

Die feinen Nadeln der reinen Verbindung schmelzen bei 252°.

Das Phenylaminooxy-pyrimidin zeigt sauren und basischen Charakter. So löst es sich leicht in verdünnter Salzsäure und giebt ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes platinchlorwasserstoffsäures Salz. Andererseits bildet es aber auch eine schön krystallisirende Natriumverbindung, die man erhält, wenn man zu einer Lösung des Phenylaminooxy-pyrimidins in verdünnter Natronlauge concentrirte Alkali zufügt.

0.2376 g Sbst.: 0.5613 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.1069 g Sbst.: 21.0 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₀H₉N₃O. Ber. C 64.11, H 4.85, N 22.50.
Gef. » 64.44, » 5.18, » 22.68.

2-Phenyl-4.5-diamino-6-oxy-pyrimidin,



Die Ueberführung des 2-Phenyl-4-amino-6-oxy-pyrimidins in die Isonitrosoverbindung wird in folgender Weise vorgenommen.

Man löst die erstere Verbindung in der gerade hinreichenden Menge verdünnten Alkalis, giebt zur Lösung die für ein Molekulargewicht berechnete Menge Natriumnitrit und lässt zu der in lebhafter Bewegung gehaltenen Flüssigkeit langsam verdünnte Schwefelsäure zutropfen.

Der Isonitrosokörper scheidet sich alsbald als hellgrüner Niederschlag aus. Man trennt ihn von der Flüssigkeit und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, welche beiden Lösungsmittel den Körper in der Wärme reichlich, dagegen in der Kälte nur wenig lösen. Die umkrystallisirte Verbindung bildet Nadeln von schön grüner Farbe, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen.

0.1923 g Sbst.: 0.3923 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.0930 g Sbst.: 21.3 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₀H₈N₄O₂. Ber. C 55.50, H 3.73, N 25.60.
Gef. » 55.64, » 3.89, » 25.01.

Alkalien wie auch Ammoniak nehmen den Isonitrosokörper leicht auf, indem aus den Lösungen nach kurzer Zeit blau bezw. violet gefärbte Salze auskrystallisiren. Der Körper löst sich ebenfalls leicht, und zwar mit blaugrüner Farbe, in Mineralsäuren; doch entfärben sich diese Lösungen bald, indem offenbar Zersetzung des gelösten Körpers erfolgt.

Zur Reduction bezw. zur Gewinnung des 2-Phenyl-4.5-diamino-6-oxy-pyrimidins suspendirt man den Isonitrosokörper in

siedendem Wasser und fügt dazu allmählich Schwefelammoniumlösung, bis die Farbe der anfangs grünen, dann braunen Flüssigkeit in Gelb umgeschlagen ist.

Die Diaminoverbindung mischt sich zum grössten Theile dem aus dem Schwefelammonium sich abscheidenden Schwefel bei; in der Mutterlauge ist, zumal nach dem Abkühlen, nur wenig davon enthalten.

Um die Base von dem Schwefel zu trennen, zieht man das Gemisch beider Substanzen mit etwa 30-procentiger Essigsäure aus und übersättigt den dunkelroth gefärbten Auszug mit Ammoniak. Das Diamin scheidet sich hierbei in dunkelgelben Krystallen ab, die für die Analyse durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

0.1297 g Sbst.: 31.8 ccm N (24°, 761 mm).

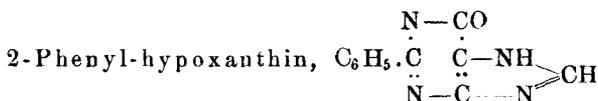
$C_{10}H_{10}N_4O$. Ber. N 27.71. Gef. N 27.75.

Die Verbindung ist eine einsäurige Base, wie aus der Zusammensetzung ihres Chlorhydrates hervorgeht. Man stellt Letzteres dar, indem man die Base in verdünnter Salzsäure löst, zur Lösung concentrirte Säure zufügt und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt.

0.1978 g Sbst.: 39.1 ccm N (18°, 766 mm). — 0.2119 g Sbst.: 0.1315 g AgCl.

$C_{10}H_{10}N_4O.HCl$. Ber. N 23.51, Cl 15.27.

Gef. » 23.15, » 15.78.



Erhitzt man das 2-Phenyl-4.5-diamino-6-oxy-pyrimidin mit der 8—10-fachen Gewichtsmenge concentrirter Ameisensäure (spec. Gew. 1.2), so geht es in 2-Phenyl-hypoxanthin über. Es genügt zweistündiges Kochen am Rückflusskühler.

Die überschüssige Ameisensäure wird möglichst vollständig durch Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand sodann in verdünntem Alkali gelöst. Auf Zusatz von Essigsäure fällt das Phenylhypoxanthin als schwerer, etwas gefärbter Niederschlag aus. Der Körper verliert die Färbung auch nicht, wenn die alkalische Lösung vor dem Ansäuern mit Thierkohle aufgeköcht wurde.

In Wasser löst sich das Phenylhypoxanthin selbst in der Hitze nur sehr wenig auf; etwas löslicher ist es in heissem Alkohol. Für die Analyse wurde es durch Umkrystallisiren aus dem letzteren Lösungsmittel gereinigt.

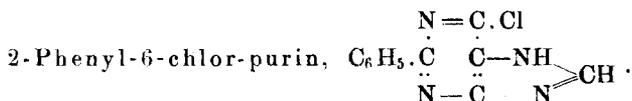
0.1948 g Sbst.: 0.4432 g CO_2 , 0.0704 g H_2O . — 0.1666 g Sbst.: 38.6 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{11}H_8N_4O$. Ber. C 62.20, H 3.80, N 26.46.

Gef. » 62.21, » 4.04, » 26.25.

Das salzsaure Salz des Phenyl-hypoxanthins scheidet sich aus, wenn zu einer Lösung des Körpers in verdünnter Chlorwasserstoffsäure noch concentrirte Säure hinzugefügt wird. Von Wasser wird es unter theilweiser Abscheidung des Phenyl-hypoxanthins wieder zersetzt.

In der ammoniakalischen Lösung des Letzteren wird durch Silbernitrat ein amorpher Niederschlag gefällt, was an das Verhalten des Hypoxanthins selbst erinnert. Wie dieses, giebt auch sein Phenylsubstitutionsproduct nicht die Murexidreaction.



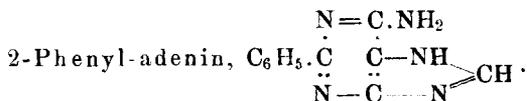
Fein gepulvertes Phenyl-hypoxanthin — etwa 2 g in einem Versuche — wird mit der 8—10-fachen Gewichtsmenge frisch destillirten Phosphoroxychlorids unter beständigem Schütteln im Einschlussrohr vier Stunden auf 140° erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit ist der Rohrinhalt eine braune, homogene Flüssigkeit, die zur Gewinnung des Reactionsproductes auf Eis gegossen wird. Hierbei scheidet sich das 2-Phenyl-6-chlor-purin als gelber Niederschlag ab, welcher in Wasser kaum löslich ist, aber aus heissem Alkohol gut umkrystallisirt werden kann.

Nimmt man das Umkrystallisiren unter Verwendung von Thierkohle vor, so erhält man rhombische Täfelchen, welche völlig farblos sind.

0.1702 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 23.2 ccm N (17°, 760 mm). — 0.2418 g Sbst.: 0.1473 g AgCl.

C₁₁H₇N₄Cl. Ber. C 57.29, H 3.04, N 24.34, Cl 15.43.
Gef. » 56.64, » 3.24, » 23.91, » 15.06.



Zur Ueberführung in 2-Phenyladenin erhitzt man das Phenylchlorpurin mit der zehnfachen Gewichtsmenge bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Ammoniakflüssigkeit unter Druck einige Stunden auf etwa 140°.

Das Phenyladenin scheidet sich bereits im Rohr in langen, braun gefärbten Nadeln aus, die von der Mutterlauge getrennt und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1164 g Sbst.: 0.2651 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.0957 g Sbst.: 28.2 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{11}H_9N_5$. Ber. C 62.55, H 4.50, N 33.17.
Gef. » 62.16, » 4.72, » 33.23.

Das 2-Phenyladenin ist in Wasser beträchtlich löslicher als das entsprechende Hypoxanthinderivat. Es krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in farblosen, haarfeinen Nadeln aus. Seine wässrige Lösung reagirt auf Lakmus neutral. Durch Silbernitrat wird es wie das Adenin sowohl aus ammoniakalischer wie aus salpetersaurer Lösung gefällt.

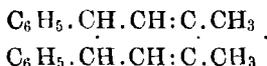
341. C. N. Riiber:

Ueber die Constitution des Bisdiphenylbutadiëns.

(Eingegangen am 30. Mai 1904.)

[Vorgetr. v. Verf. in d. Sitz. d. Wissenschaftges. zu Christiania d. 27. Mai d. J.]

Vor einiger Zeit¹⁾ theilten C. Liebermann und der Verfasser mit, dass das Phenylbutadiën, $C_{10}H_{10}$, sich in der Hitze zu einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$, welchen wir »Bisdiphenylbutadiën« nannten, polymerisirt, und dass dieser Körper sich gegen Kaliumpermanganat und Brom sich als ungesättigt verhält. Neuerdings haben Doebner und Staudinger²⁾, welche dieselbe Substanz durch trockne Destillation der Allocinnamylidenessigsäure mit Chinolin erhielten (wodurch sich primär Phenylbutadiën bildet), folgende Constitutionsformel als die für den genannten Körper wahrscheinlichste aufgestellt:



Da Hr. Prof. Dr. Liebermann mir die weitere Untersuchung des genannten Körpers freundlichst überlassen hat, war es meine ursprüngliche Absicht, erst später in anderem Zusammenhang näher darüber zu berichten; die Publication der HHrn. Doebner und Staudinger veranlasst mich aber, schon jetzt etwas über die Constitution dieses Polymerisationsproductes mitzutheilen.

Wäre die oben genannte Formel richtig, so müsste durch die Spaltung bei der Oxydation u. a. Diphenylbernsteinsäure entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, und die Formel von Doebner und Staudinger ist demnach nicht zutreffend. Vielmehr entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung glatt zwei Säuren als Hauptproducte, nämlich Benzoësäure und eine neue Säure von der Formel $C_{13}H_{12}O_6$, wie aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichts-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2697 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 36, 4326 [1903].