

Nitrat, auf die sie bisher noch nicht angewendet wurde und ist dabei viel bequemer und rascher auszuführen als eine Verbrennungsanalyse.

Die Ausführung der Analyse geschah nach den Angaben von M. Busch (l. c.). Da wir wenig Substanz anwandten, wurde diese nur in 50–60 ccm Wasser heiss gelöst und zur Fällung nur 6 ccm der Nitronacetatlösung gebraucht.

0.259 g Sbst.: 0.3482 g Nitronnitrat.

$C_{14}H_{15}NO \cdot HNO_3$. Ber. HNO_3 22.8. Gef. HNO_3 22.6.

Pikrat, $C_{14}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Wässrige Pikrinsäurelösung erzeugt auch in verdünnten, wässrigen Lösungen der Oxybase eine aus gelben, glänzenden Nadelchen bestehende Fällung des Salzes, das sich sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton löst und bei 183° schmilzt.

0.1924 g Sbst.: 21.5 ccm N (11°, 733 mm).

$C_{20}H_{18}N_4O_8$. Ber. N 12.71. Gef. N 12.85.

Goldsalz, $C_{14}H_{15}NO \cdot HAuCl_4$. Setzt man zur mässig concentrirten Lösung des Chlorhydrats Goldchlorid, so fallen nach kurzer Zeit gelbe, glänzende Blättchen aus, die sich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen. Das Goldsalz enthält 1 Molekül Krystallwasser und schmilzt bei 103°. Beim Erhitzen auf 70–80° verliert es Krystallwasser und schmilzt dann bei 119–120°.

$C_{14}H_{16}NOAuCl_4$. Ber. Au 35.63. Gef. Au 35.91.

Platinsalz, $(C_{14}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$. Platinchlorwasserstoffsäure scheidet nur aus concentrirten Lösungen des Chlorhydrats das Platinsalz in derben, gelben Kryställchen ab. Bei langsamer Krystallisation erhält man es in Gestalt gelber, gezählter Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen, Krystallwasser (2 Mol.) enthalten und bei 155° schmelzen. In wasserfreiem Zustande (Trocknen bei 70–80°) schmilzt das Salz bei 161°.

0.1758 g Sbst.: 0.041 g Pt.

$C_{28}H_{32}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.33. Gef. Pt 23.32.

290. S. Gabriel: Notizen über Brom-dihydrouracil.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. April 1905.)

Gelegentlich der Darstellung des Bromdihydrouracils für die Gewinnung des Isocystins¹⁾ sind einige Umsetzungen beobachtet worden, die im Folgenden kurz beschrieben werden mögen.

1. Der genannte Bromkörper löst sich beim Kochen mit wässriger Natriumsulfatlösung leicht auf; beim Erkalten der Flüssigkeit fällt ein brom- und schwefel-freier, krystallinischer Niederschlag aus, der

¹⁾ Diese Berichte 38, 636 [1905].

durch Schmelzpunkt (274°) und Mischprobe als Dihydrouracil erkannt wurde.

2. Bromdihydrouracil (0.5 g) und alkoholisches Ammoniak (4 ccm) gaben nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° eine klare Lösung; nach dem Eindunsten hinterliess sie einen farblosen, krystallinischen Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Wasser sich als Uracil (Schmp. 335°) erwies.

3. Rhodan-dihydrouracil¹⁾ (1 g) und Bromwasser (80 ccm) liefern nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° eine fast klare Lösung, aus der beim Erkalten schneeweisse Krystalle (0.8 g) ausfallen. Sie schiessen aus ca. 20 ccm kochendem Wasser in grossen, vierkantigen Säulen an und bestehen aus Rhodan-brom-dihydrouracil, $C_4H_4N_2O_2(SCN)Br$.

0.1553 g Subst.: 0.1193 g AgBr, 0.1465 g BaSO₄.

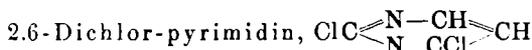
$C_5H_4N_3O_2SBr$. Ber. Br 32.00, S 12.80.

Gef. » 32.69, » 12.97.

Der Körper schmilzt bei 182° unter Röthung und Aufschäumen, löst sich leicht in Ammoniak und wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

4. Durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt geht, wie bereits mitgetheilt²⁾, Bromdihydrouracil glatt in Uracil (2.6-Dioxyypyrimidin) über.

Im Besitz einer etwas grösseren Menge dieser Substanz (2.5 g) habe ich sie mit 10 ccm Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° erhitzt, wobei nach wenigen Minuten eine klare Lösung entstand. Sie wurde auf Eisbrei gegossen und nachdem das überschüssige Chlorid zerstört war, mit festem Natriumbicarbonat neutralisirt und ausgeäthert. Der Aether hinterlässt beim schnellen Verdunsten ein bald erstarrendes Oel (ca. 2.7 g), das bei 208.5—209.5° (Faden gauz im Dampf) unter 773 mm Druck destillirt, stechend riecht und aus heissem Petroläther in derben, gestreiften Nadeln resp. rhomboëderähnlichen Individuen vom Schmp. 61° anschiess. Die Substanz verflüchtigt sich allmählich an der Luft sowie im Exsiccator und ist das erwartete



0.1161 g Subst.: 0.2240 g AgCl.

$C_4H_2Cl_2N_2$. Ber. Cl 47.64. Gef. Cl 47.68.

Wenn man die Dichlorbase (1.6 g) mit 15 ccm alkoholischem Ammoniak 2 Stunden auf 100° im Rohr erhitzt, wird die Hälfte des Chlors gegen Amid ausgetauscht.

¹⁾ loc. cit. 637.

²⁾ loc. cit. 637.

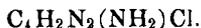
Dabei können die Isomeren:

2.6-Aminochlorpyrimidin (I)
und 6.2-Aminochlorpyrimidin (II)

entstehen.

Von diesen ist I bereits bekannt¹⁾; es bräunt sich und sintert von ca. 168° an.

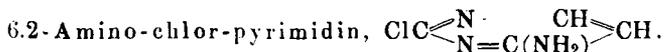
Zur Aufarbeitung wurde der Rohrinhalt auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand in ca. 100 ccm kochendem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt und erkalten gelassen. Beim Erkalten fiel ein Krystallpulver aus, das unscharf schmolz, also ein Gemisch darstellte. Zur Reinigung wurde es in heissem Essigester gelöst und die beim Erkalten zuerst ausgeschiedenen, derben Säulen resp. Rhomboëder nochmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Substanz (0.18 g) zeigte die erwartete Zusammensetzung



0.1467 g Sbst.: 0.1641 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 27.41. Gef. Cl 27.65.

Sie sublimirt, vorsichtig auf dem Uhrglas erhitzt, unter partieller vorhergegangener Schmelzung ohne Rückstand. Im Röhrchen schmilzt sie bei 206—207° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, ist also von I verschieden, mithin anzusprechen als II, d. h. als



Es liefert ein in flachen Nadeln anschliessendes Chlorplatinat. Aus der Essigestermutterlauge der Base erhält man beim Verdunsten ein Gemisch von Nadeln und körnigen Aggregaten, welches sich von etwa 160° bräunt, und bis ca. 168° sintert, ohne deutlich zu schmelzen; offenbar ist darin das andere Isomere vom Zersetzungspunkt 168° enthalten.

Hr. Dr. Oskar Isay hat mich bei diesen Versuchen bestens unterstützt.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 36, 3383 [1903].