

krystallisirt erhält, wenn man die Reaction bei niederer Temperatur sich vollziehen lässt.

Bei einem solchen Versuche wurden aus 1.200 g Trialdehydtrisulfon 1.370 g reines Acetontrisulfon vom Schmp. 302° gewonnen, während die Theorie eine Ausbeute von 1.383 g erwarten liess.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Werthe:

0.1876 g Substaanz gaben 0.2348 g Kohlensäure = 34.13 pCt. Kohlenstoff und 0.1016 g Wasser = 6.01 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_9H_{18}S_3O_6$		Gefunden
C_9	108	33.96	34.13 pCt.
H_{18}	18	5.66	6.01 »
S_3	96	30.19	— »
O_6	96	30.19	— »
	<hr/>	<hr/>	
	318	100.00	

Fast ebenso leicht wie Methylgruppen werden Aethyl-, Allyl-, Benzylreste in das Molekül des Aldehydtrisulfons aufgenommen. Durch ein eingehendes Studium dieser Abkömmlinge des Aldehydtrisulfons beabsichtigen wir die Frage, ob bei einem solchen Körper, bezw. bei seinen Substitutionsproducten, Isomerieen, welche denjenigen der Tri-thioaldehyde entsprechen, überhaupt vorkommen, zur Entscheidung zu bringen.

Freiburg i/Br. Universitätslaboratorium.

470. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

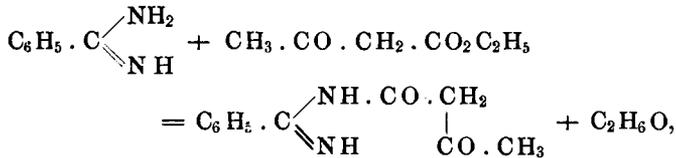
[Sechste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

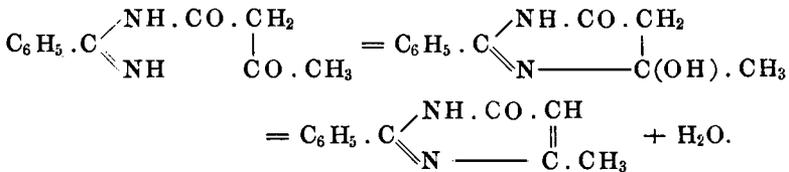
In Fortsetzung meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand, über welchen ich vor Kurzem berichtet habe ¹⁾, habe ich sowohl die Reaction zwischen Oxalessigäther und Benzamidin völlig aufzuklären gesucht, als auch, um zunächst die Tragweite der zu Pyrimidinen führenden Reaction zu erforschen, die Producte studirt, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzamidin und verschiedenen Ketodicarbonsaure-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1612.

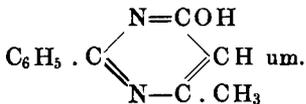
äthern wie des Acetylmalonsäureäthers, Acetylbernsteinsäureäthers, Acetylglutarsäureäthers, Diacetbernsteinsäureäthers und Succinylbernsteinsäureäthers, entstehen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint die Pyrimidinbildung in folgenden drei Phasen vor sich zu gehen. Zunächst vereinigt sich das Amidin mit dem Aether unter Abspaltung von Alkohol zu einem Amidid nach folgender Gleichung, in welcher Benzamidin und Acetessigäther als Beispiele gewählt sind:



darauf findet zwischen der Imidgruppe und dem Ketoncarbonyl Bindung und gleichzeitig Wasserabspaltung statt:



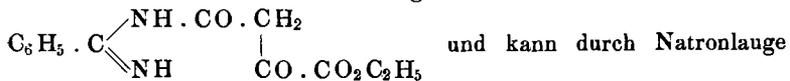
Die so entstandene Verbindung endlich lagert sich zum Pyrimidin:



Von diesem Gesichtspunkt aus lässt sich die Entstehung einer Reihe von Verbindungen leicht erklären.

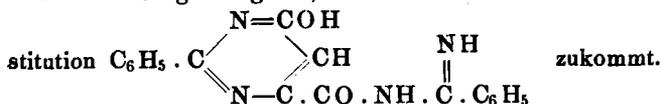
Wie bereits in der oben erwähnten letzten Mittheilung über Pyrimidine auseinander gesetzt worden ist, entstehen bei der Einwirkung von Oxalessigäther $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ auf Benzamidin $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ausser dem Endproduct, der Phenylxypyrimidincarbonsäure zwei Verbindungen, von denen die eine dort bereits als Aethoxalylacetylbenzamidin beschrieben ist.

Diese Verbindung stellt eben das erste Einwirkungsproduct zwischen Benzamidin und Oxalessigäther dar, hat die Constitution

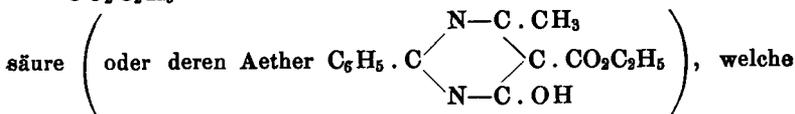


leicht unter Verseifung der Estergruppe in die Pyrimidincarbonsäure übergeführt werden.

Die zweite Verbindung, welche eine etwas complicirtere Zusammensetzung besitzt, wird weiter unten näher beschrieben werden. Sie ist nämlich die Benzamidinverbindung der Pyrimidincarbonensäure. Denn da im Oxalessigäther zwei $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ vorhanden sind, so vermag das Benzamidin sowohl die eine als auch beide Estergruppen in das Amidid überzuführen, letzteres anscheinend nur, nachdem die Pyrimidinschliessung erfolgt ist, so dass der zweiten Verbindung die Con-

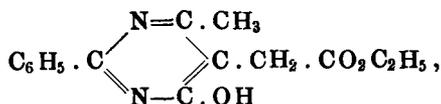


Bei der Einwirkung des Acetylmalonsäureäthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, auf Benzamidin ist die erwartete Pyrimidincarbon-

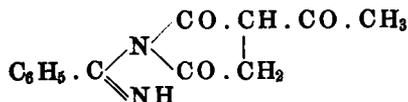


das Carboxyl in der β -Stellung besitzt, bislang nicht erhalten worden, vielmehr trat Abspaltung der $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe ein und es wurde nur ein Pyrimidin isolirt, welches sich identisch mit dem aus Benzamidin und Acetessigäther erwies.

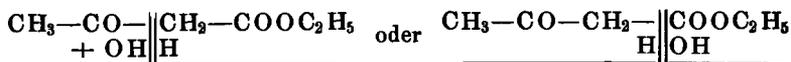
Interessanter gestalten sich die Verhältnisse beim Acetbernsteinsäureäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\left| \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$. Hierbei entstehen nämlich zwei Verbindungen, erstens das erwartete Pyrimidin



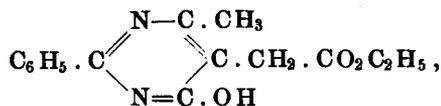
zweitens ein eigenthümliches Succinimid. Denn wenn wir nach dem vorher Ausgeführten annehmen, dass aus Benzamidin und Acetbernsteinsäureäther sich zuerst das Amidid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ bildet, so kann in diesem, da wir es mit einem Bernsteinsäurederivat zu thun haben, ein Imid von folgender Constitution sich bilden:



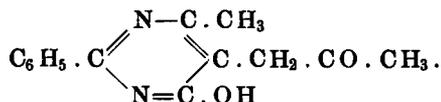
Denn bekanntlich spaltet Acetessigäther sich sowohl in Aceton, Kohlensäure und Alkohol, als auch in Essigsäure und Alkohol:



In gleicher Weise findet bei der erwähnten Zwischensubstanz eine Spaltung sowohl beim CO statt, so dass ein Körper resultirt:



als auch beim CH, so dass ein Körper sich bildet von der Zusammensetzung:



Diese beiden Verbindungen, von denen die erste identisch ist mit der aus Benzamidin und Acetbernsteinsäureäther erhaltenen, konnten isolirt werden.

Dagegen können mit je 1 Molekül Succinylbernsteinsäureäther sowohl 1 Molekül des Anilins, als auch 2 Moleküle in Wechselwirkung treten. Aber im Succinylbernsteinsäureäther ist bereits ein sechsgliederiger Ring vorhanden, durch die Pyrimidinbildung muss demnach im ersten Falle ein zweifacher, im zweiten Falle ein dreifacher Ring entstehen.

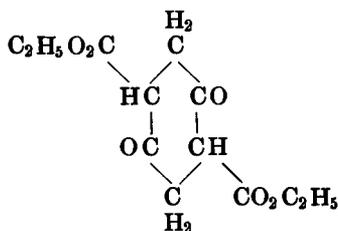
Im zweiten Falle verläuft die Reaction in ganz normaler Weise nach der Gleichung: 1 Mol. Succinylbernsteinsäureäther + 2 Mol. Amidin giebt Pyrimidin + 2 Mol. Alkohol + 2 Mol. Wasser, z. B.



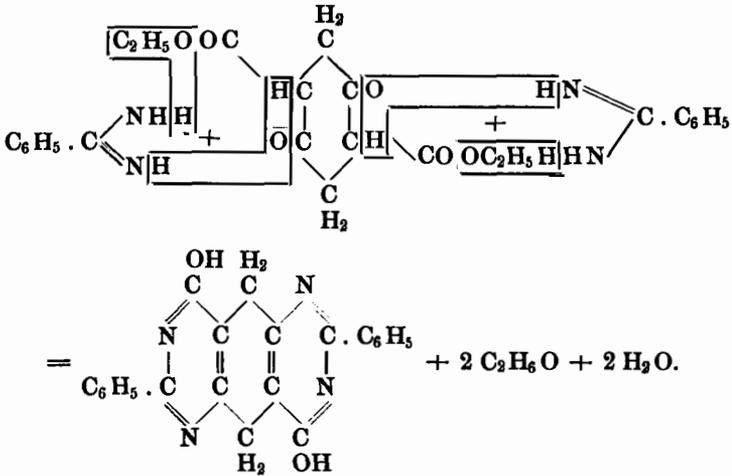
Im ersten Falle dagegen findet gleichzeitig (analog der Reaction beim Acetylmalonsäureäther) Abspaltung der einen $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe statt, so dass die Reaction nach der Gleichung erfolgt:



Wenn wir den Succinylbernsteinsäureäther in folgender Form uns veranschaulichen:

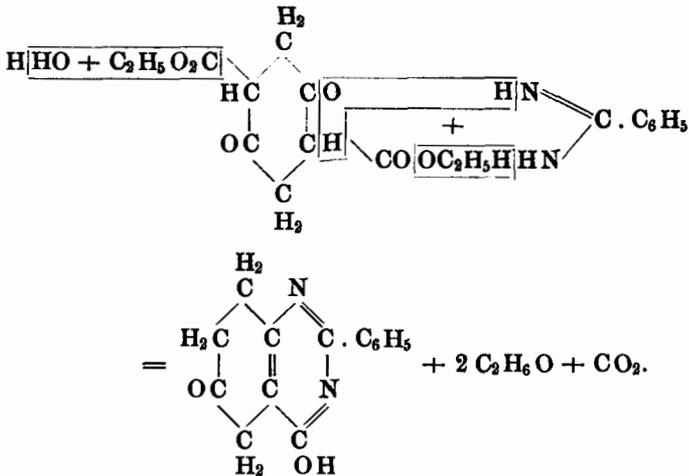


so liefert die Einwirkung zweier Moleküle Amidin auf den Aether eine durch folgende Formel zu veranschaulichende Verbindung:



Wie man sieht, entsteht hierbei das Derivat eines dem Anthracen analog constituirten, 4 Atome Stickstoff statt 4 CH enthaltenden Körpers, dessen Grundform als Antetrazin bezeichnet werden mag.

Die Constitution der durch Einwirkung von 1 Mol. Amidin auf den Succinylbernsteinsäureäther entstehenden Verbindung kann durch folgendes Bild veranschaulicht werden:

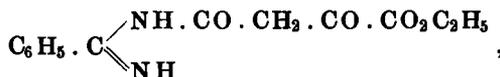


Es ist also hier das Derivat eines dem Naphtalin analog constituirten, 2 N statt zweier CH enthaltenden Körpers, oder eines Pyrimidins entstanden, welches zu den bisher von mir dargestellten

Pyrimidinen sich verhält wie Chinolin zum Pyridin. Repräsentanten dieser Körperklasse sind bereits von Weddige und mehreren seiner Schüler dargestellt ¹⁾ und als Chinazoline bezeichnet worden.

Weddige hat dieselben aus Orthoamidobenzamid, $C_6H_4 \begin{matrix} < NH_2 \\ CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, erhalten. Die von Succinylbernsteinsäureäther sich herleitenden Verbindungen unterscheiden sich aber von den bisher beschriebenen Chinazolinen dadurch, dass sie von einem reducirten Kern sich herleiten und äusserst leicht oxydirt werden können (in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft).

Einwirkung von Oxalessigäther auf Benzamidin. Wie in meiner letzten Mittheilung angegeben ist, erhält man bei mehrtägigem Stehen von Oxalessigäther, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge eine Krystallmasse, welche aus zwei mittelst Aceton von einander zu trennenden Substanzen besteht und von welcher die in Aceton lösliche das bei 180° unter Zersetzung schmelzende Aethoxyalylacetylbenzamidin,



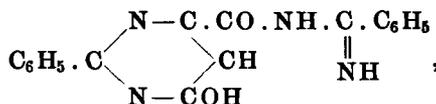
ist, während ungelöst ein am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigender, bei 263° unter Zersetzung schmelzender Körper bleibt. Derselbe lieferte in der Analyse Zahlen, aus denen sich nur eine Formel $C_{18}H_{14}N_4O_2$ berechnen lässt:

Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_2$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 67.92	68.23	68.08	68.88 pCt.
H 4.40	6.08	5.58	5.89 »
N 17.61	16.84	16.68	17.09 »

Ein solcher Körper würde nach der Gleichung entstehen:



und die Constitution besitzen:



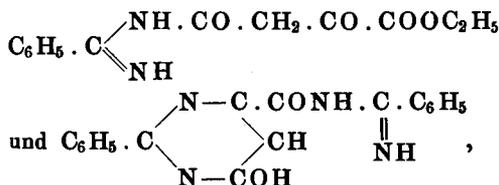
er würde demnach das Benzamidin der Phenyloxyprymidincarbonsäure sein. Die Entstehung einer derartigen Verbindung aus dem Phenyloxyprymidincarbonsäureäther in statu nascente und dem in

¹⁾ Vergl. Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2], 31, 124, 36, 141; Körner, das. 36, 155; v. Niementowski, das. 40, 1.

der Flüssigkeit vorhandenen freien Benzamidin ist leicht zu verstehen. Freilich scheint diese Verbindung noch nicht ganz rein gewesen zu sein. Versetzt man sie mit überschüssiger Natronlauge, worin sie sich leicht löst, und überlässt sie 24 Stunden in stark alkalischer Lösung sich selbst, so zersetzt sie sich fast vollständig zu phenyloxypyrimidincarbon-saurem Natrium. Fügt man nämlich zur alkalischen Lösung Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag, der nicht mehr bei 263° schmilzt, sondern bei 250° (Phenyloxypyrimidincarbon-säure schmilzt bei 247°) und ohne weitere Reinigung folgende Zusammen-setzung ergab:

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_5 \cdot C$	$\begin{array}{c} \diagup N-C \cdot CO_2H \\ \diagdown N-COH \end{array}$	
C	61.11	62.17 pCt.
H	3.70	4.01 »
N	12.96	13.29 »

Bei der Einwirkung von Oxalessigäther auf Benzamidin entstehen also zunächst zwei krystallinisch sich abscheidende Verbindungen:



Aethoxalylacetylbenzamidin und Phenyloxypyrimidincarbon-benzamidid, indem das Benzamidin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \end{array}$, entweder auf eine oder auf beide Carboxäthylgruppen des Oxalessigäthers, $CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, einwirkt. Im ersteren Falle ist das entstandene Vorproduct des zu erwartenden Pyrimidins soweit beständig, dass es bequem isolirt werden kann, in letzterem Falle findet gleichzeitig Pyrimidinschliessung statt.

Aus beiden aber entsteht durch Einwirkung von Natronlauge die-selbe Phenyloxypyrimidincarbon-säure $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CO_2H \\ \diagdown N-COH \end{array}$

Wie bereits mitgetheilt, schmilzt die Carbonsäure bei 247° unter Zersetzung. Diese Zersetzung besteht, wie vorauszusehen war, in der Abspaltung von Kohlensäure. Zur Constatirung wurde eine etwas grössere Menge in einem Kölbchen so lange vorsichtig über freiem

Feuer erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumte. Die entweichende Kohlensäure wurde durch Einleiten in Kalkwasser als solche nachgewiesen. Nach dem Erkalten wurde die im Kölbchen enthaltene Schmelze erst mit etwas Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die alkalische Lösung eben angesäuert und der entstandene Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. So wurden kleine prismatische Krystalle erhalten, welche sehr wenig in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, auch schwer in Alkohol, leicht in Alkalien und in Säuren sich lösen, bei 199° ohne Zersetzung schmelzen und die

Zusammensetzung des Phenylloxypyrimidins $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-CH \\ \diagdown N-COH \end{array} CH$ besitzen.

Gefunden 15.72 pCt.; berechnet für $C_{10}H_8N_2O$ 16.28 pCt. Stickstoff.

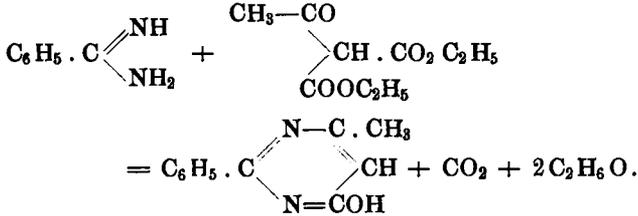
Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin. Wie bei den früheren Versuchen wurde zu einer Lösung von salzsaurem Benzamidin 10procentige Natronlauge und Acetylmalonsäureäther, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf aus Natrium und Acetessigäther bereiteten Natracetessigäther¹⁾ gewonnen worden war, in äquimolecularen Verhältnissen hinzugefügt und die klare Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen. Nach mehreren Tagen schieden sich zu Drusen vereinigte schöne Nadeln aus, welche jedoch sich lediglich als das früher beschriebene Phenylmethyloxypyri-

midin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown N-C \cdot OH \end{array} CH$ erwiesen.

¹⁾ Ueber die Darstellung des Acetmalonsäureäthers befinden sich widersprechende Angaben in der Literatur. In den Ann. Chem. Pharm. 192, 159 bemerkt J. Wislicenus nach der von Conrad und Limpach mitgetheilten Abhandlung »Ueber eine verbesserte Darstellungsmethode einfach- und zweifach organisch substituirtter Acetessigester«, dass die dort beschriebene Methode, nämlich Zusatz von Natriumalkoholat und einer organischen Halogenverbindung zu Acetessigäther, nicht anwendbar scheint für die Darstellung von Acetmalonsäureäther. Andererseits geben Conrad und Guthzeit in den Ann. Chem. Pharm. 214, 35 ohne jede weitere Bezugnahme auf diese Bemerkung an, dass sie aus Natriumäthylatlösung, Acetessigäther und Chlorkohlensäureäther Acetmalonsäureäther dargestellt haben. Es wäre wünschenswerth, wenn die Methode zur Darstellung des Acetmalonsäureäthers auf diesem bequemen Wege genau beschrieben würde. Denn ich selbst habe, als in der gebräuchlichen Weise Natriumalkoholatlösung und dann Chlorkohlensäureäther zu Acetessigäther gefügt und darauf bis zum Eintritt der Neutralität erwärmt wurde, keinen Acetmalonsäureäther erhalten, wohl aber nach der zuerst in diesen Berichten VII, 812 beschriebenen Methode von Ehrlich durch Auflösen von Natrium in Acetessigäther u. s. w.

	Berechnet	Gefunden
C	70.96	70.32 pCt.
H	5.37	5.65 >
N	15.05	15.06 >

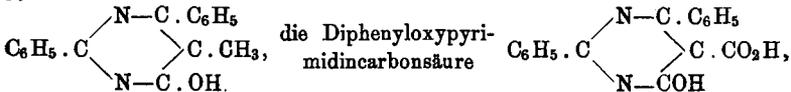
Es hatte sich demnach die $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ abgespalten und gegen H ausgetauscht:



Es ist wahrscheinlich, dass unter abgeänderten Versuchsbedingungen die β -Carbonsäure des Phenylmethyloxypyrimidins sich bilden kann, wenigstens wurde einmal bei Anwendung von Kaliumcarbonat statt des Natriumhydrats eine kleine Menge einer höher schmelzenden Substanz erhalten¹⁾.

Einwirkung von Acetylbernsteinsäureäther auf Benzamidin. Lässt man Acetylbernsteinsäureäther, salzsaures Benzamidin und Natriumhydrat zu gleichen Molekülen in durch Zusatz von etwas Alkohol klar gemachter Lösung zusammenstehen, so beginnen nach 24 Stunden Krystallnadeln sich abzuscheiden, welche nach Verlauf von mehreren Tagen abfiltrirt sich als Gemisch zweier durch Aceton leicht von einander zu trennender Substanzen erwiesen. In kaltem Aceton löst sich nämlich eine bei 178° schmelzende Verbindung, welche nur in untergeordneter Menge hierbei entsteht, leicht auf, während eine bei 212° schmelzende Verbindung zurückbleibt. Als durch die Untersuchung der beiden Substanzen sich herausgestellt hatte, dass gerade die bei 178° schmelzende, in geringerer Menge nur sich bildende Substanz das gesuchte Pyrimidin sei, wurde mit vollständigem Erfolg versucht, die Ausbeute an dieser Verbindung dadurch zu steigern, dass nicht Natriumhydrat, sondern Kaliumcarbonat zum Freimachen des

¹⁾ Dass β -Carbonsäuren der Oxyprymidine existenzfähig sind, habe ich, nachdem diese Mittheilung bereits abgefasst war, aus dem neuesten Heft des Journ. für pract. Chemie ersehen. Darin wird von E. v. Meyer (Bd. 40, S. 303) kurz angegeben, dass er durch Oxydation des Diphenylmethyloxypyrimidins,



erhalten habe.

Benzamidins verwendet wurde. Denn als Acetylbernsteinsäureäther, salzsaures Benzamidin und Kaliumcarbonat in äquimolecularen Mengen mit einander vermischt sich selbst überlassen wurden, traten dieselben Erscheinungen ein, wie im ersten Falle, jedoch zeigte sich die ausgeschiedene Krystallmasse fast völlig in Aceton löslich, nur eine kleine Menge bei 212° schmelzender Substanz hatte sich gebildet.

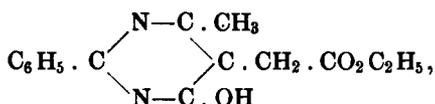
Die bei 178° (ohne Zersetzung) schmelzende Substanz, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton sich löste, lieferte in der Analyse folgende für die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O_3$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	66.18	66.55 pCt.
H	5.88	5.98 >
N	10.29	10.40 >

Die Reaction war also normal nach der Gleichung verlaufen:

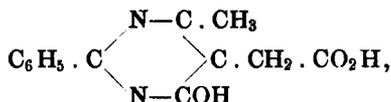


und der Phenylmethyloxyprymidinessigäther,



gebildet worden.

Durch Natronlauge, in welcher er leicht löslich ist, wird dieser Aether allmählich verseift. Lässt man ihn mit überschüssiger 10procentiger Natronlauge zwei Tage lang stehen, so scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure ein voluminöser Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt, feine bei 259° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet und wenig in Wasser, leicht in Alkalien und in concentrirter Salzsäure sich auflöst. Seine Zusammensetzung ist



so dass er als Phenylmethyloxyprymidinessigsäure zu bezeichnen wäre.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	63.93	63.64 pCt.
H	4.92	4.64 >
N	11.47	11.54 >

Die zweite oben erwähnte in kaltem Aceton kaum lösliche bei 212° schmelzende Verbindung ist ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	65.34	65.11	— pCt.
H	4.95	6.03	— »
N	13.86	14.3	14.5 »

Ihre Entstehung kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:
 $C_{10}H_{16}O_3 + C_7H_8N_2 + H_2O = C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_6O + C_2H_4O_2$

und sie selbst aufgefasst werden als $\begin{array}{c} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} C \\ || \\ NH \end{array} C_6H_5$, d. h.

als Succinbenzimidid oder als $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot N \end{array}$, jedoch

besitzt die zweite Formel wenig Wahrscheinlichkeit. Vielmehr ist es vorläufig wahrscheinlich, dass das freie Benzamidin auf den Acetylbernsteinsäureäther unter Abspalten der Acetylgruppe wie auf Bernsteinsäureäther selbst wirke, indem es das substituirte Succinimid erzeugt. Freilich ist diese Verbindung noch nicht direct aus Bernsteinsäureäther, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge erhalten worden.

Eine alkoholische Lösung des Imids liefert auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung einen weissen, leicht zersetzlichen Niederschlag, welcher in der Analyse statt der berechneten 35 pCt. 37 pCt. Silber ergab. Erwähnt sei noch, dass die alkoholische Lösung des oben beschriebenen Pyrimidins mit alkoholischem Silbernitrat keine Fällung liefert.

Einwirkung von Acetylglutaräther auf Benzamidin. Acetylglutaräther, dargestellt durch Digeriren von mit Natriumalkoholat versetztem Acetessigäther mit β -Jodpropionsäureäther, welcher seinerseits nach der vorzüglichen, neuerdings von V. Meyer¹⁾ angegebenen Methode bereitet worden war, wurde mit salzsaurem Benzamidin und Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen stehen gelassen und die nach mehreren Tagen abgeschiedenen Krystalle aus Aceton umkrystallisirt. So wurden bei 145° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln erhalten, welche ähnliche Lösungsverhältnisse zeigten, wie das aus dem Acetylbernsteinsäureäther gewonnene Pyrimidin und sich auch als der erwartete Phenylmethyloxy pyrimidinpropionsäureäther, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup \\ N-C \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ N-C \cdot OH \end{array} C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ erwiesen.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
C	67.13	67.56 pCt.
H	6.29	5.94 »
N	9.80	9.93 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 24.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	69.42	69.30	69.44 pCt.
H	5.79	5.67	5.96 ›
N	11.56	11.60	— ›

Versuche, die Spaltung der einen Hälfte des Diacetbernsteinsäureäthers zu vermeiden und zum Dipyrimidin zu gelangen, sind im Gange.

Einwirkung von Succinylbernsteinsäureäther auf Benzamidin. Der Succinylbernsteinsäureäther wurde in der Weise dargestellt, dass Bernsteinsäureäther (87 g) mit dem gleichen Gewicht Benzol vermischt und mit der berechneten Menge Natrium in Bandform versetzt, nach 24 Stunden an mit Ventil verschlossenem Rückflusskühler 2 Tage lang auf 60° und dann ohne Kühler noch mehrere Tage auf 60° erwärmt wurde. Hierbei geht das Benzol fast vollständig fort. Die trocken gewordene pulverige Masse wurde in kleinen Antheilen in Wasser, welches sich in kleinen bedeckten Bechergläschen befand, eingetragen, die Lösung angesäuert und der ausgefällte Aether aus Benzol umkrystallisirt.

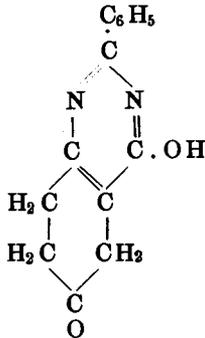
Bei der Schwerlöslichkeit des Aethers in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, bei der äusserst geringen Löslichkeit der aus ihm mit Amidinen entstehenden Verbindungen, endlich bei der leichten Veränderlichkeit des Aethers und mancher bei den hier in Frage kommenden Reactionen entstehenden Derivate bei Gegenwart freien Alkalis wurden die Versuche in folgender Weise ausgeführt.

Etwa 10 g fein zerriebener Succinylbernsteinsäureäther wurden mit etwas weniger als 3 Mol. 10procentiger kalter Natronlauge übergossen, die rothe Lösung schnell filtrirt und zu der wässrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Benzamidin gesetzt. Es scheidet sich sofort ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag (A) ab. In gut verschlossenem Gefäss wurde die Masse 24 Stunden stehen gelassen, dann der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat sofort mit Essigsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich wiederum ein schon in seinem Aussehen von dem ersten verschiedener Körper (B) in feinen Nadelchen ab. Von diesen zwei Körpern lässt sich der letztere leicht durch Umkrystallisiren aus vielem Alkohol, worin er sehr schwer in der Hitze, sehr wenig in der Kälte löslich ist, in reinem Zustande darstellen und bildet feine, bei 272° schmelzende Nadeln.

Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	70.00	69.84	70.55 pCt.
H	5.00	4.77	4.79 ›
N	11.07	11.71	— ›

Seine Entstehung vollzieht sich demnach nach der Gleichung:
 $C_{12}H_{16}O_6 + C_7H_8N_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_2H_6O + CO_2$, seine Con-
 stitution ist:



er würde vielleicht, wenn der Name »Chinazolin« für diese Körper-
 klasse beibehalten werden soll, mit dem Namen: Tetrahydrophenyl-
 oxyketochinazolin zu bezeichnen sein. Es wird demnach von dem
 Succinylberneinsäureäther eine Carboxylgruppe vollständig abgespalten
 und nur mit dem so gebliebenen Chinontetrahydrocarbonsäureäther ein
 Pyrimidin erzeugt.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass der Wasserstoff bei beiden
 Analysen um etwa 0.2 pCt. zu niedrig gefunden worden ist, so dass
 die Möglichkeit vorliegt, dass entweder der Körper zwei Wasserstoff-
 atome weniger enthält als in obiger Formel angenommen worden ist,
 oder dass ihm eine solche Verbindung beigemischt ist. Man kann sich
 der letzteren Vermuthung um so weniger verschliessen, als der Körper
 sehr leicht in alkalischer Lösung sich oxydirt. Versetzt man nämlich
 den Körper mit wenig überschüssiger Natronlauge, so löst er sich
 schnell und leicht auf. Die im ersten Moment farblose Lösung nimmt
 bald eine röthliche Farbe an, und es entsteht eine allmählich in durch-
 fallendem Licht gelbrothe, in reflectirtem Licht eine so starke, tief
 grüne Fluorescenz zeigende Lösung, dass bezüglich der Fluorescenz
 sie mit dem Fluoresceïn selbst wetteifert. Leitet man durch die
 Lösung Luft, so wird sie immer dunkler, fast schwarz, während gleich-
 zeitig die Fluorescenz erheblich sich vermindert, und auf Zusatz von
 Kohlensäure oder Essigsäure wird ein brauner amorpher Niederschlag
 gefällt, dessen Untersuchung noch aussteht.

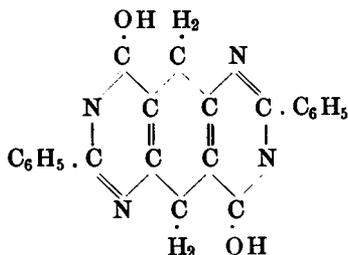
Der oben als A bezeichnete Körper, welcher sofort sich abscheidet,
 wenn salzsaures Benzamidin zu einer alkalischen Lösung von Succinyl-
 berneinsäureäther gesetzt wird, lässt sich nicht durch Umkrystalli-
 siren reinigen. Er ist unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (Wasser,
 Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol u. s. w.), unlöslich in Essigsäure,
 Essigsäureanhydrid, in Salzsäure, Salpetersäure; nur in einem Gemisch

concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst er sich langsam anscheinend zu einem Nitroproduct auf. Ebenso löst er sich in heisser verdünnter Natronlauge, um ein Natriumsalz zu bilden. Es musste deshalb die Rohsubstanz ohne Weiteres der Analyse unterworfen werden und hat deshalb auch keine scharfen Zahlen geliefert.

Gefunden wurden: C = 70.01 pCt., H = 4.65 pCt., N = 14.42 pCt.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_{22}H_{16}N_4O_2$ berechnen, nach welcher der Körper enthalten sollte: C = 71.74 pCt., H = 4.34 pCt., N = 15.22 pCt., so dass der Körper nach der Gleichung entstanden wäre: $C_{12}H_{16}O_6 + 2C_7H_8N_2 = C_{22}H_{16}N_4O_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O$.

Seine Constitution ist demnach:



und er würde als Dihydrodiphenyldioxyantetrazin zu bezeichnen sein. Wie erwähnt, löst sich der Körper in heisser, verdünnter, namentlich alkoholischer Natronlösung auf und beim Erkalten scheidet sich eine aus langen, stark verfilzten, sehr feinen, weissen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, welche in reinem Wasser nicht sehr schwer löslich ist, und die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}Na_2N_4O_2 + 4H_2O$ besitzt:

Gefunden 9.42 pCt. Na und 11.47 pCt. N; berechnet 9.50 pCt Na und 11.57 pCt. N.

Jedoch sollen dieses Salz und, wenn möglich, einige andere Salze und die durch Oxydation entstehenden Producte aus der nicht uninteressanten Verbindung zur völligen Sicherstellung ihrer Natur näher untersucht werden.

Es liegt nahe, auch aromatische Oxysäureäther auf Amidine einwirken zu lassen, und ich habe bereits diese Versuche begonnen.

Zum Schluss mögen noch einige mit Oxyisobutyramidin, d. h. dem von Acetoncyanhydrin sich herleitenden Amidin $(CH_3)_2.C(OH).$

$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$, angestellte Versuche kurze Erwähnung finden.

Lässt man das salzsaure Amidin mit Acetessigäther und Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen etwa eine Woche lang stehen, so scheidet sich, abgesehen von etwas Natriumbicarbonat bei sehr concentrirten Lösungen, nichts aus. Man verdampft deshalb fast zur Trockene, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und krystallisirt den beim Verdampfen des Alkohols bleibenden Rückstand aus Aceton um. So erhält man schöne Nadeln, die leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich lösen und bei 98° schmelzen. Die Zusammen-

setzung der Substanz ist $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}-\text{COH} \end{array} \text{CH}$, diese demnach etwa als Oxyisopropyl-methyloxyprymidin zu bezeichnen:

Gefunden 16.18; berechnet 16.66 pCt. Stickstoff.

In gleicher Weise erhält man bei Anwendung von Benzoylessigäther die entsprechende Phenylverbindung. Auch hier lässt man das Gemisch von salzsaurem Oxyisobutyramidin, Benzoylessigäther und Natronlauge etwa eine Woche lang stehen, wobei ein Theil des Pyrimidins sich ausscheidet, dampft dann die Flüssigkeit ein, zieht mit Alkohol aus und krystallisirt den alkoholischen Auszug aus Alkohol oder Benzol oder Aceton um. Man erhält so weisse kleine glasglänzende Prismen, die schwer in Wasser, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers leicht löslich sind und bei 198° schmelzen.

Ihre Zusammensetzung ist $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}-\text{COH} \end{array} \text{CH}$, Oxyisopropyl-phenyloxyprymidin.

Gefunden 12.17; berechnet 12.65 pCt. Stickstoff.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich von den Herren Knudsen und Wolfenstein eifrig unterstützt worden und spreche deshalb denselben an dieser Stelle meinen Dank aus.