

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80.95, H 6.35.
Gef. » 80.79, » 6.47.

Die Bildung des $\gamma\delta$ -Diphenylvalerolactons verläuft analog der Bildung des Valerolactons aus der Allylessigsäure¹⁾.

Basel, December 1901, Universitätslaboratorium.

621. W. O. Emery: Ueber Derivate des Pyrimidins.

(Eingeg. am 3. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachfolgende Versuche, welche ursprünglich die Darstellung des Pyrimidins als Ziel verfolgten, sind vor mehreren Jahren begonnen worden, mussten jedoch wegen anderer Arbeiten zeitweise unterbrochen werden. Inzwischen haben nun Gabriel und Colman²⁾ gezeigt, dass man gechlorte Abkömmlinge sowohl des Methyluracils wie der Barbitursäure in den gesuchten Körper verwandeln kann. So entsteht z. B. aus Trichlorpyrimidin bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser das Pyrimidin, während Methylchlorpyrimidin bei gleicher Behandlung das Methylpyrimidin liefert, welches Letzteres dann durch Oxydation der Methylgruppe und nachfolgende Abspaltung von Kohlensäure in das Pyrimidin übergeht.

Diese Reaction ist allerdings keine quantitative, immerhin die einzige, die ich bis jetzt, nach vielen vergeblichen Versuchen mit Tetrahalogenderivaten des Pyrimidins, mit Erfolg anwenden konnte.

Als Ausgangsmaterial wählte ich Tartronylharnstoff (Dialursäure), einen aus Harnsäure leicht zugänglichen Körper. Phosphorpentachlorid führt Letzteren in das zuerst von Ciamician und Magnaghi³⁾ aus Alloxan dargestellte Tetrachlorpyrimidin über. Zu diesem Zweck wird Tartronylharnstoff (1 Molekül) mit Phosphoroxychlorid befeuchtet, sodann mit Phosphorpentachlorid (4 Moleküle) versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung gänzlich aufhört. Das Reactionsproduct erhitzt man dann in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade etwa eine halbe Stunde auf 120°. Das gebildete rothgelbe Oel wird auf Eisstücke gegossen und nach Zersetzung der Phosphorverbindungen der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Es geht ein farbloser, öliger Körper von penetrantem, mäuseähnlichem Geruch über. Derselbe erstarrt schon im Kühlrohr zu einer weissen Krystallmasse, die den Schmp. 68°

¹⁾ Fittig und Messerschmidt, Ann. d. Chem. 208, 92 [1891].

²⁾ Gabriel und Colman, diese Berichte 32, 1534 [1899]. Gabriel, ebenda 33, 3667 [1900].

³⁾ Diese Berichte 18, 3444 [1885].

zeigt. Zum Zweck der Analyse wurde eine Probe aus Methylalkohol umkrystallisirt. So erhält man perlmutterglänzende Blättchen, welche einen scharfen, campherähnlichen Geruch besitzen und bei 70° schmelzen. Ciamician und Magnaghi geben den Schmp. $67-68^{\circ}$ an.

0.3135 g Sbst.: 0.2511 g CO_2 , 0.0085 g H_2O . — 0.2002 g Sbst. (nach Carius): 0.5226 g AgCl . — 0.2018 g Sbst.: 21.3 ccm N (11° , 759 mm).

$\text{C}_4\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. C 22.02, N 12.84, Cl 65.14, H —
Gef. » 21.84, » 12.56, » 64.93, » 0.30

Das Tetrachlorpyrimidin ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem nur wenig löslich. Es lässt sich über Zinkstaub unverändert destilliren. Von Natriumamalgame wird es anscheinend nicht angegriffen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken eine tiefgehende Zersetzung, wobei der Stickstoff hauptsächlich in Form von Ammoniak auftritt. Mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung erwärmt, wird das Chlor zum Theil durch Jod ersetzt. Letztere Reaction wird wie folgt ausgeführt.

10 g Tetrachlorpyrimidin und 35 g Jodnatrium werden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und etwa 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, oder besser in einer Druckflasche solange auf 100° erwärmt, als noch eine Kochsalzabscheidung wahrzunehmen ist. Die Lösung wird darauf in Wasser gegossen, wobei sich ein röthliches Oel abscheidet, welches bald krystallinisch erstarrt. Die rohen Krystalle schmelzen bei 74° und bestehen aus einem Gemisch zweier Chlorjodpyrimidine. Ihre Trennung und Reindarstellung kann mittels Methylalkohol bewirkt werden. Zu diesem Zweck löst man die Krystalle in wenig heissem Methylalkohol, lässt abkühlen und saugt die Mutterlauge von den erhaltenen Krystallen scharf ab. Letztere werden nun noch zweimal aus frischen Mengen Methylalkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise bereiteten Nadelchen erhöht sich allmählich auf 159° , wo er constant bleibt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Dichlordijodpyrimidins: $\text{C}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$.

0.2078 g Sbst.: 0.0925 g CO_2 , 0.0031 g H_2O . — 0.3000 g Sbst.: 0.1345 g CO_2 , 0.0022 g H_2O . — 0.3002 g Sbst.: 18.3 ccm N (14° , 751 mm). — 0.1559 g Sbst.: 0.2959 g AgCl u. AgJ .

$\text{C}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$. Ber. C 11.97, N 6.98, Cl + J 81.04, H —
Gef. » 12.14, 12.23, » 7.08, » 81.49, » 0.16, 0.08.

Die Verbindung ist in Aether leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Methylalkohol. Dieselbe wird von Zinkstaub und Wasser leichter reducirt als das soeben beschriebene Tetrachlorproduct. Das Verhalten derselben gegen Jodnatrium soll weiter verfolgt werden.

Die Mutterlauge von der Dichlordijodverbindung enthalten das Trichlorjodpyrimidin. Dieselben werden vereinigt und der langsamen Verdunstung überlassen. Man erhält aus Nadeln bestehende Warzen

Letztere aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt, liefern gelbliche Warzen vom Schmp. 93—94°. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung eines Trichlorjodpyrimidins: $C_2N_2Cl_3J$.

0.2518 g Sbst.: 0.1479 g CO_2 , 0.0044 g H_2O . — 0.2500 g Sbst.: 19.5 ccm N (11°, 748 mm). — 0.2539 g Sbst.: 0.5439 g AgCl u. AgJ.

$C_4N_2Cl_3J$. Ber. C 15.51, N 9.04, Cl+J 75.44, H —
Gef. » 16.01, » 9.14, » 75.15, » 0.49.

Diese Substanz, das erste Product der Einwirkung von Jodnatrium auf Tetrachlorpyrimidin, ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es soll später der Versuch angestellt werden, womöglich die relative Stellung des Jods zu ermitteln.

Die dem Tetrachlorpyrimidin entsprechende Bromverbindung entsteht leicht durch Behandlung des Tartronylharnstoffs mit Phosphorpentabromid bei Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid. Bei der Destillation des Reactionsproducts im Wasserdampf erhält man den Körper gleich analysenrein.

■ 0.3015 g Sbst.: 0.1373 g CO_2 , 0.0039 g H_2O . — 0.3008 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 760 mm). — 0.2190 g Sbst.: 0.4118 g AgBr.

$C_4N_2Br_4$. Ber. C 12.12, N 7.07, Br 80.81, H —
Gef. » 12.42, » 7.83, » 80.38, » 0.14.

Das Tetrabrompyrimidin bildet schneeweisse Krystalle vom Schmp. 165—166°, ist wenig löslich in kaltem Alkohol und weit schwerer flüchtig mit Wasserdampf als die entsprechende Chlorverbindung.

Ohne alle Versuche zu erwähnen, welche eine directe Ersetzung des Halogens durch Wasserstoff bezweckten, möge hier gleich der Weg angegeben werden, welcher oben beschriebene Substanzen in das Pyrimidin überzuführen ermöglicht. Es ist dies das eingangs citirte Verfahren von Gabriel und Colman.

50 g Tetrachlorpyrimidin werden mit 400 g Zinkstaub in 5 L Wasser suspendirt und das Ganze solange am Rückflusskühler gekocht, als noch Oeltropfen des unveränderten Chlorproducts zurückfließen. Hierauf destillirt man etwa drei Viertel des Kolbeninhalts ab, oder solange als das Destillat auf Zusatz von Sublimatlösung eine weisse Fällung erzeugt. Letztere besteht aus feinen Nadelchen und stellt eine Verbindung des Quecksilberchlorids mit dem Pyrimidin dar. Letztere destillirt man mit 15—20 g einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, bis ein Drittel der Flüssigkeit übergegangen ist. Zu dem Destillat giebt man festes Kali und entzieht der Masse das sich abscheidende Oel mittels trockenem Aether. Nach Verdunsten des Aethers im Vacuum über Schwefelsäureanhydrid erhält man ein kaum gefärbtes, stark narkotisch riechendes Oel, welches beim Einstellen der Schale in ein Kältegemisch zu einer faserigen,

bei etwa 21° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung: $C_4H_4N_2$.

0.1420 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.1157 g H_2O . — 0.1781 g Sbst.: 53.3 ccm N (19.5°, 755 mm).

$C_4H_4N_2$. Ber. C 60.00, H 5.00, N 35.00.

Gef. » 60.22, » 5.37, » 34.73.

Zu einer Bestimmung des specifischen Gewichts reichte die zur Verfügung stehende Menge nicht aus. Der Siedepunkt wurde jedoch mit Hilfe eines kleinen Reagensgläschens bei 124° (uncorr.) notirt. Das Pyrimidin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. In wässriger Lösung verhält es sich gegen Lakmus neutral; es geht mit gewissen Substanzen, wie Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid und Pikrinsäure, Verbindungen ein. Die Golddoppelverbindung besteht, übereinstimmend mit den Angaben von Gabriel und Colman, aus einem Haufwerk feiner Nadelchen, die den Schmp. 226° zeigen.

0.4034 g Sbst.: 0.2061 g Au.

$C_4H_4N_2AuCl_3$. Ber. Au 51.40, Gef. Au 51.09.

Das Pikrat: $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet sehr schöne, seiden-glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 156°.

Crawfordsville, Ind., U. S. A., im November 1901.

622. Eduard v. Berg: Ueber Phosphate des Rubidiums und Cäsiums.

Aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen; mitgetheilt von C. Paal.]

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Obwohl seit der Entdeckung der beiden Alkalimetalle Rubidium und Cäsium durch Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 zahlreiche Derivate dieser beiden Elemente dargestellt und beschrieben wurden, sind doch ihre phosphorsauren Salze meines Wissens bis jetzt unbekannt geblieben, mit Ausnahme des von H. Erdmann und Köthner¹⁾ dargestellten Rubidiummagnesiumphosphats, $RbMgPO_4$.

Die primären, secundären und tertiären Phosphate des Rubidiums und Cäsiums lassen sich auf einfache Weise durch Einwirkung berechneter Mengen von Phosphorsäure in wässriger Lösung auf ebensolche der Hydroxyde und Carbonate der beiden Metalle gewinnen.

Hinsichtlich der Analyse der neuen Salze sei bemerkt, dass die Wasserbestimmungen (Krystall- und Constitutions-Wasser) durch vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 72.