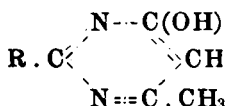


547. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine. Pyrimidine.

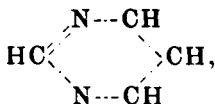
[Dritte Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 26. October.)

Wie ich früher ¹⁾ gezeigt habe, reagirt Acetessigäther auf die Amidine $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung in der Weise, dass Körper der Zusammensetzung



entstehen, also Derivate einer dem Pyridin analogen Grundsubstanz, welche statt eines in Metastellung zum Stickstoff befindlichen CH ein Stickstoffatom enthält:



und welche ich als Pyrimidin bezeichnet habe. Um die Allgemeinheit der Reaction zu prüfen, habe ich aus einigen Amidinen die entsprechenden Pyrimidine darzustellen versucht und gefunden, dass mit

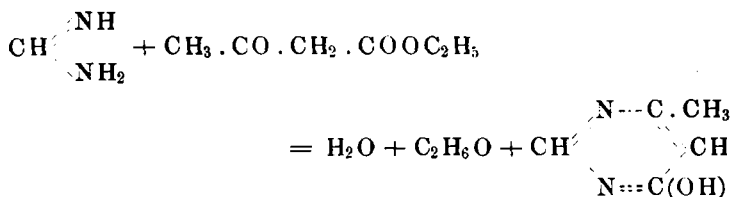
Ausnahme des Formamidins, $HC \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array}$, alle von mir benutzten Amidine in Pyrimidine überzugehen fähig sind.

Wie früher erwähnt, ist die Darstellung der Pyrimidine höchst einfach. Man bringt salzsaures Amidin, Acetessigäther und etwa 10proc. Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen zusammen und lässt einen bis zwei Tage stehen. Bei den aromatischen Amidinen beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung der Pyrimidine in glänzenden, kleinen, nadelförmigen Krystallen, während bei den Amidinen der Fettkörper die Flüssigkeit meist klar bleibt. In ersterem Falle ist das sich ausscheidende Pyrimidin nach dem Filtriren und Auswaschen analysenrein; im zweiten Falle wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Umkrystallisiren der aus den alkoholischen Auszügen gewonnenen Krystallmasse wird das betreffende Pyrimidin gereinigt. In jedem Falle aber entsteht auf Zusatz der Natronlauge zu der mit Acetessigäther versetzten concentrirten, wässrigen Lösung des salz-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759.

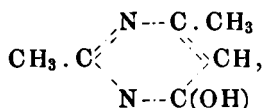
sauren Amidins zunächst eine völlig klare Lösung, ohne dass dabei etwa Geruch nach Ammoniak auftritt.

Als ich nun aus dem Formamidin das als Methyloxyimidin zu bezeichnende Derivat



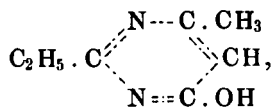
in derselben Weise darzustellen versuchte, blieb eine ölige Masse ungelöst und zugleich entwickelte sich der Geruch nach Ammoniak. Es trat demnach zunächst Zersetzung des Formamidins in Ammoniak und Blausäure ein. Es wurde deshalb versucht, ob durch Anwendung einer Lösung von Natriumcarbonat statt des Natriumhydrats diese unliebsame Zersetzung des Formamidins umgangen werden könnte. Aber auch hierbei traten dieselben Erscheinungen ein. Selbst die Verwendung von Natriumacetat führte zu keinem besseren Resultat. Um aber gleichwohl die hierbei verlaufende Reaction zu studiren, wurde eine grössere Menge salzsauren Formamidins (25 g) mit der berechneten Menge Acetessigäther versetzt, die berechnete Menge Natriumcarbonat in etwa 10proc. Lösung hinzugefügt und die Flüssigkeit etwa 14 Tage bei Seite gestellt. Das anfangs aufschwimmende Oel (jedenfalls nichts anderes als der aufschwimmende Acetessigäther) hatte sich während dieser Zeit zu Boden gesenkt und war zum Theil erstarrt. Die Masse wurde deshalb noch mehrere Wochen sich selbst überlassen, das nun fast vollständig erstarrte Oel von der wässerigen Lösung getrennt und aus Aether umkrystallisirt. Die Substanz bildet lange, seidenglänzende, breite Nadeln, ist, ausser in Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, besitzt weder saure noch basische Eigenschaften, wie ihre Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien zeigte, schmilzt bei 70—71° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ (gefunden 60.77 pCt. Kohlenstoff, 7.71 pCt. Wasserstoff, 9.90 pCt. Stickstoff; berechnet 60.43 pCt. Kohlenstoff, 6.48 pCt. Wasserstoff, 10.07 pCt. Stickstoff). Sie ist demnach nichts anderes als Cyanacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und dürfte sich auch durch Einwirkung von Blausäure oder Cyanammonium auf Acetessigäther darstellen lassen. Sie scheint bis jetzt noch nicht beschrieben zu sein. Auf den neben dieser Verbindung höchst wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther so sehr leicht entstehenden Amidoacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, habe ich nicht weiter geprüft.

Dagegen erhält man aus dem Acetamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$, und Acetessigäther mit Leichtigkeit das bereits früher ¹⁾ kurz beschriebene Dimethyloxyypyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$:



welches in stark glänzenden, bei 192° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Es ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Benzol, ziemlich leicht in kochendem Benzol löslich und wurde aus letzterem umkrystallisiert. (Gefunden $\text{C} = 57.70$, $\text{H} = 6.93$, $\text{N} = 23.6$ pCt.; berechnet $\text{C} = 58.07$, $\text{H} = 6.45$, $\text{N} = 22.6$ pCt.)

Auch aus Propionamidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$, und Acetessigester lässt sich leicht das Aethylmethyloxyypyrimidin, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$:



darstellen. Die äquimolekulare Mischung von salzsaurem Propionamidin, Acetessigäther und Natronlauge wird nach 24stündigem Stehen eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es bildet feine, weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 160° schmelzende Nadeln. (Gefunden $\text{C} = 60.90$, $\text{H} = 7.93$, $\text{N} = 20.87$ pCt.; berechnet $\text{C} = 60.87$, $\text{H} = 7.24$, $\text{N} = 20.29$ pCt.)

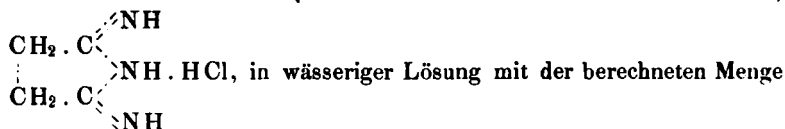
Wie alle Oxyrimidine besitzt es sowohl basische wie saure Eigenschaften. Sein Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, welches in dicken Prismen krystallisiert, wurde in kleiner Menge als Nebenproduct neben dem freien Pyrimidin gewonnen. Es ist sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich, färbt sich beim Erhitzen gelb und schmilzt bei $240-246^\circ$ unter Zersetzung. (Gefunden $\text{C} = 48.45$, $\text{H} = 6.18$ pCt.; berechnet $\text{C} = 48.13$, $\text{H} = 6.30$ pCt.)

Das Platindoppelsalz des Aethylmethyloxyypyrimidins scheidet sich langsam auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Oxyypyrimidins in gelben, dicken, bei 236° unter Zersetzung schmelzenden Prismen aus. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Platinsalmiak. (Gefunden $\text{Pt} = 28.56$, berechnet 28.37 pCt.)

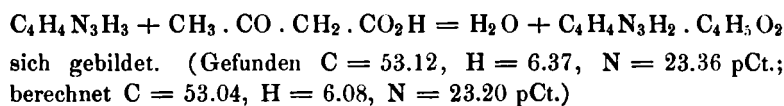
Von Interesse schien es, zu untersuchen, ob auch solche den Amidinen nahe stehende Verbindungen, in denen keine Amidogruppe

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2520.

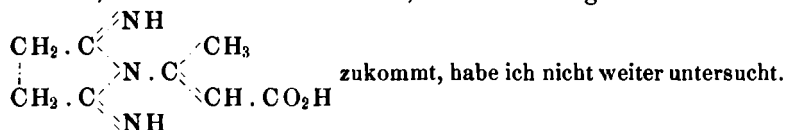
enthalten ist, mit Acetessigäther zu Pyrimidinen sich condensiren. Es wurde deshalb das früher beschriebene salzsaure Succinimidin,



Acetessigäther und Natriumcarbonatlösung mehrere Wochen lang stehen gelassen. Hierbei hatten sich allmählich in nicht sehr grosser Menge glänzende Krystalle abgeschieden, welche, aus Wasser umkrystallisirt, die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ zeigten. Es hatte demnach unter Abspaltung von nur einer Molekel Wasser eine Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$:



Ob, wie es wahrscheinlich ist, der Verbindung die Constitution



Etwas eingehender untersucht wurde das Phenylmethyloxy-pyrimidin, welches, wie erwähnt, aus Benzamidin und Acetessigäther entsteht und wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Bekanntlich besitzen die Pyrimidine sowohl basische wie saure Eigenschaften und lösen sich mit Leichtigkeit in Alkalien und Mineralsäuren. Einige Salze des Phenylmethyloxy-pyrimidins, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{OH}$, mit Säuren sind bereits beschrieben worden und ich habe deshalb versucht, auch Metallsalze desselben zu gewinnen. Am geeignetsten schien hierzu das Silbersalz zu sein, weil es in neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist, jedoch habe ich es nicht in reinem Zustande zu gewinnen vermocht. Setzt man zu einer heissen wässrigen oder alkoholischen Lösung des Pyrimidins eine eben solche Lösung von Silbernitrat, so bleibt die Flüssigkeit völlig klar, auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällt aber ein weisser, körnig krystallinischer, ein wenig lichtempfindlicher Niederschlag, der sowohl in überschüssigem Ammoniak, wie in Salpetersäure äusserst leicht löslich ist. Seine Zusammensetzung wich aber von der berechneten erheblich ab, so wurde der Silbergehalt desselben bei der Darstellung aus wässriger Lösung zu 34.66 und 34.81 pCt., bei der aus alkoholischer Lösung zu 38.95 pCt. gefunden, während er sich zu 36.8 pCt. berechnet. Im ersten Fall war er dem-

nach wahrscheinlich mit freiem Pyrimidin, im zweiten mit Silbernitrat verunreinigt.

Mit Brom vereinigt sich das Phenylmethoxy-pyrimidin sehr leicht. Setzt man Brom zu einer Lösung des Pyrimidins in Chloroform, worin dasselbe sich ziemlich leicht löst, so scheidet sich alsbald in gelben, glänzenden Nadeln ein Niederschlag aus, ohne dass Bromwasserstoff auftritt. Der gelbe Niederschlag riecht schwach nach Brom und zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen. Im Haarröhrchen erhitzt, wird er bei 233° weiss, bei 240° schwarzbraun und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 245° . Eine Brombestimmung der gelben Krystalle ergab 61.95 pCt. Brom, danach scheint das Pyrimidin 4 Atome Brom aufzunehmen, denn die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O \cdot Br_4$ enthält 63.24 pCt. Brom, und bei der andauernden Bromabgabe der Verbindung musste der Bromgehalt zu niedrig gefunden werden.

Kocht man diese Verbindung mit Alkohol, so löst sie sich langsam und unter Zersetzung auf und beim Erkalten krystallisirt in farblosen, glänzenden, durchsichtigen, bei 260° schmelzenden Nadeln eine bromärmere Verbindung, nämlich $C_{11}H_9N_2Br$.

(Gefunden Br = 32.07 und 32.24, N = 11.80 pCt.

Berechnet Br = 32.13, N = 11.25)

Jedoch scheint die Verbindung ebenso schwer verbrennlich zu sein, wie das Pyrimidin selbst, so dass der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden worden ist:

Gefunden C = 50.39 und 50.68, H = 4.55 und 4.05 pCt.

Berechnet C = 53.41 H = 3.62

Gegen Reductionsmittel verhält sich das Phenylmethoxy-pyrimidin sehr beständig. Sowohl in saurer wie alkalischer Lösung wird es weder in der Kälte noch in der Hitze durch nascirenden Wasserstoff verändert. Versucht wurden Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge. Es addirt also keinen Wasserstoff.

Dagegen lässt es sich von seinem Sauerstoff durch langsame Destillation mit der zehnfachen Menge Zinkstaub aus schwer schmelzbaren Röhren befreien. Man erhält alsdann ein braunes Oel, welches mit Ausnahme von wenig Harz in Salzsäure löslich ist. Die filtrirte salzsaure Lösung wurde mit Platinchlorid fractionirt gefällt, die späteren, hellgelb gewordenen Fällungen, welche unter Zersetzung bei 190° schmolzen, mit Natronlauge zersetzt und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb

die Base als ein schnell zu farblosen, bei 74—78° schmelzenden Nadeln erstarrendes Oel. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2$, ist Phenylmethylpyrimidin, und liefert wieder das bei 190° schmelzende Platindoppelsalz. Analysirt wurden nur Platinsalze verschiedener Darstellung und verschiedenen Reinheitsgrades.

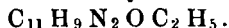
	Berechnet	Gefunden			
C	35.22	36.05	36.41	36.57	36.56 pCt.
H	2.93	4.5	4.39	3.54	3.98 »
Pt	25.95	25.91	24.96	25.33	25.33 »

Das Platinsalz enthält lufttrocken $5H_2O$, die es leicht bei 100° verliert (gef. 10.10, ber. 10.72 pCt. H_2O).

Durch Chromsäure in Essigsäure, ebenso durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird das Phenylmethyloxyypyrimidin kaum angegriffen, ebenso zeigt es sich unempfindlich gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Dagegen wird es von Kaliumpermanganat in saurer Lösung leicht oxydirt, jedoch zugleich gespalten, so dass als fassbares Oxydationsproduct lediglich Benzamid gewonnen wurde.

Da das Phenylmethyloxyypyrimidin sich so sehr stabil gegen Reduktionsmittel erwies, habe ich versucht, das aus ihm durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid leicht zu erhaltende, bei 71° schmelzende Phenylmethylchlorpyrimidin, $C_{11}H_9N_2Cl$ ¹⁾, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren. Thatsächlich wurde hierbei eine chlorfreie Base erhalten, aber wie sich später herausstellte, entsteht bei der Reaction lediglich der Aethyläther des Oxyypyrimidins,



Das Chlor des Chlorpyrimidins ist nämlich leicht durch andere Radikale austauschbar und man erhält den Aether viel leichter, wenn man das gechlorte Pyrimidin mit überschüssigem Natriumalkoholat kurze Zeit kocht. Ich habe ihn in etwas grösserer Menge auf folgende Weise dargestellt.

Chlorpyrimidin wurde mit Natriumalkoholat eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, darauf der überschüssige Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und das sich abscheidende Oel mit Aether ausgeschüttelt. Etwa entstandenes Oxyypyrimidin bleibt, weil die Flüssigkeit stark alkalisch ist, in der alkalischen Lösung. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel wurde zur weiteren Reinigung in das schwer lösliche Jodhydrat verwandelt, dieses

¹⁾ Vergl. diese Berichte XVII, 2520.

wiederholt umkrystallisirt und dann mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Aethers destillirt.

Das Phenylmethyläthoxyypyrimidin, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5$, bildet farblose, durchsichtige, dicke Prismen, die bei $30-31^{\circ}$ schmelzen, bei $300-301^{\circ}$ unzersetzt sieden und unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren sind.

(Gefunden C = 72.99, H = 6.96 pCt.

Berechnet C = 72.89, H = 6.54 >)

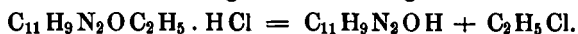
Die Lösung dieses Aethers in Salzsäure, welche beim Verdünnen mit Wasser sich trübt, liefert beim Abdampfen das Chlorhydrat, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 \cdot HCl + 2H_2O$, in feinen, weissen, sehr löslichen Nadeln. In wasserhaltigem Zustande erweicht das Salz bei 80° , schmilzt bei 86° zu einer klaren, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; dagegen schmilzt es in wasserfreiem Zustande unter Zersetzung bei $148-149^{\circ}$. Sein Krystallwasser verliert das Salz übrigens schon beim Verweilen über Schwefelsäure.

(Gefunden C = 62.07, H = 6.53, Cl = 14.02 pCt.

Berechnet C = 62.27, H = 5.98, Cl = 13.77 >)

Der Wassergehalt wurde zu 12.47 und 12.58 pCt. gefunden; für $2H_2O$ berechnen sich 12.58 pCt.

Die Zersetzung, welche das Salz beim Schmelzen nach dem Trocknen erleidet, wurde genauer studirt, indem etwa 2 g in einer kleinen Retorte im Oelbade auf ca. 150° erhitzt und die entweichenden Dämpfe durch eine mit Kältemischung umgebene U-Röhre geleitet wurden. In der U-Röhre hatte sich eine bei gewöhnlicher Temperatur siedende, leicht endzündliche und mit grüner Flamme brennende Flüssigkeit verdichtet (Chloräthyl), während in der Retorte ein bei 216° schmelzender Rückstand hinterblieb, der sich nach allen seinen Eigenschaften als Phenylmethoxyypyrimidin erwies. Die Zersetzung erfolgt demnach im Sinne folgender Gleichung:



Setzt man zu der salzsauren Lösung des Oxyypyrimidinäthers Platinchlorid, so scheidet sich allmählich das Platindoppelsalz,



in sternförmig gruppirten gelbrothen Prismen aus, die bei 197° unter stürmischer Zersetzung schmelzen, kaum in kaltem Wasser löslich sind und beim Stehenbleiben in der sauren Mutterlauge, schneller beim Kochen mit saurem Wasser sich unter Bildung von Platinsalmiak zersetzen.

(Gefunden C = 37.50, H = 4.26, Pt = 23.05, 23.02 pCt.

Berechnet C = 37.25, H = 3.58, Pt = 23.22 >)

Setzt man mässig verdünnte Jodwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung des Aethers, so scheidet sich das Jodhydrat,



in gelben Prismen ab, die sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen und daraus in langen gelben Nadeln krystallisiren. Das Salz schmilzt bei 143.5° . Es scheint $\frac{1}{2}H_2O$ zu enthalten.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$		
C	44.44	44.25 pCt.
H	4.56	5.31 »
J	36.18	35.44 »

Um die leichte Ersetzbarkeit des Chlors in dem Chlorpyrimidin, $C_{11}H_9N_2Cl$, noch anderweitig zu constatiren, wurde Letzteres mit Anilin ca. eine halbe Stunde lang erwärmt und dadurch das salzsaure Phenylmethylpyrimidinanilid, $C_{11}H_9N_2 \cdot NH C_6H_5$, gewonnen. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether das Chlorhydrat gefällt. Aus Salzsäure umkrystallisirt bildet dasselbe kleine, feine, lange Nadeln, die bei 236° sich schwärzen und bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

(Gefunden C = 68.55, H = 6.29, Cl = 12.51 pCt.)

Berechnet C = 68.59, H = 5.38, Cl = 11.93 »)

Die aus dem Chlorhydrat dargestellte freie Base schmilzt bei 150 bis 153° , ihr Nitrat bei $85-87^{\circ}$.

Bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Lifschütz und Bissinger unterstützt worden.

548. A. Pinner: Ueber Tartronsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 26. October.)

Im Verfolg meiner Untersuchung über die aus Trichlormilchsäure zu erhaltende Tartronsäure¹⁾ hat sich herausgestellt, dass die Ausbeute an Säure nicht grösser wird, wenn man den Trichlormilchsäureäther direct mit Barytwasser verseift, so dass ich schliesslich bei der von mir a. a. O. gegebenen Vorschrift, die Verseifung des Aethers mit ca. 4 Molekülen einer 10procentigen, warmen Natronlauge vorzunehmen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 752.