

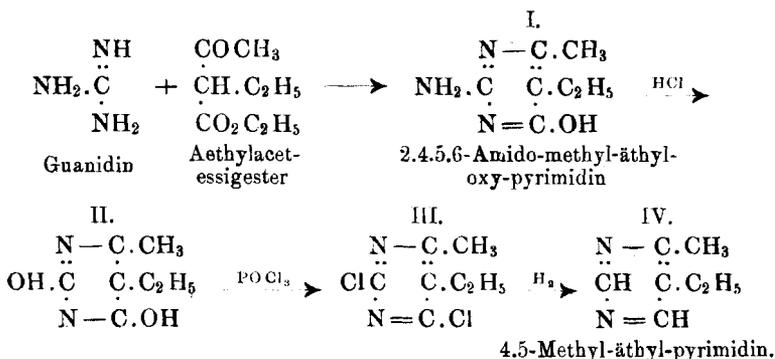
## 341. Alfred Byk: Ueber einige Derivate des Pyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. Juni 1903.)

Im Anschluss an die Arbeiten Gabriel's und seiner Schüler<sup>1)</sup> wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Gabriel eine Condensation von Guanidin und Aethylacetessigester durchgeführt, welche zum 4.5-Methyläthylpyrimidin und seinen Derivaten führen sollte.

Der Gang der Arbeit stellt sich in folgendem Schema dar:



Ueberdies wurden einige Abkömmlinge aus dem Dichlorkörper II und aus einem Monochlorkörper, der aus I durch Ersatz von Hydroxyl durch Chlor hervorgeht, dargestellt.

## I. Darstellung des 4.5-Methyläthylpyrimidins.

## 4.2.6.5-Methyl-amido-oxy-äthyl-pyrimidin.

8 g Guanidincarbonat wurden mit 14 g Aethylacetessigester und 25 ccm absolutem Aethylalkohol 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das entstandene feste Product wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es betrug 7.8 g, entsprechend einer Ausbeute von 57 pCt. der Theorie. Der Körper wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1644 g Sbst.: 0.3273 g CO<sub>2</sub>, 0.1077 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 35.2 ccm N (14°, 768.5 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 54.83, H 7.24, N 27.49.

Gef. » 54.31, » 7.33, » 27.56.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1525, 2921 [1899]; 33, 3666 [1900]; 34, 1234, 2812, 3362, 3956 [1901]; 35, 1569, 1575 [1902].

Die Substanz zersetzt sich bei schnellem Erhitzen gegen  $285^{\circ}$ . Sie krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, rhombischen Prismen, die an den Enden pyramidenförmig zugespitzt sind. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Chloroform, Aceton, Essigester, Ligroïn, Benzol.

Die Substanz löst sich ferner in Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak, nicht in Natriumacetat, ferner in Salzsäure und Essigsäure.

#### 4.2.6.5-Methyl-dioxy-äthyl-pyrimidin.

Ich versuchte zunächst, die Amidogruppe des 4-Methyl-2-Amido-6-Oxy-5-Aethyl-Pyrimidins mit Hilfe von salpetriger Säure durch Hydroxyl zu ersetzen. In der That entwickelte sich bei der Behandlung des Körpers mit Kaliumnitrit und Salzsäure Stickstoff, und zwar 60 pCt. der erwarteten Menge. Es konnte aber aus der Flüssigkeit mit Natriumacetat nichts Anderes als unveränderte Substanz abgeschieden werden. Einen ähnlichen Misserfolg hatte Ernst v. Meyer<sup>1)</sup> bei dem Versuch, die Amidogruppe im Kyanäthin durch Hydroxyl zu ersetzen. Leider wurde die Bemerkung desselben Forschers<sup>2)</sup>, dass ihm dieser Ersatz in Eisessig-Lösung gelungen sei, erst zu spät gefunden, sodass hier kein Gebrauch davon gemacht werden konnte.

Ich wandte daher, wie Ernst v. Meyer<sup>3)</sup> in seinen ersten Arbeiten und wie Schlenker<sup>4)</sup> zur hydrolytischen Abspaltung der Amidogruppe, concentrirte Salzsäure an.

2 g 4-Methyl-2-Amido-6-Oxy-5-Aethylpyrimidin wurden mit 4 cem rauchender Salzsäure im Schiessrohr 36 Stunden lang auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Der Inhalt des Rohres bildete eine trübe, bräunliche Flüssigkeit. Beim Verdünnen mit Wasser fielen nach einiger Zeit 0.4 g einer krystallinischen Substanz nieder, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Eine bessere Ausbeute erreichte ich, als ich die Temperatur auf  $180^{\circ}$  erhöhte, und es zeigte sich, dass man ohne Schaden die Zeit auf 24 Stunden ermässigen konnte. Die Ausbeute betrug schliesslich 60 pCt. der Theorie.

0.1036 g Sbst.: 16.15 ccm N ( $19^{\circ}$ , 768 mm).

$C_7H_{10}N_2O_2$ . Ber. N 18.21. Gef. N 18.28.

Der Körper krystallisirt aus Wasser in langgestreckten, spiessigen Nadelchen. Bei schnellem Erhitzen beginnt er bei  $236^{\circ}$  sich zu zersetzen und schmilzt noch theilweise unzersetzt bei  $238^{\circ}$ . Im Glüh-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 22, 267.

<sup>2)</sup> E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 342.

<sup>3)</sup> E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. [2] 22, 268.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2813 [1901].

röhrchen destillirt er unzersetzt und erstarrt zu blattförmig angeordneten, spiessigen Nadeln.

Die Substanz ist schwer löslich in Aether, Ligoïn, Chloroform, Benzol, Essigester; krystallisirbar aus heissem Wasser. Sie löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwer in Aceton. Sie wird aufgenommen von concentrirter Salzsäure, Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak, nicht von verdünnter Salzsäure, wie sie ja auch bei ihrer Darstellung aus verdünnt salzsaurer Lösung fällt.

#### 4.5.2.6-Methyl-äthyl-dichlor-pyrimidin.

10 g des eben beschriebenen Körpers wurden mit 20 ccm frisch destillirtem Phosphoroxchlorid in einem Kölbchen mit aufgeschliffenem Kühler erwärmt. Als die Entwicklung von Salzsäure nahezu aufgehört hatte, wurde das Reactionsproduct vorsichtig auf Eis gegossen. Es entstand eine bräunliche Fällung, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 9.6 g, gleich 77 pCt. der Theorie.

Der Körper schmilzt bei 39° und siedet bei 255°. Er wurde durch Destillation gereinigt und dann analysirt.

0.1405 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1836 g Sbst.: 0.2757 g AgCl.

$C_7H_8N_2Cl_2$ . Ber. N 14.70, Cl 37.11.

Gef. » 14.60, » 37.13.

Die Substanz krystallisirt aus Wasser in meist sternförmig angeordneten, ganz kleinen, weissen Nadeln, ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Ligoïn, Chloroform, Alkohol, Aether; krystallisirbar aus Wasser und Eisessig; unlöslich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge, löslich in concentrirter Salzsäure.

#### 4.5-Methyl-äthyl-pyrimidin.

40 g Dichlorverbindung wurden mit 4 L Wasser und 200 g Zinkstaub in einer Blechflasche 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Darauf destillirte ich die Flüssigkeit so weit ab, bis das Destillat mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag mehr gab. Das Destillat wurde mit einer heissen Lösung von 100 g Sublimat in 500 ccm Wasser versetzt. Die entstandene unlösliche Doppelverbindung saugte und presste ich ab und destillirte sie mit 100 g Schwefelnatrium in 70 ccm Wasser aus einer Kupferretorte soweit ab, als das Destillat noch mit festem Kaliumhydrat eine Abscheidung gab. Hierauf sättigte ich das Destillat mit festem Kali, wobei sich eine stark nach Chinolin riechende Base an die Oberfläche hob.

Als nun versucht wurde, den mit festem Kali getrockneten Körper zu destilliren, verfärbte er sich und ging bei etwa 195° unscharf über.

Eine kleine Portion, nochmals destillirt, zeigte dieselbe Zersetzungerscheinung. Die Substanz, in eine Mischung von Eis und Kochsalz gestellt, erstarrte nur theilweise, sodass offenbar ein Gemisch vorlag. Es liess sich denn auch am Kupferdraht ein Chlorgehalt nachweisen. Zur Entfernung des Chlors wurde die Base mit 10-procentiger Natronlauge in einer Kupperblase 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf destillirte man so lange ab, als das Destillat noch mit festem Kaliumhydrat eine Abscheidung gab. Die wie oben abgetrennte und getrocknete Base ging farblos und constant bei  $193.5^{\circ}$  ( $758\text{ mm}$ ) über. Die Ausbeute betrug  $4.4\text{ g}$ , das sind  $17\text{ pCt.}$  der Theorie.

$0.1778\text{ g}$  Sbst.:  $0.4469\text{ g CO}_2$ ,  $0.1321\text{ g H}_2\text{O}$ . —  $0.2080\text{ g}$  Sbst.:  $41.5\text{ ccm N}$  ( $19.5^{\circ}$ ,  $758\text{ mm}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. C  $68.77$ , H  $8.25$ , N  $22.98$ .

Gef. »  $68.56$ , »  $8.31$ , »  $22.96$ .

Der Körper bleibt auch in einer Mischung von Eis und Kochsalz flüssig, riecht chinolinartig und mischt sich mit Wasser, ohne ihm eine alkalische Reaction zu geben.

Die wässrige Lösung der Base giebt keinen Niederschlag mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt sie feine Nadelchen eines weissen Chlorhydrates, das sich bei  $100^{\circ}$  allmählich verflüchtigt. Das Platinsalz,  $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{PtCl}_4$ , gelbe, zugespitzte Nadelchen, fängt bei  $205^{\circ}$  an, sich zu verändern; es wird dunkel, fast schwarz und schmilzt zwischen  $210^{\circ}$  und  $215^{\circ}$  zu einer dunklen Masse.

$0.2995\text{ g}$  Sbst.:  $0.1005\text{ g Pt}$ .

Ber Pt  $33.53$ . Gef. Pt  $33.56$ .

Mit Goldchlorid giebt die Base sofort einen gelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ , welcher, löslich in heissem Wasser, bei  $104\text{--}106^{\circ}$  zu einer röthlichen Masse schmilzt.

$0.4566\text{ g}$  Sbst.:  $0.2102\text{ g Au}$ .

Ber. Au  $46.33$ . Gef. Au  $46.04$ .

Quecksilberchlorid giebt auch in stark verdünnter Lösung einen aus sternförmig angeordneten, weissen Nadelchen bestehenden Niederschlag,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ , der bei  $155^{\circ}$  unter Braunfärbung schmilzt.

$0.6715\text{ g}$  Sbst.:  $0.4687\text{ g HgS}$ .

Ber. Hg  $60.29$ . Gef. Hg  $60.17$ .

## II. 4.2.5.6-Methyl-amido-äthyl-chlor-pyrimidin und seine Derivate.

### 4.2.5.6-Methyl-amido-äthyl-chlor-pyrimidin.

$50\text{ g}$  4.2.6.5-Methylamidooxyäthylpyrimidin wurden mit  $100\text{ g}$  Phosphoroxchlorid bis zur beginnenden Dunkelfärbung gekocht. Dann goss man die Flüssigkeit unter Umrühren auf Eis und versetzte nach

dem Zerfall des überschüssigen Phosphoroxychlorids unter starker Kühlung mit Ammoniak, wobei 40 g eines weissen Körpers ausfielen (73 pCt. der Theorie).

Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt er in mikroskopischen, verfilzten Nadelchen.

0.1405 g Sbst.: 0.1188 g AgCl.

$C_7H_{10}N_3Cl$ . Ber. Cl 20.65. Gef. Cl 20.91.

Die Substanz schmilzt bei 156°. Sie ist unzersetzt destillirbar und überzieht die Wände des Gefässes beim Erstarren mit schief abgeschnittenen Prismen.

Sie löst sich schon in der Kälte in Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig, ziemlich gut in Essigester, Wasser, Alkohol, Benzol; sehr schwer in Ligroin.

Von verdünnter und concentrirter Salzsäure wird sie in der Kälte aufgenommen. Die wässrige Lösung bläut Lakmus nicht.

In alkoholischer Lösung giebt die Base mit Pikrinsäure einen Niederschlag von gelben, schief abgeschnittenen Stäbchen eines Pikrates, das bei 192—193° schmilzt.

#### 4.2.5-Methyl-amido-äthyl-pyrimidin.

30 g 4.2.5.6-Methylamidoäthylchlorpyrimidin wurden mit 200 g Zinkstaub und 3 L Wasser zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Dann filtrirte man heiss vom Zinkstaub ab und dampfte die Lösung bis zur Krystallisation ein. Die Krystalle waren stark zinkhaltig. Der grösste Theil des Metalls liess sich durch Auskochen mit 33-procentiger Kalilauge entfernen. Ich krystallisirte die Substanz alsdann noch aus sehr viel Wasser um. Zur Analyse wurde sie (10 g) ausserdem destillirt.

0.1644 g Sbst.: 0.3668 g  $CO_2$ , 0.1200 g  $H_2O$ . — 0.1311 g Sbst.: 36.2 ccm N (24.5°, 752 mm).

$C_7H_{11}N_3$ . Ber. C 61.23, H 8.08, N 30.70.

Gef. » 60.86, » 8.17, » 30.80.

Der Körper schmilzt bei 168—169° und siedet bei 250° (764 mm). Schon bei 110° verflüchtigt er sich langsam. Er ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Eisessig und krystallisirt aus Wasser, Ligroin, Benzol oder Essigester. In Aether und Aceton ist er schwer löslich.

Beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Hydrochlorat in flachen, blattförmig angeordneten Tafeln. Platinchlorid giebt nach einiger Zeit einen gelbrothen Niederschlag von langgestreckten Nadelchen. Die Lösung des Chlorhydrates liefert mit Goldchlorid eine anfangs ölige, bald zu schief abgeschnittenen Stäbchen

erstarrende Fällung, mit wässriger Pikrinsäure sofort einen schleimigen Niederschlag. Die wässrige Lösung der Base bläut Lakmus nicht.

#### 4.2.6.5-Methyl-diamido-äthyl-pyrimidin.

5 g Methylamidoäthylchlorpyrimidin wurden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im Schiessrohr auf 140° erhitzt. Man verdampfte den krystallinischen Rohrinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne, um den Alkohol zu entfernen, und nahm den Rückstand mit Wasser auf. Die Lösung wurde nunmehr mit Kalilauge gefällt, das rasch erstarrende Product über Glaswolle abfiltrirt, auf Thon und dann bei 100° getrocknet und aus einem Anschütz'schen Siedekolben mit angeblasener Vorlage destillirt.

Dabei erhielt ich 2.8 g einer etwas rosa gefärbten Base.

0.1644 g Sbst.: 0.3301 g CO<sub>2</sub>, 0.1196 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 33.65 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.18, H 7.95, N 36.88.

Gef. » 54.77, » 8.14, » 36.93.

Die Substanz krystallisirt in hübschen Octaëdern, schmilzt bei 161—162° und siedet bei ungefähr 310°. Sie besitzt einen stark zum Husten reizenden, nikotinähnlichen Geruch. Die wässrige Lösung bläut Lakmus stark.

Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig, krystallisirbar aus Benzol und Nitrobenzol, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Lässt man die salzsaure Lösung langsam auf dem Uhrglase verdunsten, so erscheint das Chlorhydrat in centimeterlangen, quadratischen Prismen. Die wässrige Lösung der Base giebt einen Niederschlag mit Chlorgold und Pikrinsäure, nicht mit Platinchlorid.

Ihre stark salzsaure Lösung dagegen lässt mit Platinchlorid ein Chloroplatinat fallen, das frei von Chlorhydrat ist, sofern das angewandte Platinchlorid genügend stark salzsauer war. Das in sechseckigen, gelben Blättchen krystallisirende Salz wurde mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Der Körper hat nach der Analyse die Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

0.1925 g Sbst.: 0.0668 g Pt. — 0.2559 g Sbst.: 0.0888 g Pt.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 34.68. Gef. Pt 34.70, 34.70.

Die Verbindung verfärbt sich gegen 220°, ist bei 230° schmutzig braun geworden, wird bei höherer Temperatur immer dunkler und ist bei 250° in eine schwarze Masse übergegangen.

#### 4.2.5.6-Methyl-amido-äthyl-anilido-pyrimidin.

Man erhitzte 3.5 g 4-Methyl-2-Amido-5-Aethyl-6-Chlor-Pyrimidin mit 3.8 g Anilin im Xylobade, wobei die anfangs dünnflüssige Masse

bald wieder zu einem dicken Brei erstarrte. Diesen löste man mit kochendem Wasser, fällte mit Ammoniak und blies das unveränderte Anilin ab. Dann wurde das Ungelöste aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. (Ausbeute 1.15 g.)

0.1474 g Sbst.: 31.2 ccm N (21°, 757.5 mm). — 0.1625 g Sbst.: 34.8 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{13}H_{16}N_4$ . Ber. N 24.60. Gef. N 24.18, 24.63.

Der Körper schmilzt bei 158—159° und ist destillirbar. Aus Benzol kommt er in langen, fast gerade abgeschnittenen Stäbchen heraus, aus Wasser in dachförmig zugespitzten, kurzen Stäben. Die heiss gesättigte, wässrige Lösung bläut Lakmus.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, Eisessig, Nitrobenzol, krystallisirbar aus Wasser, Benzol, Ligroin, schwer löslich in Aether.

In concentrirter Salzsäure löst sie sich, die Lösung lässt aber sogleich beim Verdünnen ein Chlorhydrat in Form von schiefgekreuzten Stäben fallen.

#### 4.2.5.6-Methyl-amido-äthyl-thio-pyrimidin.

3.2 g 4-Methyl-2-Amido-5-Aethyl-6-Chlor-Pyrimidin wurden mit 15 ccm etwa 2.5-fach normaler alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung eine Stunde lang im Schiessrohr auf 100° erhitzt. Das Rohr war beim Oeffnen von feinen Krystallnadeln erfüllt, die zur Reinigung in heissem, verdünntem Alkali gelöst, dann mit Salzsäure wieder gefällt wurden und aus viel Wasser in gelben, kurzen, zu Büscheln vereinigten Stäbchen anschossen.

0.1523 g Sbst.: 0.2065 g  $BaSO_4$ .

$C_7H_{11}N_3S$ . Ber. S 18.94. Gef. S 18.65.

Die reine Substanz beginnt bei 210° an der Oberfläche dunkel zu werden; bei 230° zeigt die Masse Anzeichen von Sinterung; zwischen 230—240° bilden sich am oberen Ende des Röhrchens dunkle Tropfen, und bei 245° ist das Ganze zu einer dunkelrothen Masse zusammengeschmolzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich das Mercaptan unter Hinterlassung eines braunen, allmählich verschwindenden Rückstandes.

Der Körper ist löslich in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Eisessig, Alkali und Salzsäure, krystallisirbar aus Wasser, Aceton, Nitrobenzol und Essigester, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin.

#### III. 4.5.2.6-Methyl-äthyl-dichlor-pyrimidin und seine Derivate.

Die Dichlorverbindung selbst sowie ihr Reductionsproduct, das 4-Methyl-5-Aethyl-Pyrimidin, sind bereits oben beschrieben worden. Aus ihnen wurden folgende Abkömmlinge dargestellt.

## 4.6.5.2-Methyl-amido-äthyl-chlor-pyrimidin.

Man erhitzte 10 g 4-Methyl-5-Aethyl-2.6-Dichlor-Pyrimidin mit 60 ccm alkoholischem Ammoniak sechs Stunden lang im Schiessrohr auf 100°. Der von Salmiakkrystallen durchsetzte Rohrinhalt wurde zur Trockne abgedampft, durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit und das Product (6 g) aus Benzol umkrystallisirt.

0.1425 g Sbst.: 0.1186 g AgCl.

$C_7H_{10}N_3Cl$ . Ber. Cl 20.65. Gef. Cl 20.58.

Der Körper ist also ein Chloramidomethyläthylpyrimidin. Er ist aber nicht identisch mit dem bereits beschriebenen 4-Methyl-2-Amido-5-Aethyl-6-Chlor-Pyrimidin vom Schmp. 156°; denn er schmilzt erst bei 220° und ist daher als 4-Methyl-6-Amido-5-Aethyl-2-Chlor-Pyrimidin anzusprechen. Dass eine einheitliche Substanz und nicht etwa ein Gemisch der beiden Isomeren vorlag, konnte durch fractionirte Krystallisation bewiesen werden.

Hierzu ist zu bemerken, dass Schlenker<sup>1)</sup> bei analogen Versuchen am 4.5-Dimethyl-2.6-Dichlorpyrimidin beide Isomere, allerdings das 4.5-Dimethyl-6-Amido-2-Chlor-Pyrimidin in überwiegender Menge, erhalten hat. Ebenso giebt Gabriel<sup>2)</sup> an, dass sich aus 4-Methyl-2.6-Dichlor-Pyrimidin hauptsächlich 4-Methyl-6-Amido-2-Chlor-Pyrimidin bildet.

Die bei 222° schmelzende Chloramidobase ist im Reagensglas unzersetzt destillirbar und schon bei 130° stark flüchtig. Aus Benzol kommt sie in feinen, verfilzten Nadelchen heraus.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, krystallisirbar aus Benzol, schwer löslich in Wasser, Aether, Ligroin. Sie wird leicht aufgenommen von verdünnter und concentrirter Salzsäure.

Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorgold, Bichromat und Pikrinsäure Fällungen.

## 4.5.2.6-Methyl-äthyl-dianilido-pyrimidin.

1.95 g des Dichlorkörpers wurden mit 3.7 g Anilin im Xylolbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaction löste ich das Product in sehr viel Wasser und liess abkühlen, wobei sich schön ausgebildete Krystalle abschieden; aus Eisessig umkrystallisirt, wurden sie analysirt.

0.1706 g Sbst.: 0.0676 g AgCl. — 0.1570 g Sbst.: 0.3811 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O. — 0.1928 g Sbst.: 28.3 ccm N (28°, 758 mm).

$C_{19}H_{20}N_4.HCl$ . Ber. C 66.91, H 6.01, N 16.48, Cl 10.40.

Gef. » 66.41, » 6.28, » 16.24, » 9.80.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2821 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2932 [1899].

Den Analysen zufolge scheint das Chlorhydrat der gesuchten Base vorzuliegen. Dieser Vermuthung entspricht auch das Verhalten des Körpers. Die wässrige Lösung giebt mit Kali eine Fällung, offenbar die Base, mit Salzsäure einen Niederschlag des Chlorhydrats; sie reagirt sofort mit Silbernitrat unter Bildung von Chlorsilber. Es handelt sich hier demnach um Chlorionen und nicht um irgendwie intraradical gebundenes Chlor. Bemerkenswerth ist die ausserordentlich schwierige Löslichkeit des Hydrochlorates.

Versucht man aus ihm die Base in Freiheit zu setzen, so erhält man ein schmieriges Product, das sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiren lässt, auch nicht aus Aceton, aus welchem nach Schlenker<sup>1)</sup> die analoge methyilirte Base gut krystallisirt.

Das Chlorhydrat verfärbt sich bei 285° und ist bei 297° unter Schwarzfärbung und Zersetzung geschmolzen. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, mit Ausnahme von Nitrobenzol und Eisessig.

#### 4.5.2.6-Methyl-äthyl-dithio-pyrimidin.

Man erhitzte 3.5 g 4-Methyl-5-Aethyl-2.6-Dichlor-Pyrimidin mit 40 ccm alkoholischer Kaliumsulfhydratlauge im Rohr zwei Stunden lang auf 100°. Das Rohr war von gelben Nadeln erfüllt, die nach dem Verdünnen abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Weitere Mengen Substanz wurden aus dem Filtrat durch Ansäuern gewonnen. Die Ausbeute betrug 1.75 g, also etwa 50 pCt. der Theorie.

0.1488 g Sbst.: 0.3667 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2025 g Sbst.: 27.7 ccm N (25°, 765 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 34.42, N 15.07.

Gef. » 33.90, » 15.49.

Der Körper fängt bei 250° an sich dunkel zu färben und ist bei 280° vollständig in eine dunkelrothe, geschmolzene Masse verwandelt. Auf dem Uhrglase über einer kleinen Flamme erhitzt, sublimirt er unzersetzt.

Er ist schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, krystallisirbar aus Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und löst sich in Natronlauge, nicht in Salzsäure. Die wässrige Lösung ist indifferent gegen Lakmus.

#### Anhang.

##### Reduction von 4-Methyl-pyrimidin zu 1.3-Diamino-butan.

Es sollte versucht werden, ein sauerstoffreies Pyrimidin völlig zu hydriren, und zwar wählte ich dazu als besonders leicht zugänglich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2827 [1901].

Gabriel's 4-Methylpyrimidin, welches ich nach seinen Angaben<sup>1)</sup> aus Methyluracil darstellte.

2 g Methylpyrimidin wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt und dann durch den Rückflusskühler möglichst schnell 10 g Natrium zugegeben. Dabei füllte man, wenn die Geschwindigkeit der Auflösung des Natriums nachliess, allmählich, soweit als nöthig, absoluten Alkohol nach. Sobald vollständige Lösung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Dabei entstanden im Kolben zwei Schichten, eine untere helle und eine obere dunkelrothe, harzige. Das Destillat reagirte stark alkalisch, und man destillirte so lange, bis die alkalische Reaction verschwand. Aufgefangen wurde die Flüssigkeit in einem Destillirkolben, durch den ein lebhafter Wasserstoffstrom hindurchstrich. Dann wurde sie vorsichtig neutralisirt, wobei die anfangs hellgelbe Flüssigkeit sich etwas dunkler färbte. Man destillirte sie sofort im Wasserstoffstrom<sup>2)</sup> bei möglichst niedriger Temperatur unter Luftverdünnung aus einem Wasserbade soweit als möglich ab. Es hinterblieb als hellgelber, dicker Syrup ein Hydrochlorat.

Die daraus mit Kali abgeschiedene und mit Natrium getrocknete Base destillirte bei 147—150° (760 mm) als leicht bewegliche Flüssigkeit, die begierig Wasser anzog, an der Luft rauchte und schnell Kohlensäure aufnahm. Die geringe Menge Substanz erlaubte keine Reinigung der Base. Doch liess sich nach den Eigenschaften des Körpers und einer mit nicht völlig reinem Material ausgeführten Analyse vermuthen, dass das von Tafel<sup>3)</sup> dargestellte 1.3-Diaminobutan vorliege. Da dieser Autor ein Chlorhydrat seiner Base dargestellt und analysirt hat, so versuchte ich, das vorliegende Product durch dieses Salz zu charakterisiren.

Ein Tropfen der Base, mit etwas Salzsäure eingedampft, ergab einen dicken Syrup, der aber nicht durch Reiben zur Krystallisation zu bringen war. Hingegen konnte man beim Eindampfen der Base mit Bromwasserstoff leicht ein krystallisirbares Bromhydrat erhalten. Als der Syrup des Chlorhydrates mit einem Kryställchen dieses dem Chlorhydrat wahrscheinlich isomorphen Salzes geimpft wurde, begann er zu krystallisiren. Es wurde dann eine grössere Menge der Base mit Salzsäure eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Hierauf fügte man soviel Alkohol und Aether hinzu, dass die Lösung beim Erwärmen gerade noch klar blieb, liess sie mehrere Stunden im Eisschrank stehen, filtrirte das abgeschiedene Product ab und wusch es

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 32, 1533 [1899].

<sup>2)</sup> Bei Luftzutritt tritt während des Eindampfens starke Verfärbung ein.

<sup>3)</sup> Tafel, diese Berichte 33, 3381 [1900].

mit einer Alkohol-Aether-Mischung, welche die Mutterlauge gerade nicht mehr fällt.

Analyse des Chlorhydrates (getrocknet bei 100°):

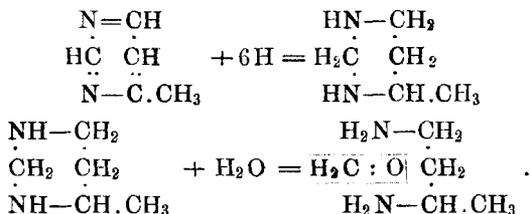
0.2568 g Sbst.: 0.4544 g AgCl. — 0.0903 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 752 mm). — 0.1839 g Sbst.: 0.1975 g CO<sub>2</sub>, 0.1416 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> + 2 HCl. Ber. C 29.80, H 8.76, N 17.43, Cl 44.10.

Gef. » 29.30, » 8.62, » 16.95, » 43.75.

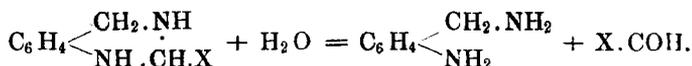
Wie die Analyse, so sprechen auch die Eigenschaften des Körpers sowie der anderen Derivate der Base für seine Identität mit dem Diaminobutanchlorhydrat. Das vorliegende Chlorhydrat schmilzt bei 167°, während Tafel 170—172° als Schmelzpunkt angibt. In Wasser löst es sich, wie das von Tafel, ausserordentlich leicht und zerfliesst an feuchter Luft langsam. Beide sind in Alkohol schwer löslich. Die freie Base siedet bei 147—150° (760 mm), nach Tafel bei 140.5—141.5° (738 mm). Wenn man bedenkt, dass nur eine äusserst geringe Menge für den Siederversuch zur Verfügung stand, so ist eine solche Abweichung nicht erstaunlich. Entsprechend den Angaben Tafel's erstarrt die Base auch in einer Kältemischung nicht und raucht an der Luft. Die wässrige Lösung liefert mit Pikrinsäure auch bei grosser Verdünnung einen krystallinischen Niederschlag des Pikrates, das aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisiert; Quecksilberchlorid erzeugt in derselben eine farblose Fällung, welche sich in Salzsäure auflöst. In Silbernitratlösung wird durch überschüssige Basenlösung keine Fällung erzeugt. Chlorsilber wird von der Basenlösung aufgenommen. Die wässrige Lösung des Chlorhydrates liefert mit Platinchlorid eine Krystallisation. Alles dies entspricht den Beobachtungen Tafel's.

Wie hat man sich nun den Uebergang von 4-Methylpyrimidin in 1.3-Diaminobutan vorzustellen? Es liegt nahe, zu vermuthen, dass zunächst eine Reduction zum 4-Methylhexahydropyrimidin stattgefunden hat, und dass dieses dann hydrolytisch unter Abgabe von Formaldehyd in Diaminobutan übergeführt worden ist. Der Vorgang wäre dann nach folgendem Schema verlaufen:



Für diesen Zerfall spricht die bereits von anderer Seite constatirte leichte Abspaltbarkeit des Kohlenstoffatoms 2 des Pyrimidinkerns

Die wichtigste derartige Spaltung ist die von Wolff<sup>1)</sup> beobachtete Zerlegung der Tetrahydrochinazoline, welche in salzsaurer Lösung zu *o*-Benzylendiamin und Aldehyden führt:



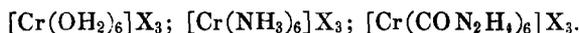
Man wird also vermuthen dürfen, dass beim Eindampfen des Chlorhydrates die Aufspaltung erfolgt ist.

Dafür, dass auch bei der vorliegenden Reaction als Nebenproduct ein Aldehyd, also Formaldehyd, auftritt, haben sich allerdings Andeutungen finden lassen, aber sie reichen im Hinblick auf die äusserst verdünnten Lösungen, die zum Nachweis vorlagen, nicht hin, die Anwesenheit des Formaldehyds als absolut sicher zu betrachten.

### 342. P. Pfeiffer: Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat.

(Eingegangen am 10. Juni 1903.)

Wie Werner und Kalkmann<sup>2)</sup> gezeigt haben, müssen die von E. Sell<sup>3)</sup> entdeckten und gut untersuchten Hexaharnstoffchromsalze als Hexaquo- resp. Hexammin-Chromsalze aufgefasst werden, in denen die 6 Wasser- resp. Ammoniak-Moleküle durch Harnstoffmoleküle ersetzt sind:



Weiterhin konnten Werner und Kalkmann es wahrscheinlich machen, dass die Bindung der Harnstoffmoleküle an das Chromatom vermittelt der Sauerstoffatome erfolgt, sodass sich die Harnstoffkörper enger an die Chromsalzhydrate als an die Chromiake anschliessen.

Es schien mir daher denkbar, aus Chromsalzhydraten durch Einwirkung von Harnstoff direct die Sell'schen Körper darstellen zu können, die sich bisher nur umständlich aus Harnstoff und Chromylchlorid oder Chromsäure, also Verbindungen des sechswerthigen Chroms, gewinnen liessen. Dies ist in der That der Fall. Dampft man eine mit 6 Mol. Harnstoff versetzte, wässrige Lösung des graublauen oder grünen Chromchloridhydrats stark ein (bei Anwendung von 5 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf etwa 15 ccm), so krystallisirt beim Erkalten allmählich ein Gemenge von Harnstoff und Sell'schem Chlorid aus; lässt man dagegen eine wässrige Lösung von Chromchloridhydrat und

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 3030 [1892].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **322**, 296 [1902].

<sup>3)</sup> Jahresber. 1882, 381; 1889, 1947.