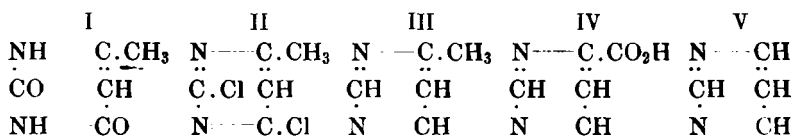


## 615. S. Gabriel: Pyrimidin aus Barbitursäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. December-)

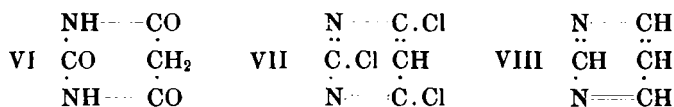
Im vorigen Jahre<sup>1)</sup> habe ich gemeinsam mit J. Colman die Darstellung des Pyrimidins (V) beschrieben, welche in der Weise vor sich geht, dass man Methyluracil (I) durch Phosphoroxychlorid in 4, 2, 6-Methyldichlorpyrimidin (II) verwandelt, dieses zu 4-Methylpyrimidin (III) reducirt, letzteres zur Pyrimidin-4-carbonsäure (IV) oxydirt und aus ihr durch Erhitzen die Elemente der Kohlensäure abspaltet:



Wenngleich die Ausbeuten bei den einzelnen Phasen dieser Umwandlung befriedigend genannt werden können, so ist die Gewinnung von Pyrimidin doch insofern recht umständlich, als der Weg zu ihm vom Methyluracil über drei Zwischenproducte führt.

Es schien hiernach angebracht, nach einem Verfahren zu suchen, welches schneller zum Ziele führt.

Ein solches ist im Folgenden beschrieben: es besteht darin, dass man aus Barbitursäure (VI) und Phosphoroxychlorid 2, 4, 6-Trichlorpyrimidin (VII) darstellt und dies zur gewünschten Base (VIII) reducirt:



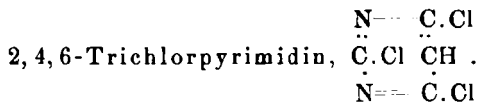
Die Ueberführung von VI in VII lässt sich mit befriedigender Ausbeute bewerkstelligen, dagegen sind bei der Umwandlung von VII in VIII vorläufig nur etwa 25 pCt. der Theorie erhalten worden.

## Barbitursäure und Phosphoroxychlorid.

Während Methyluracil<sup>2)</sup> sowie Iminomethyluracil<sup>3)</sup> schon beim Kochen mit Phosphoroxychlorid nach ziemlich kurzer Zeit unter Salzsäureentwicklung gelöst und in Methyldichlorpyrimidin, bezw. dessen Amidoderivat verwandelt werden, geht Barbitursäure unter diesen Umständen nicht in Lösung, selbst wenn man das Kochen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1525.<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1533.<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2924.

stundenlang fortsetzt<sup>1)</sup>. Schloss man aber die Säure (25 g) mit 75 ccm Phosphoroxychlorid in ein Rohr ein und erhitzte sie dann im Schüttelbade etwa 1 Stunde auf 130—140°, so entstand eine trübe Lösung, die Trübung dürfte auf Verunreinigungen der angewandten rohen Barbitursäure zurückzuführen sein. Nunmehr wurde der Rohrinhalt auf 500 g zerschlagenes Eis gegossen, welches sich in einem mit Aussenkühlung versehenen starkwandigen Kolben befand. Beim Durchschütteln ging das Chlorid allmählich in Lösung, dann schieden sich gelbliche Flocken und ein schweres Oel ab, welches allmählich zu krystallinischen gelben Brocken erstarrte. Nach Zusatz von etwa 1000 g Eiswasser wurde das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Brocken in Lösung gingen, während ein gelblicher Schlamm unter der Aetherschicht schwamm. Letztere hinterliess beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein schweres Oel, aus dem beim Erkalten geringe Mengen gelber Kryställchen anschossen. Sie wurden nicht weiter untersucht, sondern das Ganze mit etwas Chlorcalcium getrocknet und alsdann destillirt. Hierbei ging das Hauptproduct unter Hinterlassung eines geringen bräunlichen Rückstandes als farbloses, schweres Oel bei 213° unter 755 mm Druck über, welches in Eiswasser zu einer harten Krystallmasse vom Schmp. 21° (Thermometer in der Flüssigkeit) erstarrte. Die Substanz ist der Analyse zufolge



0.2170 Sbst.: 0.5066 AgCl.

$\text{C}_4\text{HCl}_3\text{N}_2$ . Ber. Cl 58.04. Gef. Cl 57.76.

Der Dampf der Substanz greift heftig die Augen an; sie löst sich nicht merklich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute betrug 25 g, d. i. etwa 66 pCt. der Theorie. Zur

#### Reduction des Trichlorpyrimidins

giesst man 5 g Chlorkörper in ein Gemisch von 35 g Zinkstaub und 500 ccm heisses Wasser und kocht das Ganze am Rückflusskühler so lange als noch Oeltropfen zurückfliessen; dies hört nach etwa 1 Stunde auf. Alsdann destillirt man ab und sammelt das Destillat solange

<sup>1)</sup> Ebensovienig wurden Nitromethyluracil sowie Nitrouracil durch kochendes Phosphoroxychlorid gelöst. Aber unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Schütteln gelingt es bei bestimmten Temperaturen, die gewünschten Umsetzungen zu erzielen. Das auf diesem Wege gewonnene 4, 2, 6, 5-Methyldichlornitropyrimidin bildet den Gegenstand einer Untersuchung, über die ich demnächst mit Hr. Dr. J. Colman berichten werde.

als es auf Zusatz von Sublimatlösung feine weisse Kryställchen (ca. 2.5 g) abscheidet, die man absaugt und dann mit etwa 5 ccm einer concentrirten Natriumsulfidlösung destillirt: sind etwa 1.5 ccm Destillat übergegangen, so fügt man zu letzterem unter Kühlung festes Kali, worauf sich ein Oel an die Oberfläche hebt, welches beim Einstellen des Gefässes in Eiswasser zu einer faserigen, niedrig schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Alle diese Eigenschaften stimmen auf das Pyrimidin. Da aber die Menge zur Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichte, so wurden die Krystalle mit trockenem Aether ausgeschüttelt, letzterem sodann durch Wasser entzogen und aus der wässrigen Lösung die Base als Pikrat gefällt; letzteres zeigte den richtigen Schmp. (156°). Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchloridpyrimidins (2.5 g), das die Formel  $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$  besitzt<sup>1)</sup>, berechnet sich die Ausbeute an Pyrimidin auf etwa 25 pCt. der Theorie.

Hr. Dr. A. Katzenellenbogen hat mich bei dieser Untersuchung mit grossem Geschick unterstützt.

#### 616. A. Hantzsch und Martin Lehmann:

#### Ueber Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Unter den Umwandlungsproducten der Curtius'schen sogen. Triazoessigsäure, d. i. der von Hantzsch und Silberrad<sup>2)</sup> als Bisdiazooessigsäure erkannten Verbindung  $COOH \cdot CH < \begin{smallmatrix} N:N \\ N:N \end{smallmatrix} > CH \cdot COOH$  fällt die bereits von Curtius<sup>3)</sup> als Triazoxyessigsäure kurz beschriebene Säure von der empirischen Formel  $C_2H_2N_2O_3$  durch ihre intensiv rothe Farbe auf. Diese Säure musste damals natürlich als Abkömmling der sogen. Triazoessigsäure die Formel  $C_6H_6N_6O_9$  erhalten. Im Anschluss an die oben citirte Arbeit, in der die Polymerisationsproducte aus Diazoessigestern als dimolekular erkannt wurden, ist auch diese rothe Säure von Neuem im hiesigen Laboratorium untersucht worden, und zwar zuerst durch Hrn. Dr. Fritz Mayer. Nachdem derselbe an der Fortführung seiner orientirenden Versuche durch zwingende Gründe verhindert war, haben wir die Arbeit fortgesetzt und mit folgendem Resultat abgeschlossen:

Die rothe Säure, die am besten aus reiner Bisdiazooessigsäure durch Behandlung mit Stickstoffdioxid entsteht, ist nicht trimolekular, sondern gleich der Bisdiazooessigsäure bimolekular. Sie besitzt die Molekularformel  $C_4H_4N_4O_6$  und entsteht aus Bisdiazooessigsäure ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1537.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 58.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 38, 557.