

Französ. Nelkenöl. Sdp. 249—265°.

Methode Umney . . . 60.0 pCt. Eugenol.

» Thoms . . . 52.8 » »

Unsere Methode:

3.0620 g *Oel*.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-NaOH

titriert 48.9 »

absorbirt 11.1 ccm = 59.4 pCt. Eugenol.

Dieses Oel ist ganz offenbar mit Nelkenöl-Terpenen verfälscht; durch diese Beimischung lässt sich die zu grosse Löslichkeit des Eugenolbenzoates erklären; bei Ausführung der Analyse erstarrte das Benzoat überhaupt erst bei Eiskühlung.

Wir fassen die Resultate unserer vorstehend beschriebenen Versuche kurz zusammen.

1. Zur Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl eignet sich — vorausgesetzt, dass das Oel kein anderes Phenol oder keinen Alkohol enthält — die Methode, das Eugenol durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin quantitativ zu verestern und die nicht absorbirte Säure zu titriren.

2. Die Methode Umney kann zu den grössten Irrthümern Anlass geben, selbst bei Nelkenölen, deren physikalische Eigenschaften durchaus normale sind.

3. Die Methode Thoms giebt bei Nelkenölen mit abnorm hohem Terpengehalt viel zu geringe Resultate.

Courbevoie bei Paris, den 11. October 1901.

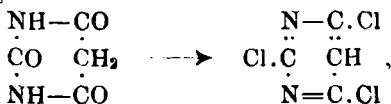
Laboratorium der Société Anglo-Française des Parfums perfectionnés Ltd.

508. S. Gabriel: Amidoderivate des Pyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. October 1901.)

Das von mir kürzlich¹⁾ beschriebene 2.4.6-Trichlorpyrimidin, welches man in guter Ausbeute aus der Barbitursäure erhält:



ist vermöge der leichten Beweglichkeit seiner Halogenatome zur Bereitung zahlreicher Abkömmlinge des Pyrimidins geeignet.

Bisher ist nur die Einwirkung des alkoholischen Ammoniak auf den Chlorkörper etwas eingehender studirt worden.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3606 [1900].

Dabei hat sich ergeben, dass die Zahl der Halogenatome, die durch Amidogruppen ersetzt werden, von der Temperatur abhängt, bei der man die Reaction sich vollziehen lässt.

1) Es zeigte sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nur ein Chlor gegen Amid umgetauscht wird und zwar theils das in 2, theils das in 4 (= 6) befindliche, sodass ein Gemisch von 2.4.6- und 4.2.6-Amidodichlorpyrimidin entsteht, welche durch Benzol von einander geschieden werden können; das niedriger schmelzende, in Benzol leichter lösliche Dichlorproduct konnte auch aus Malonylguanidin und Phosphoroxchlorid:



bereitet werden, ist also 2-Amido-4.6-dichlorpyrimidin, sodass für die isomere Base nur die Stellung 4.2.6 übrigbleibt.

2) Wird das Trichlorpyrimidin mit alkoholischem Ammoniak dagegen höher, d. h. bis etwa 160° erhitzt, so tritt noch eine zweite Amidogruppe ein, und zwar ist die neue Base 2.4-Diamido-6-chlorpyrimidin, da sie auch sowohl aus dem vorher erwähnten 2.4.6- als aus dem 4.2.6-Amidodichlorpyrimidin durch weiteres Erhitzen mit Ammoniak auf 160° zu erhalten ist.

3) Steigert man die Temperatur bis über 200°, so wird das gesammte Chlor durch Amid ersetzt.

Auf die unter 1) und 2) genannten Pyrimidinabkömmlinge soll jetzt nicht weiter eingegangen werden, da ich über sie später mit Hrn. stud. Eduard Büttner ausführlicher zu berichten gedenke.

Nur die zuletzt erwähnte Umsetzung möge hier kurz geschildert werden.

5 g Trichlorpyrimidin werden mit 50 ccm 5-fach normalem alkoholischem Ammoniak oder 10 g Amidodichlorpyrimidin (Gemisch, s. vorher) mit 60 ccm des nämlichen Ammoniaks im Einschlussrohr auf 215° 1½ Stunden lang erhitzt. Da die Glasröhren nur sehr selten unter diesen Bedingungen aushalten, schliesst man sie nach dem Zuschmelzen zweckmässig in ein mit etwas alkoholischem Ammoniak beschicktes, hermetisch verschraubbares Stahlrohr ein. Das Glasrohr ist nach der Digestion von einem farblosen Krystallbrei erfüllt, den man mit absolutem Alkohol herauspült, zum Kochen erhitzt und siedend heiss abfiltrirt, wobei im wesentlichen Salmiak ungelöst bleibt. Das Filtrat liefert, auf dem Wasserbade eingedampft, einen gelben Syrup, der mit 33-procentiger Kalilauge verrührt wird, wobei er in einen Brei übergeht. Mit dem Zusatz von Lauge fährt man so lange fort, als dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wird. Der Brei wird nun über Glaswolle abgesogen, auf Thon gestrichen, bei ca 120° ge-

trocknet und schliesslich im Vacuum destillirt, wobei Chlorkalium hinterbleibt, während ein farbloser Syrup übergeht, der schnell fast völlig erstarrt. Das Product wird zerkleinert, durch Auskochen mit etwas Essigester von anhaftendem Harz befreit und dann aus siedendem 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper bildet farblose kurze Prismen, sintert von etwa 242° an, schmilzt bei 245—246° und löst sich spielend leicht in kaltem Wasser, welches dabei stark alkalische Reaction annimmt; er besteht aus

2.4.6-Triamidopyrimidin, $C_4HN_2(NH_2)_3$.

0.1598 g Sbst.: 0.2220 g CO_2 , 0.0832 g H_2O . — 0.1033 g Sbst.: 49.8 ccm N (20.5°, 770 mm).

$C_4H_7N_5$. Ber. C 38.39, H 5.70, N 56.00.

Gef. » 37.89, » 5.78, » 56.07.

Die Ausbeute an roher (destillirter) Base betrug 1.6 g aus 5 g Trichlorpyrimidin, resp. 3.7 g aus 9 g Amidodichlorpyrimidin.

Die Base liefert ein ziemlich schwer lösliches Nitrat, welches aus warmem Wasser in gezahnten, salmiakähnlichen Krystallen anschiesst.

Das Chlorhydrat scheidet sich in kurzen, derben, schief abgeschnittenen Säulen, resp. rhomboëderähnlichen Gebilden ab, wenn man die Lösung der Base mit starker Salzsäure versetzt; das über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Formel $C_4H_7N_5 \cdot 2HCl$:

0.2375 g Sbst.: 0.3410 g $AgCl$.

$C_4H_7N_5 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 35.86. Gef. Cl 35.50.

Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid ein Chloroplatinat, $(C_4H_7N_5)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, in citronengelben, verfilzten Nadeln, welche sich nicht allzu schwer in Wasser lösen:

0.2159 g Sbst.: 0.0758 g Pt.

$(C_4H_7N_5)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Ber. Pt 35.11. Gef. Pt 35.26.

Der Wassergehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

Das selbst in heissem Wasser äusserst schwer lösliche Pikrat, $C_4H_7N_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet lange spitze Nadeln; versucht man, den Schmelzpunkt desselben zu nehmen, so überziehen sich die Wandungen des Capillarrohres ganz allmählich mit einem dunklen Beschlag, und die dunkle Masse ist noch nicht gegen 290° geschmolzen:

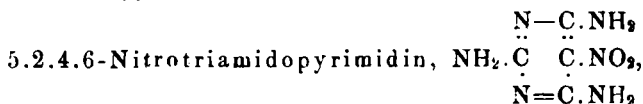
0.1546 g Sbst.: 43.8 ccm N (26°, 759 mm).

$C_{10}H_{10}N_8O_7$. Ber. N 31.64. Gef. N 31.60.

Nitrirung der Triamidobase.

Man trägt 5 g Triamidopyrimidin unter sorgfältiger Kühlung ganz allmählich in 20 ccm entröthete rauchende Salpetersäure ein, fügt dann zur Lösung 20 ccm englische Schwefelsäure und erhitzt langsam

bis auf 50° etwa 5 Minuten lang. Darauf verdünnt man das Gemisch mit Wasser; nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab. Nunmehr wird mit Ammoniak schwach übersättigt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die anfängliche Emulsion in einen Krystallbrei übergeht, der sich langsam absetzt und nach dem Erkalten abfiltrirt wird. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet das Product schwach gelbliche, fast farblose, mikroskopische Nadeln (2–3 g), die noch nicht bei 270° schmelzen und aus



bestehen.

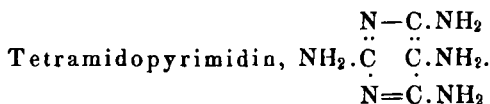
0.1076 g Sbst.: 46 ccm N (21°, 768 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$. Ber. N 49.41. Gef. N 49.21.

Die Base löst sich in warmer verdünnter Salzsäure; die Lösung scheidet beim Erkalten hellgelbe Nadelchen des Chlorhydrates ab, das beim Erwärmen mit Wasser nicht mehr völlig in Lösung geht, also hydrolytisch gespalten wird. Die warme salzsaure Lösung giebt mit Chlorplatin schwer lösliche, gelbe, schief abgeschnittene Nadeln, mit Chlorgold gelbe Nadelbüschel, mit Pikrinsäure eine mikrokrySTALLINISCHE Fällung und mit Kaliumbichromat einen aus goldgelben Nadeln und Blättern bestehenden Niederschlag.

Reduction der Nitrobase.

In eine Lösung von 10 g krystallisirtem Zinnchlorür in 10 ccm rauchender Salzsäure trägt man 2 g fein pulverisirte Nitrobase unter Schütteln ein, wobei sie sich löst, und erwärmt dann das Gemisch noch etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade. Darauf wird es mit warmem Wasser stark verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat vom Schwefelzinn auf dem Wasserbade völlig verdunstet. Den hinterbliebenen Krystallbrei nimmt man in möglichst wenig Wasser auf, giebt 33-procentige Kalilauge hinzu und erwärmt gelinde. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der jetzt gelblich gewordenen Flüssigkeit gelbliche Krystalle aus, die man auf Thon trocknet und nun zur Entfernung des Chlorkaliums mit kochendem absolutem Alkohol aufnimmt. Aus letzterem schiessen beim Erkalten orangegelbe, flache, zugespitzte Prismen an, die in reinem Zustande farblos sein dürften. Sie bestehen aus dem erwarteten



0.1565 g Sbst.: 0.1957 g CO_2 , 0.0827 g H_2O . — 0.0801 g Sbst.: 41.5 ccm N (15.5°, 751 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$. Ber. C 34.28, H 5.71, N 60.00.
Gef. » 34.11, » 5.87, » 60.02.

Die Base löst sich äusserst leicht in Wasser, dem sie stark alkalische Reaction ertheilt; mit Fehling'scher Lösung färbt sie sich kaffeebraun. Sie zersetzt sich beim Schmelzen, zeigt daher keinen scharfen Schmelzpunkt: schnell erhitzt, verwandelt sie sich nämlich unter vorangegangener Sinterung um 205° in eine trübe rothe Flüssigkeit; langsam erhitzt geht sie, indem die Wandungen des Capillarrohres zuvor beschlagen, in eine gefrittete, rothbraune Masse über, die nicht mehr schmilzt.

Das Chlorhydrat, $C_4H_8N_6 \cdot 3HCl$, bildet oblonge, leicht lösliche Tafeln:

0.1078 g Base hielten, mit überschüssiger Salzsäure über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet, 0.0846 g HCl zurück.

$C_4H_8N_6 \cdot 3HCl$. Ber. HCl 43.89. Gef. HCl 43.97.

Das Pikrat ist mikrokristallinisch und sehr schwer in kochendem Wasser löslich. Das Chloroplatinat fällt in sternförmigen, gelben Nadeln aus, denen sich jedoch sehr bald, indem sich die Mutterlauge braun resp. violett färbt, dunkle Flocken beimischen. Chlorgold wird durch die Lösung des Chlorhydrates zu metallischem Gold reducirt.

Hrn. Dr. A. Katzenellenbogen sage ich für seine Hülfe bei dieser Untersuchung meinen besten Dank.

504. Felix Ehrlich: Zur Kenntniss des *m*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. October 1901.)

Im Gegensatz zum *o*- und *p*-Cyanbenzylchlorid ist die *m*-Verbindung bisher nur wenig untersucht worden. P. Reinglass, der diese Verbindung entdeckt hat, beschreibt ihr Verhalten gegen einige Reagentien. Ich habe, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Untersuchung dieses Chlorids wieder aufgenommen.

Bezüglich der Darstellung des *m*-Cyanoluols, aus dem man das *m*-Cyanbenzylchlorid gewinnt, sei vorausgeschickt, dass ich es in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie erhielt, indem ich mich an die Vorschrift hielt, welche A. Mellinshoff (Inaug.-Diss., Berlin 1889) zur Bereitung des *p*-Cyanoluols gegeben hat.

1. *m*-Cyanbenzylamin.

5 g *m*-Cyanbenzylphtalimid, nach Reinglass ¹⁾ aus *m*-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium dargestellt, wurden in 70 ccm Alkohol mit 8 ccm ca. $2\frac{1}{2}$ -fach normaler alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 20 Minuten gekocht; dann verdünnte man mit Wasser

¹⁾ Diese Berichte 24, 2416 [1891].