriert.

Das erhaltene Produkt ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Essigsäure, Pyridin, Soda, aber löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure wieder einen lichtgelben Niederschlag.

Die Mutterlauge dieses ersten Produkts gibt auf Zusatz von Essigsäure einen gelborangen Körper, der in heißem Wasser leicht löslich ist und beim Abkühlen wieder ausfällt, sich in Natronlauge mit gelber, in Soda mit roter Farbe, ferner in Salzsäure farblos löst.

0.003 g Subst.: 0.098 ccm N (20°, 729 mm).

Für Dimethylester $C_6N_4O_3H_8$. Ber. N 30.44. Gef. N 30.06.

Die Mutterlauge dieses zweiten Produkts liefert endlich noch beim Einengen auf dem Wasserbade geringe Mengen eines violetten Körpers, der nicht untersucht wurde.

b) Überschüssiges Dimethylsulfat liefert eine gelbe Lösung, aus der beim Einengen nur gelbweiße, schlecht charakterisierte, hygroskopische Massen erhalten werden.

Man erhält also zwei isomere Dimethylderivate, deren Formulierung vorläufig offen gelassen werden muß.

II. Äthylisierung mittels Äthyljodids.

4 g neutrales Natriumsalz wurden zwei Tage lang mit 10 g Äthyljodid und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Das rosafarbene Salz wird allmählich rotviolett, der überstehende Alkohol rot. Nun wurde abgesaugt und alkoholische Lösung und Bodenkörper gesondert untersucht.

a) Die alkoholische Lösung ergibt beim Einengen nur ganz geringe Mengen einer fast schwarzen Schmiere, die sich in organischen Medien und Wasser mit roter Farbe löst und folgende Reaktionen gibt:

Erhitzen auf 90—100°:	violette Joddämpfe.
Längeres Stehen über Schwefelsäure:	Entfärbung.
Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu wäßriger Lösung:	} Ausscheidung als rote Flüssigkeit.
Festes Kaliumhydroxyd und 1 Tropfen Wasser:	
	} Intensive Blaufärbung, die nach einem Tag verschwindet.
Wäßriges Silbernitrat:	
	} Bläuliche Färbung, die nach einigen Stunden dunkelblau wird.
Wäßrige Lösung mit Silbernitratlösung + konzentrierter Schwefelsäure gekocht	
	} Gelbes Silberjodid.

Der Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen, weil die Substanz sehr hygroskopisch ist und sich beim Trocknen zersetzt.

Die alkoholische Lösung, erhalten nach nur einstündigem Kochen, enthält dieselbe Substanz.

b) Der Bodenkörper erwies sich als ein Gemisch von saurem und neutralem Natrium-imidoviolurat und freier Säure, das durch fraktionierte Kristallisation fast vollständig zerlegt werden konnte.

Beleganalysen:

I. 0.0950 g Sbst.: 0.0373 g Na_2SO_4 . $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_3\text{Na}$. Ber. Na 12.88. Gef. Na 12.72.II. 0.0475 g Sbst.: 0.0080 g Na_2SO_4 . — 0.00375 g Sbst.: 1.096 ccm N (19°, 727 mm). — 0.00394 g Sbst.: 1.154 ccm N (17°, 728 mm). $\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_6\text{H}_7\text{Na} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 6.06, N 29.68. $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_4$. » » — » 35.91, —

Gef. » 5.45, » 32.68, 33.04.

Beide Substanzen zeigen alle Reaktionen der Natriumsalze des Amido-nitroso-pyrimidons (überdies Überführung in freies Pyrimidon, farbloses Hydrochlorid usw.). Es tritt also statt Esterifizierung im wesentlichen nur Verseifung von Äthyljodid ein, wobei durch freigegebenen Jodwasserstoff ein Teil des neutralen Na-Salzes in freies Pyrimidon bzw. saures Natriumsalz übergeführt wird.

III. Äthylierung der Silbersalze mittels Äthyljodids.

Ein Gemisch von 1 Tl. Silbersalz, 2 Tln. Äthyljodid und 10 Tln. 98-proz. Alkohols wird zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, abfiltriert und das Filtrat zur Seite gestellt (Filtrat 1). Der Rückstand wird von neuem mit 2 Tln. Äthyljodid und 10 Tln. Alkohol versetzt und nach dreitägigem Kochen abgesaugt (Filtrat 2). Der Rückstand wird zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser mehrere Male ausgekocht (Filtrat 3, 4 und 5).

Die Ausbeuten an Reaktionsprodukt, die die Filtrate liefern, sind selbst bei Anwendung von 10 g Silbersalz so gering, daß an eine genaue Analyse derselben nicht zu denken war. Qualitativ erhält man indes immer dieselben, sogleich zu beschreibenden Erscheinungen.

Es zeigt sich zunächst ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit beider Silbersalze insofern, als das bei 170° scharf getrocknete, blauviolette Silbersalz viel leichter reagierte, als das nur im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete rosafarbene. Letzteres blieb auch bei dreitägigem Kochen in der Hauptmenge unverändert, während das blauviolette Salz recht bald bei der Reaktion verschwindet.

Der Kürze und Übersichtlichkeit halber mögen die so aus den beiden Silbersalzen erhaltenen Produkte hier nur tabellarisch einander gegenübergestellt werden.

Rosafarbenes Silbersalz.	Blauviolettetes Silbersalz.
Filtrat 1. Rot, trübt sich schwach beim Erkalten, enthält roten, schmierigen, jodhaltigen Körper, der an Äther abgegeben wird.	Gelb, enthält gelben, pulverigen Körper in kleiner Menge.
Filtrat 2. Dasselbe wie 1.	Dasselbe wie 1. 0.00359 g Sbst.: 0.867 ccm N ₂ (18.5°, 727 mm). — 0.00244 g Sbst.: 0.597 ccm N ₂ (20°, 725 mm). Für Diäthylderivat C ₈ H ₁₂ O ₃ N ₄ . Ber. N 26.41. Gef. N 27.01, 27.18.
Filtrat 3. Enthält nichts.	Dasselbe wie 1. und 2.
Filtrat 4 und 5. Enthält 1. braunen Körper, schwer in Wasser, leicht in Soda- und Natronlauge löslich, daraus mit Essigsäure fällbar. 2. Matt gelbrotten Körper, blaßrot in Soda, gelb in Natronlauge löslich, mit Essigsäure fällbar.	Enthält 1. mattgelben Körper, fast farblos löslich in heißem Wasser und Sodalösung. 2. braunroten Körper, leicht löslich in Wasser mit roter, in Soda mit gelber Farbe und aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure nicht fällbar. 3. lichtgelben Körper, löslich in Wasser und besonders in Natronlauge.

Die Reaktionsprodukte sind also trotz völlig gleicher Bedingungen zweifellos völlig verschieden, was die Isomerie beider Salze beweist.

Freies Nitroso-amido-pyrimidon oder Imido-violursäure.

1. Die gelb-orange Form wird entweder durch Hydrolyse der Säuresalze beim Behandeln mit Wasser oder aber durch Ubergießen der Alkalisalze mit starker Mineralsäure ($\frac{2}{1}$ -n. bis $\frac{3}{1}$ -n.) als gelb bis gelb-oranges Pulver erhalten, ist nach Waschen mit Wasser rein von anorganischen Bestandteilen und zeigt keine Schwefelsäure-(Salzsäure-)Reaktion mehr. Im Exsiccator über P₂O₅ ist es längere Zeit haltbar; unter Wasser und langsam an der Luft wird es rot-violett.

0.00605 g Sbst.: 0.0680 g CO₂, 0.00167 g H₂O. — 0.0653 g Sbst.: 21.25 ccm N (18°, 721 mm). — 0.0710 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 721 mm).

C₄N₄O₃H₄. Ber. C 30.76, H 2.58, N 35.91,
Gef. » 30.67, » 3.09, » 36.21, 36.24.

Es ist in Eisessig und Essigsäure unlöslich, löslich in Mineralsäuren und schmilzt nicht bis 280°.

2. Die rote Form erhält man entweder bei längerem Stehen der Säuresalze bzw. der gelben Form unter viel Wasser oder durch genaue Neutralisation einer kaltgesättigten Lösung des Natriumsalzes

mit verdünnter Mineralsäure. Gut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, ist das so gewonnene Präparat frei von anorganischen Bestandteilen und Mineralsäure.

0.0586 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 726 mm). — 0.0662 g Sbst.: 21.2 ccm N (18°, 725 mm).

$C_4N_4O_3H_4$. Ber. N 35.91. Gef. N 35.88, 35.84.

Die Substanz schmilzt, bis auf 280° erhitzt, nicht, ist wenig löslich in Wasser und organischen Medien, dagegen löslich in siedendem wäßrigem Pyridin (ca. 30 % Wasser) und scheidet sich beim Erkalten in schönen, violettstichig-roten Krystallen ab, ohne daß ein Pyridinsalz zu fassen wäre.

0.00639 g Sbst.: 0.00724 g CO_2 , 0.00178 g H_2O . — 0.00193 g Sbst.: 0.626 ccm N (21°, 725 mm). — 0.00321 g Sbst.: 1.039 ccm N (21°, 728 mm).

$C_4N_4O_3H_4$. Ber. C 30.76, H 2.88, N 35.91.

Gef. » 30.90, » 3.08, » 35.92, 36.00.

3. Die blauviolette Form wird 1. in unreiner Form bei der Nitrosierung des Amido-pyrimidons in saurer Lösung, 2. rein beim Erhitzen der beiden erwähnten Formen unter Wasser auf 100° erhalten; die Umwandlung ist in etwa 15—20 Minuten beendet.

I. 0.00387 g Sbst.: 1.224 ccm N (19°, 727 mm).

$C_4N_4O_3H_4$. Ber. N 35.91. Gef. N 35.37.

II. 0.00619 g Sbst.: 0.00702 g CO_2 , 0.00205 g H_2O . — 0.00343 g Sbst.: 1.110 ccm N (21°, 729 mm).

$C_4N_4O_3H_4$. Ber. C 30.76, H 2.58, N 35.91.

Gef. » 30.93, » 3.79, » 35.99.

Auch diese Modifikation schmilzt bei 280° nicht, ist schwerlöslich in Wasser, unlöslich in organischen Medien und wandelt sich beim Stehen unter kaltem Wasser in die rotviolette Form um.

Die beständigste Form bei Zimmertemperatur ist demnach die rotviolette. Löst man eine der drei Formen in Wasser, so krystallisiert aus der sehr verdünnten Lösung zuerst die gelbe, die sich aber bald in die rote umwandelt.

Über ein eisenhaltiges Reduktionsprodukt des Nitroso-amido-pyrimidons.

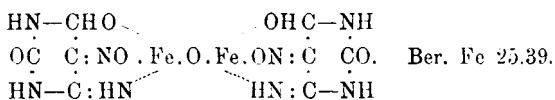
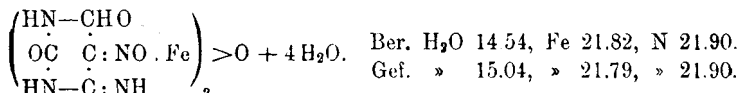
Versetzt man die wäßrige Lösung des freien Nitroso-amido-pyrimidons mit etwas metallischem Eisen oder diejenige seines Natriumsalzes mit Ferrosulfatlösung, so tritt sofort eine intensiv dunkelblaue Farbe auf.

Arbeitet man mit konzentrierten Natriumsalz- und Ferrosulfatlösungen, so fällt direkt ein blauer, eisenhaltiger Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet, ein metallisch-kupferglänzendes, beim Zerreiben dunkelblaues Pulver darstellt, welches keine Reaktion auf Schwefelsäure gibt.

Aus der Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehen zuerst ein grüner, später ein gelber Körper, beide eisenhaltig, ab.

Die weitere Reinigung des blauen Körpers gelang nicht, doch liefert die Analyse Werte, die darauf schließen lassen, daß ein eisenhaltiges Reduktionsprodukt des Nitroso-amido-pyrimidons rein vorliegen dürfte.

0.0991 g lufttr. Subst. verloren bei 120° 0.0150 g und ergaben 0.0308 g Ferrioxyd. — 0.0632 g Subst. (getr. bei 120°) ergaben 0.0227 g Ferrioxyd. — 0.00324 g lufttr. Subst. ergaben 0.635 ccm N (20°, 729 mm).



(Bei der auf 120° erhitzten Subst.)

Der blaue Körper ist in verdünnter Essigsäure farblos löslich und fällt bei Neutralisation mit Soda, wenn auch etwas unrein, wieder aus. Starke Säuren und überschüssiges Alkali zerlegen ihn, letzteres unter Ferrihydroxyd-Abspaltung. Es ist schwer löslich in Wasser, die wäßrige Lösung entfärbt sich beim Erhitzen, um beim darauffolgenden Abkühlen wieder intensiv blau zu werden.

Andere Reduktionsmittel als Eisen und Ferrosulfat, z. B. Magnesium, Zink, Natriumhydrosulfid, führen nicht zu diesem blauen Körper. Die Reduktionslösungen sind in diesen Fällen vielmehr farblos und liefern mit Ferrisalzen rote Lösungen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.