

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.)

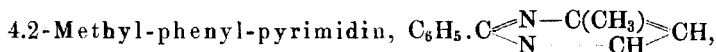
Im Anschluss an die Arbeiten S. Gabriel's und seiner Schüler¹⁾ über die Pyrimidine habe ich zwei dieser Basen, das 4.2-Methylphenyl- und das 2.4-Dimethyl-Pyrimidin nach dem früher geschilderten Verfahren bereitet.

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.

0.1871 g Sbst.: 0.5298 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1433 g Sbst.: 20.9 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.65, H 5.88, N 16.47.

Gef. » 77.23, » 5.92, » 16.61.

Die Base ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 279° unter 762 mm Druck, riecht schwach aromatisch und erstarrt allmählich zu Stäbchen vom Schmp. 22.5°.¹⁾

Das Chloroplatinat, (C₁₁H₁₀N₂)₂H₂PtCl₆, bildet gelbe Kristallkügelchen.

0.3046 g Sbst.: 0.0792 g Pt.

C₂₂H₂₂N₄PtCl₆. Ber. Pt 25.98. Gef. Pt 26.00.

Das Pikrat, C₁₁H₁₀N₂.C₆H₃N₃O₇, krystallisiert aus Alkohol.

0.1679 g Sbst.: 26 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₇H₁₃N₅O₇. Ber. N 17.55. Gef. N 17.63.

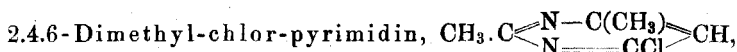
Das Nitrat, C₁₁H₁₀N₂.HNO₃, krystallisiert aus Alkohol in Stäbchen, die bei 113° unter Schäumen schmelzen.

0.1526 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₁H₁₁N₃O₃. Ber. N 18.03. Gef. N 18.18.

II. 2.4-Dimethyl-pyrimidin

Zur Darstellung dieser Base wird das von A. Pinner²⁾ entdeckte, aus Acetamidin und Acetessigester erhaltliche Dimethyloxypyrimidin (30 g) völlig trocken mit 75 ccm Phosphoroxchlorid am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht, dann das überschüssige Chlorid im Vacuum bei 50° abdestilliert und das hinterbliebene Oel noch warm in zerstoßenes Eis eingerührt. Zur klaren Lösung giebt man feste Soda im Ueberschuss, wobei sich das entstandene



als Oel an die Oberfläche hebt. Nach dem Trocknen mit Pottasche siedet es bei 182° unter 760 mm Druck und erstarrt beim Abkühlen auf 7°. Ausbeute 23 g.

0.2287 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 33.2 ccm N (19°, 768 mm). — 0.2639 g Sbst.: 0.2658 g AgCl.

C₆H₇N₃Cl. Ber. C 50.33, H 4.91, N 19.65, Cl 24.92.

Gef. » 50.29, » 5.09, » 19.68, » 24.91.

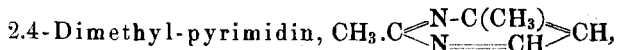
¹⁾ Die neue Base ist von dem Phenylmethylpyrimidin (Schmp. 71—78°), welches A. Pinner (Die Imidoäther, Berlin 1892, S. 248—249) durch Zinkstaubdestillation aus Phenylmethyloxypyrimidin bereitet und als Platinsalz analysirt hat, verschieden. Nach den vom Autor mitgetheilten Analysenzahlen zu urtheilen, dürfte eine wasserstoffreichere Base vorgelegen haben:

Für (C₁₁H₁₀N₂)₂H₂PtCl₆. Ber. H 2.93. Gef. H 3.54—4.58.

²⁾ l. c. 216.

Die Base riecht acetamidähnlich und löst sich in verdünnten Säuren: ihr Chlorhydrat und Nitrat, sowie das Platin- und Gold-Salz und das Pikrat krystallisiren gut.

Um das



zu gewinnen, reducirt man die vorbeschriebene Chlorbase (20 g) durch Kochen mit 100 g Zinkstaub und 1000 ccm Wasser und arbeitet das Product durch Destillation, Fällung mit Sublimat etc. nach dem für die Gewinnung des 4-Methylpyrimidins¹⁾ gegebenen Verfahren auf. Man erhält 9.3 g, d. h. ca. 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an Dimethylbase. Sie siedet bei 146° und erstarrt noch nicht bei -7°. Ihre Dichte ist $d_{16}^{18.8} = 1.168$. Die Base riecht acetamidähnlich, ist mit Wasser mischbar und giebt krystallisirte Salze mit Platin- und Goldchlorid, Pikrinsäure und Sublimat.

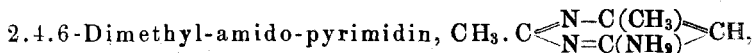
0.2017 g Sbst.: 0.4910 g CO₂, 0.1442 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 38.7 ccm N (5°, 760 mm).

C₆H₈N₂. Ber. C 66.66, H 7.41, N 25.93.

Gef. » 66.38, » 7.53, » 25.82.

Die bis jetzt bekannten Dimethylpyrimidine zeigen also folgende Siede- resp. Schmelz-Punkte:

2.4-Dimethylpyrimidin	Sdp. 146.5°	; Schmp. —
4.6-Dimethylpyrimidin ²⁾	» 159.5°	; » 25°
4.5-Dimethylpyrimidin ³⁾	» 176.5—177°	; » 3°



wird erhalten, wenn man 2.4.6-Dimethylchlorpyrimidin mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 3 Stdn. auf 150° im Rohr erhitzt, den Rohrinhalt auf dem Wasserbade eindampft, mit wenig Wasser löst und mit Kali fällt. Die Fällung saugt man über Glaswolle ab, trocknet sie auf Thon und unterwirft sie der Sublimation, wobei Chlorkalium hinterbleibt. Die sublimirte Base (2.2 g) krystallisirt aus Alkohol in fächerförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 183° und löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction.

0.1457 g Sbst.: 0.3126 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 46 ccm N (12°, 756 mm).

C₆H₉N₃. Ber. C 58.54, H 7.31, N 34.13.

Gef. » 58.51, » 7.59, » 34.45.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1534—1535 [1899].

²⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1532 [1899]; St. A. ngerstein, ebend. 34, 3957 [1901]

³⁾ J. Sch[enker, ebend. 34, 2814 [1901].

Das Chloroplatinat, $(C_6H_9N_3)_2PtCl_6$, bildet gelbe Nadeln.

0.3095 g Sbst.: 0.1131 g Pt.

$C_6H_{11}N_3PtCl_6$. Ber. Pt 36.56. Gef. Pt 36.54.

Das Pikrat, $C_6H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadelbüschel vom Schmp. 214° , ergab bei der Analyse:

0.1169 g Sbst.: 24.5 ccm N (17° , 741 mm).

$C_{12}H_{12}N_6O_7$. Ber. N 23.87. Gef. N 23.83.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_9N_3 \cdot HgCl_2$, bildet feine, weisse Nadeln.

0.1998 g Sbst.: 0.1176 g HgS.

$C_6H_9N_3 \cdot HgCl_2$. Ber. Cl 50.81. Gef. Cl 50.74.

2.4.6-Dimethyl-anilido-pyrimidin, $C_6H_9N_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Anilin und der entsprechenden Chlorverbindung durch Erhitzen auf dem Wasserbade als Chlorhydrat gewonnen, wird aus der wässrigen Lösung des Reactionsproducts durch Ammoniak als Emulsion gefällt, die bald zu Krystallen vom Schmp. 104° erstarrt.

0.2014 g Sbst.: 0.5355 g CO_2 , 0.1157 g H_2O . — 0.1096 g Sbst.: 20.1 ccm N (21° , 767 mm).

$C_{12}H_{13}N_3$. Ber. C 72.63, H 6.53, N 21.11.

Gef. » 72.50, » 6.36, » 21.21.

Das Hydrochlorat hat die Formel $C_{12}H_{13}N_3 \cdot HCl$.

0.1962 g Sbst.: 0.1181 g AgCl.

$C_{12}H_{14}N_3Cl$. Ber. Cl 15.07. Gef. Cl 14.87,

und giebt mit Platinchlorid und Pikrinsäure krystallinische Fällungen.

2.4.6-Dimethyl-thio-pyrimidin, $C_4HN_2(CH_3)_2SH$,

scheidet sich in gelblichen Krystallen aus, wenn 3 g Dimethylchlorpyrimidin mit 18 ccm 10-procentiger, alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung auf 100° im Rohr erhitzt werden. Zur Reinigung werden sie abfiltrirt, in verdünnter, heisser Kalilauge gelöst und durch Essigsäure in gelblichen, schief abgeschnittenen Säulchen niedergeschlagen, welche sich bei 225° bräunen, bei 230° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen und sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen.

0.1592 g Sbst.: 0.2996 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 0.1679 g Sbst.: 29.5 ccm N (22° , 766 mm). — 0.1793 g Sbst.: 0.2997 g $BaSO_4$.

$C_6H_8N_2S$. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00, S 22.86.

Gef. » 51.32, » 6.03, » 20.06, » 22.92.

Als Sulphydrylderivat lässt sich die vorliegende Verbindung zu dem entsprechenden Disulfid, $[C_4HN_2(CH_3)_2 \cdot S]_2$, oxydiren, wenn man sie in alkalischer Lösung mit der nöthigen Menge Jodjodkaliumlösung versetzt: Letztere entfärbt sich, und es fällt ein weisser Niederschlag aus, der aus Ligroin in weissen kurzen Nadelchen vom Schmp. 99°

anschießt, sich leicht in Säuren, nicht mehr in Alkalien löst und ein Chlorhydrat (gelbe Nadeln) liefert.

0.1525 g Sbst.: 0.2888 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 764 mm). — 0.1282 g Sbst.: 0.2161 g BaSO₄.

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

Gef. » 51.67, » 5.18, » 20.15, » 23.32.

Während die Disulfide R₂S₂ oft höher schmelzen als die entsprechenden Mercaptane R.SH, scheint das Umgekehrte bei den Pyrimidinderivaten der Fall zu sein: so schmilzt im vorliegenden Fall das Disulfid bei 99°, die Mercaptoverbindung bei 230°, ferner das 4.6-Methylthiopyrimidin bei 255°, das zugehörige Disulfid schon bei 105—107°¹⁾ und endlich das 4.6.2-Dimethylthiopyrimidin bei 198°, das daraus erhaltliche Disulfid bereits bei 162—163°²⁾.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 2933 [1899].

²⁾ St. Angerstein, diese Berichte 34, 3963 [1901].

Berichtigungen.

Jahrg. 34, Heft 18, S. 4818, 17 mm v. o. lies: »C₈H₁₂O₂« statt »C₈H₁₂O₃«.

» 34, » 18, » 4820, 113 » v. o. lies: »S. 2260« statt »S. 2266«.

» 34, » 18, » 4821, 51 » v. o. lies: »Dihydromyrcen u. Myrcen«
statt »Dihydromyrcin u. Myrcin«.

» 35, » 5, » 1038, 53 » v. o. lies: »o-Triazolverbindungen« statt
»α-Triazolverbindungen«.