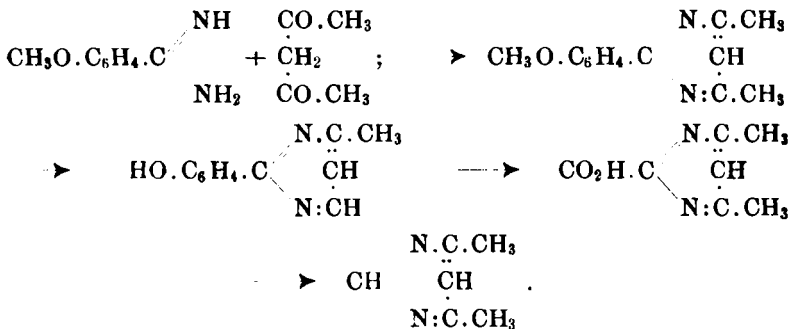


595. St. Angerstein: Ueber 4.6-Dimethylpyrimidin.

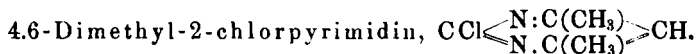
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium].

(Eingegangen am 25. November 1901).

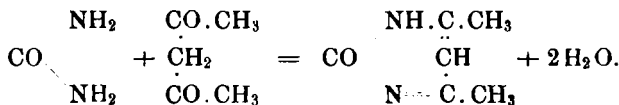
Die in der Ueberschrift genannte Base ist in sehr geringer Menge vor kurzem¹⁾ von S. Gabriel und J. Colman dargestellt worden, und zwar auf einem Wege, dessen einzelne Stadien durch folgende Verbindungen repräsentirt werden:



Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich dieselbe Base jetzt auf einem sehr bequemen Wege²⁾ aus dem Acetylaceton-harnstoff in grösserem Maassstabe bereitet und etwas eingehender studirt.



Der als Ausgangsmaterial benutzte Evans'sche Acetylaceton-Harnstoff (Dimethyloxyypyrimidin)³⁾ entsteht aus Acetylaceton und Harnstoff:



Die Ausbeute betrug 22 g Chlorhydrat des Acetylaceton-Harnstoffs aus 20 g Acetylaceton.

20 g bei 100° getrocknetes Chlorhydrat werden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung, d. h. etwa 7 Stunden⁴⁾, gekocht; dann destillirt man im Vacuum bei

¹⁾ Diese Berichte 32, 1529 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1532 Fussnote.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 48, 489.

⁴⁾ Durch Zusatz von Phosphorpentachlorid wird die Auflösung nicht beschleunigt.

innerhalb 3 Stdn. hinzugefügt. Dann wird vom Manganschläm abgeseugt. Aus dem Filtrat destillirt man etwa $1\frac{1}{2}$ L ab und gewinnt aus dem Destillat unverändertes Dimethylpyrimidin (ca. $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge) durch Fällen mit Sublimatlösung zurück. Die im Destilliergefäss hinterbliebene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und mit Salzsäure so lange versetzt, als noch ein Krystallmehl, das ist Pyrimidin-4.6-dicarbonensäure, $C_4H_2N_2(CO_2H)_2$, ausfiel. Aus verdünntem Alkohol schießt diese Säure in weissen, derben Nadeln an, die sich bei 222° unter Aufschäumen und Bräunung zersetzen.

0.1420 g (bei 100° getr.) Stbst.: 0.2218 g CO_2 , 0.0350 g H_2O . — 0.1949 g Stbst.: 28.8 ccm N (24° , 752 mm).

$C_6H_4N_2O_4$. Ber. C 42.86, H 2.38, N 16.67.

Gef. » 42.61, » 2.76, » 16.52.

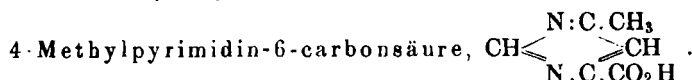
Ueber freier Flamme erhitzt, zersetzt sie sich in Kohlensäure und Pyrimidin.

Sie liefert ein gelbes Platinsalz und ein weisses Hydrochlorat. In ihrer wässrigen Lösung erzeugt Kupfervitriol ein hellgrünes, feinpulveriges Kupfersalz; nach dem Trocknen bei 100° ergaben:

0.1456 g Stbst.: 0.0497 g CuO .

$C_6H_2N_2O_4Cu$. Ber. Cu 27.66. Gef. Cu 27.26.

Nimmt man die Oxydation des Dimethylpyrimidins in der vorbeschriebenen Weise, aber mit der halben dort angewandten Menge Chamäleon (d. h. 15 g in 750 ccm Wasser) vor, so gewinnt man, indem nur ein Methyl oxydirt wird, die



Um sie zu isoliren, wird die vom Manganschläm abfiltrirte Flüssigkeit auf ca. 75—100 ccm eingeengt, filtrirt und nun so lange mit Salpetersäure versetzt, als noch eine Fällung der vorbeschriebenen Dicarbonensäure entsteht. Nach 48-stündigem Stehen wird filtrirt. Das Filtrat neutralisirt man mit Ammoniak, verdünnt es mit Wasser, befreit es mit Calciumnitrat von Oxalsäure und fügt zum siedend heissen Filtrat 5 g Silbernitrat in 50 ccm heissem Wasser. Der körnige Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesogen, ausgewaschen und in ca. 50 ccm heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat von Schwefelsilber dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein, pulverisirt den Rückstand, extrahirt ihn mit viel Aether im Soxhlet-Apparat und lässt den Anzug verdunsten, wobei sich die Monocarbonensäure in weissen, derben Nadeln ausscheidet. Sie schmilzt resp. zersetzt sich bei 165 — 166° .

0.1492 g Stbst. (bei 100° getr.): 0.2845 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.1524 g Stbst.: 27.5 ccm N (24° , 762 mm).

$C_6H_6N_2O_2$. Ber. C 52.17, H 4.34, N 20.29.

Gef. » 52.02, » 4.56, » 20.45.

Die Säure ist sehr leicht in Wasser löslich und aus Alkohol krystallisierbar. Ihr Kupfersalz, $(C_6H_5N_2O_2)_2Cu$, fällt als dunkelgrünes, in Wasser und Alkohol unlösliches Krystallmehl aus.

0.1124 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0259 g CuO.

$(C_6H_5N_2O_2)_2Cu$. Ber. Cu 18.81. Gef. Cu 18.40.

Ihr Silbersalz fällt schleimig aus und wird mit der Zeit körnig.

0.1227 g Sbst.: 0.0535 g Ag.

$C_6H_5N_2O_2Ag$. Ber. Ag 44.06. Gef. Ag 43.61.

2. 4.6-Dimethyl-2-chlorpyrimidin und Natrium-Alkoholat resp. -Phenolat

setzen sich sehr leicht beim Kochen in alkoholischer Lösung um, indem das Halogen durch die Gruppe (OR) ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) ersetzt wird; die resultirenden Basen lassen sich nach dem Verjagen des Alkohols sehr leicht durch Abblasen mittels Dampf rein gewinnen. Auf diesem Wege wurden erhalten

4.6-Dimethyl-2-methoxypyrimidin, $C_4HN_2(OCH_3)(CH_3)_2$, welches unter 744 mm Druck bei $208-209^{\circ}$ (Faden ganz in Dampf), als farbloses, stark lichtbrechendes Oel destillirt und zu Prismen vom Schmp. $35-36^{\circ}$ erstarrt.

0.2421 g Sbst.: 0.5411 g CO_2 , 0.1632 g H_2O . — 0.1667 g Sbst.: 29.9 ccm N (24° , 760 mm).

$C_7H_{10}N_2O$. Ber. C 60.87, H 7.26, N 20.29.

Gef. » 60.97, » 7.54, » 20.27.

Die Base ist in Alkohol, Aether und ziemlich in Wasser löslich, hat fenchelartigen Geruch und giebt ein Hydrochlorat, $C_7H_{10}N_2O.HCl$.

0.2107 g Sbst.: 0.1703 g AgCl.

$C_7H_{10}N_2O.HCl$. Ber. Cl 20.35. Gef. Cl 19.99.

In der wässrigen Lösung dieser Base erzeugt Sublimat einen dicken, weissen Niederschlag des Quecksilberchloriddoppelsalzes, $C_7H_{10}N_2O(HgCl_2)_2$, das in sternförmig gruppirtten Nadeln anachieset und in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

0.2226 g Sbst.: 0.1513 g HgS.

$C_7H_{10}N_2O.(HgCl_2)_2$. Ber. Hg 58.88. Gef. Hg 58.60.

Mit Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumdichromat und Natriumpikrat giebt die wässrige Lösung der Base keinen Niederschlag.

4.6-Dimethyl-2-äthoxypyrimidin, $C_4HN_2(OC_2H_5)(CH_3)_2$, ist eine bei 220.1° (Faden ganz im Dampf) unter 764 mm Druck siedende, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

0.1927 g Sbst.: 0.4440 g CO_2 , 0.1381 g H_2O . — 0.1215 g Sbst.: 20 ccm N (24° , 748 mm).

$C_8H_{12}N_2O$. Ber. C 63.16, H 7.89, N 18.42.

Gef. » 62.85, » 8.02, » 18.56.

Sie ist noch stärker wasserlöslich als die Methoxyverbindung, giebt mit Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumdichromat, Natriumpikrat keine Fällung, dagegen fallen aus concentrirter Lösung mit Sublimat büschelförmige Nadeln des Doppelsalzes $C_8H_{12}N_2O \cdot HgCl_2$ aus.

0.3582 g Sbst.: 0.2398 g HgS.

$C_8H_{12}N_2O(HgCl_2)$. Ber. Hg 57.69. Gef. Hg 57.70.

Auch das Hydrochlorat, $C_8H_{12}N_2O \cdot HCl$, ist leicht löslich in Wasser.

0.2456 g Sbst.: 0.1868 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2O \cdot HCl$. Ber. Cl 18.83. Gef. Cl 18.81.

Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit Bromwasser, so verschwindet dessen Färbung, und es senkt sich ein Oel zu Boden, das bald krystallinisch erstarrt. Dies lässt sich langsam mit Dampf abblasen, wobei es theilweise schon im Kühler zu langen, weissen Nadeln erstarrt. Die Base schmilzt bei $40-41^\circ$, siedet unzersetzt (Faden ganz im Dampf) bei 254° und ist den Analysen zufolge ein Monobromderivat, also offenbar 4.6-Dimethyl-2-äthoxy-5-brompyrimidin, $C_4N_2(CH_3)_2Br(OC_2H_5)$.

0.2378 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.1099 g H_2O . — 0.1349 g Sbst.: 14.4 ccm N (24° , 758 mm). — 0.1942 g Sbst.: 0.1586 g AgBr.

$C_8H_{11}N_2OBr$. Ber. C 41.58, H 4.76, N 12.13, Br 34.63.

Gef. » 41.20, » 5.17, » 12.03, » 34.75.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schießt aus Alkohol in prachtvollen Nadeln an, verflüchtigt sich, wenn man ihn mit Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft, giebt mit Platinchlorid oder Pikrinsäure keine Fällung, dagegen in alkoholischer Lösung mit Sublimat einen dicken weissen Niederschlag $C_8H_{11}N_2OBr \cdot HgCl_2$ von zusammengeballten Nadeln, die in Alkohol und warmem Wasser löslich sind.

0.3225 g Sbst.: 0.1475 g HgS.

$C_8H_{11}N_2OBr \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 39.90. Gef. Hg 39.43.

4.6-Dimethyl-2-phenoxy-pyrimidin, $C_4HN_2(CH_3)_2(OC_6H_5)$, destillirt bei $305-312^\circ$ und erstarrt zu einer aus weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln bestehenden Masse vom Schmp. 81° .

0.2166 g Sbst.: 0.5702 g CO_2 , 0.1231 g H_2O . — 0.1566 g Sbst.: 19.5 ccm N (24° , 762 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O$. Ber. C 72.00. H 6.00, N 14.00.

Gef. » 71.81, » 6.36, » 14.11.

Die Base ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus alkoholischer Lösung fällt Sublimat ein weisses Salz $C_{12}H_{12}N_2O(HgCl_2)_2$ in Nadelbüscheln aus, das in Alkohol und heissem Wasser löslich ist.

0.1977 g Sbst.: 0.1233 g HgS.

$C_{12}H_{12}N_2O(HgCl_2)_2$. Ber. Hg 53.96. Gef. Hg 53.77.

Ihr Hydrochlorat ist in Wasser und Alkohol löslich.

0.2107 g Sbst.: 0.1259 g AgCl.

$C_{12}H_{12}N_2O \cdot HCl$. Ber. Cl 15.01. Gef. Cl 14.78.

3. 4,6-Dimethyl-2-chlorpyrimidin und Anilin

setzen sich um zu

4,6-Dimethyl-2-anilidopyrimidin, $C_4HN_2(CH_3)_2NH \cdot C_6H_5$, wenn man die Componenten (0.6 : 0.5 g) eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Der rothbraune Krystallbrei wurde mit heissem Wasser gewaschen und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Toluol in sechsseitigen, farblosen Tafeln vom Schmp. 88—89° erhalten. Letztere sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Toluol und Alkohol, und nicht unzersetzt destillirbar.

0.1490 g Sbst.: 0.3961 g CO_2 , 0.0921 g H_2O . — 0.1227 g Sbst.: 22.9 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{12}H_{13}N_3$. Ber. C 72.36, H 6.53, N 21.11.

Gef. » 72.52, » 6.91, » 21.04.

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{13}N_3)_2 H_2PtCl_6$, fällt in gelben Nadeln aus.

0.1565 g Sbst.: 0.0378 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N_3)_2 H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.12. Gef. Pt 24.19.

Das Hydrochlorat, $C_{12}H_{13}N_3 \cdot HCl$, stellt sternförmig gruppirte, in Wasser und Alkohol lösliche Säulen dar.

0.2123 g Sbst.: 0.1271 g AgCl.

$C_{12}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 15.07. Gef. Cl 14.81.

Das Pikrat, $C_{12}H_{13}N_3(C_6H_3N_3O_7)$, fällt aus alkoholischer Lösung in gelben Blättchen vom Schmp. 186° aus.

0.1249 g Sbst.: 21.5 ccm N (24°, 768 mm).

$C_{12}H_{13}N_3(C_6H_3N_3O_7)$. Ber. N 19.63. Gef. N 19.67.

In schwach salzsaure Lösung der Base liefert Kaliumdichromat eine gelbrothe, Ferrocyankalium eine gelbbraune Fällung.

Die Nitrosoverbindung, $C_4HN_2(CH_3)_2N(NO) \cdot C_6H_5$, fällt aus der Lösung des Chlorhydrats durch Natriumnitrit als dicker, gelber, sehr fein vertheilter Niederschlag aus und schießt aus absolutem Alkohol in prachtvoll ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 130—131° an.

0.1629 g Sbst.: 0.3753 g CO_2 , 0.0831 g H_2O . — 0.1565 g Sbst.: 34.3 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{12}H_{12}N_4O$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 62.84, » 5.71, » 24.66.

Aus der Nitrosobase liessen sich bereiten:

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184° :

0.1236 g Subst.: 23.5 ccm N (24° , 764 mm).

$C_{12}H_{12}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 21.45. Gef. N 21.60,

und das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{12}N_4O)_2 \cdot 11_2 PtCl_6$, in gelben Nadeln.

0.1621 g Subst.: 0.0365 g Pt.

$(C_{12}H_{12}N_4O)_2 \cdot H_2 PtCl_6$. Ber. Pt 22.50. Gef. Pt 22.56.

4. 4.6-Dimethyl-2-chlorpyrimidin und Ammoniak

liefern beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung im Rohre auf 100° 4.6-Dimethyl-2-amidopyrimidin, $C_4HN_2(CH_3)_2NH_2$. Der Röhreninhalt wird zur Trockne eingedampft, dann mit wenig heissem Wasser aufgenommen, mit concentrirter Kalilauge so lange versetzt, als eine Fällung eintritt, und mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten die Aminbase als krystallinischen Kuchen hinterlässt; aus wenig Alkohol krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt $150-152^\circ$; sie ist unzersetzt destillirbar. Ihre wässrige Lösung hat starke alkalische Reaction.

0.1378 g Subst.: 0.2964 g CO_2 , 0.0951 g H_2O . — 0.1110 g Subst.: 33.1 ccm N (21° , 756 mm).

$C_6H_9N_3$. Ber. C 58.54, H 7.31, N 34.15.

Gef. » 58.66, » 7.72, » 33.99.

Das Chlorplatinat, $C_6H_9N_3 \cdot H_2 PtCl_6$, bildet gelbe Prismen, die bei 225° schmelzen.

0.1484 g Subst.: 0.0542 g Pt.

$C_6H_9N_3 \cdot H_2 PtCl_6$. Ber. Pt 36.56. Gef. Pt 36.53.

Das Hydrochlorat, $C_6H_9N_3 \cdot 2 HCl$, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 181° , ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.2127 g Subst.: 0.3094 g $AgCl$.

$C_6H_9N_3 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 36.23. Gef. Cl 35.96.

Das Pikrat, $C_6H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Blättchen, schmilzt bei 230° .

0.1466 g Subst.: 27.5 ccm N (24° , 768 mm).

$C_6H_9N_3(C_6H_3N_3O_7)_2$. Ber. N 21.69. Gef. N 21.43.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_9N_3 \cdot HgCl_2$, stellt weisse, sternförmig gruppirte Nadeln dar.

0.2576 g Subst.: 0.1506 g HgS .

$C_6H_9N_3 \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 50.81. Gef. Hg 50.40.

5. 4.6-Dimethyl-2-chlorpyrimidin und Kaliumsulfhydrat

setzen sich in alkoholischer Lösung im Rohre bei 100° um zu

4.6-Dimethyl-2-thiopyrimidin, $C_4HN_2(CH_3)_2SH$.

Dampft man nach zweistündigem Erhitzen den Inhalt des Rohres ein, so hinterbleibt eine dunkelgelbe Krystallmasse; ihr lässt sich mit

siedendem Alkohol die Schwefelbase entziehen, welche in gelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 198° anschießt.

0.1698 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.2099 g Sbst.: 36.8 ccm N (24°, 762 mm). — 0.2092 g Sbst.: 0.3498 g BaSO₄.

C₆H₈N₂S. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00, S 22.86.

Gef. » 51.25, » 6.13, » 19.87, » 23.00.

Der Körper krystallisirt aus Wasser und Alkohol, besitzt brennenden Geschmack, ist nicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, dagegen in Wasser, Alkohol und Alkalien löslich. In alkoholischer Lösung erzeugt Sublimat eine krystallinische, weisse Fällung. In wässriger Lösung giebt Bleiacetat einen hellgelben, in Alkohol löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Als Mercaptan lässt sich der Körper leicht oxydiren zum entsprechenden Disulfid, d. i.

4.6-Dimethylpyrimidyl-2-disulfid, [C₄HN₂(CH₃)₂S]₂,

wenn man ihn in alkoholischer Lösung mit Jodtinctur versetzt; das Disulfid fällt sofort aus und krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, weissen Nadeln vom Schmp. 162—163°.

0.1423 g Sbst.: 0.2695 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1129 g Sbst.: 20.2 ccm N (24°, 762 mm). — 0.1399 g Sbst.: 0.2374 g BaSO₄.

C₁₂H₁₄N₄S₂. Ber. C 51.80, H 5.03, N 20.15, S 23.02.

Gef. » 51.66, » 5.30, » 20.28, » 23.34.

Der Körper ist leicht löslich in Säuren, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, nicht in Alkali und liefert ein krystallisiertes Chlorhydrat und Chloroplatinat.

596. Carl Neuberg: Ueber Kohlehydratgruppen im Albumin aus Eigelb.

[Aus dem chemischen Laborat. des patholog. Instit. d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1901.)

Ueber die Natur des aus Eigelb-Albumin abspaltbaren Zuckers liegen Untersuchungen von P. Mayer¹⁾ und F. Blumenthal²⁾ vor, die aus diesem Eiweisskörper Phenylglucosazon darstellten, ohne das diesem mehrdeutigen Product zu Grunde liegende Kohlehydrat charakterisiren zu können.

Mit Hilfe der Methode, die ich jüngst mit H. Wolff³⁾ beschrieben habe, lässt sich zeigen, dass ein Theil des Zuckers als

¹⁾ Paul Mayer, Deutsche medicin. Wochenschrift 1899 No. 6.

²⁾ F. Blumenthal und P. Mayer, diese Berichte 32, 274 [1899].

³⁾ C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 34, 3840 [1901].