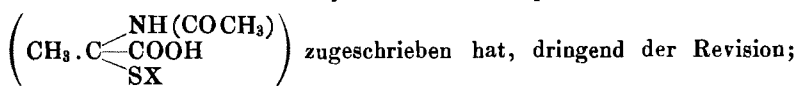


Dieser Zusammenhang, den schon im Jahre 1865 der Entdecker des Serins in Erwägung gezogen hat¹⁾, ist um so wahrscheinlicher, als fast alle natürlich vorkommenden Aminosäuren zur α -Reihe gehören.

Auf Grund der Erkenntniss, dass Amido- und Sulphydryl-Gruppe im Cystein aus Cystinsteinen, im sogenannten typischen Cystein (Mörner), an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften, erhebt sich die Frage, ob auch das jüngst von K. A. H. Mörner und später von Emden aus Proteinstoffen dargestellte Cystein einen gleichen Bau besitzt²⁾; denn die Identität dieser Cysteine verschiedener Herkunft ist noch nicht sichergestellt. Besonders aber bedürfen die Formeln der physiologisch interessanten Mercaptursäuren, denen Baumann eine seiner Cysteinformel entsprechende Constitution



hierüber soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

532. Franz Kunckell und L. Zumbusch: Ueber die Einwirkung von Mucobrom- und Mucochlor-Säure auf Benzamidin.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August 1902.)

Der Erstere von uns berichtete an dieser Stelle im vergangenen Jahre sowohl über die Einwirkung von Benzamidin auf Monobalogen-³⁾ und Dihalogen⁴⁾-Ketone, als auch über die Reaction desselben Amidins⁵⁾ mit einigen aromatischen Aldehyden. Schon damals wurde auch Chloracetaldehyd mit Benzamidin behandelt. Als leicht zugängliche halogensubstituirte Aldehyde brachten wir nunmehr die Muco-

¹⁾ Kramer, Jahresbericht 1865, 654.

²⁾ Anmerkung bei der Correctur. Während der Drucklegung der vorstehenden Mittheilung hat die erwähnte Frage nach der Constitution des Proteincysteins bereits eine Beantwortung von anderer Seite erfahren. Nach einer vorläufigen Notiz von E. Friedmann (Hofmeister's Beiträge 2, 433 [1902]) ist es gelungen, auf nicht näher angegebenen Wege Eiwaiscystein durch Oxydation und Kohlensäureabspaltung in Taurin überzuführen, das zu der von mir aus Stein-Cystein erhaltenen Isäthionsäure im Verhältniss von Amino- zur Oxy-Säure steht.

³⁾ Diese Berichte 34, 637 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 3024 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3029 [1901].

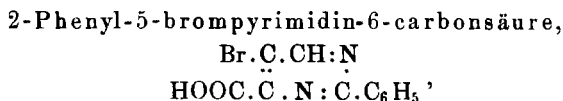
breiige Masse rothbraun. Zur Vervollständigung der Reaction liessen wir das Gemisch noch 3 Stunden am Rückflusskühler stehen. Von der jetzt bröcklig gewordenen Reactionsmasse wurde alsdann das Chloroform abfiltrirt und der Rückstand mit wenig Alkohol abgespült. Die rothe, voluminöse Masse wurde in viel heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle längere Zeit gekocht und nach dem Filtriren bei Seite gestellt. Aus dem blassgelb gefärbten Filtrat schieden sich beim Erkalten kleine weisse Nadeln aus, die bei 228° schmolzen.

0.1065 g Sbst.: 0.0507 g AgBr. — 0.1345 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 761mm). — 0.1250 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0477 g H₂O.

C₁₈H₁₅N₄O₃Br. Ber. Br 20.0, N 14.0, C 54.1, H 3.8.
Gef. » 20.1, » 13.9, » 54.3, » 4.2.

Das Salz ist schwer löslich in Wasser.

Löst man genannte Verbindung unter geringer Erwärmung in verdünnter Natronlauge auf und säuert dann mit Salzsäure schwach an, so scheidet sich sofort ein weisser, voluminöser, pulveriger Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in kleinen, weissen Nadelchen erhalten. Der Körper schmilzt bei 159°, reagirt sauer und löst sich in Laugen und Ammoniak. Es war auf diese Weise die



in reicher Menge entstanden.

0.1153 g Sbst.: 0.0777 g AgBr. — 0.0998 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 758 mm).
— 0.11.39 g Sbst.: 0.2001 g CO₂, 0.0302 g H₂O.

C₁₁H₇N₂O₂Br. Ber. Br 28.7, N 10.0, C 47.3, H 2.5.
Gef. » 28.6, » 9.8, » 47.7, » 2.9.

Das Baryumsalz dieser Säure erhält man leicht durch längeres Kochen einer wässrigen Lösung derselben mit angeschlammtem Baryumcarbonat. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ungefähr 2—3 ccm lange, weisse Nadeln aus, die sich zu kleinen Büscheln zusammenfügen. Dieses Salz ist in Wasser schwer, noch schwerer aber in Alkohol löslich.

0.2546 g Sbst.: 0.0836 g BaSO₄.

C₂₂H₁₂N₄O₄Br₂Ba. Ber. Ba 19.76. Gef. Ba 19.33.

Auf ähnliche Weise erhält man auch das Kupfersalz als blassgrünes, amorphes Pulver.

Erhitzt man die Säure mit einer Lösung von Brom in Chloroform ungefähr 12 Stunden auf 100—110° im geschlossenen Rohr, so wird ein Wasserstoffatom durch Brom substituirt. Dieses Product ist noch nicht näher untersucht. Die Analyse des bei 148° schmelzenden Derivates

ergab einen Gehalt von 44.5 pCt. Brom; für $C_{11}H_5N_2O_2Br_2$ berechnet 44.56 pCt.

0.1698 g Sbst.: 0.1780 g AgBr.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Phenylbrompyrimidincarbonsäure bemerkten wir, dass bei 160° Zersetzung eintrat unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Leicht und quantitativ geht die Zersetzung durch Erhitzen der 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure im Oelbade auf 165—170°, indem das 2-Phenyl-5-brompyrimidin entsteht. Aus Alkohol krystallisirt letztgenannte Verbindung in langen, weissen Nadeln, die bei 104° schmelzen.

0.1522 g Sbst.: 0.1215 g AgBr — 0.1297 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

$C_{10}H_7N_2Br$. Ber. Br 34.04, C 51.06, H 3.00.
Gef. » 33.96, » 50.73, » 3.46.

Das Pyrimidinderivat ist eine sehr beständige Substanz, in welcher das Bromatom bedeutend fester gehalten wird als in der Säure, aus der es hergestellt ist. Es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure.

Erhitzt man die 2-Phenyl-5-brom-pyrimidin-6-carbonsäure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200° zwölf Stunden lang, so wird das Bromatom vollends eliminirt und an seine Stelle tritt der Amidrest. Nach dem Erhitzen enthält das Bombenrohr eine weiche, gelbe Masse, die mit weissen Krystallblättchen durchsetzt ist. Beim Ausspülen des Rohrs mit Wasser geht der grösste Theil dieser Masse in Lösung, während blassgelbe Blättchen ungelöst bleiben. Beim Neutralisiren der schwach gelb gefärbten, ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure, schied sich ein gelbes, voluminöses Pulver aus. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 196° schmelzen. Aus Alkohol scheidet sich die Substanz in langen, gelben Nadeln aus.

Die

2-Phenyl-5-amido-pyrimidin-6-carbonsäure,
 $(C_6H_5)(NH_2)C_4HN_2.COOH$,

besitzt sowohl basische, wie saure Eigenschaften.

0.0974 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.2835 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

$C_{11}H_9O_2.N_3$. Ber. N 19.6, C 61.4, H 4.2.
Gef. » 19.4, » 61.5, » 4.9.

Leitet man in eine ätherische Lösung der o-Amidosäure gasförmige Salzsäure, so scheidet sich sofort ein citronengelber Niederschlag aus. Das so erhaltene salzsaure Salz schmilzt bei 183° und zersetzt sich beim Schütteln mit Wasser oder Kochen mit Alkohol.

0.1247 g Sbst.: 0.0670 g AgCl.

$C_{11}H_{10}N_3ClO_2$. Ber. Cl 14.1. Gef. Cl 13.3.

Bei der Einwirkung von Mucochlorsäure auf Benzamidin erhielten wir die entsprechenden Pyrimidinchloride. Die Reaction verlief hier genau so, wie oben angegeben.

Das 2-phenyl-5-chlorpyrimidin-6-carbonsäure Benzamidin krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 230–231° schmelzen.

0.1228 g Sbst.: 0.0505 g AgCl. — 0.1087 g Sbst.: 15.1 cem N (16°, 761 mm). — 0.1080 g Sbst.: 0.2402 g CO₂, 0.0433 g H₂O.

C₁₈H₁₅N₄O₂Cl. Ber. Cl 10.0, N 15.8, C 60.9, H 4.2.

Gef. » 10.2, » 15.6, » 60.7, » 4.4.

Auch dieses Salz wird durch Natronlauge leicht zersetzt. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure die freie 2-Phenyl-5-chlorpyrimidin-6-carbonsäure in weisgelben Flocken aus. Schmp. 164°. Die Säure löst sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in Wasser.

0.1701 g Sbst.: 0.1034 g AgCl. — 0.1003 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0301 g H₂O.

C₁₁H₇N₂O₂Cl. Ber. Cl 15.16, C 56.3, H 3.0.

Gef. » 15.00, » 55.8, » 3.3.

Das Baryumsalz dieser Säure entsteht auf oben angegebene Weise und krystallisirt in langen Nadeln.

0.1567 g Sbst.: 0.0602 g BaSO₄.

C₂₂H₁₂N₄O₄Cl₂Ba. Ber. Ba 27.7. Gef. Ba 22.6.

Durch Erhitzen der Chlorpyrimidincarbonensäure auf 170° wurde ebenfalls Kohlendioxyd abgespalten und so das bei 96° schmelzende 2-Phenyl-5-chlorpyrimidin in reicher Ausbeute erhalten. Es krystallisirt sowohl aus Alkohol, als auch aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln.

0.1293 g Sbst.: 0.0968 g AgCl. — 0.1085 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0346 g H₂O.

C₁₀H₇N₂Cl. Ber. Cl 18.6, C 63.0, H 3.7.

Gef. » 18.5, » 62.6, » 3.5.

Das Chloratom der Chlorpyrimidincarbonensäure kann ebenfalls leicht durch Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Ammoniak durch Amid ersetzt werden.

Sowohl Phenylhydrazin, als auch Hydrazinhydrat haben wir mit Erfolg auf die Brom- resp. Chlor-Pyrimidincarbonensäure einwirken lassen. Ebenso haben wir die verschiedensten Reactionen mit der *o*-Amidosäure angestellt und günstige Resultate erzielt, über die wir in Kürze berichten werden.