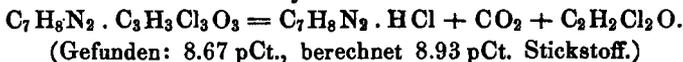


setzten Lösung von Monochloressigsäure mit Natronlauge und scheidet sich als ein sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser aber durch heisses Wasser allmählich zersetzbares, in weissen Blättchen krystallisirendes Salz aus.

	Berechnet	Gefunden.
C	50.35	49.00 pCt.
H	5.13	5.06 >
N	13.05	12.69 >
Cl	16.55	16.66 >

Trichlormilchsaures Benzamidin, $C_7H_8N_2 \cdot C_3H_3Cl_3O_3$, in gleicher Weise durch Neutralisiren einer mit salzsaurem Benzamidin versetzten Lösung von Trichlormilchsäure als ein in weissen Blättchen sich abscheidender Niederschlag zu erhalten, ist äusserst schwer in kaltem Wasser löslich, löst sich in heissem Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser glatt in salzsaures Benzamidin, Kohlensäure und Dichloraldehyd:



Von den Zersetzungsproducten ist die Kohlensäure und der Dichloraldehyd nur qualitativ nachgewiesen worden, das salzsaure Benzamidin aber in reinem Zustande dargestellt und analysirt worden:

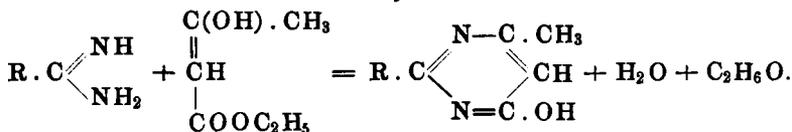
Gefunden: Cl = 18.53, 18.13 pCt., berechnet für $C_6H_5C(NH)NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$: Cl = 18.4 pCt.

312. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

[Fünfte Mittheilung.]

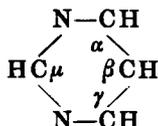
(Vorgetragen vom Verfasser.)

In meinen bisherigen Mittheilungen¹⁾ über diese Körperklasse sind nur solche Verbindungen beschrieben worden, welche sich durch die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine bilden. Man sieht leicht, dass sich hierbei disubstituirte Oxypyrimidine bilden, bei deren das eine Radical stets Methyl ist:



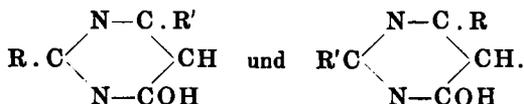
¹⁾ Vergl. diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759, 2845; XX, 2361.

Schon vor mehr als einem Jahre habe ich in einer Sitzung der Gesellschaft mündlich mitgetheilt, dass ich meine Untersuchung dahin erweitert habe, dass ich Methylacetessigäther und Benzoylessigäther auf Amidine habe einwirken lassen, um einerseits trisubstituirte Oxypyrimidine, andererseits solche Disubstitute des Pyrimidins darzustellen, bei welchen die Methylgruppe durch Phenyl ausgetauscht ist. Neuerdings habe ich das Untersuchungsgebiet noch weiter ausgedehnt. Betrachtet man nämlich die der Gesamtklasse zu Grunde gelegte Verbindung, das Pyrimidin, so sieht man leicht, dass stets drei Isomere möglich sein müssen, wenn ein H durch irgend ein Radical ausgetauscht wird.



Der Ersatz des H: 1) am μC , 2) α oder γC , welche beide vorläufig als gleichwerthig betrachtet werden müssen, und 3) am βC liefert die drei verschiedenen monosubstituirten Pyrimidine.

Nun ist aber in allen Verbindungen, die ich mit Hilfe meiner Reaction bisher dargestellt habe, das H am γC durch OH ersetzt, ausserdem aber sind das H am μC und das H am αC durch irgend welche Radicale ausgetauscht. In diesem Falle müssen, sobald diese beiden Radicale verschieden sind, stets 2 Isomere entstehen, je nachdem R am μC ¹⁾ und R' am αC oder umgekehrt sich befinden:



Da man nun die Constitution der entstehenden Verbindung genau kennt, lässt sich der Einfluss der Stellung des Radicals genau verfolgen.

So erhält man aus Benzamidin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ und Acetessigäther

das Phenylmethoxyypyrimidin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N-C.CH}_3 \\ \diagdown \text{N-COH} \end{array} \text{CH}$,

aus Acetamidin $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ und Benzoylessigäther das Methyl-

phenoxyypyrimidin $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N-C.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N-COH} \end{array} \text{CH}$ beide einander isomer.

¹⁾ μC (von μέσος) das zwischen den beiden N befindliche C.

Ebenso entstehen isomere Verbindungen, wenn auch der Wasserstoff des β C durch ein Radical vertauscht wird, sobald die drei substituierenden Gruppen nicht sämmtlich unter einander identisch sind, wie durch folgendes Beispiel erläutert wird:

Propionamidin $C_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ und Methylacetessigäther geben die

Verbindung $C_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{N}-C \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-COH \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$ » Aethyl-dimethyloxypyrimidin«,

dagegen Acetamidin $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ und Aethylacetessig-

äther die Verbindung $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{N}-C \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-COH \end{matrix} \cdot C \cdot C_2H_5$ » Dimethyläthyl-

oxypyrimidin«, beide einander isomer. Die dritte Isomere,

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{N}-C \cdot C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-COH \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$ » Methyläthylmethyloxypyrimidin«

würde mit Leichtigkeit aus Acetamidin und Propionylpropionsäureäther zu gewinnen sein.

Bei der grossen Zahl der so entstehenden Isomeren halte ich es für das Gerathenste, die Verbindungen so zu bezeichnen, dass zuerst das Radical am μ C, dann das Radical am α C u. s. w. genannt wird. Da nämlich das zwischen den beiden N befindliche Kohlenstoffatom, das μ C, stets statt H ein Radical enthält, dürfte die vorgeschlagene Bezeichnungsweise vorläufig am einfachsten die Constitution der Verbindung erkennen lassen.

Bisher habe ich neben monosubstituirten Acetessigäthern: Methyl-, Aethyl-, Benzylacetessigäther, noch Benzoylessigäther und Oxalessigäther in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, weil mir diese Verbindungen am leichtesten zugänglich, nämlich ausser Benzoylessigäther bei Kahlbaum käuflich waren. In neuester Zeit ist mir durch Hrn. Dr. v. Gerichten in lebenswürdigster Weise eine Anzahl von Ketonensäuren und einige Diketone in grösserer Menge zur Verfügung gestellt, ausserdem die Zusage gemacht worden, Ketonensäuren und Diketone für mich in der Fabrik von Meister, Lucius & Brüning anfertigen lassen zu wollen. Ich spreche Hrn. Dr. v. Gerichten auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür aus.

Ausser den substituirten Acetessigäthern und den diesen analog zusammengesetzten Ketonensäureäthern habe ich noch die Einwirkung anderer Ketonensäuren, wie Pyrotraubensäure, Lävulinsäure, ferner vor-

läufig nur eines Diketons, des Benzils, auf Amidine zu studiren begonnen. Dabei hat sich vorläufig herausgestellt, dass die Reaction nicht in dem Sinne erfolgt wie beim Acetessigäther, jedoch hoffe ich durch Veränderung der Bedingungen und der Ketonsäuren bezw. der Diketone zu günstigeren Resultaten zu gelangen.

Wie in den früheren Abhandlungen über denselben Gegenstand auseinander gesetzt worden ist, kann die Bildung der Pyrimidine am leichtesten durch Einwirkung der substituirten Essigäther in ihrer zweiten Form, als $R-COH=CH-CO_2C_2H_5$, erklärt werden. Alsdann durften aber die disubstituirten Acetessigäther, z. B., Diäthylacetessigäther auf Amidine im Allgemeinen nicht einwirken. Thatsächlich erhält man aus Diäthylacetessigäther und salzsaurem Benzamidin nach Zusatz von Natronlauge kein Pyrimidin, sondern das Benzamidin wird lediglich allmählich in Benzamid übergeführt. Jedoch möchte ich dieses eine negative Resultat noch nicht als definitiven Beweis für die Unmöglichkeit, aus disubstituirten Acetessigäthern und Amidinen pyrimidinartige Verbindungen zu erhalten, erachten, weil bei schlecht geleiteten Versuchen auch in vielen anderen Fällen Benzamid statt der erwarteten Condensationsproducte sich bildet, und die Bedingungen, unter denen ein unzweifelhaft sicheres Resultat erwartet werden kann, noch nicht klar erkannt sind. Denn das Benzamidin, welches bei allen diesen Reactionen aus seinem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt werden muss, ist an sich ein leicht zersetzlicher Körper und liefert bei Gegenwart von Wasser in kurzer Zeit Benzamid.

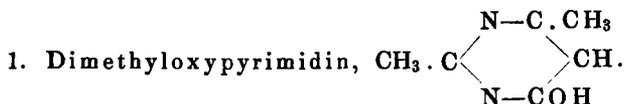
Die Darstellung der Pyrimidine geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass das salzsaure Salz eines Amidins, Acetessigäther oder dessen Derivate oder analog constituirte Ketonsäureäther und 10procentige Natronlauge in äquimolecularen Mengen mit einander vermischt werden. Dabei findet in den meisten Fällen anfangs klare Lösung statt, allmählich scheidet sich ein schweres Oel aus, wahrscheinlich ein Zwischenproduct, welches ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe, das aber im Verlauf von circa 8 Tagen erstarrt. Nur bei den niederen Gliedern der allphatischen Amidine, dem Acetamidin und Propionamidin, und Acetessigäther bezw. dessen Methyl- und Aethylderivat, sind die sich bildenden Pyrimidine zu leicht löslich, um sich abscheiden zu können.

Ich glaube auch aus meinen bisherigen Erfahrungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Bildung von Pyrimidinen aus diesen letztgenannten Amidinen und substituirten Acetessigäthern nicht so leicht erfolgt, wie bei den aromatischen Amidinen, während umgekehrt Benzoylessigäther, Oxalessigäther, also diejenigen substituirten Essigäther, welche saurer sind als der Acetessigäther und namentlich als die alkylsubstituirten Acetessigäther, mit grösserer Leichtigkeit Pyri-

midine zu liefern scheinen, als diese. Bisher wurden leichtlösliche Pyrimidine in der Weise gewonnen, dass die Lösung nach 14tägigem Stehen auf dem Wasserbade eingedampft wurde, wodurch durch Verflüchtigung des Pyrimidins ein nicht unbeträchtlicher Verlust entsteht, und der Rückstand mit Aether, oder Aceton, oder Benzol ausgezogen wurde. Die Ausbeute an Pyrimidin ist deshalb bei den niederen Gliedern der allphatischen Reihe nicht so günstig, wie bei den aromatischen Verbindungen, bei denen sie der berechneten Menge nahe kommt. Die weitere Reinigung der Pyrimidine ist sehr leicht durch einmaliges Umkrystallisiren zu bewirken, in vielen Fällen ist das Rohproduct schon analysenrein.

Ein erhöhtes Interesse gewähren die aus Oxalessigäther und Amidinen erhaltenen Condensationsproducte, welche zuletzt beschrieben werden sollen.

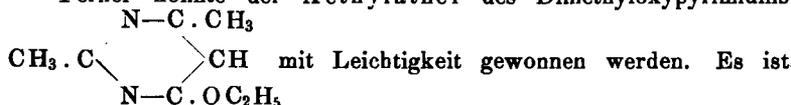
A. Aus Acetamidin dargestellte Pyrimidine:



Diese aus Acetamidin und Acetessigäther zu erhaltende Verbindung ¹⁾, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist und bei 192° schmelzende lange Nadeln bildet, verbindet sich wie alle Pyrimidine sowohl mit Säuren wie mit Basen. Da die Metallsalze der Oxyypyrimidine sich im Allgemeinen schwer in reinem Zustande darstellen lassen, so mag das Silbersalz ²⁾ dieses Oxyypyrimidins hier Erwähnung finden, welches $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{OAg}$ zusammengesetzt ist und als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten wird, wenn Dimethyloxypyrimidin mit etwas überschüssigem Ammoniak und mit Silbernitrat versetzt wird. Das Salz ist leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und ziemlich lichtbeständig.

(Gefunden 46.2 pCt. Silber, berechnet 46.7 pCt.).

Ferner konnte der Aethyläther des Dimethyloxypyrimidins



diese Thatsache darum erwähnenswerth, weil Wollner a. a. O. den Methyläther darzustellen vergeblich versucht hat. Der Grund liegt

¹⁾ Vergl. diese Berichte XVIII, 2847, ferner »über die Oxybase des Kyanmethins« von R. Wollner, Journ. für prakt. Chem., N. F., 29, 131.

²⁾ Vergl. übrigens E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 27, 155. Dieses Salz war lange bevor E. v. Meyer die Identität seiner von den Kyanverbindungen sich herleitenden »Oxybasen« mit den Oxyypyrimidinen nachgewiesen hatte, dargestellt worden.

einfach darin, dass die Oxyypyrimidine phenolartige Verbindungen sind und deshalb nur in ihren Alkalisalzen leicht ätherificirt werden können.

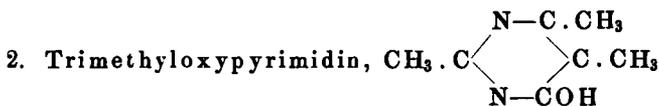
Setzt man zu Dimethyloxypyrimidin die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge und überschüssiges Bromäthyl und erhitzt die Masse im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100° , so ist die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer reichlichen Krystallmasse durchsetzt, die neben Bromkalium leicht andere Krystalle erkennen lässt. Bei schwachem Erwärmen lösen sich diese Krystalle auf. Es wurde deshalb das Reactionsproduct nach dem Erwärmen vom Bromkalium durch Filtration getrennt und die beim Erkalten sich abscheidenden kleinen zu Warzen vereinigten Prismen weiter untersucht. Sie stellten sich als das bromwasserstoffsaurer Salz des Dimethyloxypyrimidinäthyläthers, $C_6H_7N_2OC_2H_5 \cdot HBr$, heraus. Sehr leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol löslich, zersetzt sich das Salz beim Erwärmen ohne zu schmelzen in hoher Temperatur. Seine Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_7N_2OC_2H_5 \cdot HBr$	I.	II.
C	41.20	41.25	40.5 pCt.
H	5.58	— ¹⁾	5.6 »
Br	34.33	34.53	— »
N	12.01	11.84	— »

Aus diesem Salz wurde der freie Aether dargestellt, indem die wässrige Lösung desselben mit concentrirter Natronlauge versetzt und die klar gebliebene Flüssigkeit mit Aether ausgezogen wurde.

Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand destillirt. So wurde ein bei $258-260^{\circ}$ siedendes, langsam erstarrendes, und dann lange, weisse, bei 55° schmelzende Prismen bildendes Oel erhalten, dessen Zusammensetzung durch die Stickstoffbestimmung als genügend festgestellt erachtet werden kann.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N_2OC_2H_5$
N	18.19	18.42 pCt. ²⁾



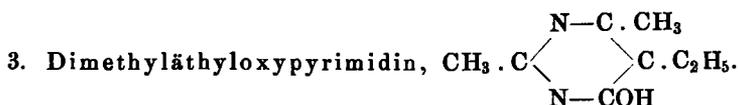
Acetamidin wird mit Methylacetessigäther und etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge etwa 14 Tage zusammenstehen

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

²⁾ Auch dieser Aether war bereits dargestellt, bevor die Identität der Pyrimidine mit den »Oxybasen« der Kyanverbindungen mir bekannt war. Auf etwa bei Abwesenheit von Kaliumhydrat und bei hoher Temperatur entstehende isomere Aether habe ich deshalb nicht geprüft.

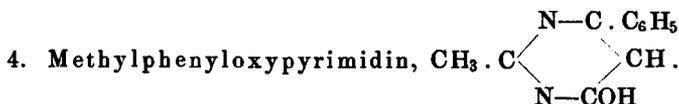
gelassen, alsdann die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen abgedampft und erkalten gelassen. Es scheidet sich als eine aus langen seiden-glänzenden Nadeln bestehende zusammenhängende Krystallkruste aus, kann leicht von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin gereinigt werden. Es ist leicht löslich in Wasser, wenn auch nicht so leicht wie die Dimethylverbindung, sehr leicht löslich namentlich in der Wärme in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in Petroleumäther, schmilzt bei 168° und scheint fast unzersetzt destillirbar zu sein. Es gleicht in seinem Verhalten zu Säuren und Basen dem Dimethyloxyrimidin. Die Analyse gab zweifelhaftes Resultat.

	Gefunden	Berechnet
N	19.15	20.29 pCt.



Salzsaures Acetamidin wurde mit der berechneten Menge Aethylacetessigäther und Natronlauge zusammengebracht und, da keine klare Lösung entstand, Alkohol in kleinen Antheilen hinzugefügt, bis die Flüssigkeit klar geworden war. Nach dreitägigem Stehen wurde bis auf ein kleines Volumen verdampft, die nach dem Erkalten ausgeschiedene aus langen Nadeln bestehende Krystallkruste abgehoben und aus Benzol umkrystallisirt. Es ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, weniger in Petroleumäther löslich und schmilzt bei 146° . Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N	17.27	18.42 pCt. ¹⁾



Diese mit Phenylmethyloxyrimidin isomere Verbindung bildet sich aus Acetamidin und Benzoylessigäther. Salzsaures Acetamidin wurde in wenig Wasser gelöst, Benzoylessigäther hinzugefügt und die berechnete Menge Natronlauge zugesetzt. Da der Aether sich nicht

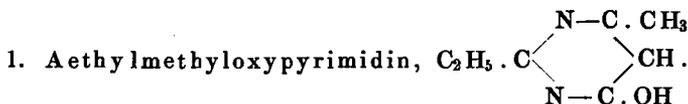
¹⁾ Ich muss es für den Augenblick unentschieden lassen, ob das Trimethyloxyrimidin und das Dimethyläthyloxyrimidin, welche ich dargestellt habe, in reinem Zustande sich befinden, weshalb ich auch die Angaben über ihre Schmelzpunkte nur mit allem Vorbehalt machen kann. Da ich die Absicht habe, alle diese Pyrimidine in etwas grösserer Menge darzustellen, um Derivate von ihnen zu bereiten, werde ich später darauf zurückkommen.

klar löste, wurde Alkohol bis zur klaren Lösung zugegeben. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich am Boden ein dickes Oel abgeschieden, welches allmählich sich verringerte, um nach mehreren Tagen einer reichlichen Krystallisation Platz zu machen. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen und Ansäuern mit Essigsäure noch etwas von der Substanz. Aus Alkohol, worin sie sehr schwer in der Kälte, ziemlich in der Hitze löslich ist, krystallisirt sie in langen feinen Nadeln, die bei 238° schmelzen und leicht in Mineralsäuren und in Alkalien sich lösen.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
N	14.61	15.05 pCt.

B. Aus Propionamidin dargestellte Pyrimidine.

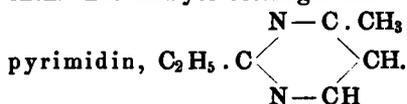


Aus dieser schon früher beschriebenen Verbindung, welche bei 160° schmilzt, wurde der Aethyläther auf dieselbe Weise dargestellt, wie aus dem Dimethyloxyypyrimidin. Auch hier erhält man zunächst das bromwasserstoffsäure Salz des Aethers, aus welchem durch Natronlauge der Aether frei gemacht und mit Aethyläther ausgeschüttelt werden kann. Ich habe es bisher nicht in ganz reinem Zustande erhalten und werde später darüber berichten.

Da ich im Besitze einer grösseren Menge von Aethylmethyloxyypyrimidin gewesen bin, habe ich auch die sauerstofffreie Base darzustellen gesucht. Nach den Erfahrungen, welche ich beim Phenylmethyloxyypyrimidin gemacht hatte¹⁾, war der einzige Weg, das Oxyypyrimidin zu reduciren, die Destillation desselben über erhitzten Zinkstaub. Es wurde deshalb das Oxyypyrimidin mit der etwa 15fachen Menge Zinkstaub vermischt, in eine Verbrennungsröhre gebracht und eine etwa 10 cm lange Schicht Zinkstaub noch vorgelegt, und nachdem die Röhre zu einer abwärts gebogenen Verjüngung ausgezogen war, langsam wie bei gewöhnlicher Verbrennung die Röhre bis zum sehr schwachen Glühen erhitzt. Neben wenig Wasser destillirte ein narkotisch riechendes Oel über, welches bei 160° siedet, in einem feuchten Gefässe anscheinend durch Hydratbildung zu langen weissen Prismen erstarrt und fast nur äusserst leicht lösliche, meist zerfliess-

¹⁾ Vergl. diese Berichte XVIII, 2849. Uebrigens sind auch diese Versuche bereits abgeschlossen gewesen, bevor Hr. v. Meyer die Identität seiner »Oxybasen« mit den Oxyypyrimidinen nachgewiesen hatte.

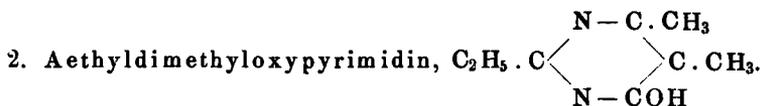
liche Salze bildet. Nur das Chlorquecksilber- und das Chlorzinkdoppelsalz sind schwer löslich und bilden körnige, weisse Kryställchen. Die Analyse bestätigte das Vorhandensein von Aethylmethyl-



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68.85	68.3	69.25	— pCt.
H	8.2	8.4	7.97	— »
N	22.95	23.5	23.19	23.4 »

Leider ist die Ausbeute so gering, dass das Material nur zu wenigen Versuchen reichte. In der Hoffnung, dieses Pyrimidin oxydiren zu können, habe ich bei einem Vorversuche das mit Platinchlorid versetzte salzsaure Salz, da das Platindoppelsalz wegen seiner Leichtlöslichkeit doch nicht in reinem Zustande zu erhalten war, mit mässig verdünnter Salpetersäure erwärmt und dabei eine gelbe, pulverige, aschenfreie Ausscheidung erhalten. Dieses Pulver liess sich bei wiederholten Versuchen immer wieder gewinnen, wenn die gleichen Bedingungen eingehalten worden waren, nämlich Lösen der Base in Salzsäure, Zusatz von etwas Platinchlorid und verdünnter Salpetersäure und längeres Digeriren der Flüssigkeit in einem kleinen Becherglase. Nach mehreren Stunden trat, wenn die genügende Concentration erreicht war, Gasentwicklung und Abscheidung des gelben Pulvers ein. Leider stand mir nur so wenig von der sauerstofffreien Base zur Verfügung, dass ich das gelbe Pulver nicht mit Sicherheit durchanalysiren konnte. Die Analysen sind auch mit einiger Schwierigkeit auszuführen, da die gelbe Substanz beim Erhitzen explodirt. Die Verbindung enthält Chlor und nach den vorhandenen Bestimmungen ist es mehr als wahrscheinlich, dass sie $C_7H_7N_2Cl_2NO_3$ zusammengesetzt und als Dichlornitroäthylmethylpyrimidin aufzufassen ist:

	Berechnet	Gefunden
C	35.6	35.9 pCt.
H	3.0	4.3 »
Cl	30.1	30.26 »

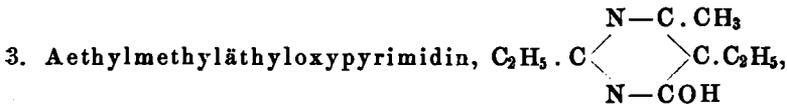


Salzsaures Propionamidin, in wenig Wasser gelöst, wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylacetessigäther und so viel Natronlauge versetzt, dass der Methylacetessigäther fast völlig gelöst war und drei Tage lang stehen gelassen. Alsdann wurde die

Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung vom Aether befreit und das zurückbleibende Pyrimidin aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Petroleumäther lösliche Nadeln, die bei 165° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₃ N ₂ O
N	18.36	18.42 pCt.

Die Verbindung ist isomer, nicht identisch mit der von Ries_s und E. v. Meyer¹⁾ aus Kyanmethäthin dargestellten »Oxybase«, deren Schmelzpunkt zu 150° angegeben ist, ebenso mit dem oben erwähnten Dimethyläthylxypyrimidin.



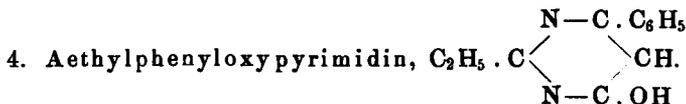
ist genau in derselben Weise dargestellt worden wie Dimethyläthylxypyrimidin. Es bildet lange seidenglänzende Nadeln, ist in Wasser etwas weniger leicht löslich wie die nächst niedere homologe Verbindung, verhält sich aber im Uebrigen genau wie diese. Es schmilzt bei 135°.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₄ N ₂ O
N	16.71	16.87 pCt.

Der Körper ist isomer der aus dem Kyanäthin von E. v. Meyer dargestellten, bei 156° schmelzenden »Oxybase«, deren Constitution er selbst vor Kurzem²⁾ als Diäthylmethyloxypyrimidin,



Verbindung, das Methyläthylxypyrimidin könnte durch Einwirkung von Acetamidin auf Propionylbuttersäureäther gewonnen werden. Es ist bis jetzt unbekannt.



Diese Verbindung ist genau so wie das Methylphenylxypyrimidin dargestellt worden. Es ist sehr wenig in Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich und krystallisirt

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 31, 115; 39, 267.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 39, 156.

daraus beim Erkalten in langen, dünnen, stark glänzenden, bei 238° schmelzenden Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$
N	14.11	14.0 pCt.

Die isomere, aus Benzamidin und Propionylessigäther darstellbare Verbindung ist noch nicht bekannt.

C. Aus Phenylacetamidin dargestellte Pyrimidine.

Das salzsaure Phenylacetamidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} HCl$, welches

zuerst von Bernthsen¹⁾ aus Phenylacethiamid, später auf meine Veranlassung auf dem viel bequemeren Wege der Zersetzung der Imidoäther durch Ammoniak von Luckenbach²⁾ dargestellt und beschrieben worden ist, gehört wegen der bequemen Darstellbarkeit des Benzylcyanids zu den am leichtesten zu gewinnenden Amidinen. Ich habe es deshalb in den Kreis meiner Versuche mit hineingezogen.

1. Benzylmethoxyypyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-COH \end{matrix} CH_3$.

Salzsaures Phenylacetamidin wurde mit der äquivalenten Menge Acetessigäther und Natronlauge versetzt und dann so viel Alkohol hinzugefügt, dass eine klare Flüssigkeit entstand. Nach mehrtägigem Stehen, während welcher Zeit eine reichliche Krystallisation sich ausgeschieden hatte, wurde zur sicheren Beendigung der Reaction noch einige Stunden im Wasserbade erwärmt und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt.

So wurden lange Prismen erhalten, welche wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind, bei 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
N	14.23	14.0 pCt.

2. Benzyl-dimethoxyypyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{matrix} C \cdot CH_3$.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah ebenso wie die der vorhergehenden. Auch hier wurde die ausgeschiedene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt. Es ist in Wasser leichter löslich wie die

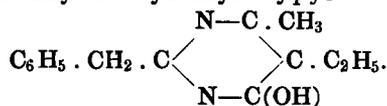
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 321.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1423.

vorhergehende Verbindung, sehr leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 181°. Seine Zusammensetzung ist $C_{13}H_{14}N_2O$:

	Gefunden	Berechnet
N	13.38	13.1 pCt.

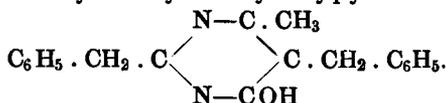
3. Benzylmethyläthoxyppyrimidin,



Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylacetamidin, Aethylacetessigäther und Natronlauge in äquivalenten Mengen und so viel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, so scheidet sich nach mehreren Tagen am Boden des Gefäßes ein Oel ab, welches allmählich erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt lange seidenglänzende, dünne Nadeln bildet, die bei 193.5° schmelzen. In Bezug auf seine Löslichkeit verhält es sich wie die vorhergehende Verbindung. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O$ wurde durch die Stickstoffbestimmung bestätigt.

	Gefunden	Berechnet
N	12.49	12.28 pCt.

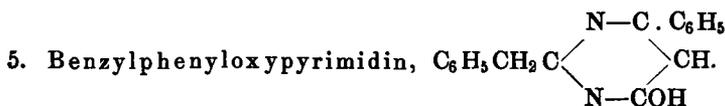
4. Benzylmethylbenzyloxyppyrimidin,



Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylacetamidin Benzylacetessigäther und Natronlauge in berechneter Menge, so scheidet sich in wenigen Minuten ein harter Krystallkuchen ab. Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit von der Krystallmasse getrennt und letztere aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden lange, feine, verfilzte Nadeln erhalten, welche bei 192° schmelzen und nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Alkohol, leicht in Alkalien und in Säuren löslich sind.

Die Analyse lieferte die für die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2O$ erwartete Menge Stickstoff:

	Gefunden	Berechnet
N	9.71	9.65 pCt.



Salzsaures Phenylacetamidin mit der berechneten Menge Benzoyl-essigäther und Natronlauge versetzt scheidet nach kurzer Zeit eine

Krystallmasse ab. Auch hier wurde die Weiterbearbeitung der Reactionsmasse erst nach mehreren Tagen unternommen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung dünne zu Warzen vereinigte Nadeln, welche kaum in Wasser, leicht in warmem Alkohol löslich sind und bei 233° schmelzen.

Die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_2O$ wurde durch die Stickstoffbestimmung bestätigt:

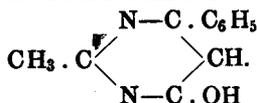
	Gefunden	Berechnet
N	11.07	10.68 pCt.

D. Aus Benzamidin dargestellte Pyrimidine.

1. Das aus Benzamidin und Acetessigäther zu gewinnende

Phenylmethoxyxypyrimidin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{N-C} \cdot CH_3 \\ \text{N-C} \cdot OH \end{array} CH$, ist bereits

früher¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Es schmilzt bei 216° und ist isomer dem oben bei 238° schmelzenden Methylphenyloxyxypyrimidin,



2. Phenyldimethoxyxypyrimidin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{N-C} \cdot CH_3 \\ \text{N-C} \cdot OH \end{array} C \cdot CH_3$,

wurde durch 14 tägiges Stehenlassen von salzsaurem Benzamidin, Methylacetessigäther und Natronlauge, wobei es sich allmählich ausgeschieden hatte, dargestellt. Da hierbei Natronlauge im Ueberschuss angewandt worden war, wurde schliesslich die Masse mit Essigsäure schwach angesäuert, nach 24 Stunden der Niederschlag gesammelt und aus mässig verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Es bildet lange, weisse Nadeln, ist sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, in Alkalien und in Mineralsäuren löslich. Es schmilzt bei 203°.

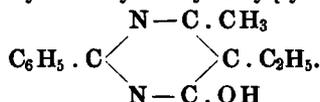
Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{12}N_2O^2)$.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759 und 2850.

²⁾ Die Pyrimidine sind im Allgemeinen, namentlich aber die mit aromatischen Radicalen, schwer verbrennlich. Beim Verbrennen hinterlassen sie graphitartige Kohle, so dass die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Deshalb habe ich mich bei der grossen Zahl von Pyrimidinen, welche ich dargestellt und hier beschrieben habe, mit der

N	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
	14.13	14.40	14.45	14.0 pCt.

3. Phenylmethyläthyloxy pyrimidin,



Lässt man eine Mischung von salzsaurem Benzamidin, Aethylacetessigäther und Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen stehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit am Boden ein Oel ab, welches nach einigen Tagen zu einem harten Kuchen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kurze, glänzende Prismen, die bei 167° schmelzen und im Uebrigen der vorhergehenden Verbindung gleichen.

N	Gefunden		Ber. für C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O
	13.03		
			13.08 pCt.

Stickstoffbestimmung begnügen zu können geglaubt, weil sowohl diese Bestimmungen sich gegenseitig unterstützen, als auch weil bei der Einfachheit und Sicherheit der Darstellungsmethode die Zusammensetzung der Oxy pyrimidine von vornherein jeden Zweifel ausschloss. Solche Verbindungen, welche nur einigermaassen nicht volle Sicherheit in Bezug auf ihre Zusammensetzung boten, sind selbstverständlich durchanalysirt worden. Das Phenyl dimethyl oxy pyrimidin, welches zuerst von den in dieser Abhandlung beschriebenen und zwar schon vor Jahren bereitet worden ist, ist durchanalysirt worden, aber ohne brauchbare Zahlen zu liefern. Während drei Stickstoffbestimmungen die oben angeführten Resultate ergaben, wurden bei vier Verbrennungen folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	72.0	67.01	69.01	70.44	70.44 pCt.
H	6.0	5.43	5.97	5.78	5.64 »

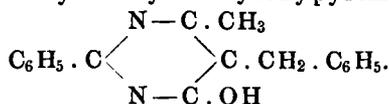
Es sind hier die Zahlen ohne Auswahl und in der Reihenfolge, wie sie gefunden worden sind, angeführt. In den meisten Fällen wurde das Vorhandensein von Kohle im Schiffchen nach der Verbrennung constatirt.

Fast gleich ungenaue Resultate lieferten Verbrennungen des zu derselben Zeit dargestellten Diphenyloxy pyrimidins, obwohl die hier gewonnenen Zahlen erheblich besser zu den berechneten stimmen:

	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	77.42	76.70	76.22	76.65	76.48 pCt.
H	4.8	5.02	5.27	5.12	5.12 »

Gleichwohl glaube ich beide Verbindungen in vollkommen reinem Zustande in Händen gehabt zu haben, und ebenso ist meines Erachtens nicht der geringste Zweifel an ihrer Zusammensetzung zu hegen.

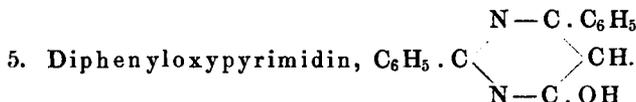
4. Phenylmethylbenzyloxypyrimidin,



Setzt man zu salzsaurem Benzamidin Benzylacetessigäther und Natronlauge, so scheidet sich schon nach wenigen Stunden ein harter Krystallkuchen aus, der nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist und daraus in seidenglänzenden, bei 243° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ wurde durch zwei Stickstoffbestimmungen bestätigt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
N	10.05	10.06	10.22	10.15 pCt.



Dieses Pyrimidin bildet sich sehr leicht, wenn eine mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzte Mischung von salzsaurem Benzamidin, Benzoylessigäther und Natronlauge mehrere Tage stehen gelassen wird. Das Pyrimidin scheidet sich dabei, namentlich wenn schliesslich die Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit verdünnter Essigsäure versetzt wird, vollständig aus. Da die Verbindung auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich sich erwies, wurde sie aus Eisessig, in welchem sie in der Hitze leicht löslich ist, umkrystallisirt. Sie scheidet sich, besonders wenn zu der heissen, essigsäuren Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt wird, beim Erkalten in mikroskopischen Nadelchen aus, die in Alkalien und in Mineralsäuren leicht löslich sind und bei 284° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	11.37	11.32	11.29 pCt.

Versuche mit Oxalessigäther.

Grösseres Interesse wie die mittelst der substituirtten Acetessigäther und selbst des Benzoylessigäthers dargestellten Pyrimidine boten die durch Condensation von Oxalessigäther und Amidinen entstehenden Pyrimidine, da sie die den aromatischen Oxsäuren entsprechenden Derivate des Pyrimidins sind. Thatsächlich gelingt es leicht, aus Benzamidin und Phenylacetamidin Oxypyrimidincarbonsäuren in reinem

Zustände zu erhalten, mit der Bereitung der anderen bin ich beschäftigt. Bei der Darstellung der Oxypyrimidincarbonensäuren gelingt es auch, die zunächst entstehenden Zwischenproducte zu fassen. Freilich habe ich vorläufig nur das von dem Benzamidin sich herleitende Zwischenproduct in reinem Zustande dargestellt, aber mir scheint der Grund nur in meiner früheren Unbekanntschaft mit dem Verhalten dieser Körper gelegen zu haben, dass ich das von dem Phenylacetamidin derivirende Product nicht erhalten habe.

Vermischt man nämlich äquimoleculare Mengen von salzsaurem Phenylacetamidin, Oxalessigäther und Natronlauge, so erhält man, nachdem die ersten Antheile Natronlauge einen Niederschlag in dem Gemisch der beiden anderen Bestandtheile, jedenfalls das Natriumsalz des Oxalessigäthers, hervorgerufen haben, eine klare Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit ein dickes Oel abscheidet, welches sich allmählich in eine harzartige Masse verwandelt. Da auch nach 14tägigem Stehen diese Masse nicht krystallinisch geworden war, wurde mehr Natronlauge zugesetzt, wodurch zunächst wiederum eine klare Lösung sich bildete, nach wenigen Stunden aber eine reichliche Krystallisation von schönen, weissen, glänzenden Blättchen sich auschied. Diese Blättchen sind jedoch nichts anderes als Phenylacetamid. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 158° und geben 10.53 pCt. Stickstoff, während Phenylacetamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, 10.4 pCt. enthält. Durch den Zusatz von Natronlauge war also das Harz, welches den gesuchten Körper in unreinem Zustande darstellen musste, gelöst worden, dagegen das vielleicht noch unveränderte Phenylacetamidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH)NH_2$, vielleicht aber auch ein anderes Pyrimidin, von welchem weiter unten die Rede sein wird, zu Phenylacetamid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, zersetzt worden. Es wurde deshalb die alkalische Lösung mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und dadurch eine in überschüssiger Salzsäure lösliche, übrigens etwas röthlich gefärbte Substanz abgeschieden, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in kleinen, kaum in Wasser, sehr leicht in Alkalien, leicht in starken Säuren löslichen Prismen erhalten wurde. Die Substanz schmilzt bei 230° . Durch die Analyse wurde sie als Benzyl-

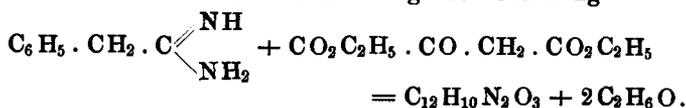
oxypyrimidincarbonensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$

$$\begin{array}{l} \text{N}-C \cdot CO_2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-COH \end{array} \text{CH} \quad , \text{ be-}$$

stätigt.

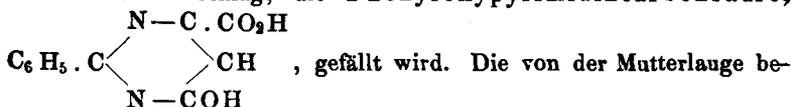
	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	62.61	62.62 pCt.
H	4.35	4.52 »
N	12.17	12.33 »

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



Etwas besser als vom Phenylacetamidin sind bereits die vom Benzamidin sich herleitenden Verbindungen untersucht worden.

Lässt man salzsaures Benzamidin, Oxalessigäther und Natronlauge in äquimolecularen Mengen zusammenstehen, so scheidet sich aus der zunächst vollkommen klaren Lösung nach kurzer Zeit ein Oel ab, welches allmählich erstarrt ¹⁾. Nach mehrtägigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat kurze Zeit mit etwas Natronlauge schwach erwärmt und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei ein körnig krystalinischer Niederschlag, die Phenyl oxy pyrimidincarbon säure,

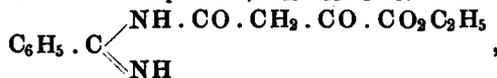


freite Krystallmasse wurde nach dem Auswaschen und Trocknen wiederholt mit Aceton ausgekocht. Hierbei löste sich der weit überwiegende Theil leicht auf. Der in Aceton schwerlösliche Rückstand, welcher aschenhaltig sich erwies, wurde nach verschiedenen Tastversuchen in der Weise gereinigt, dass er zunächst noch mit etwas Alkohol ausgekocht wurde, um die in Aceton leicht lösliche Verbindung vollständig zu entfernen, und dann aus Wasser, worin er in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt. Er schmilzt bei 263°. Ueber seine Zusammensetzung kann ich jedoch noch nichts Bestimmtes sagen, da er beim Verbrennen stets Kohle zurücklässt. Ich hoffe, durch das Studium seiner Zer setzungsproducte Aufschluss über seine Natur zu erhalten.

Aus der Acetonlösung krystallisirt beim Erkalten langsam in weissen Prismen ein Theil der Substanz aus, während der erheblichste Theil erst beim Verdunsten des Acetons in weissen Krusten an die Gefässwände sich ansetzt. Dieser letztere Theil wurde theils mit Natronlauge erwärmt und mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung als freie Carbonsäure gefällt, theils mit überschüssigem Ammoniak, worin er ebenfalls leicht löslich ist, zusammenstehen gelassen. In

¹⁾ Je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Flüssigkeit erfolgt die Reaction schneller oder langsamer. Wenn das salzsaure Benzamidin in ca. 2—2½ Theilen Wasser gelöst und dazu 10 proc. Natronlauge und der Oxalessigäther gefügt wird, so findet eine ziemlich beträchtliche Erwärmung statt, in wenigen Minuten bereits erfolgt die Oelabscheidung und in weniger als einer Stunde ist das Oel zum grössten Theil krystallisirt und gleichzeitig aus der darüber stehenden Flüssigkeit eine reichliche Krystallauscheidung erfolgt.

letzterem Falle schied sich allmählich eine in dicken Prismen krystallisirende Substanz aus, welche als das Amid der Carbonsäure sich erwies. Denn die in Aceton gelöste Masse ist ein unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol aus Oxalessigäther und Benzamidin entstehendes Condensationsproduct, $C_{13}H_{14}N_2O_4$, d. h.



welches vielleicht als Aethoxalylacetylbenzamidin zu bezeichnen sein dürfte.

Das Aethoxalylacetylbenzamidin, $C_{13}H_{14}N_2O_4$, krystallisirt in stark glänzenden, kurzen, dicken Prismen, die wenig in Wasser, leicht in Alkalien, leicht in Aceton und Alkohol löslich sind und bei 180° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_4$	I.	II.
C	59.54	58.89	59.16 pCt.
H	5.34	5.18	5.33 »
N	10.69	10.81	11.09 »

Durch Alkalien wird der Aether in kurzer Zeit in die Carbonsäure verwandelt.



bildet kleine körnige Krystalle, die kaum in Wasser, leicht in heissem, schwerer in kaltem Weingeist löslich sind und bei 247° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist sehr leicht in Alkalien löslich, besitzt stark saure, aber nicht mehr basische Eigenschaften, da sie in verdünnter Salzsäure nicht löslicher zu sein scheint, als in Wasser.

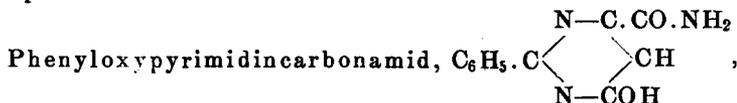
	Ber. für $C_{11}H_8N_2O_3$	Gefunden
C	61.11	61.30 pCt.
H	3.70	4.22 »
N	12.96	13.07 »

Als Oxycarbonsäure vermag sie sowohl den Wasserstoff des Carboxyls als auch des Hydroxyls gegen Metalle auszutauschen und wie die Oxybenzoësäuren »neutrale« und »basische« Salze zu bilden. Um diese Voraussetzung durch einen Versuch zu bekräftigen, sind vorläufig ein paar Salze aus der Säure dargestellt worden.

Sie giebt nämlich in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbarium eine sehr schwer in Wasser, leicht in Essigsäure lösliche Fällung, in neutraler Lösung mit fast allen Schwermetallsalzen Niederschläge. Das in ammoniakalischer Lösung bereitete Barytsalz musste ein basisches Salz sein, was der Versuch auch bestätigte. Zu einer

heissen, ammoniakalischen Lösung der Säure wurde Chlorbarium gesetzt. Beim Erkalten schied sich das basische Bariumsalz in kleinen, glänzenden Blättchen ab, welche wasserfrei sind und an der Luft etwas Kohlensäure anziehen. Gefunden wurden 38.23 pCt. Barium, während das Salz $C_{11}H_6N_2O_3Ba$ 39.03 pCt. enthält. Wird das Salz mit verdünnter Essigsäure gewaschen, so löst es sich sehr reichlich, indem es sich zugleich in das neutrale Bariumsalz verwandelt. Bei einem solchen Versuch lieferte das rückständige Salz 24.37 pCt. Ba. während das Salz $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Ba$ 24.16 pCt. enthält. Auch das neutrale Bariumsalz ist wasserfrei. Ferner wurde das Zinksalz aber in essigsaurer Flüssigkeit, also als neutrales Salz dargestellt. Es bildet kurze, dicke, wasserfreie, äusserst wenig in verdünnter Essigsäure lösliche Prismen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Zn$.

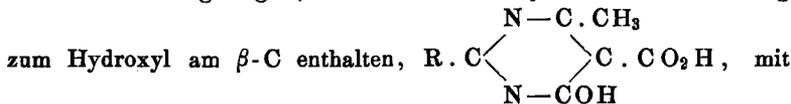
Gefunden 12.21 pCt. Zink (als Carbonat bestimmt), berechnet 13.31 pCt.



entsteht allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Lösung von Aethoxalylacetylbenzamidin in Ammoniak in lose bedecktem Gefäss sich selbst überlässt und scheidet sich in glänzenden, kurzen, dicken Prismen ab, die beim Erhitzen bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, wenig in Wasser, leichter in Alkalien sich lösen und folgende Zahlen in der Analyse liefern:

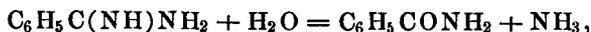
	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_2$	Gefunden
C	61.40	62.05 pCt.
H	4.18	4.65 »
N	19.53	19.42 »

Die Einwirkung von Oxalessigäther auf die Amidine beabsichtige ich weiter zu verfolgen. Dann habe ich begonnen, Acetylmalonsäureäther, Acetylbernsteinsäureäther, Diacetylbernsteinsäureäther und Succinylbernsteinsäureäther in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen, weil ich hoffe mit Hülfe der ersteren Verbindung zu Oxyypyrimidincarbonensäuren zu gelangen, welche das Carboxyl in der Orthostellung



Hülfe der dritten und vierten aber Dipyrimidine zu erhalten, welche durch den β -Kohlenstoff mit einander verbunden sind. Man sieht leicht, dass die Reaction zwischen substituirten Essigäthern und Amidinen noch in vielfältigster Weise sich variiren lässt.

Im Anschluss an die Besprechung der Versuche zur Darstellung mannigfacher Pyrimidine möchte ich kurz die bis jetzt gemachten Beobachtungen bei der Einwirkung von Amidinen auf andere Keton-säuren und Diketone erwähnen. Meine Versuche haben, wie bereits oben mitgeteilt, nicht zum Ziele, d. h. zur Darstellung von, den Pyrimidinen analogen Verbindungen geführt. Jedoch muss ich vor-ausschicken, dass ich zu meinen Versuchen bisher von Keton-säuren nur Pyrotraubensäure und Lävulinsäure benutzt habe, die freien Säuren, nicht ihre Aether, und es ist sehr wohl möglich, dass die Aether der Keton-säuren zu besseren Ergebnissen führen, als die Säuren selbst. Denn wenn man die freien Säuren mit der äquiva-lenten Menge salzsaurem Benzamidin und Natronlauge zusammenbringt, so erhält man bei concentrirt gewählten Lösungen nur das Benzamidin-salz der betreffenden Säure, welches nun nicht mehr in dem ge-wünschten Sinne unter Wasserabspaltung und Ringschliessung eine innere Condensation erleidet. Auch beim Erhitzen zersetzen sich diese Salze in anderer Weise, meist sehr tiefgreifend, unter Rück-bildung der Nitrile. (Das pyrotraubensaure Salz ist in der vorher-gehenden Abhandlung beschrieben.) Setzt man mehr Natronlauge zu, so erhält man wieder klare Lösungen. Ich habe deshalb bei einigen Versuchen auf je ein Molekül salzsauren Benzamidins und der Keton-säuren 2 Mol. Natriumhydrat angewendet und die Lösung sich selbst längere Zeit überlassen. Dabei schied sich nach etwa 8 Tagen be-ginnend und von der Zimmertemperatur abhängig, allmählich zunehmend in schönen, weissen, platten Nadeln oder rhombischen Blättchen eine Substanz aus, die bei näherer Untersuchung sich als Benzamid erwies. Es war also das freie Amidin in der alkalischen Lösung allmählich zu Amid zersetzt worden:



eine Zersetzung übrigens, welche zuweilen auch die Reaction zwischen den substituirten Essigäthern und den Amidinen in hohem Maasse störend beeinflusst. Das sowohl bei den Versuchen mit Pyrotrauben-säure als auch mit Lävulinsäure erhaltene Benzamid schmolz bei 129° und gab folgende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	Gefunden
C 69.4	69.77 pCt.
H 5.8	6.21 »
N 11.57	11.47 »

Jedoch sei gleich hinzugefügt, dass ich auch mit zwei Dicarbon-säureäthern, dem Oxalsäureäther und dem Bernsteinsäureäther, neuer-dings Versuche angestellt habe, und wiederum mit anderem als dem erwarteten Resultate. Ein vor Jahren angestellter Versuch mit Malon-säureäther, welcher lediglich malonsaures Salz lieferte, ist diese Be-

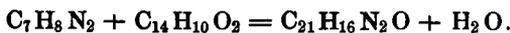
richte XVIII, 762 beschrieben. Bei dem Versuch mit Bernsteinsäureäther, welcher die klare Mischung dieses Aethers mit salzsaurem Benzamidin und Natronlauge enthielt, schied sich auch nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nichts aus. Dagegen entsteht in der aus Oxalsäureäther, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge nach kurzem Stehen schon eine Krystallmasse, welche nach mehrtägigem Stehen der Mischung abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt in feinen, seidenglänzenden, ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, bei 197° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Die Verbindung ist aber nichts anderes als das Benzamidinsalz des sauren Oxalsäureäthers, äthyloxalsaures Benzamidin, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$, wie folgende Zahlen zeigen:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	55.69	55.11 pCt.
H	5.89	5.92 ›
N	11.81	11.78 ›

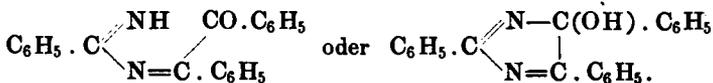
Schliesslich seien noch einige Versuche mit Diketonen erwähnt. Von solchen Diketonen habe ich Acetylaceton, Benzoylaceton, welche mir beide in liebenswürdigster Weise aus den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst seitens des Hrn. Dr. v. Gerichten zur Verfügung gestellt worden sind, versucht, bis jetzt aber mit beiden keine fassbaren Resultate zu erhalten vermocht. In einem Falle habe ich wieder nur Benzamid isoliren können. Ausserdem habe ich Benzil als ein Diketon auf Benzamidin einwirken lassen. Wiederum wurden salzsaures Benzamidin, Benzil und Natronlauge in äquimolecularen Mengen vermischt, in verdünntem Alkohol gelöst, mehrere Tage sich selbst überlassen. Da sich nichts ausschied, wurde die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach kurzer Zeit bereits begann ein weisses Krystallpulver sich abzuscheiden. Nach etwa vierstündigem Erhitzen wurde abfiltrirt und die Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so stark lichtbrechende, harte, durchsichtige, kurze Prismen erhalten, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol sich lösen und bei 232° schmelzen. Sie besitzen die Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$:

	Berechnet	Gefunden
C	80.8	80.49 pCt.
H	5.1	5.39 ›
N	9.0	9.16 ›

Die Verbindung ist also nach folgender Gleichung entstanden:



Ihre Constitution könnte aufgefasst werden entweder:



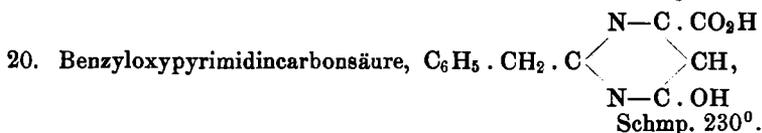
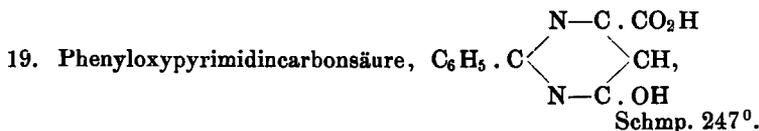
Allein ihrem ganzen Verhalten nach scheint ihre Constitution durch die erste Formel ausgedrückt werden zu müssen, denn wenn sie die durch die zweite Formel bezeichnete Constitution besäße, müsste sie saure Eigenschaften haben. Sie ist aber in Alkalien ebenso wenig löslich wie in Wasser, vielmehr löst sie sich, wenn auch nur wenig, in heisser, starker Salzsäure. Sie ist also der in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten Verbindung von Benzaldehyd mit Benzamidin an die Seite zu stellen.

Zusammenstellung der bisher dargestellten Oxyppyrimidine¹⁾.

1. Dimethyloxyppyrimidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{COH} \end{array} \text{CH}$, Schmp. 192°.
2. Aethylmethyloxyppyrimidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{COH} \end{array} \text{CH}$, Schmp. 160°.
3. Trimethyloxyppyrimidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 168°.
4. Aethyldimethyloxyppyrimidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$,
Schmp. 165°.
5. Dimethyläthylloxyppyrimidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$,
Schmp. 146°.
6. Methylphenyloxyppyrimidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{CH}$, Schmp. 238°.
7. Aethylmethyläthylloxyppyrimidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$,
Schmp. 135°.
8. Phenylmethyloxyppyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{CH}$, Schmp. 216°.

¹⁾ Vergl. auch die Zusammenstellung der Amidopyrimidine (Amidomiazine) von E. v. Meyer in Journ. für prakt. Chem. 39, 265.

9. Aethylphenyloxy-pyrimidin, $C_2H_5 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup CH, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 238°.
10. Phenyl-dimethyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_3, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 203°.
11. Phenylmethyläthyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup C \cdot C_2H_5, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 167°.
12. Diphenyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup CH, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 284°.
13. Benzylmethyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup CH, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 175°.
14. Benzyl-dimethyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_3, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 181°.
15. Benzylmethyläthyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup C \cdot C_2H_5, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 193°.
16. Benzylmethylbenzyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_2C_6H_5, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 192°.
17. Benzylphenyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup CH, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 233°.
18. Phenylmethylbenzyloxy-pyrimidin, $C_6H_5 \cdot C$ $\begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array}$ $\begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_2C_6H_5, \\ \diagdown \end{array}$ Schmp. 243°.



313. Ira Moore: Ueber die Condensationsproducte aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie die HH. Dahm und Gasiorowski¹⁾ mitgetheilt haben, vereinigt sich das sogenannte *o*-Toluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$) mit dem Carbodiphenylimid und ebenso mit dem Carbodi-*p*-tolylimid un schwer zu gleichen Molekülen. Es entstehen krystallisirende, gut charakterisirte Basen.

Da Dahm und Gasiorowski durch Umstände verhindert worden sind, ihre Untersuchung nach Absicht fortzusetzen, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, deren weitere Ausführung übernommen.

Ich studire zunächst die Reactionsverhältnisse des *o*-Phenylendiamins mit aromatischen Carbodiimiden und theile vor der Hand einige Ergebnisse mit, um mir ungestörtes Arbeiten zu sichern.

Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin.

Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, gleiche Moleküle, wurden in einem Kolben circa 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die anfangs ziemlich helle Schmelze färbte sich mehr und mehr, schliesslich dunkelrothbraun. Sie roch paratoluidinartig, wurde in ein grosses Uhrglas umgefüllt und bildete, nach dem Erkalten, eine blos schwach harzartige, überwiegend dick syrupöse Masse, welche nur langsam zu krystallisiren begann, jedoch in 5—6 Tagen vollständig erstarrte und sich dann leicht pulvern liess. Durch kochendes Benzol ging alles

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3057.