

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

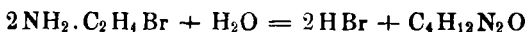
<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 303.

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

vorzunehmen, um eventuell die Abweichungen der Schmelzpunkte auszugleichen, allein die Analysen der verschiedenen Präparate führten in allen Fällen zu denselben Werthen; es ergaben nämlich

	A	B	C	D	E
C	34.01	34.47	33.85	34.65	34.39
H	3.46	3.42	3.47	3.60	3.50
N	20.18	19.90	—	—	19.65.

Diese Zahlen stimmen mit grosser Annäherung auf ein Pikrat von der Formel  $C_4H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ , welche C 34.16, H 3.20, N 19.93 pCt. verlangt. Die Bildung einer Base  $C_4H_{12}N_2O$  aus dem Bromäthylamin würde sich sehr einfach im Sinne der Gleichung



verstehen lassen, und aus dem Vinylamin (Aethylenimin) könnte sie durch Wasseraufnahme:



entstanden sein, in ähnlicher Weise, wie Thioäthylamin,  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$ , aus 2 Mol. Vinylamin und 1 Mol. Schwefelwasserstoff hervorgeht<sup>1)</sup>.

Nun hat vor einiger Zeit L. Knorr<sup>2)</sup> Zweifel darüber ausgesprochen, ob der fraglichen Base die Formel  $C_4H_{12}N_2O$  zukomme; er vermuthet vielmehr, da aus gewissen Abkömmlingen des Brom- resp. Chlor-Aethylamins Piperazinderivate entstehen, dass ich nicht das Pikrat einer Base  $C_4H_{12}N_2O$ , sondern Piperazin-pikrat in Händen gehabt habe.

Vergleicht man aber die bezeichneten Zahlen der beiden Pikrate mit den gefundenen:

	Berechnet für $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$	Berechnet für $C_4H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
C	35.30	34.16	33.85—34.65
H	2.94	3.20	3.42—3.60
N	20.59	19.93	19.65—20.18,

so tritt zu Tage, dass eine merklich grössere Annäherung an die von mir damals adoptirte Formel als an die des Piperazinpikrats vorhanden ist.

Um aber Letzteres eventuell noch sicherer auszuschliessen, habe ich es selber hergestellt, indem ich 0.160 g Piperazinchlorhydrat in ca. 50 ccm heissem Wasser mit 50 ccm heisser 1-procentiger Pikrinsäurelösung versetzte, wobei sich schon in der Hitze, noch reichlicher beim Erkalten, citronengelbe, oft sechsseitige Blättchen des Piperazinpikrats,  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ , abschieden:

<sup>1)</sup> S. Gabriel und G. Eschenbach, diese Berichte 30, 2497 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3515 [1904].

0.1740 g Subst.: 0.2226 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 35.30, H 2.94.

Gef. » 34.89, » 3.08.

Diese färben sich erst von 255° an dunkler, und die Dunkelfärbung nimmt bis 280° zu, ohne dass eine Schmelzung zu beobachten ist.

Hieraus folgt, dass das ältere Pikrat, da es bereits wenig über 200° schmilzt, keinesfalls Piperazinpikrat ist. L. Knorr's Vermuthung wird also durch das Experiment widerlegt.

Liegt demnach kein Grund vor, die ältere Formel C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O abzuändern, so fragt es sich, welche Constitution ist der Base zu ertheilen?

Die oben gegebene unverbindliche Bildungsgleichung 2 NH<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br + H<sub>2</sub>O = 2 HBr + C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O legt es nahe, ihr die Constitution des

Diamino-äthyläthers, NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>,

zuzuschreiben.

Ich habe daher Versuche angestellt, dies Diamin auf synthetischem Wege zu gewinnen.

23 g Dijodäther, (JCH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>, wurden mit 25 g Phtalimidkalium in einer Reibschale innig verrieben und die Paste in einem Kölbchen unter Umrühren auf etwa 160° im Oelbade erhitzt; nach etwa 15 Minuten verschwanden unter freiwilliger Temperatursteigerung die Blättchen des Kaliumsalzes, die Masse wurde dünnflüssig und honigartig und erstarrte, wenn man sie nach weiteren 15 Minuten erkalten liess. Sie wurde mit 150 ccm Wasser ausgekocht und dann mit 50 ccm Alkohol digerirt, wobei sie in ein graues Pulver zerfiel.

Letzteres schoss aus siedendem Alkohol in flachen Rhomboëdern vom Schmp. 156.5° (Sinterung bei ca. 152°) an; sie sind der erwartete

Diphtalimido-äthyläther, (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O.

0.1816 g Subst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.94, H 4.40.

Gef. » 65.03, » 4.44.

Zur Abtrennung der Phtalsäure werden 10 g Phtalylkörper mit je 50 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr 2 Stunden auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt erstarrt zu einem Krystallbrei; man verdünnt ihn mit Wasser, saugt die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure ab, verdampft sie auf dem Wasserbade und krystallisirt die verbliebene Kruste aus heissem 96-procentigem Alkohol um; die

<sup>1)</sup> Julius Sand, diese Berichte 34, 1391, 2906 [1901].

dabei gewonnenen, langen, flachen, gestreiften Nadeln sintern von 222° an, schmelzen bei 226—227° und sind

Diaminoäthyläther-chlorhydrat,  $O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl)_2$ .

0.2028 g Sbst.: 0.3254 g AgCl.

$C_4H_{14}N_2OCl_2$ . Ber. Cl 40.12. Gef. Cl 39.67.

Das zugehörige Chloroplatinat,  $(C_4H_{12}N_2O)_2PtCl_6$ , bildet sehr schön ausgebildete Prismen, die sich gegen 230° unter Aufschäumen zersetzen.

0.2781 g Sbst.: 0.1049 g Pt.

$C_4H_{14}N_2OPtCl_6$ . Ber. Pt 37.92. Gef. Pt 37.71.

Das Goldsalz fällt in octaëderähnlichen Krystallkörnern aus.

Das Chlorhydrat löst sich in 33-procentiger Kalilauge klar auf; erst auf Zusatz von festem Kali scheidet sich alsdann die freie Base als Oel aus, welche nach dem Trocknen mit Natrium eine leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit darstellt, die bei etwa 183—184° (750 mm) siedet, sich mit Wasser mischt, stark alkalisch reagirt und als primäres Amin mit Schwefelkohlenstoff heftig reagirt.

Das Pikrat,  $C_4H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ , fällt in flachen Blättchen aus.

0.1719 g Sbst.: 0.2174 g  $CO_2$ , 0.0498 g  $H_2O$ .

$C_4H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 34.16, H 3.20.  
Gef. » 34.49, » 3.22.

Dies Pikrat färbt sich von ca. 212° an dunkler und zersetzt sich bei 228° unter lebhaftem Aufschäumen. Den nämlichen Zersetzungspunkt behielt es nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei.

Zum Vergleich wurde nun eine Probe des älteren Präparates C (diese Berichte 21, 1053 [1888]) ebenfalls aus Eisessig umkrystallisirt: es zeigte dann den Zersetzungspunkt 218° (früher 215—217°) und bildete krystallinische Körner.

Hiernach kann es nicht als sicher gelten, dass beide Pikrate der gleichen Base angehören.