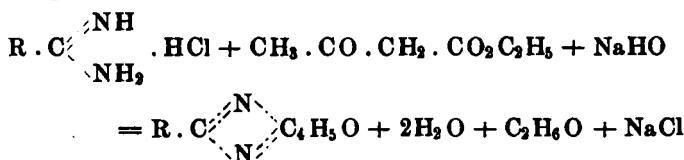


151. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine. Pyrimidine.

[Zweite Mittheilung.]

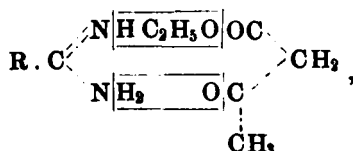
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Februar.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich in diesen Berichten mitgetheilt, dass beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Acetessigäther, irgend einem salzsauren Amidin und 10proc. Natronlauge eine Reaction nach der Gleichung:

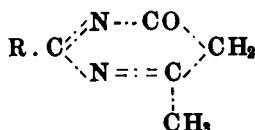


sich vollzieht, und habe daselbst die aus Benzamidin und Acetamidin erzeugten Verbindungen kurz beschrieben. Seitdem habe ich einige weitere Erfahrungen über diese nicht uninteressante neue Körperklasse gesammelt.

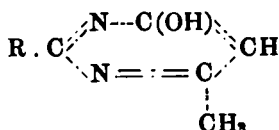
Die Reaction habe ich a. a. O. als wahrscheinlich in folgender Weise verlaufend angenommen:



d. h. es fände die Abspaltung von Alkohol und Wasser derart statt, dass den Verbindungen die Constitution



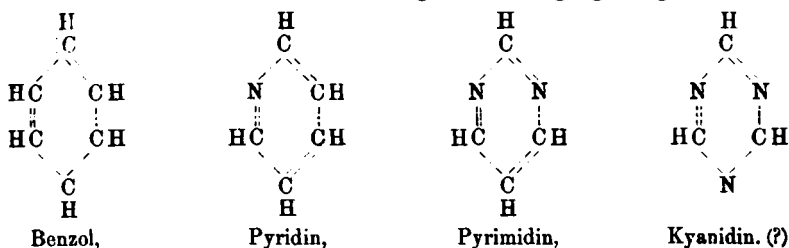
zukäme. Es hat sich aber im Laufe der Untersuchung ergeben, dass dieselben vielmehr die Constitution



besitzen. Somit sind sie directe Derivate einer Substanz, $C_4 H_4 N_2$,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2519.

welche zum Pyridin in ähnlicher Beziehung steht, wie das Pyridin zum Benzol, und es würden sich folgende Uebergänge zeigen:



Beiläufig sei bemerkt, dass, abgesehen von der eigentlichen Cyanursäure, $C_3N_3(OH)_3$, ein Derivat der letzten Verbindung, welche eine trimolekulare Blausäure, $C_3H_3N_3$, wäre, wie das Benzol trimolekulares Acetylen ist, wahrscheinlich die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Propionamidin entstehende Base, $C_8H_{13}N_3 = C_3N_3(C_2H_5)_2CH_3$ ¹⁾, ist, so dass sämtliche Uebergänge, wenigstens in einzelnen Derivaten der Grundsubstanzen bereits bekannt sind.

Die neue von der Grundsubstanz, $C_4H_4N_2$, sich herleitende Verbindungsklasse möchte ich als Pyrimidine bezeichnen. Etwas eingehenderem Studium habe ich bisher nur das aus Benzamidin und Acetessigäther resultirende Phenylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot OH$, unterworfen.

Dasselbe scheidet sich, wie bereits früher mitgeteilt worden ist, innerhalb weniger Stunden in langen farblosen Nadeln aus, wenn man eine Lösung von salzsaurem Benzamidin mit der äquimolekularen Menge Acetessigäther und Natronlauge vermischt stehen lässt. Sie ist schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich, löst sich leicht in verdünnten Säuren und in Alkalien, besitzt aber keine ausgesprochen basischen Eigenschaften. So erhält man beim Verdunsten der salzsauren und ebenso der schwefelsauren Lösung der Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$, nur die unverbundene Substanz, dagegen liessen sich das Platindoppelsalz, das Bichromat und das Pikrat, welche als Niederschläge erhalten werden, leicht darstellen. Die Metallsalze der Verbindung, welche in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden sind, scheinen beständiger zu sein, wenigstens lässt sich dieselbe aus alkalischer Lösung durch Aether durchaus nicht ausschütteln. Die Substanz schmilzt bei 216° . Bei der Verbrennung hinterlässt sie sehr schwer verbrennliche Kohle.

0.2034 g Substanz gaben 0.5201 g CO_2 und 0.1039 g H.

0.1772 g Substanz gaben 0.4561 g CO_2 und 0.0968 g H.

0.1953 g Substanz gaben 0.5012 g CO_2 und 0.1020 g H.

0.1341 g Substanz gaben bei $16^\circ C.$ und 765 mm B. 18 ccm N.

¹⁾ Pinner, diese Berichte XVII, 178.

	Berechnet	Gefunden		
C	70.9	69.73	70.20	69.99 pCt.
H	5.37	5.67	6.07	5.80 »
N	15.05	15.75	—	— »

Das Platindoppelsalz scheidet sich in gelben Nadeln aus, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in verdünnter Salzsäure sich lösen und daraus in spiessigen Krystallen sich abscheiden. Die Zusammensetzung des Salzes ist:



- 0.3140 g Substanz verloren bei 100° 0.0138 g H₂O.
 0.3002 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.0739 g Pt.
 0.2044 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.0504 g Pt.
 0.1382 g Substanz lufttrocken lieferten 0.0328 g Pt.

	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	4.40	4.39	— pCt.
Pt (1)	24.89	24.61	24.65 »
Pt (2)	23.76	23.73	— »

(Pt (1) ist für das wasserfreie, Pt (2) für das wasserhaltige Salz berechnet).

Das Bichromat bildet orangerothe dicke Prismen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind, bei ca. 150° sich dunkel färben und bei 177° schmelzen. Das Salz hat anscheinend die Zusammensetzung: $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$.

0.2744 g Substanz gaben 0.3878 g CO₂ und 0.1820 g H₂O.

0.2398 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0573 g Cr₂O₃.

0.4351 g Substanz gaben nach Reduction der Chromsäure und Fällung mit NH₃ 0.1039 g Cr₂O₃.

	Berechnet	Gefunden	
C	38.77	38.54	— pCt.
H	4.70	7.37	— »
Cr	15.42	16.39	16.38 •

Das Pikrat fällt in gelben seidenglänzenden Nadeln nieder, ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, färbt sich bei 185° braun und schmilzt bei 189°. Es ist $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ zusammengesetzt.

0.1795 g Substanz gaben 0.3250 g CO₂ und 0.0698 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
C	49.15	49.46	pCt.
H	3.13	4.32	•

Dass in der Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ der Sauerstoff als Hydroxyl enthalten ist, liess schon die Leichtlöslichkeit derselben in Kali- und Natron-

lange vermuthen. Gewissheit darüber wurde aber erhalten, als es gelang, ein Acetylderivat derselben darzustellen. Kocht man sie nämlich einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, oder besser mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und giesst die Masse in kaltes Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, das allmählich zum Theil krystallisirt. Es scheint nämlich die entstandene Acetylverbindung in der sauren Flüssigkeit sich langsam zu zersetzen. Es wurde deshalb die Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein in Wasser und in Alkalien unlösliches Oel, welches nach mehrtägigem Verweilen im Exsiccator zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte, die bei 40—41° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2O \cdot C_2H_3O$ besitzt.

0.3516 g Substanz gaben 0.8780 g CO_2 und 0.1721 g H_2O .

0.2221 g Substanz gaben bei 14° C. und 755 mm B. 25.6 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
C	68.42	68.10 pCt.
H	5.26	5.44 >
N	12.28	13.42 >

Oxydations- und Reductionsproducte der Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ sind bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Erwärmt man die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, so findet unter starker Salzsäureentwicklung und Verflüssigung der Masse lebhafte Reaction statt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse scheidet beim Eingiessen in Wasser einen gelb gefärbten Körper ab, der sehr leicht in Aether sich löst und daraus in grossen, durchsichtigen, rhombischen, bei 71° schmelzenden, farblosen Platten krystallisirt, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwieriger in Petroleumäther sich lösen und $C_{11}H_9N_2Cl$ zusammengesetzt sind.

0.3876 g Substanz gaben mit Kalk geglüht 0.2736 g $AgCl$.

0.1702 g Substanz gaben bei 15° C. und 772 mm B. 20 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.36	17.46 pCt.
N	13.69	13.98 >

Ueber die aus anderen Amidinen mittelst Acetessigäther erhaltenen Pyrimidine soll später berichtet werden.

Hier sei jedoch noch erwähnt, dass ich auch versucht habe, mittelst Malonsäureäther Dioxypyrimidin von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c}
 \text{N} \cdots \text{C}(\text{OH}) \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{RC} \quad \quad \quad \text{CH} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} = \text{C}(\text{OH})
 \end{array}$$
 darzustellen. Es wurden deshalb gleiche Mo-

leküle von salzsaurem Benzamidin, Malonsäureäther und Natronlauge vermischt. Als auch nach längerem Stehen der klaren Flüssigkeit keine Krystallausscheidung erfolgte, wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde endlich ein sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslicher, in seidenglänzenden Blättchen krystallisirender Körper erhalten, der jedoch nichts anderes als saures malonsaures Benzamidin war. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 135° und enthält wie es scheint $\frac{1}{2}$ H_2O .

0.2367 g Substanz gaben 0.4771 g CO_2 und 0.1348 g H_2O .

0.1682 g Substanz gaben bei $13.5^{\circ} C.$ und 757 mm B. 19 ccm N.

Der Zusammensetzung $C_7H_8N \cdot C_3H_4O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	51.50	51.13 pCt.
H	5.58	6.33 >
N	12.02	13.26 >

Die wässerige Lösung der Verbindung giebt mit Platinchlorid einen in gelben schillernden Blättchen sich ausscheidenden Niederschlag, der sich als das Benzamidin-Platindoppelsalz erwies: gefunden 29.98 pCt., berechnet für $(C_7H_8N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ 29.89 pCt. Platin.

Unter den Zersetzungsproducten des malonsauren Benzamidins wurden hauptsächlich kohlen-saures Ammonium nachgewiesen. Die weiteren Zersetzungsproducte habe ich nicht untersucht.

Auch bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. Bissinger thatkräftig unterstützt worden und spreche ihm an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.