

Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen; durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure giebt sie sich als primäre Base zu erkennen; sie liefert ein Diazoniumsalz, das sich mit β -Naphтол zu einem schön rothen Azofarbstoff vereinigt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht unter heftiger Reaction die schon von Busch und Weiss¹⁾ beschriebene Triacetylverbindung vom Schmp. 239°.

0.1183 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_4$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.18.

m-Nitrobenzyliden-diaminodibenzylhydrazon,

$(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Wird das salzsaure Salz des Diaminodibenzylhydrazins in wässriger Lösung mit überschüssigem Natriumacetat und einer alkoholischen Lösung der molekularen Menge *m*-Nitrobenzaldehyd versetzt, so scheidet sich das Hydrazon sofort als zähes, gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde und sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als gelber, krystallinischer Ueberzug an den Gefäßwänden absetzte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Gasolin gewinnt man das Condensationsproduct als schwach glänzendes, intensiv gelbes Krystallpulver. Schmp. 175°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol.

0.116 g Sbst.: 19.4 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N_5$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.75.

254. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss der methy- lirten Pyrimidine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. April 1902.)

I. Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins.

1. 4,2,6-Methyldichlorpyrimidin und Chlor.

Leitet man in die dichlorirte Base²⁾ bei 130—145° so lange Chlor ein, bis die Flüssigkeit gelb wird und Salzsäure nicht mehr entweicht, so geht beim Destilliren die Hauptmenge des Products zwischen 264—266° über; Letztere ist indess nicht einheitlich, zeigt vielmehr einen zwischen dem Tetrachlor- und Pentachlor-Derivat liegenden Halogengehalt (63.72 pCt.). Beim Stehen erstarrt die Fraction zu einer öldurchtränkten Krystallmasse, die man auf

¹⁾ Diese Berichte 33, 2708 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 1533 [1899].

Thon absaugt und aus heissem Ligroin unkrystallisirt, wobei lange glasglänzende Säulen resp. octaëderähnliche Krystalle vom Schmp. 82—83° anschliessen, die aus

Pentachlor-methyl-pyrimidin, $C_5HCl_5N_2$,
bestehen.

0.2121 g Sbst.: 0.5676 g AgCl.

$C_5HCl_5N_2$. Ber. Cl 66.20. Gef. Cl 66.20.

Die Substanz löst sich leicht in warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, spurenweise in heissem Wasser und verflüchtigt sich mit Wasserdampf unter Verbreitung eines chlorpikrinähnlichen Geruchs.

Erwärmt man die Verbindung mit alkoholischem Ammoniak 1 Stunde im Rohr auf 100°, dampft dann die vom abgeschiedenen Salmiak abfiltrirte Lösung ein, wäscht den verbliebenen Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um, so gewinnt man kurze, rings ausgebildete Prismen, die von 220° an zu sintern beginnen und bei 225—227° unter Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Einer Chlorbestimmung zufolge:

0.1118 g Sbst.: 0.2583 g AgCl.

$C_5HCl_4N_2.NH_2$. Ber. Cl 57.49. Gef. Cl 57.16,

scheint ein Tetrachlor-methyl-amido-pyrimidin vorzuliegen.

2. 4.2.6-Methyldiamidopyrimidin und Brom.

Die bromwasserstoffsäure Lösung der genannten Base (2.5 g) wird mit Bromwasser (ca. 110 ccm) versetzt, so lange dessen Farbe verschwindet. Eine etwaige Abscheidung gelblichen Perbromids nimmt man mit etwas Schwefligsäure weg und fällt mit Kalilauge eine Emulsion, die schnell erstarrt. Das krystallinische Product wird in etwa 80 ccm kochendem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten in rhomboëderähnlichen Gebilden resp. schief abgeschnittenen Prismen anschiesst. Sie sind einer Brombestimmung zufolge:

0.1966 g Sbst.: 0.1848 g AgBr.

$C_4N_2(CH_3)(NH_2)_2Br$. Ber. Br 39.41. Gef. Br 40.00.

4.2.6.5-Methyl-diamido-brom-pyrimidin.

Die Base sintert von 185° an, und schmilzt unter Gasentwicklung bei 188—189°. Ihre wässrige Lösung reagirt alkalisch.

3. 4-Methylpyrimidin und concentrirte Salpetersäure.

Dass die beiden in der Ueberschrift genannten Körper nach der Gleichung:



auf einander einwirken, ist bereits früher¹⁾ gezeigt worden. Bezüglich der Isolirung des Reactionsproducts sei hier nur nachgetragen, dass

¹⁾ Diese Berichte 32, 2934 [1899].

man die nach der früheren Vorschrift hergestellte Lösung der Base in rauchender Salpetersäure nicht erst im Vacuum einzuengen braucht, sondern bequemer nach dem Verdünnen mit etwa dem gleichen Volumen Wasser unter starker Kühlung mit Ammoniak übersättigt, wobei die Base $C_{10}H_6N_6O_2$ ausfällt.

Bei unseren ersten Versuchen, die Constitution der Base aufzuklären, unterwarfen wir sie der Einwirkung starker Salzsäure, durch welche sie aber bereits nach zweistündigem Kochen unter Bildung einer tiefbraunen Lösung zersetzt wurde, aus der sich nur Salmiak isoliren liess.

Auch bei der Reduction der Base mit Zinkstaub und Wasser entwich Ammoniak und entstand eine dunkle Flüssigkeit, die beim Kochen einen terpeninähnlichen Geruch verbreitete und ein dunkles, sprödes Harz hinterliess.

Dagegen glückte uns die Reduction des Körpers mittels rauchender Jodwasserstoffsäure unter folgenden Bedingungen.

Man trägt 2 g des feingepulverten Körpers $C_{10}H_6N_6O_2$ allmählich in ein gekühltes Gemisch von 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 2 g Jodphosphonium unter Umrühren und Kühlen ein, wobei unter starker Bräunung dunkle, klümprige Massen entstehen. Nun wird das Ganze mit Glasperlen versetzt und auf der Maschine in einer verschlossenen Flasche geschüttelt, bis es (im Verlauf von etwa 1 Stunde) in einen hellgelben, feinen Brei übergegangen ist. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser filtrirt man ihn über Glaswolle und saugt ihn auf Thon ab. Das so gewonnene Product (6 g) ist ein Jodhydrat und lässt sich reinigen, wenn man es in möglichst wenig kaltem Wasser löst und durch rauchende, mit Jodphosphonium entfärbte Jodwasserstoffsäure wieder ausfällt. (Analyse s. weiter unten.)

Zur Gewinnung der Base löst man das rohe Jodhydrat in 33-procentiger, gekühlter Kalilauge und fügt zur röthlichen Lösung unter Kühlung festes Kali, wobei, neben Jodkalium, ein röthliches Oel ausfällt, das allmählich zu einer bräunlichen Masse erstarrt. Sie wird über Glaswolle abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man gewinnt dabei farblose, zuweilen schwach röthliche Plättchen (0.7 g), welche von ca. 132° an sintern, bei $142-145^{\circ}$ unter Gasentwicklung zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzen und sich sehr leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction auflösen; von Aether werden sie schwer, von heissem Essigester leichter gelöst.

0.1596 g Sbst.: 0.3248 g CO_2 , 0.0825 g H_2O . — 0.1661 g Sbst.: 56.2 ccm N (20° , 756 mm).

$C_{10}H_{12}N_6$. Ber. C 55.56, H 5.56, N 38.89.

Gef. » 55.50, » 5.73, » 38.67.

Mit dieser Formel harmoniren auch die Salze:

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{12}N_6 \cdot 4HJ$, bildet citronengelbe, zugespitzte Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwer in starker Jodwasserstoffsäure lösen:

0.2002 g Sbst.: 0.2584 g AgJ. — 0.2365 g Sbst.: 0.3068 g AgJ.

$C_{10}H_{16}N_6J_4$. Ber. J 69.78. Gef. J 69.75, 70.11.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_6 \cdot 4HCl$, kann direct aus dem Jodhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber gewonnen und aus der entstandenen gelben Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas (unter Kühlung) in farblosen, schiff förmigen Nadelchen niedergeschlagen werden; über Kalk und dann bei 50° getrocknet ergab es:

0.1848 g Sbst.: 0.2919 g AgCl. — 0.1658 g Sbst.: 31.8 ccm N (18° , 773 mm).
— 0.1758 Sbst.: 0.2088 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$C_{10}H_{16}N_6Cl_4$. Ber. C 33.15, H 4.42, N 23.20, Cl 39.23.

Gef. » 32.40, » 4.56, » 22.63, » 39.05.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser; die Lösung wird beim Kochen gelb, dann rothgelb und blutroth und lässt beim Eindampfen einen mahagonibraunen Rückstand, in welchem Salmiak enthalten ist, zurück.

Erwärmt man gleiche Theile Chlorhydrat und trocknes Natriumacetat mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde im Kolben auf dem Wasserbade, so bildet sich ein Brei, der aus feinen Krystallen (neben Kochsalz) besteht; Letztere werden abgesogen, gewaschen und aus kochendem Wasser in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln erhalten. Der Körper schmilzt bei 255° unter vorangehender Sinterung zu einer braunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Uhrglas fast ohne Rückstand. Nach den Analysen liegt das Diacetylderivat, $C_{10}H_{10}N_6(COCH_3)_2$, vor:

0.1169 g Sbst.: 29.4 ccm N (19° , 764 mm). — 0.1704 g Sbst.: 0.3495 g CO_2 , 0.0835 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 29.1 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{14}H_{16}N_6O_2$. Ber. C 56.00, H 5.33, N 28.00.

Gef. » 55.94, » 5.44, » 29.19, 28.14.

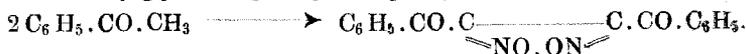
Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die neue Base, $C_{10}H_{12}N_6$, welche sich aus der sauerstoffhaltigen Base $C_{10}H_6O_2N_6$ nach der Gleichung: $C_{10}H_6O_2N_6 + H_{10} = 2H_2O + C_{10}H_{12}N_6$, gebildet hat, vierbasisch ist, und da sie eine Diacetylverbindung bildet, offenbar zwei Amidogruppen enthält, worauf auch die starke Alkalität hindeutet.

Alle diese Beobachtungen lassen sich erklären durch die Annahme, dass in der sauerstoffhaltigen Base ein Derivat des Glyoximsuperoxyds, $HC \begin{array}{c} \text{-----} \\ \text{NO.ON} \end{array} CH$, vorliegt; solche Körper sind von A. F.

Holleman¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylver-

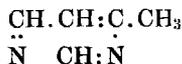
¹⁾ Diese Berichte 20, 3360 [1887] und 21, 2838 [1888].

bindungen erhalten worden; so hat er z. B. aus dem Acetophenon das Dibenzoylglyoximsuperoxyd (Diphenyldinitrosacyl),

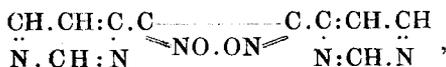


gewinnen.

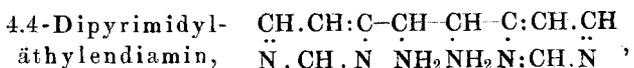
In analoger Weise wird der aus 4-Methylpyrimidin



durch Salpetersäure gebildete Körper $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$ als 4.4-Dipyrimidyl-glyoximsuperoxyd,



zu bezeichnen sein; die aus ihm bei der Reduction durch Austausch von O_2 gegen H_4 und durch weitere Aufnahme von H_2 entstandene Base $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6$ ist alsdann als



aufzufassen.

Es lag nun nahe, andere Glyoximsuperoxyde in ähnlicher Weise zu Derivaten des Äthylendiamins zu reduciren.

Unsere dahinzielenden Versuche mit Diphenyldinitrosacyl ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$)₂ und Benzildioximsuperoxyd ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NO}$)₂ hatten nicht den gewünschten Erfolg, offenbar weil diese Körper im Gegensatz zum Dipyrimidylglyoximsuperoxyd keine Basen, sondern indifferente Stoffe sind und daher von der kalten, rauchenden Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen werden, was sich dadurch verräth, dass die Säure farblos bleibt.

Besseren Erfolg versprachen weitere Abkömmlinge der Pyrimidinreihe; wir haben daher entsprechende

II. Derivate des 2.4-Dimethylpyrimidins

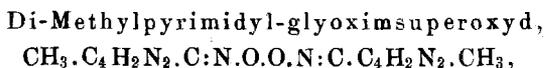
bereitet.

2 g 2.4-Dimethylpyrimidin¹⁾ werden in 10 ccm entröthete, stark gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetröpfelt; dann hält man durch vorsichtiges Erwärmen bezw. Abkühlen die Temperatur zwischen 60—70°. Hört die Selbsterwärmung auf, so wird die Lösung unter Kühlung mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniak schwach übersättigt; sie geseht zu einem Brei gelblicher Schuppen (1.6 g), die man aus sie-

¹⁾ Siehe die folgende Abhandlung von K. F. M. J. Schmidt.

dendem Wasser, in welchem sie sich mässig lösen, in glitzernden Blättchen resp. rhombischen Tafeln gewinnt. Die Substanz löst sich leicht in Salzsäure, sintert von 132° an und schmilzt bei 134—135°.

Der Analyse zufolge liegt ein



vor:

0.1780 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₂H₁₀N₆O₂. Ber. C 53.34, N 3.70.

Gef. » 53.30, » 3.80.

Ob das in 2- oder das in 4-Stellung befindliche Methyl des Dimethylpyrimidins in C:N:O. übergegangen ist, bleibt noch unentschieden, doch ist letztere Eventualität wahrscheinlich, da ja das 4-Methylpyrimidin die gleiche Umwandlung erfährt.

Das Chloroplatinat, C₁₂H₁₀N₆O₂ · H₂PtCl₆, fällt als gelbes Krystallpulver aus, färbt sich bei 100° schwach orange und ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

Das bei 100° getrocknete Salz ergab:

0.2176 g Sbst.: 0.0614 g Pt. — 0.1819 g Sbst.: 0.0516 g Pt. — 0.3799 g Sbst.: 0.1093 g Pt.

C₁₂H₁₂N₆O₂PtCl₆. Ber. Pt 28.57. Gef. Pt 28.22, 28.37, 28.77.

Die *Reduction* des vorliegenden Glyoximsuperoxyds (2 g) wird mit rauchender Jodwasserstoffsäure (16 ccm) und Jodphosphonium (2 g) in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen bewerkstelligt, wie sie weiter oben bei der methylfreien Base C₁₀H₆N₆O₂ geschildert worden sind; es resultirt das Jodhydrat (5.5 g) ebenfalls als ein citronengelbes Krystallpulver, welches rhombische, an den spitzen Ecken abgestumpfte Blätter darstellt. Aus ihm wurde in gleicher Weise, wie beim obigen Jodhydrat, die freie Base abgeschieden und diese in siedendem Benzol gelöst; die ersten Anschüsse stellten schiefe abgeschnittene Nadeln dar, sintern bei 158° und schmolzen unter Gasentwicklung und Bräunung bei 161°. Nach der Analyse bestehen sie aus dem erwarteten

Di-Methylpyrimidyl-äthylendiamin [CH₃ · C₄H₂N₂ · CH(NH₂)₂]₂.

0.1589 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₁₂H₁₆N₆. Ber. C 59.01, H 6.56.

Gef. » 58.81, » 6.62.

Die Base löst sich in Wasser sehr leicht mit stark alkalischer Reaction. Die salzsaure Lösung färbt sich auf dem Wasserbade

orangeroth und giebt beim Verdunsten einen braunen, an den Rändern grünlichen Rückstand.

Die benzolische Mutterlauge der bei 161° schmelzenden Krystalle hinterlässt beim Verdunsten ein gelbliches Krystallpulver, welches unscharf (107—121°) schmilzt und anscheinend ein Gemisch bildet, dessen Untersuchung aus Mangel an Material noch unterblieben ist.

255. K. F. M. Julius Schmidt: Zur Kenntniss der methylirten Pyrimidine.

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

(Eingegangen am 16. April 1902.)

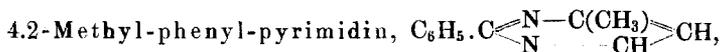
Im Anschluss an die Arbeiten S. Gabriel's und seiner Schüler¹⁾ über die Pyrimidine habe ich zwei dieser Basen, das 4.2-Methylphenyl- und das 2.4-Dimethyl-Pyrimidin nach dem früher geschilderten Verfahren bereitet.

Nachstehend eine kurze Beschreibung meiner Resultate.

I. 4.2-Methyl-phenyl-pyrimidin.

Man stellt sich zunächst das bereits von A. Pinner²⁾ beschriebene 4.6.2-Methylchlorphenylpyrimidin, $C_4HN_2Cl(CH_3)(C_6H_5)$, vom Schmp. 71° dar, und zwar zweckmässig in der Weise, dass man Methoxyphenylpyrimidin (20 g) nicht mit Phosphorpentachlorid erwärmt, sondern mit 50 cem Phosphoroxychlorid 20 Minuten kocht, die entstandene Lösung auf Eis gießt, dann das erstarrte Product wäscht und auf Thon trocknet.

Zur Reduction werden 25 g Chlorkörper mit 125 g Zinkstaub und 3 L Wasser in einer Weissblechflasche 1½ Stunden gekocht und dann die Flüssigkeit so lange abdestillirt, als noch eine Probe mit Sublimat-Lösung eine Fällung giebt. Die gesammten Destillate, deren erste Antheile durch Oeltropfen milchig getrübt sind, werden mit Aether ausgezogen und das nach Verjagen des Aethers verbliebene Oel mit starker Salzsäure übergossen, wobei eine gelbbraune, fast klare Lösung entsteht. Diese versetzt man mit Wasser so lange, als noch ein gelbes Gerinnsel ausfällt. Das Filtrat davon giebt mit Kali übersättigt ein Oel, welches nach dem Ausäthern, Trocknen und Fractioniren sich als



erweist.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1525, 2921 [1899]; 33, 3666 [1900]; 34, 1234, 2812, 3362, 3956 [1901]. Vgl. auch die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin. 1892, S. 246.