

Durch Lösen des Tetranitromethans in alkoholischem Ammoniak und Eindampfen der Lösung haben wir schöne, tiefgelbe Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung  $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_6$  besitzen.

0.2428 g Sbst.: 0.0648 g  $\text{CO}_2$ , 0.0564 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1823 g Sbst.: 53 ccm N (13.5°, 743.5 mm).

$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_6$ . Ber. C 7.15, H 2.38, N 33.33.

Gef. » 7.28, » 2.58, » 33.38.

Dieser Körper ist das Ammoniumsalz des Nitroforms,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_4)$  resp.  $(\text{NO}_2)_2\text{C}:\text{NO}.\text{O}.\text{NH}_4$ , welches Hantzsch und Rinckenberger<sup>1)</sup> durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Nitroforms erhalten haben.

Genf, chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

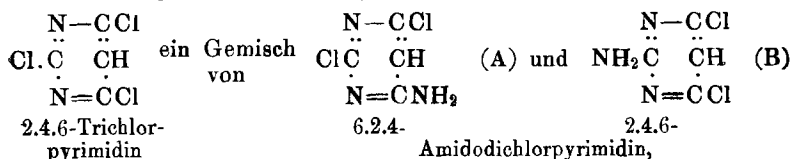
### 386. Ernst Büttner: Einige Umsetzungen des 2.4.6-Trichlorpyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Während oberhalb 200° die in der Ueberschrift genannte Chlorverbindung durch alkoholisches Ammoniak in Triamidopyrimidin<sup>2)</sup> übergeführt wird, tauscht sie bei niedrigeren Temperaturen ihre Halogenatome nur theilweise gegen Amid aus. Wie von Hrn. Prof. Gabriel bereits angekündigt worden ist<sup>2)</sup>, habe ich mich damit beschäftigt, die Constitution der im letzteren Falle entstehenden Producte aufzuklären und dabei Folgendes festgestellt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur giebt



das durch Benzol getrennt werden kann, in welchem das niedriger schmelzende Isomere (B) leichter löslich ist. Letzteres ist nun auch aus Malonylguanidin und Phosphoroxychlorid:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 635 [1899].

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 34, 3062 [1901].

herstellbar, woraus seine Constitution folgt; für das zweite bleibt also die Formel (A) übrig.

2. Beide Isomere geben mit alkoholischem Ammoniak höher (auf ca. 160°) erhitzt dasselbe Chlordiamidoderivat, welches mithin anzusprechen ist als 2.6.4-Diamidochlorpyrimidin.

Im Nachfolgenden gebe ich eine kurze Beschreibung dieser und einiger weiterer Versuche, welche die Reduction der chlorhaltigen zu chlorfreien Basen betreffen.

Zum Schluss sollen einige andere aus der Trichlorbase erhältliche Pyrimidinabkömmlinge aufgeführt werden.

### 1. 2.4.6-Trichlorpyrimidin und kaltes Ammoniak.

30 g Trichlorpyrimidin tröpfelt man in etwa 200 ccm 15-procentiges, alkoholisches Ammoniak, lässt das Gemisch einige Stunden stehen, filtrirt den entstandenen Brei weisser Krystalle ab und wäscht ihn mit Wasser. Ausbeute 21 g. Zur Trennung der beiden Isomeren werden 10 g des Gemisches mit 200 g Benzol im Soxhlet-Apparat etwa eine Stunde lang extrahirt, wobei ca. 3 g (A) auf dem Filter bleiben, während etwa 6 g (B) aus der Benzollösung beim Erkalten krystallisiren. (B) zeigt den Schmp. 208—212° und wird mit etwa 100 ccm Aether unter gelindem Erwärmen geschüttelt, wobei der grösste Theil ungelöst bleibt und nunmehr constant bei 221° schmilzt. (A) zeigt nach Umkrystallisiren aus 150 ccm Essigäther den Schmp. 270—271°.

#### Analysen von (A).

0.1830 g Sbst.: 0.2001 g CO<sub>2</sub>, 0.0337 g H<sub>2</sub>O. — 0.2511 g Sbst.: 0.4389 g AgCl. — 0.2264 g Sbst.: 50.2 ccm N (24°, 763<sup>r</sup>mm).

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 29.27, H 1.83, N 25.60, Cl 43.29.

Gef. » 29.82, » 2.06, » 25.28, » 43.22.

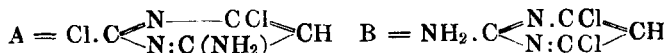
#### Analysen von (B).

0.1747 g Sbst.: 0.1862 g CO<sub>2</sub>, 0.0314 g H<sub>2</sub>O. — 0.2175 g Sbst.: 0.3798 g AgCl. — 0.3053 g Sbst.: 68.4 ccm N (25°, 767 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 29.27, H 1.83, N 25.60, Cl 43.29.

Gef. » 29.07, » 2.01, » 25.44, » 43.17.

Nach den früheren Ausführungen ist



6.2.4-Amidodichlorpyrimidin, 2.4.6-Amidodichlorpyrimidin,  
Schmp. 271°. Schmp. 221°.

Beide Körper sublimiren in reinem Zustand beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in schönen, sternförmigen Krystallen. Das niedrig schmelzende Product verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen, ein Verhalten, welches dem Isomeren fehlt.

1. *Reductionsversuche mit 2.4.6-Amidodichlorpyrimidin*  
(Schmp. 221°).

Da das 2.4.6-Amidodichlorpyrimidin durch Chloriren des Malonylguanidins weit leichter zu erhalten war, als über das Trichlorpyrimidin, so zog ich bei späteren Versuchen stets den ersteren Weg vor. Zu diesem Zwecke wurden 25 g scharf getrocknetes Malonylguanidin mit 125 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler bis zur Lösung gekocht. Nach dem Erkalten goss man die rothbraune Flüssigkeit portionsweise und unter stetem Schütteln auf 1000 g Eis. Das ausgeschiedene gelbe, flockige Product wurde dann filtrirt und getrocknet. Ausbeute ca. 32 g. Die Reinigung geschieht am bequemsten dadurch, dass man den völlig ausgewaschenen und getrockneten Körper unter starker Druckverminderung sublimirt, wobei Ausbeuten bis 90 pCt. resultiren.

4 g dieser Dichlorbase werden mit 20 g Zinkstaub und 1 L Wasser etwa 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Reactionsflüssigkeit dampft man auf 30 ccm ein, versetzt sie bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds mit concentrirter Kalilauge und giebt festes Kali hinzu, wobei allmählich krystallinische Körner sich abscheiden. Letztere werden über Glaswolle filtrirt, auf Thon getrocknet und in kleinen Portionen im Reagensrohr sublimirt.

Die Ausbeute wechselt anscheinend mit der Güte des Zinkstaubes und beträgt in günstigen Fällen 1 g.

Das so gewonnene 2-Amidopyrimidin, Schmp. 127—128°, löst sich in Wasser leicht mit neutraler Reaction, bildet ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 196°, welches in salmiakähnlichen Krystallen beim Abdunsten der Lösung zurückbleibt. Das Chloroplatinat zeigt gelbe, warzenförmige Nadelconglomerate, die bei 216° unter Aufschäumen schmelzen und in Wasser mässig löslich sind. Das Pikrat ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und besteht aus haarfeinen, gelben Nadelchen, welche bei 237—238° schmelzen.

Analysen des 2-Amidopyrimidins (Schmp. 127—128°).

0.2007 g Sbst.: 0.3728 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.1385 g Sbst.]: 54.4 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.52, H 5.26, N 44.21.

Gef. » 50.67, » 5.49, » 44.00.

Analyse des Chlorhydrats.

0.1145 g Sbst.: 0.1247 g AgCl.

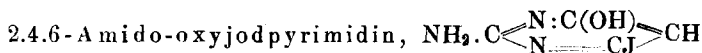
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 26.99. Gef. Cl 26.92.

Analyse des Pikrats.

0.1540 g Sbst.: 34.6 ccm N (21°, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 25.94. Gef. N 25.55.

Versuche, 2-Aminopyrimidin auf anderem Wege aus der Dichlorverbindung darzustellen, waren erfolglos. So bewirkte Kochen mit Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gewicht 1.7 g) und rothem Phosphor eine Abspaltung von Ammoniak. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkte bei gewöhnlichem Druck anscheinend nicht ein, wohl aber bei Zusatz von Jodphosphonium im geschlossenen Rohr bei 100°. Der hierbei entstandene Körper löste sich schwer in Wasser, leicht in verdünntem Alkali und fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung in feinen, weissen Nadelchen aus, welche sich bei 241° unter Abgabe von Joddämpfen zersetzten, nachdem sie gegen 240° braun geworden waren. Bei schnellem Erhitzen trat die Zersetzung erst bei höherer Temperatur ein. Die Analysen weisen auf die Formel  $C_4H_4N_3JO$ , sodass ein Körper der Constitution:



vorliegt.

Ausbeute 1.4 g aus 2 g Dichlorbase.

0.1567 g Sbst.: 0.1170 g  $CO_2$ , 0.0230 g  $H_2O$ . — 0.1884 g Sbst.: 0.1823 g Halogensilber. — 0.2114 g Sbst.: 33.8 ccm N (21°, 748 mm).

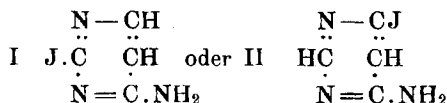
$C_4H_4N_3OJ$ . Ber. C 20.25, H 1.68, N 17.80, J 53.58.

Gef. » 20.37, » 1.64, » 17.91, » 52.28.

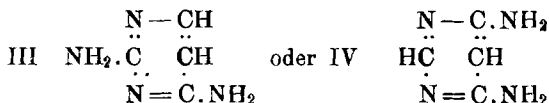
## 2. Reduktionsversuche mit 2.4.6-Dichloramidopyrimidin

(Schmp. 271°).

Zinkstaub und Wasser scheinen ohne Einwirkung auf diese Base, dagegen geht sie (siehe die Versuchsbedingungen weiter unten) durch rauchende Jodwasserstoffsäure in eine Base  $C_4H_4N_3J$  vom Schmp. 211—212° über, welche nach ihrer Entstehung die Constitution



besitzen muss. Diese Frage liess sich lösen, wenn es gelang, das Jod durch Amid zu ersetzen. Alsdann musste nämlich eine Verbindung



entstehen. Von diesen beiden ist die Base III im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen bekannt geworden als ein Körper vom Schmp. 144—145° (siehe weiter unten).

Das aus der Amidojodbase erhaltliche Diamin stimmte aber nicht mit III überein — sein Schmelzpunkt lag vielmehr bei 266—268°, sodass ihm die Formel IV zu ertheilen ist, seiner jodhaltigen Stammsubstanz folglich die Constitution II = 6.4-Amidojodpyrimidin zukommt.

Durch Zinkstaub und Wasser wird der Körper glatt zu 6-Amidopyrimidin reducirt.

Letzteres schmilzt zwischen 151° und 152°, kann bei gewöhnlichem Druck sublimirt werden und löst sich sehr leicht in Wasser. In wässriger Lösung reagirt es aber, im Gegensatz zu dem isomeren 2-Aminopyrimidin stark alkalisch. Die Verhältnisse betreffs der Basicität scheinen also hier ähnlich zu liegen wie bei den Derivaten des 4-Methylpyrimidins<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung des 4.6-Jodamidopyrimidins (Schmp. 211—212°), werden 10 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure mit etwa 1 g Jodphosphonium versetzt und dazu allmählich unter schwacher Erwärmung 2 g 2.4.6-Dichloraminopyrimidin (Schmp. 271<sup>1)</sup>) gefügt. Jedesmal tritt unter Braunfärbung der Säure Lösung ein, die bei gelindem Erwärmen (nicht über 60—70°) und Schütteln verschwindet und einem hellgelben Krystallpulver Platz macht. Schliesslich wird mit 10 ccm Wasser verdünnt, wobei sich das gelbe Pulver entfärbt. Der Körper wird abgesaugt, in 30 ccm heissem Wasser aufgeschlämmt, mit einigen Tropfen Alkali versetzt bis zur vollkommenen Lösung und von etwaigen ungelösten Partikelchen abfiltrirt. Beim Abkühlen fallen lange, weisse Nadeln, welche bei 211° schmelzen zu einer blutrothen Flüssigkeit und wenig oberhalb unter Jodabgabe zerfallen.

Ausbeute 1.8 g.

0.1809 g Sbst.: 0.1439 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1788 g Sbst.: 0.1870 g AgJ.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>J. Ber. C 21.72, H 1.81, J 57.46.

Gef. » 21.70, » 2.09, » 56.51.

Um das Jod gegen Amid auszutauschen, erhitzte man 2 g des Körpers mit 15 ccm alkoholischem Ammoniak (4.5-fach normal) in einem Rohr 2 Stunden auf 180—200° und dampfte dann auf wenige Cubikcentimeter ein. Fügte man nun festes Kali hinzu, so schied sich ein Körper aus, der, auf Thon getrocknet, nur im Vacuum sublimirt werden konnte. Die Ausbeuten waren sehr gering; auch gelang es nicht, durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol völlig scharf schmelzende Producte zu erhalten. Die anscheinend reinste, aus Essigester umkrystallisirte Portion schmolz bei etwa 267°, und ihre Analyse stimmte nur annähernd auf ein Diaminopyrimidin hin:

<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 34, 1236 [1901].

0.1124 g Sbst.: 48.1 ccm N (18.5°, 763.5 mm).

$C_4H_6N_4$ . Ber. N 50.90. Gef. N 49.52.

Jedenfalls ist diese Base aber von dem weiter unten beschriebenen 2.6-Diaminopyrimidin (Schmp. 144—145°) gänzlich verschieden, da sie, obgleich nicht ganz rein, nahezu 125° höher schmilzt.

Zur Darstellung des 6-Amidopyrimidins (Schmp. 150—152°) kocht man 1 g 4.6-Jodaminopyrimidin mit 5 g Zinkstaub und 100 ccm Wasser eine Stunde am Rückflusskühler, filtrirt vom Zinkstaub ab und dampft das Filtrat auf wenige Cubikcentimeter ein. Die nach Zusatz von concentrirter Kalilauge und festem Kali sich ausscheidenden gelben, körnigen Massen trocknet man auf Thon und destillirt sie im Reagensrohr; Ausbeute 0.25 g.

0.1175 g Sbst.: 0.2173 g  $CO_2$ , 0.0562 g  $H_2O$ . — 0.1237 g Sbst.: 47.6 ccm N (18°, 755 mm).

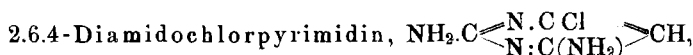
$C_4H_5N_3$ . Ber. C 50.52, H 5.26, N 44.21.

Gef. » 50.39, » 5.35, » 44.17.

Das Chlorhydrat der Base bildet leicht lösliche, rhombische Tafeln; das Platinsalz (gezahnte Nadeln) und das Pikrat (haarfeine Nadelchen) sind schwer löslich.

## II. 2.4.6-Trichlorpyrimidin und Ammoniak bei 160°

liefern, wie bereits in der Einleitung erwähnt, im Wesentlichen ein Diamidodichlorpyrimidin, welchem, da es auch sowohl aus dem 2.4.6-, wie aus dem 4.2.6-Amidodichlorpyrimidin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gewonnen werden kann, die Constitution und Bezeichnung



zu ertheilen ist. Die Dauer der Erhitzung betrug in allen Fällen 3 Stunden. Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand lieferte aus heissem Wasser umkrystallisirt das Diamin und zwar 0.8 g aus 2 g Amidodichlorbase.

Die geringe Ausbeute erklärt sich aus der gleichzeitigen Bildung von Triaminopyrimidin, welches in der Mutterlauge nachzuweisen ist.

Die Analyse des in rhombenförmigen Tafeln krystallisirenden, bei 198° schmelzenden 2.6.4-Diaminochlorpyrimidins ergab:

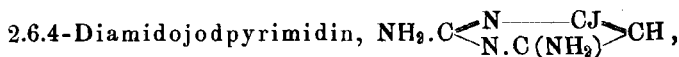
0.2045 g Sbst.: 0.2008 g AgCl.

$C_4H_5N_4Cl$ . Ber. Cl 24.56. Gef. Cl 24.28.

### Reduction des Chlordiamins.

Durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser sowie durch Schütteln der wässrigen (event. stets neutral gehaltenen) Lösungen mit Natrium-

amalgam war keine glatte Elimination des Halogens zu erzielen, wohl aber durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure. Ferner wurde dasselbe Ziel auf einem Umwege erreicht, nämlich so, dass man die Chlorbase durch Jodwasserstoff zunächst in die Jodbase verwandelte und diese mit Wasser und Zinkstaub reducirte. Zur Bereitung der Jodbase, d. i.



Schmp. 187—188°,

kocht man 1 g 2.6.4-Dimidochlorbase mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 0.5 g rothem Phosphor am Rückflusskühler so lange, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Darauf verdünnt man mit 10 ccm kaltem Wasser, wobei ein weisses Pulver (Jodhydrat) zu Boden fällt, welches mit dem Phosphor zusammen abgesaugt und in etwa 25 ccm heissem Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Alkali gelöst und vom rothen Phosphor abfiltrirt wird. Beim Erkalten fallen farblose Krystalle vom Schmp. 187°. Ausbeute 0.9 g.

0.1464 g Subst.: 0.1436 g AgJ.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{J}$ . Ber. J 53.81. Gef. J 52.99.

Zur Entjodung löst man 3 g 2.6.4-Diaminorejodpyrimidin in 300 ccm heissem Wasser und kocht mit Zinkstaub am Rückflusskühler eine Stunde. Die filtrirte Lösung dampft man auf wenige Cubikcentimeter ein, setzt concentrirte Kalilauge zu und digerirt mit festem Kali, wobei ein schwammiger Brei entsteht. Derselbe wird über Glaswolle filtrirt, auf Thon getrocknet und in kleinen Portionen vorsichtig im offenen Reagensglas destillirt. Ausbeute 1 g. Dasselbe

#### 2.6-Diamidopyrimidin (Schmp. 144—145°)

entsteht, wenn man 2 g Diaminochlorpyrimidin (Schmp. 198—199°) in 40 ccm absolutem Alkohol mit 8 g Zinkstaub versetzt und bei 60° langsam 8 ccm rauchende Salzsäure unter Turbiniren zutropfen lässt. Nach einer Stunde filtrirt man warm ab und dampft etwa zur Hälfte ein, wodurch ein Chlorzinkdoppelsalz auskrystallisirt. Das auf Thon abgesaugte Product wird in sehr wenig Wasser mit concentrirtem, dann mit festem Kali digerirt. Es heben sich gelbliche Körner an die Oberfläche, die man auf Thon trocknet und destillirt. Ausbeute 0.5 g.

0.1586 g Subst.: 0.2528 g  $\text{CO}_2$ , 0.0774 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1252 g Subst.: 57.1 ccm N (27°, 757 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$ . Ber. C 43.64, H 5.46, N 50.90.

Gef. » 43.48, » 5.47, » 50.78.

Das Diamin stellt farrenkrautähnliche Krystalle dar, schmilzt bei 144—145°, ist sublimirbar und löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction.

Die Base bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat in moosförmigen Büscheln, ein Chromat in gelben Nadeln, ein Pikrat in haarfeinen, citronengelben und ein Goldsalz in verfilzten, citronengelben Nadelbüscheln, die sämtlich schwer löslich sind. Auch das Nitrat ist nicht leicht löslich.

Das Chloroplatinat,  $C_4H_6N_4H_2PtCl_6$ , bildet schwer lösliche, gelbe Nadeln und schmilzt noch nicht bei  $270^\circ$ .

0.3870 g Sbst.: 0.1206 g Pt.

$C_4H_6N_4 + H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 30.84. Gef. Pt 30.46.

### III. Einige weitere Derivate aus der Trichlorbase.

#### 1. 2.4.6-Trithiopyrimidin, $C_4H_4N_2S_3$ .

Man tröpfelt 1 g Trichlorpyrimidin in concentrirte, alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, verdünnt nach vollendeter, freiwilliger Reaction mit Wasser und fällt mit Salzsäure. Die ausgefallenen, gelben Flocken sind nicht in Wasser und Säuren, wohl aber in verdünntem Alkali und Ammoniak löslich. Der zur Reinigung in Alkali gelöste und mit Salzsäure wieder abgeschiedene Körper ist ein amorphes Pulver Ausbeute ca. 0.5 g.

0.1404 g Sbst.: 0.5870 g  $BaSO_4$ . — 0.1984 g Sbst.: 27.9 ccm N ( $20^\circ$ , 772 mm).|

$C_4H_4N_2S_3$ . Ber. N 15.91, S 54.54.

Gef. » 16.36, » 54.05.

#### 2. Methoxylderivate.

##### a) (2.4.6- oder 4.6.2-)Methoxydichlorpyrimidin, $C_4HCl_2N_2(OCH_3)$ .

5.5 g Trichlorpyrimidin in 50 ccm eiskaltem Methylalkohol werden mit 0.7 g Natrium in 14 ccm Methylalkohol langsam versetzt, wobei sich bald Kochsalz abscheidet; das Gemisch bleibt über Nacht in der Kälte stehen, wird dann mit Eiswasser versetzt und durch Reiben die Krystallisation der Emulsion befördert. Das Rohproduct trocknet man auf Thon und krystallisirt es aus 15 ccm heissem Petroläther um.

Die Substanz bildet Nadelbüschel, vom Schmp.  $51^\circ$ , ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich und mit Dampf flüchtig.

0.2220 g Sbst.: 0.3545 g  $AgCl$ .

$C_5H_4ON_2Cl_2$ . Ber. Cl 39.66. Gef.  $\frac{1}{2}$  39.48.

##### b) Dimethoxychlorpyrimidin, $C_4HClN_2(OCH_3)_2$ .

Zur weiteren Methoxylierung löst man 2 g des vorher erhaltenen Körpers in 25 ccm kaltem Methylalkohol, versetzt mit 0.3 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol, giesst die Lösung nach 12 Stdn. vom Bodensatz, verrührt sie mit 10 ccm Wasser und stellt sie kalt. Das dabei



ausgefallene Product trocknet man auf Thon und reinigt es durch Krystallisation aus wenigem Ligroin.

0.1777 g Sbst.: 0.1437 g AgCl.

$C_6H_7O_2N_2Cl$ . Ber. Cl 20.35. Gef. Cl 19.99.

Der Monochlorkörper bildet dicke Nadeln oder Tafeln vom Schmp.  $73^{\circ}$  und ist destillirbar. Ob das Halogen bei 2, 4 oder 6 haftet, ist nicht bekannt.

c) 2.4.6-Trimethoxyypyrimidin,  $C_4H_4N_2(OCH_3)_3$ .

1.5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol und 3 g Trichlorpyrimidin in 10 ccm Methylalkohol werden im Einschlussrohr eine Stunde auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Der Rohrinhalt giebt, mit Wasser versetzt und abgekühlt, Krystalle, die bei  $232^{\circ}$  destilliren und darnach zu dicken Nadeln vom Schmp.  $53^{\circ}$  erstarren.

0.1572 g Sbst.: 0.2831 g  $CO_2$ , 0.0802 g  $H_2O$ .

$C_7H_{10}O_3N_2$ . Ber. C 49.41, H 5.88.

Gef. » 49.13, » 5.71.

Die salzsaure Lösung der Base liefert nicht mit Platin- oder Quecksilber-Chlorid, wohl aber mit Goldchlorid eine schwer lösliche Fällung (in citronengelben Nadeln) und ein mässig lösliches Chromat in gelben, sechseckigen Tafeln.

### 387. Franz Kunckell: Einige Homologe des Propenyl- und Butenyl-Benzols.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

Vor kurzer Zeit berichtete ich an dieser Stelle<sup>1)</sup> über das Propenyl- und Butenyl-Benzol und eine neue Darstellungsweise dieser Kohlenwasserstoffe. Im Verein mit Hrn. cand. chem. Dettmar und Wlokka habe ich die Untersuchung fortgesetzt und habe nach dem, an oben genannter Stelle, angegebenen Verfahren leicht und in guter Ausbeute homologe Derivate erhalten.

Das *p*-Propenyltoluol,  $(CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH_3)$ , entstand aus dem  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom-propenyl-Toluol,  $(CH_3.C_6H_4.CCl:CBr.CH_3)$ , durch Behandeln mit metallischem Natrium in ätherischer [Lösung bei Anwesenheit von wenig Alkohol. Das *p*-Propenyl-Toluol oder 1-Methyl-4-Propenylbenzol ist schon von Klages<sup>2)</sup> auf andere Weise gewonnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 771, 774 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2254 [1902].