

schwer löslich. Es giebt beim Umkrystallisiren spitze Platten, die je nach der Geschwindigkeit, mit der man erhitzt, zwischen 168° und 178° verschäumen und die Formel  $C_5H_9N_5 \cdot 2HNO_3$  besitzen.

0.0725 g Subst.: 23 ccm N (16°, 754 mm).

$C_5H_9N_5 \cdot 2HNO_3$ . Ber. N 36.98. Gef. N 36.82.

Das salzsaure Salz giebt mit Goldchlorid rothgelbe Sternchen und mit Platinchlorid lanzettförmige Platten von der Formel  $C_5H_9N_5 \cdot H_2PtCl_6$ .

0.1585 g Subst.: 0.0567 g Pt.

$C_5H_9N_5 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 35.51. Gef. Pt 35.77.

Mit Kaliumbichromat fallen zu Sternchen vereinigte Nadeln, mit gelbem Blutlaugensalz gelbe, mit Zinkchlorid und Sublimat farblose Nadeln aus. Silbernitrat giebt mit der wässrigen Lösung eine weisse, Kupfersulfat eine blaue, Pikrinsäure eine gelbe Fällung. Einwirkung auf Fehling'sche Lösung war nicht zu constatiren.

### 588. Otto Gerngross: Ueber eine Synthese des Thymins<sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October 1905.)

Gabriel und Colman<sup>2)</sup> gewannen Uracil (2.4-Dioxyypyrimidin), indem sie Dimethoxychlorpyrimidin, das Büttner<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Natriummethylat auf 2.4.6-Trichlorpyrimidin erhalten hatte, reducirten und dann entmethylylirten.

Hr. Prof. Gabriel veranlasste mich nun, dieselben Operationen mit dem 5-Methyl-2.4.6-trichlorpyrimidin<sup>4)</sup> vorzunehmen, die bei gleichem Reactionsverlauf das bekannte Thymin, d. i. 5-Methyl-2.4-dioxyypyrimidin, ergeben mussten. Die Hoffnung auf ein Gelingen der Synthese war gesteigert durch die Beobachtung, dass die Amidirung<sup>4)</sup> des Trichlorkörpers bei 160° zu einem 2.4-Diamin geführt hatte, man also erwarten durfte, auch die Methoxygruppen an dieselben Stellen treten zu sehen.

*Methoxylyrirung.* 2 g Methyltrichlorpyrimidin werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 0.5 g Natrium in 13 ccm Methylalkohol

<sup>1)</sup> Vergl. die Synthesen von E. Fischer und G. Roeder, diese Berichte 34, 3758 [1901] und von Wheeler und Johnson, Am. chem. Journ. 31, 593 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3379 [1903]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 2235 [1903].

<sup>4)</sup> Siehe vorangehende Abhandlung.

langsam versetzt. Es findet freiwillige Erwärmung statt, die man durch Eintauchen in Eiswasser mässigt. Am nächsten Morgen fügt man Wasser hinzu, wobei das ausgeschiedene Kochsalz sich löst und die Abscheidung der organischen Verbindung vermehrt wird. Nach dem Absaugen wird sie aus wenig Petroläther umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 1.7 g, d. i. 89 pCt. der Theorie.

Die schönen, flachen Nadeln schmelzen zwischen 76° und 77° und bestehen aus Methyl-dimethoxy-chlor-pyrimidin.

0.1634 g Sbst.: 0.1233 g AgCl.

$C_7H_9O_2N_2Cl$ . Ber. Cl 18.82. Gef. Cl 18.66.

Da sie nach der Reduction und Entmethylierung (s. u.) das Thymin (= 5-Methyl-2.4-dioxypyrimidin) ergeben, besitzen sie die erwartete Constitution eines 5-Methyl-2.4-dimethoxy-6-chlor-pyrimidins.

Sie destilliren bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. In Chloroform und Alkohol sind sie spielend leicht löslich, schwieriger in Ligroin, Aether, Petroläther, fast garnicht in warmem und kaltem Wasser. In concentrirter Salzsäure ist die Verbindung, ebenso wie in Eisessig, gut löslich und durch Wasser wieder fällbar. Die salzsaure Lösung giebt mit Gold- und Platin-Chlorid feine Krystallnadelchen.

*Reduction.* 4.5 g rohes Methyl-dimethoxy-chlor-pyrimidin in 90 ccm abs. Alkohol werden mit 18 g Zinkstaub versetzt und bei 70° in einem Filtrir-stutzen kräftig turbinirt. Dabei lässt man innerhalb 2 Stunden 36 ccm rauchende Salzsäure tropfenweise zufließen. Der Zinkstaub ballt sich nach einiger Zeit zu harten Metallkugeln zusammen, weshalb es rathsam ist, zeitweilig neue Mengen einzustreuen.

Nach etwa 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Turbiniren filtrirt man warm vom Zink ab, wäscht mit etwas Wasser nach und befreit die von einigen Krystallnadeln durchsetzte Flüssigkeit durch Destillation im Vacuum bei 40° von der Hauptmenge des Alkohols. Alsdann setzt man Wasser hinzu und destillirt es bei ca. 55° ab; mit ihm gehen farblose Nadeln (= A) vom Schmp. 113° über, deren Untersuchung angesichts der geringen Menge unterbleiben musste.

Die stark eingeeengte, im Destillirkolben verbliebene Lösung wird unter Kühlung mit 33-procentiger Kalilauge stark übersättigt, wobei ein farbloser Körper an die Oberfläche steigt. Er wird über Glaswolle filtrirt, auf Thon gepresst, sorgfältig getrocknet und dann destillirt.

Es geht eine klare Flüssigkeit über, die zu einer harten, etwas durchscheinenden Masse erstarrt. Sie besteht aus 5-Methyl-2.4-dimethoxy-pyrimidin.

Ausbeute 2.5 g, d. i. 68 pCt. der Theorie.

0.1440 g Sbst.: 0.2871 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O. — 0.1395 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 764 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 54.55, H 6.56, N 18.17.

Gef. » 54.37, » 6.53, » 18.21.

Die neue Base siedet bei  $322^{\circ}$  unter 758 mm Luftdruck und schmilzt bei  $60^{\circ}$ . Das Dimethoxypyrimidin von Gabriel und Colman<sup>1)</sup> schmilzt um  $50^{\circ}$  tiefer. Bemerkenswerth ist der Unterschied der beiden Homologen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser. Das Dimethoxypyrimidin<sup>1)</sup> ist damit mischbar, während das vorliegende Dimethoxymethylpyrimidin in kaltem Wasser wenig und auch in warmem nur mässig löslich ist. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und riecht nach Hummer. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Lakmus. In Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform ist die Base spielend leicht löslich, aus Petroläther in Form flacher Nadeln umkrystallisirbar. Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Sublimat eine Fällung von kugelig geballten Nadeln. Mit Goldchlorid fallen Nadelchen und mit Platinchlorid grosse, vierseitige Tafeln von  $2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , die sich bei  $185^{\circ}$  unter Aufschäumen zersetzen.

0.1770 g Sbst.: 0.0477 g Pt.

$2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 27.14. Gef. Pt 26.95.

Kaliumbichromat giebt eine im Ueberschuss lösliche Abscheidung von Oeltröpfchen, Kaliumferrocyanidlösung eine gelbe, Jodwismuthkalium eine rothe Fällung.

*Entmethylierung.* Thymin wird aus dem Methyl-dimethoxypyrimidin quantitativ gewonnen, wenn man dies mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft. Es hinterbleibt ein weisses Krystallpulver, das unter dem Mikroskop Trümmer von Stäbchen und Platten zeigt, die bei  $305^{\circ}$  schmelzen.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt es in vierseitigen Platten, bei langsamer Abkühlung in gezahnten Nadeln und Spiessen auf; sie zeigen den Schmelzpunkt  $305\text{--}307^{\circ}$  (uncorr.), der dem corrigirten Schmelzpunkt  $318\text{--}321^{\circ}$  (E. Fischer und Roeder)<sup>2)</sup> fast genau entspricht.

0.0997 g Sbst.: 18.9 ccm N ( $16^{\circ}$ , 759 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 22.22. Gef. N 22.15.

Ein Vergleich mit dem von Hrn. Dr. Albert Neumann freundlichst zur Verfügung gestellten natürlichen Thymin aus der Nucleinsäure der Thymusdrüse ergab völlige Identität. Die Ausbeute an Thymin beträgt, auf 5-Methyl-trichlor-pyrimidin bezogen, 60 pCt. der Theorie. —

Unter den Anläufen zur Ermittlung der Constitution des Thymins verdient der Versuch von Steudel und Kossel<sup>3)</sup> hervorgehoben zu werden, welche es unternahmen, durch Chlorirung des Thymins zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3379 [1903]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3758 [1901].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 303.

einem Pyrimidinderivat bekannter Constitution zu gelangen. Ihr Versuch führte jedoch zu einem neuen Dichlorkörper vom Schmp. 26°, dem 5-Methyl-2.4-dichlor-pyrimidin.

Hr. Prof. Gabriel veranlasste mich nun, durch Chlorirung des synthetischen Thymins das 5-Methyl-2.4-dichlor-pyrimidin zu gewinnen, um es mit dem von Steudel und Kossel<sup>1)</sup> aus dem natürlichen Körper erhaltenen zu vergleichen und die Identität der Thymine verschiedener Herkunft noch sicherer zu stellen.

Das neue Thymin löst sich, mit Phosphoroxchlorid am Rückflusskühler erhitzt, in wenigen Minuten klar auf. Nachdem man die Lösung auf Eis gegossen und mit Soda neutralisirt hat, kann aus ihr mit Aether ein Oel extrahirt werden, das bald erstarrt. Das Product schmilzt bei 25° und ist also mit dem von Steudel und Kossel<sup>1)</sup> beschriebenen Dichlorkörper identisch.

Es sei hinzugefügt, dass das 5-Methyl-2.4-dichlor-pyrimidin bei 759 mm Druck den Siedepunkt 235° (Faden ganz in Dampf) besitzt.

### 589. S. Gabriel: Ueber Diamino-äthyläther.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. October 1905.)

Vor längerer Zeit<sup>2)</sup> habe ich mitgetheilt, dass bei der Spaltung des Bromäthylphtalimids mit Schwefelsäure (A) oder aus Chlor- resp. Brom-Aethylaminsalz und 1 Mol. Alkali (B resp. C) oder beim Erwärmen von salzsaurem Vinylamin (Aethylenimin) (D) oder beim Erwärmen von freiem Bromäthylamin in wässriger Lösung (E) als Nebenproduct äusserst geringe Mengen einer Base auftreten, welche als Pikrat gefasst werden konnte; die Pikrate verschiedener Herkunft schmolzen ungefähr bei derselben Temperatur; es zeigte nämlich:

	den Erweichungspunkt und Schmelzpunkt	
Pikrat A	ca. 200 <sup>0</sup>	205—210 <sup>0</sup>
» B	» 180 <sup>0</sup>	200 <sup>0</sup>
» C	» 200 <sup>0</sup>	215—217 <sup>0</sup>
» D	» 180 <sup>0</sup>	195—200 <sup>0</sup>
» E	» 200 <sup>0</sup>	205—206 <sup>0</sup> .

Voraussichtlich lag wohl in allen Fällen dieselbe Substanz vor; die sehr geringen Mengen erlaubten zwar nicht eine weitere Reinigung

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 303.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 21, 1049, 1053, 2665 [1888]: 23, 2929 [1895].