

570. S. Gabriel und J. Colman:
Zur Kenntniss des Pyrimidins und methylierter Pyrimidine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Wie E. Büttner letzthin¹⁾ gezeigt hat, kann man im 2.4.6-Trichlorpyrimidin durch Natriummethylat je nach den Versuchsbedingungen 1 bis 3 Chloratome gegen Methoxyl austauschen.

Die Constitution des hierbei erhaltenen Methoxydichlorpyrimidins (Schmp. 51°) und Dimethoxychlorpyrimidins (Schmp. 73°) blieb noch unaufgeklärt. Durch die folgenden Versuche haben wir diese Lücke ausgefüllt.

I. Dimethoxy-chlor-pyrimidin (Schmp. 73°).

Selbst durch längeres Kochen mit Wasser und Zinkstaub lässt sich in der Base kein einfacher Ersatz des Halogens gegen Wasserstoff herbeiführen. Wohl aber gelingt dies mit Zinkstaub und Salzsäure wie folgt:

4 g Dimethoxychlorpyrimidin in 80 ccm absolutem Alkohol werden mit 16 g Zinkstaub bei 60—70° turbinirt und dabei ganz langsam (in 2 Stunden) 32 ccm rauchende Salzsäure eingetröpfelt. Dann befreit man die abgossene Lösung bei 45° im Vacuum von der Hauptmenge des Alkohols, worauf man 50 ccm Wasser zufügt und diese zur Mitverjagung des Alkohols bei 50° im Vacuum wieder abdestillirt; der syrupöse Kolbeninhalt erstarrt zu einem Brei farbloser Nadelchen eines Chlorzinkdoppelsalzes, das man absaugt (2.5 g). Letzteres wird mit wenig Wasser angerührt, mit 33-proc. Kalilauge versetzt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Die Aetherschicht trocknet man mit Kali und fractionirt sie, wobei zwischen 204.5—205° (Faden ganz im Dampf) und 760 mm Druck eine farblose Base übergeht, die beim Abkühlen erstarrt und bei ca. 10° schmilzt.

Sie ist das erwartete

Dimethoxy-pyrimidin, $C_4H_2N_2(OCH_3)_2$.

0.1623 g Sbst.: 0.3038 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .

$C_6H_8N_2O_2$. Ber. C 51.44, H 5.71.

Gef. » 51.05, » 6.16.

Die Base ist mischbar mit Wasser, dem sie keine Reaction auf Lakmus ertheilt, riecht pyridinähnlich und giebt mit Sublimat eine weisse, krystallinische Fällung eines Quecksilberchloriddoppelsalzes, $2C_6H_8N_2O_2 \cdot 3HgCl_2$:

¹⁾ Diese Berichte 36, 2234 [1903].

0.5294 g Sbst. über SO_3 getrocknet: 0.2891 g Hg.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 54.91. Gef. Hg 54.62.

Die salzsaure Lösung der Base liefert mit Chlorgoldlösung goldgelbe, gestreifte Spiesse eines Chloraurats, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, welche von 138° sintern und bei 139.5° schmelzen:

0.4997 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.2055 g Au. — 0.2004 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.1100 g CO_2 , 0.0351 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{AuCl}_4$. Ber. C 15.00, H 1.87, Au 41.05.

Gef. » 14.97, » 1.95, » 41.13.

Zur Abscheidung des Dimethoxyimidins kann man übrigens von der Isolirung des Zinksalzes absehen und die nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum verbliebene Lösung mit Kali übersättigen, mit Dampf destilliren und die Base aus dem klaren Destillat mit Kali abscheiden.

Dampft man die Dimethoxybase mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine pulverige Masse, welche sich aus siedendem Wasser in mikroskopischen, zuweilen zu Ballen vereinigten Nadelchen gewinnen lässt. Die Substanz dunkelt von ca. 306° an und sintert allmählich unter Schwärzung bis gegen 335° , woselbst sie unter heftigem Schäumen sich zersetzt: genau ebenso verhielt sich eine Probe von reinem Uracil¹⁾, als sie gleichzeitig mit der fraglichen Substanz erhitzt wurde.

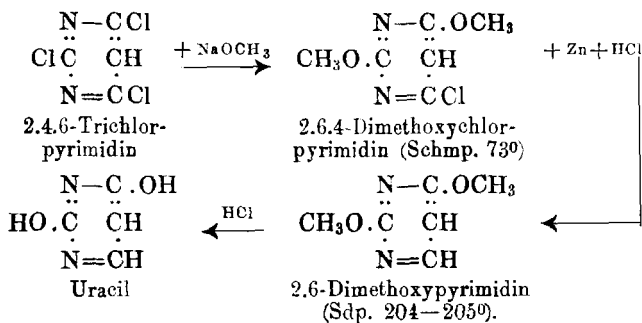
Die Bruttoformel des Uracils wurde überdies für die vorliegende Substanz durch die Analyse erwiesen:

0.1806 g Sbst.: 0.2842 g CO_2 , 0.0587 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 42.85, H 3.57.

Gef. » 42.91, » 3.61.

Durch die Bildung von Uracil beim Eindampfen des Dimethoxyimidins vom Sdp. $204\text{--}205^\circ$ mit Salzsäure ist dessen Constitution und weiterhin diejenige seiner Muttersubstanz, des Chlordimethoxyimidins vom Schmp. 73° (aus 2.4.6-Trichlorpyrimidin) festgelegt:



¹⁾ Vgl. E. Fischer und G. Roeder, diese Berichte 34, 3761 [1901].

II. Methoxy-dichlor-pyrimidin (Schmp. 51°).

Wird diese Dichlorbase (1 g) mit methylalkoholischem Ammoniak (5 ccm) 1½ Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht ein Krystallbrei. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol liefert er derbe, gestreifte Nadeln vom Schmp. 168—169°, die aus einem

Amido-methoxy-chlor-pyrimidin, $C_4H_5N_2Cl(NH_2)(OCH_3)$, bestehen.

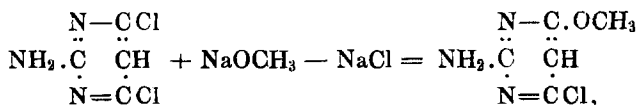
0.1591 g Sbst.: 0.1450 g AgCl.

$C_5H_6N_3OCl$. Ber. Cl 22.26. Gef. Cl 22.54.

Die Constitution der neuen Base ergibt sich aus der Beobachtung, dass sie auch entsteht, wenn man 2.4.6-Amidodichlorpyrimidin vom Schmp. 221°¹⁾ (5 g) in 150 ccm siedendem Holzgeiste mit einer Lösung von 0.7 g Natrium in 20 ccm Holzgeist im verschlossenen Gefäß 1 Stunde auf 100° erhitzt, dann das Ganze eindampft, den Rückstand mit Wasser von Kochsalz befreit und aus Holzgeist umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g; Schmp. 168—169°.

Eine Mischung dieser Substanz mit der aus Methoxydichlorpyrimidin erhaltenen zeigte den unveränderten Schmp. 168—169°.

Die zweite Bildungsweise findet ihren Ausdruck in den Formeln



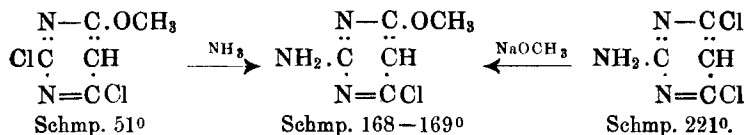
also ist die Base vom Schmp. 168—169° als

2.6.4-Amido-methoxy-chlor-pyrimidin

zu bezeichnen. Daraus folgt weiter, dass Büttner's Methoxydichlorpyrimidin (Schmp. 51°), da es mit Ammoniak dieselbe Base giebt, als

6.2.4-Methoxy-dichlor-pyrimidin

aufzufassen ist:



Die *Reduction des 2.6.4-Amidomethoxychlorpyrimidins* führt man in der Weise aus, dass man 5 g Chlorbase und 100 ccm Holzgeist bei 40° mit 25 g Zinkstaub versetzt und unter Turbiniren 20 ccm rauchender Salzsäure sehr langsam eintröpfelt. Nach einer Stunde wird

¹⁾ E. Büttner, diese Berichte 36, 2229 [1903].

der Alkohol im Vacuum bei 40—45° abdestillirt, der Rückstand mit Kali bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds versetzt und mit Aceton ausgeschüttelt. Das Extract giebt beim Verdunsten ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel. Das Product siedet bei 274° unter 764 mm Druck, krystallisirt aus Essigester in quadratischen Tafeln resp. kurzen Säulen (2 g) vom Schmp. 118.5—120°, riecht pyrimidinähnlich, verflüchtigt sich merklich schon bei 50°, löst sich in lauem Wasser mit schwach alkalischer Reaction und ist nach der Analyse das erwartete

2.6-Amido-methoxy-pyrimidin, $C_4H_2N_2(NH_2)(OCH_3)$.

0.1794 g Sbst.: 0.3161 g CO_2 , 0.0913 g H_2O .

$C_5H_7N_3O$. Ber. C 48.00, H 5.60.

Gef. » 48.04, » 5.65.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Chlorplatin ein orangefarbenes, aus Rhomben resp. schief abgeschnittenen kurzen Säulen bestehendes Chloroplatinat, $(C_5H_7N_3O)_2H_2PtCl_6$, welches gegen 236° sintert und bei 270° noch nicht geschmolzen ist.

0.5000 g Sbst.: 0.1466 g Pt.

$C_{10}H_{16}N_6O_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.54. Gef. Pt 29.32.

Dampft man die Base mit etwa 5 Theilen rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so liefert sie eine krystallinische Kruste. Die Lösung der Letzteren in heissem Wasser wurde mit Ammoniak schwach übersättigt, dann von Ammoniaküberschuss durch Kochen befreit und erkalten gelassen. Beim Erkalten schied sich ein Krystallpulver aus, welches aus wasserklaren, rings ausgebildeten Individuen bestand, die oft wie eine Combination von Würfel und Octaëder erschienen. Sie sind ihrer Entstehung und Analyse zufolge

2.6-Amido-oxy-pyrimidin, $C_4H_2N_2(NH_2)(OH)$.

0.1684 g Sbst.: 0.2627 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$C_4H_5N_3O$. Ber. C 43.24, H 4.51.

Gef. » 43.18, » 4.62.

Die Substanz schmilzt bei etwa 276—277° unter Aufschäumen zu einer röthlichen Flüssigkeit. Die Base ist, wie vorauszusehen, identisch mit derjenigen, welche kürzlich A. L. Wheeler und T. B. Johnson¹⁾ aus Formylessigester und Guanidin synthetisirt haben; sie geben als Schmelz- resp. Zersetzungs-Punkt 276° an und beschreiben ein Acetylderivat vom Schmp. 247°; denselben Schmelzpunkt zeigte unsere Base nach dem Acetylirein.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 29, 501 [1903] (Chem. Centralblatt 1903, I, 1311).

2.6-Amido-chlor-pyrimidin

wird aus der vorbeschriebenen Verbindung gewonnen, wenn man sie (1 g) mit 5 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler kocht. Dabei verwandelt sie sich zunächst in gelbe Brocken, um alsdann unter Salzsäureentwicklung in Lösung zu gehen; nach 20 Minuten langem Kochen giesst man die Lösung auf Eis; es entsteht ein gelbes Gerinnsel, das beim Schütteln fast völlig in Lösung geht. Unter Kühlung wird die filtrirte Flüssigkeit mit kalter Kalilauge stark übersättigt und dann ausgeäthert. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt eine weisse, kreibige Masse (0.4 g).

In sehr kleinen Mengen sublimirt sie beim vorsichtigen Erhitzen als zartes, körniges Pulver, in grösseren Mengen erhitzt, zersetzt sie sich grösstentheils unter Bräunung. Aus Wasser, in welchem sie mässig löslich ist, scheidet sie sich in krystallinischen Körnern ab. Im Schmelzpunktsrohr wird sie, langsam erhitzt, bei etwa 168° braun und sintert. Sie ist löslich in warmem Alkohol, in Aceton, Essigester, Benzol, Aether.

0.1032 g Sbst.: 0.1124 g AgCl.

$C_4H_4N_3Cl$. Ber. Cl 27.41. Gef. Cl 26.93.

Die salzsaure Lösung der Base giebt bei genügender Concentration das Chlorhydrat in 4- oder 8-seitigen, derben Platten, ein Goldsalz in citronengelben, rhombischen, meist abgerundeten Platten und ein Chloroplatinat, $(C_4H_4N_3Cl)_2H_2PtCl_6$, in gut ausgebildeten Krystallen vom Habitus des Kaliumplatinchlorids:

0.1440 g Sbst.: 0.0416 g Pt.

$C_8H_{10}N_6PtCl_6$. Ber. Pt 29.16. Gef. Pt 28.89.

Verhalten zweier Methylpyrimidine gegen Benzaldehyd.

I. 4-Methyl-pyrimidin und Benzaldehyd.

Die Leichtigkeit, mit der 4-Methylpyrimidin an der Methylgruppe durch Salpetersäure angegriffen wird¹⁾, liess erwarten, dass die Methylgruppe Gelegenheit zu Condensationen geben würde, wie sie beim Picolin, Chinaldin etc. beobachtet worden sind.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Benzaldehyds versucht.

Zu dem Zwecke schlossen wir 4 g 4-Methylpyrimidin mit 12 g Benzaldehyd unter Zusatz einiger Körnchen Chlorzink in ein Rohr ein, das wir 2 Stunden lang auf 150° erhitzen. Das Product stellte eine bräunliche, zähe, von Krystallen durchsetzte Masse dar; man verjagte daraus durch Wasserdampf den überschüssigen Benzaldehyd;

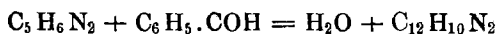
¹⁾ Diese Berichte 32, 2934 [1899]; 35, 1570 [1902].

die verbliebenen bräunlichen, halbfesten Klumpen wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak übersättigt, wobei eine neue Base (4.7 g) als schnell erstarrende Emulsion ausfiel. Sie destillirte bei 325—327° (766 mm), krystallisirte beim Erkalten, löste sich in den üblichen Lösungsmitteln und wurde zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisirt, wobei sie in Schuppen vom Schmp. 72—74° anschoss.

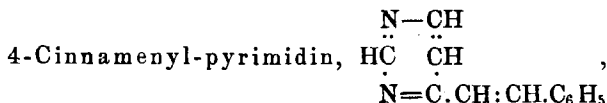
Den Analysen zufolge:

0.1770 g Sbst.: 0.5135 g CO₂, 0.0890 g H₂O.
 C₁₂H₁₀N₂. Ber. C 79.12, H 5.49.
 Gef. » 79.11, » 5.64,

liegt die Base C₁₂H₁₀N₂ vor, die also nach der Gleichung:



entstanden, mithin als:



anzusprechen ist.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platin- und Goldchlorid krystallinische Fällungen.

Bei dem Versuch, die Base durch Natriumamalgam zu reduciren, wurde ein nicht erstarrendes Oel erhalten; beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor spaltete sie Benzaldehyd ab, und in der jodwasserstoffsäuren Lösung wurde durch Kali Ammoniak frei, sodass also eine tiefgreifende Zersetzung stattgefunden hat.

Die bromwasserstoffsäure Lösung der Base giebt mit überschüssigem Bromwasser eine gelbliche, schliesslich röthliche Fällung; schüttelt man sie nun mit überschüssiger Schwefligsäurelösung, so hinterbleibt ein gelbes Krystallpulver, welches aus Alkohol in bräunlichgelben, quadratischen resp. oblongen Platten anschießt. Diese besitzen nach der Analyse die Formel eines Dibromids, C₁₂H₁₀N₂Br₂,

0.1930 g Sbst.: 0.2140 g AgBr.
 C₁₂H₁₀N₂Br₂. Ber. Br 46.78. Gef. Br 47.18,

und schmelzen bei 225—226° unter Schwärzung und Aufschäumen.

II. 2.4-Dimethyl-pyrimidin¹⁾ und Benzaldehyd

wirken, wenn man sie im Mengenverhältniss 1 : 3 ccm mit einigen Körnchen Chlorzink im Rohr 2 Stunden auf 150° erhitzt, ebenfalls auf einander ein. Der Rohrinhalt, eine Krystallmasse, wird mit ab-

¹⁾ K. F. M. J. Schmidt, diese Berichte 35, 1576 [1902].

soluitem Alkohol verrieben, abgesogen und liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 145—146°. Sie bestehen nach der Analyse aus

2,4-Dicinnameryl-pyrimidin, $C_{20}H_{16}N_2(CH:CH.C_6H_5)_2$.

0.1730 g Sbst.: 0.5368 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. C 84.50, H 5.63, N 9.86.

Gef. » 84.63, » 5.76, » 10.21.

Mit heissem Alkohol und einigen Tropfen starker Salzsäure giebt die Base eine citronengelbe Lösung, welche beim Erkalten das Chlorhydrat in citronengelben, derben Prismen fallen lässt.

Hrn. Dr. H. Vogtherr sind wir für geschickte Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

571. M. Dittrich: Ueber Oxydation organischer Substanzen durch Persulfate in saurer Lösung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit Hassel¹⁾ gezeigt, dass man in complexen Eisencyaniden u. s. w. durch Kochen mit Persulfaten in schwach schwefel- oder salpeter-saurer Lösung die Cyangruppe vollständig zerstören und dadurch das Eisen der quantitativen Bestimmung leicht zugänglich machen kann. In ähnlicher Weise habe ich zusammen mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. H. Bollenbach, auch eine Reihe von Metallsalzen organischer Säuren, diese selbst und andere Verbindungen mit schwach angesäuerter Persulfatlösung behandelt, und es gelang uns dadurch in den meisten Fällen, wenn die Substanzen der aliphatischen Reihe angehörten, dieselben unter Kohlensäureentwicklung zu zerlegen und die event. vorhandenen Metalle in Sulfate überzuführen; aromatische Substanzen dagegen setzten diesen Versuchen bisher noch ziemlichen Widerstand entgegen; Zerlegungen gelangen vorläufig nur unvollständig. Es soll daher demnächst diese Einwirkung von saurer Persulfatlösung auf die verschiedensten organischen Substanzen geprüft werden, um event. diese Reaction auch für analytische Bestimmungen verwenden zu können.

Von ganz besonderem Interesse erschien es, ob es nicht möglich sei, auch halogenhaltige Substanzen so zu zerlegen, dass dadurch eine

¹⁾ Diese Berichte 36, 1929—1932 [1903].