

das auch auf ein starkes Magnetfeld nicht mehr reagierte. Nach dem Röntgen-
diagramm lag reines α -Eisenoxyd vor.

5) Ersatz des Broms durch Sauerstoff: $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3\text{Br}_2$. Die Sub-
stanz wurde im trocknen Luftstrom 5 Stdn. auf $270\text{--}380^\circ$ erhitzt. Hierbei
wurde Brom abgespalten, wobei die Gewichtsabnahme bei einem Produkt
mit 17.7% Brom (ber. 16.0%) betrug. Das Röntgendiagramm des Produktes
zeigt noch das Spinellgitter.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Br}$. Bei der Behandlung im trocknen Luftstrom trat die Abspaltung
von Brom bei 210° ein. Es wurde dann bei 280° noch weiter 5 Stdn. erhitzt.
Das Endprodukt enthielt kein Brom mehr und zeigte wie das Ausgangs-
material die Linien des Spinells und des α -Eisenoxyds. Die Gewichtsabnahme
betrug 22.2%, ber. auch 22.2%.

15. Wolfgang Huber und Harald A. Hölscher: Über einige neue Pyrimidin-Abkömmlinge.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1937.)

Im Laufe der Arbeiten über das Aneurin (Vitamin B_1) haben wir eine
große Anzahl Pyrimidin-Abkömmlinge dargestellt, die mit Abbauprodukten
des Vitamins B_1 verglichen werden oder als Modellsubstanzen oder Vorstufen
der Synthese dienen sollten. Daneben haben wir eine Reihe bisher noch nicht
beschriebener Salze bereits bekannter Pyrimidinderivate dargestellt und unter-
sucht. Nachdem das Aneurin synthetisch zugänglich geworden ist, haben
diese Stoffe nur noch beschränktes Interesse; sie sollen darum nur kurz be-
schrieben werden.

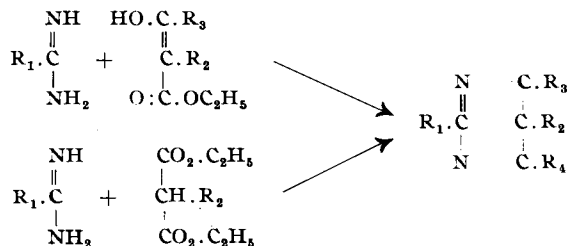
In Tab. 1 führen wir die neuen Pyrimidinderivate auf, die wir im Zu-
sammenhang mit der Konstitutionsaufklärung von Abbauprodukten des
Aneurins dargestellt haben.

Tabelle 1.

Nr.	Name	Schmelzpunkt
I.	2-Äthyl-4.6-dioxy-pyrimidin	299° (Zers.)
II.	2-Äthyl-4.6-dichlor-pyrimidin	Sdp. ₁₄ 86—87°
III.	4-Äthyl-6-chlor-2-amino-pyrimidin	119—119.5°
IV.	4-Äthyl-2.6-diamino-pyrimidin	nur als Salz
V.	2.5-Dimethyl-4.6-dioxy-pyrimidin	360°
VI.	2.5-Dimethyl-4.6-dichlor-pyrimidin	39°
VII.	2.5-Dimethyl-4 (6) -chlor-6 (4) -amino-pyrimidin	196—197°
VIII.	2.5-Dimethyl-4.6-diamino-pyrimidin	225—226°
IX.	4.6-Dimethyl-5-brom-2-amino-pyrimidin	183—184°
X.	2-Methyl-5-nitro-4.6-dioxy-pyrimidin	270—280° (Zers.)
XI.	2-Methyl-5-nitro-4.6-dichlor-pyrimidin	37°
XII.	2-Methyl-5-nitro-4.6-diamino-pyrimidin	234—235° (Zers.)
XIII.	2-Methyl-4-oxy-5-carbäthoxyamino-pyrimidin	260—261°
XIV.	2-Methyl-4.5-dioxy-pyrimidin	231° (Zers.)
XV.	6-Oxy-pyrimidin-carbonsäure-(2)	225° (Zers.)
XVI.	2-Äthylmercapto-4-oxy-6-methyl-pyrimidin-essig- säure-(5)-äthylester	163°

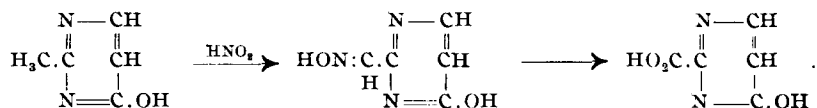
Bei den oben genannten Verbindungen erhielten wir den Pyrimidinkern stets durch Kondensation von Amidinen oder substituierten Harnstoffen mit substituierten β -Ketocarbonsäure- oder Malonestern. Die einzelnen Umsetzungen sind im Versuchsteil näher beschrieben.

In dem folgenden Reaktionsschema, das den allgemeinen Kondensationsverlauf anschaulich machen soll, bedeuten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 die jeweiligen Substituenten.



Bei der Umsetzung des 4.6-Dimethyl-5-brom-2-amino-pyrimidins (IX) mit alkoholischem Ammoniak in der Hitze unter Druck — wir hofften auf diese Weise das 4.6-Dimethyl-2.5-diamino-pyrimidin zu erhalten — machten wir eine Beobachtung, die uns erwähnenswert erscheint. Setzt man nämlich der Reaktion zur katalytischen Beschleunigung Kupferpulver oder Kupfersulfat zu, so wird bei 220° das Brom glatt abgespalten und unter Bildung von 2-Amino-4.6-dimethyl-pyrimidin durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktion geht meist nahezu quantitativ vor sich. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu den Befunden, die W. John¹⁾ unter gleichen Versuchsbedingungen am Bromkyanmethin (2.4-Dimethyl-5-brom-6-amino-pyrimidin) machte.

Bei Versuchen, durch Nitrosierung des 2-Methyl-6-oxy-pyrimidins das 2-Methyl-5.6-dioxy-pyrimidin zu erhalten, entstand an Stelle des erwarteten 2-Methyl-5-nitroso-6-oxy-pyrimidins ein Stoff, der sich durch Eigenschaften und Analyse als eine 6-Oxy-pyrimidin-carbonsäure-(2) (XV) erwies. A. Behrend²⁾ hatte schon 1885 festgestellt, daß Methylgruppen in Pyrimidin-derivaten relativ leicht durch salpetrige Säure zu Carboxylgruppen oxydiert werden können. Die Annahme, daß intermediär die Isonitrosoverbindung entsteht, führt dann zu folgendem Reaktionsschema:



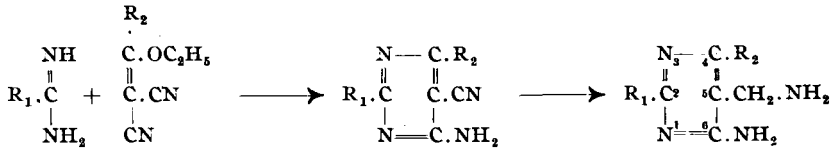
Ferner haben wir eine Reihe von Pyrimidin-Abkömmlingen dargestellt, die leicht in dem Aneurin ähnliche Stoffe übergeführt werden können und gestatten, Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung in der Aneurin-Reihe zu ermitteln. Da wir aber inzwischen erfahren haben, daß die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, solche Untersuchungen in großem

¹⁾ Dissertat. „Synthet. Verss. i. d. Imidazol- u. Pyrimidinreihe“, Göttingen, 1936.

²⁾ A. **229**, 36 [1885].

Ausmaß vorgenommen hat, haben wir die eigenen Versuche abgebrochen und teilen nur kurz unsere Ergebnisse mit.

Wir folgten bei der Synthese dieser Stoffe dem zuerst von R. Grewe³⁾ angegebenen Weg der Kondensation ungesättigter Malodinitrile mit Amidinen oder Harnstoff-Abkömmlingen, entsprechend dem weiter unten angegebenen Reaktionsschema.



Die so bereiteten Stoffe sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Name	Schmelzpunkt
XVII.	2-Äthyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin	198°
XVIII.	2-Äthyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin	nur als Salz
XIX.	2-Phenyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin	226°
XX.	2-Phenyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin	nur als Salz
XXI.	2-Äthylmercapto-5-cyan-6-amino-pyrimidin	141°
XXII.	2,6-Diamino-5-cyan-pyrimidin	300°
XXIII.	Äthoxy-äthyliden-malo-dinitril	87°
XXIV.	2,4-Dimethyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin	220.5°
XXV.	2,4-Dimethyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin ...	nur als Salz

Beschreibung der Versuche.

5-Äthyl-2.6-diamino-pyrimidin⁴⁾.

Pikrat: Aus absol. Äthanol kleine gelbe Stäbchen vom Schmp. 273—275° (Zers.)

Salzsaures Salz: Aus absol. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 240° (Zers.).

5-Äthyl-4.6-diamino-pyrimidin⁵⁾.

Pikrat: Aus Äthanol spitze gelbe Nadeln, die beim Erhitzen bis 300° nicht schmelzen.

Salzsaures Salz: Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 284°. (Zers.).

4,5-Dimethyl-2.6-diamino-pyrimidin⁶⁾.

Pikrat: Aus Äthanol gelbe Nadeln, die beim Erhitzen bis 300° nicht schmelzen.

Salzsaures Salz: Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, die beim Erhitzen bis 300° nicht schmelzen.

2-Äthyl-4.6-dioxy-pyrimidin (I).

Äquimolekulare Mengen von salzsaurem Propion-amidin und Malonester werden in wenig absol. Äthanol gelöst und die vereinigten Lö-

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **242**, 89 [1936].

⁴⁾ A. v. Merckatz, B. **52**, 874 [1919].

⁵⁾ A. v. Merckatz, B. **52**, 875 [1919].

⁶⁾ J. Schlenker, B. **34**, 2827 [1901].

sungen mit einem geringen Überschuß Na-Äthylat versetzt. Es scheidet sich sogleich Kochsalz ab, während sich die überstehende Lösung langsam gelb färbt. Nach 48-stdg. Stehenlassen kocht man 2 Stdn. auf dem Wasserbade und läßt wieder erkalten. Dann wird die Lösung mit soviel Wasser versetzt, daß alles Kochsalz gelöst wird. Der Alkohol wird im Vak. möglichst weit abgedampft und die zurückbleibende wäßrige Lösung zur Entfernung nicht umgesetzten Malonesters einige Male ausgeäthert. Sie wird nun im Vak. bei 40° soweit eingeeengt, daß eben die Krystallisation des Natriumsalzes des gebildeten 2-Äthyl-4.6-dioxy-pyrimidins beginnt. Die noch warme Lösung wird mit verd. Schwefelsäure eben lackmussauer gemacht und 2 Stdn. unter Eiskühlung stehen gelassen. Danach ist die Krystallisation vollendet. Ausb. 45% d. Th. Das Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Zur Analyse wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Stoff kommt in glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmp. 299° (Zers.). Er ist löslich in Methanol (Äthanol), heißem Wasser, starken Säuren und unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther, Essigester, Dioxan.

5.109 mg Sbst.: 9.605 mg CO₂, 2.600 mg H₂O. — 2.844 mg Sbst.: 0.486 ccm N₂ (22°, 762 mm).

C₈H₈O₂N₂. Ber. C 51.40, H 5.71, N 20.08. Gef. C 51.27, H 5.69, N 19.83.

Mit konzentrierter wäßr. Kupfersulfatlösung fällt ein Kupfersalz, das in hellblauen Würfeln krystallisiert.

2-Äthyl-4.6-dichlor-pyrimidin (II).

2 g 2-Äthyl-4.6-dioxy-pyrimidin werden in 12 ccm gewöhnlichem Phosphoroxychlorid suspendiert und die Suspension etwa 50 Min. vorsichtig unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. Oxychlorid wird bei 40°/12mm soweit wie möglich abdestilliert, das dann noch vorhandene durch Eintragen von Eisbrei bei gleichzeitiger guter Außenkühlung vorsichtig zerstört. Das gebildete 2-Äthyl-4.6-dichlor-pyrimidin scheidet sich als schweres gelbliches Öl ab. Es wird ausgeäthert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Es bleibt dann ein ziemlich zähflüssiges, wasserklares, farbloses Öl, das zwischen 86 und 87°/14 mm übergeht. Ausb. 55% d. Th.

4.278 mg Sbst.: 6.307 mg CO₂, 1.289 mg H₂O. — 3.872 mg Sbst.: 6.255 mg AgCl. C₈H₈N₂Cl₂. Ber. C 40.35, H 3.51, Cl 40.18. Gef. C 40.21, H 3.37, Cl 39.96.

2-Amino-4-äthyl-6-oxy-pyrimidin.

14.4 g (0.1 Mol) Propionyl-essigester⁷⁾ werden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst. In die Lösung werden 18.2 g (0.15 Mol) festes Guanidincarboxonat gegeben und die Mischung 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der hellbraune Niederschlag abfiltriert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Versuche, ihn durch Umkrystallisieren, Behandeln mit Tierkohle oder Sublimieren farblos zu erhalten, mißlingen. Das Rohprodukt wird daher ohne weitere Reinigung verarbeitet. Ausb. an Rohmaterial 5.6 g (40% d. Th.). Schmp.: ab 217° rasch zunehmende Braunfärbung, bei 234—236° Zersetzung unter Aufschäumen.

⁷⁾ R. Willstätter u. Ch. H. Clarke, B. 47, 298 [1914].

2-Amino-4-äthyl-6-chlor-pyrimidin (III).

3.5 g rohes 2-Amino-4-äthyl-6-oxy-pyrimidin werden in 25 ccm Phosphoroxchlorid gelöst und auf dem Drahtnetz unter Rückfluß erhitzt, wobei reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Nach 2 Stdn. wird die Hauptmenge des Oxichlorids im Vak. abdestilliert und der Rückstand unter Kühlung und Einwerfen von Eis in Wasser aufgenommen. Die saure Lösung wird mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert. Sobald die Reaktion gegen Lackmus schwach alkalisch geworden ist, fällt reichlich ein schmutzig-grauer Niederschlag aus. Nach sorgfältigem Trocknen im Vak. über Ätznatron sublimiert aus diesem Material bei 90°/12 mm das 2-Amino-4-äthyl-6-chlor-pyrimidin in schneeweißen, gefiederten Nadeln vom Schmp. 119—119.5°. Der neue Stoff besitzt einen unangenehmen, acetamidartigen Geruch; er ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig; seine wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch; er gibt eine stark positive Beilstein-Probe; sein Pikrat krystallisiert in feinen, citronengelben Nadeln und schmilzt bei 181—182°. Ausb. 2.35 g (58% d. Th.).

4.959 mg Sbst.: 8.295 mg CO₂, 2.270 mg H₂O. — 14.608 mg Sbst.: 13.350 mg AgCl.
C₈H₈N₂Cl. Ber. C 45.70, H 5.12, Cl 22.51. Gef. C 45.62, H 5.12, Cl 22.61.

2,6-Diamino-4-äthyl-pyrimidin (IV).

1 g reines 2-Amino-4-äthyl-6-chlor-pyrimidin wird mit 12 ccm in Eis gesättigtem absol. alkoholischen Ammoniak unter Zusatz von 0.5 g entfettetem Kupferpulver im Rohr 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalt wird mit Wasser herausgespült und im Wasserstrahl-Vakuum bei 60° von Alkohol und Ammoniak befreit. Dann wird mit 1 ccm konz. Salzsäure angesäuert, filtriert und das gelöste Kupfer mit H₂S gefällt. Nach Filtrieren und Vertreiben des überschüss. Schwefelwasserstoffs wird die Lösung im Vak. zur Trockne gedampft. Das salzsaure 2,6-Diamino-4-äthyl-pyrimidin bleibt als schwachgelber Rückstand im Kolben. Ausb. 0.92 g (70% d. Th.). Beim Umkrystallisieren aus Äthanol erscheint das Dihydrochlorid in glänzenden Nadelchen, die sich ab 280° schwarz färben. Es wird in absol. Alkohol gelöst und mit alkohol. Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten hellgelben Nadeln; aus Wasser in hellgelben derben Spießeln. Schmp. 248—249°.

4.783 mg Sbst.: 6.910 mg CO₂, 1.620 mg H₂O. — 2.266 mg Sbst.: 0.524 ccm N₂ (21.5°, 766 mm).

C₈H₁₀N₄, 2C₆H₅O₇N₃ = C₁₈H₁₆O₁₄N₁₀. Ber. C 39.23, H 3.54, N 26.70%^{a)}.
Gef. „ 39.40, „ 3.79, „ 26.34.

2,5-Dimethyl-4,6-dioxy-pyrimidin (V).

5.5 g Acetamidin-hydrochlorid und 10 g Methyl-malonester werden in wenig absol. Äthanol gelöst und in die vereinigten Lösungen eine Lösung von 1.33 g Natrium in absol. Äthanol eingetragen. Die Lösung färbt sich dabei gelb unter Ausscheidung von Kochsalz. Man läßt unter häufigem Schütteln 48 Stdn. stehen und kocht dann, um die Kondensation zu vollenden,

^{a)} Bei den Analysen von Pyrimidinderivaten wird häufig zu wenig Stickstoff gefunden^{b)}.

^{b)} A. Windaus, R. Tschesche u. H. Ruhkopf, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1932, 342.

noch 2 Stdn. Das ausgefallene Kochsalz wird durch Zugabe von genügend Wasser gelöst, der Alkohol im Vak. abgetrieben und die Lösung zur Entfernung von nicht umgesetztem Methyl-malonester mehrmals ausgeäthert. Dann wird auf etwa $\frac{2}{5}$ des ursprünglichen Volumens eingengt und vorsichtig mit verd. Schwefelsäure bis zur eben lackmussauren Reaktion versetzt. Im Verlauf von 2 Stdn. hat sich ein dicker weißer Krystallbrei abgeschieden, der gut mit Eiswasser gewaschen wird. Das Rohprodukt ist zur weiteren Verarbeitung rein genug. Ausb. 35% d. Th. Das reine Produkt krystallisiert aus Wasser in feinen, verfilzten, farblosen Nadeln, die beim Erhitzen bis 360° nicht schmelzen. Das 2.5-Dimethyl-4.6-dioxy-pyrimidin ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

4.936 mg Sbst.: 9.305 mg CO₂, 2.590 mg H₂O. — 2.441 mg Sbst.: 0.432 ccm N₂ (23.5°, 763 mm).

C₈H₈O₂N₂. Ber. C 51.40, H 5.71, N 20.08. Gef. C 51.41, H 5.87, N 20.45.

Mit konzentrierter wäbr. Kupfersulfatlösung erhält man aus der wäbr. Lösung des Natriumsalzes ein in blaugrünen Würfeln krystallisierendes Kupfersalz.

2.5-Dimethyl-4.6-dichlor-pyrimidin (VI).

2 g 2.5-Dimethyl-4.6-dioxy-pyrimidin werden in 10 ccm gewöhnlichem Phosphoroxychlorid 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Während dieser Zeit geht die Substanz unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung in Lösung. Der Überschuß an Oxychlorid wird im Vak. bei 40° soweit wie möglich abgedampft. In den sirupösen, gelbbraunen Rückstand wird zur Zerstörung des restlichen Oxychlorids unter guter Außenkühlung vorsichtig Eisbrei eingetragen. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich der Chlorkörper als gelbliche Krystallmasse ab, die gut mit Eiswasser gewaschen wird. Ausb. 58% d. Th. Aus heißem Wasser kommen weiße glänzende Tafeln, die bei 39° schmelzen. Der Stoff ist löslich in heißem Wasser, Methanol, Äthanol, Äther, Benzol, Aceton.

5.638 mg Sbst.: 8.305 mg CO₂, 1.700 mg H₂O. — 3.354 mg Sbst.: 5.290 mg AgCl. C₈H₈N₂Cl₂. Ber. C 40.67, H 3.37, Cl 40.11. Gef. C 40.47, H 3.39, Cl 39.80.

2.5-Dimethyl-4(6)-chlor-6(4)-amino-pyrimidin (VII).

In eine gut gekühlte Bombe werden 2 g 2.5-Dimethyl-4.6-dichlor-pyrimidin eingetragen und mit 20 ccm in Eis gesättigtem alkohol. Ammoniak übergossen. Das Rohr wird 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Die entstandene gelbliche Lösung wird von Verunreinigungen abfiltriert und im Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und aus der wäßrigen Lösung das entstandene 2.5-Dimethyl-4(6)-chlor-6(4)-amino-pyrimidin mit überschüss. Kaliumcarbonat abgeschieden. Die Krystalle werden auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und durch Vakuumsublimation bei 100°/12 mm gereinigt. Ausb. 56% d. Th. Zur Analyse wird noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Der neue Stoff kommt in weißen, schillernden Täfelchen vom Schmp. 196—197°. Das noch vorhandene kernständige Chloratom läßt sich leicht durch die Beilstein-Reaktion nachweisen. Gegen Lackmus reagiert der neue Stoff neutral. Er ist löslich in heißem Wasser, Methanol, Äthanol und Äther.

4.977 mg Sbst.: 8.31 mg CO₂, 2.360 mg H₂O. — 3.060 mg Sbst.: 0.708 ccm N₂ (22°, 755 mm). — 9.813 mg Sbst.: 8.807 mg AgCl.

C₈H₈N₃Cl. Ber. C 45.66, H 5.09, N 26.70, Cl 22.55.
Gef. „ 45.56, „ 5.31, „ 26.60, „ 22.20.

2.5-Dimethyl-4.6-diamino-pyrimidin (VIII).

1 g 2.5-Dimethyl-4(6)-chlor-6(4)-amino-pyrimidin wird in der Bombe mit 10 ccm in Eis gesättigtem Alkohol. Ammoniak übergossen und das Rohr 8 Stdn. auf 250° erhitzt. Die entstandene gelbliche Lösung wird filtriert und im Vak. zur Trockne gedampft. Der schwach gelbliche Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt und die in Freiheit gesetzte Base mit Alkohol ausgeschüttelt. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne gedampft und der Rückstand der fraktionierten Vakuumsublimation unterworfen. Das entstandene 2.5-Dimethyl-4.6-diamino-pyrimidin sublimiert zwischen 110 und 114⁰/14 mm. Es reagiert gegen Lackmus stark alkalisch und löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus wenig heißem Wasser kristallisiert die Substanz in derben weißen Nadeln vom Schmp. 225—226°.

4.124 mg Sbst.: 7.924 mg CO₂, 2.621 mg H₂O. — 1.792 mg Sbst.: 0.624 ccm N₂ (24°, 757 mm).

C₈H₁₀N₄. Ber. C 52.20, H 7.24, N 40.57. Gef. C 52.40, H 7.11, N 39.96.

Pikrat: Feine gelbe Nadeln aus absol. Äthanol, die sich bei 265° bräunen und bei 285° unter Aufschäumen schmelzen.

2.958 mg Sbst. 4.390 mg CO₂, 0.940 mg H₂O. — 2.492 mg Sbst.: 0.591 ccm N₂ (20.5°, 735 mm).

C₁₂H₁₃O₇N₇. Ber. C 40.28, H 3.54, N 26.50. Gef. C 40.47, H 3.55, N 26.73.

Salzsaures Salz: Perlmuttglänzende dünne Tafeln aus wenig absol. Äthanol, die bei 330° unter Salmiak-Abspaltung schmelzen.

4.6-Dimethyl-5-brom-2-amino-pyrimidin (IX).

5 g 4.6-Dimethyl-2-amino-pyrimidin¹⁰⁾ werden in einem Überschuß von heißem Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und im Verlauf von 1 Stde. 20 g Brom, die in der 6-fachen Menge Alkohol gelöst sind, unter dauerndem Umschwenken zugetropft. Bereits nach kurzer Zeit kristallisiert ein intensiv rotbraunes Perbromid, dessen Abscheidung nach einer weiteren Stunde beendet ist. Das Perbromid wird mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und ist dann rein genug zur Weiterverarbeitung. Es wird in Wasser suspendiert und darin durch Einleiten von SO₂ zerlegt, was bei einem Ansatz von etwa 5 g Perbromid 2 Stdn. in Anspruch nimmt. Es ist dann eine klare farblose Lösung entstanden, die im Vak. bis zur eben beginnenden Krystallisation eingeeengt wird. Aus dieser konzentrierten Lösung wird der freie Bromkörper durch vorsichtiges Einleiten von Ammoniak, unter guter Kühlung, als weißes Krystallpulver isoliert. Ausb. 89% d. Th. Aus stark verdünntem Äthanol kristallisiert der neue Stoff in weißen, glänzenden, dicken prismatischen Nadeln vom Schmp. 183—184°. Der Bromkörper reagiert gegen Lackmus neutral und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4.709 mg Sbst.: 6.155 mg CO₂, 1.680 mg H₂O. — 2.660 mg Sbst.: 0.465 ccm N₂ (22°, 762 mm). — 17.368 mg Sbst.: 16.030 mg AgBr.

C₈H₈N₂Br. Ber. C 35.60, H 3.90, N 20.79, Br 39.00.

Gef. „ 35.65, „ 3.99, „ 20.82, „ 39.27.

Pikrat: Aus Äthanol stark glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 201—203°.

¹⁰⁾ St. Angerstein, B. 84, 3962 [1901].

Ersatz des Broms im 4.6-Dimethyl-5-brom-2-amino-pyrimidin durch Wasserstoff.

0.5 g 4.6-Dimethyl-5-brom-2-amino-pyrimidin werden mit 0.3 g entfetteter Kupferbronze oder der gleichen Menge Kupfersulfat und 15 ccm bei Eiskühlung gesättigtem Alkohol. Ammoniak im Bombenrohr 8 Stdn. auf 240° erhitzt. Die anfangs klare Lösung färbt sich an der Luft bald tief blau. Die Lösung wird filtriert, eingeeengt und angesäuert. Das in Lösung gegangene Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Verkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wird stark eingeeengt und die entstandene Base mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Die Base wird mit wenig Alkohol ausgeschüttelt, der Alkohol abgedampft und der Rückstand zwischen 65° und 70°/14 mm sublimiert. So werden bis zu 60% 4.6-Dimethyl-2-amino-pyrimidin gewonnen, das durch Mischschmelzpunkt der freien Base und Vergleich von Pikrat und Hydrochlorid identifiziert wird.

	aus Bromkörper erhaltenes Produkt	4.6-Dimethyl-2-amino-pyrimidin nach Angerstein, B. 34, 3962 [1901].
Base	weiße Nadeln, Schmp. 150°, stark alkalisch	weiße Nadeln, Schmp. 150—152°, stark alkalisch
Mischschmelzpunkt: keine Depression		
Pikrat	dünne, gelbe Blättchen, Schmp. 230—231°	gelbe Blättchen, Schmp. 230°
Salzsaures Salz	prismatische Nadeln, Schmp. 184°	Nadeln, Schmp. 186°

2-Methyl-5-nitro-4.6-dioxy-pyrimidin (X).

3 g 2-Methyl-4.6-dioxy-pyrimidin¹¹⁾ werden im Verlauf von 40 Min. in kleinen Portionen in 6 ccm rauchende Salpetersäure (*d* 1.52) vorsichtig eingetragen. Es findet Lösung unter Aufschäumen und intensiver Rotfärbung statt. Die Temperatur muß durch Außenkühlung so geregelt werden, daß sie nicht über 20° steigt. Gegen Schluß der Reaktion beginnen sich bereits die ersten Krystalle des entstandenen Nitrokörpers abzuscheiden. Man versetzt nun die Lösung unter weiterer guter Außenkühlung auf einmal mit 10 ccm Eiswasser, schüttelt vorsichtig um und versetzt dann mit einem großen Überschuß von Äthanol-Äther (3:2) und rührt gut durch. Es beginnt sofort eine lebhaftere Krystallausscheidung, die nach 2-stdg. Stehenlassen auf Eis beendet ist. Das oft rot gefärbte Rohprodukt wird zuerst mit wenig Eiswasser und dann mit Alkohol und Äther sorgfältig nachgewaschen. Die Ausbeute, die sehr von der genauen Einhaltung der Versuchsbedingungen abhängt, kann bis auf 80% d. Th. gesteigert werden. Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Der reine Nitrokörper kommt in schwach gelben, glasklaren derben Nadeln, die stark lackmussauer reagieren. Er hat keinen definierten Schmelzpunkt. Die reinsten Produkte zersetzen sich völlig zwischen 270 und 280°.

4.840 mg Sbst.: 6.230 mg CO₂, 1.350 mg H₂O. — 2.288 mg Sbst.: 0.493 ccm N₂ (21°, 735 mm).

C₈H₈O₄N₂. Ber. C 35.08, H 2.92, N 24.45. Gef. C 35.10, H 3.12, N 24.19.

¹¹⁾ A. W. Dox u. L. Yoder, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 364 [1922].

2-Methyl-4.6-dichlor-5-nitro-pyrimidin (XI).

2 g 2-Methyl-4.6-dichlor-5-nitro-pyrimidin (größere Ansätze sind zu vermeiden) werden mit 15 ccm ganz frisch destilliertem Phosphoroxychlorid unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Salzsäure in eine Bombe eingetragen. Es ist nötig, das Phosphoroxychlorid jedesmal frisch zu destillieren und die Salzsäurekonzentration durch jeweiligen Zusatz konstant zu halten, weil man damit eine kürzere und stets annähernd gleiche Umsetzungszeit erzielt. Der große Überschuß an Oxychlorid dient zur Lösung des gebildeten Chlorkörpers. Die verwendeten Bomben waren birnenförmig mit langem Hals, der eine Rille zur Befestigung eines Aufhänge drahtes hatte. Der Draht wird an der Bombe befestigt und über ein Rollensystem so geleitet, daß man während der Reaktion die Bombe bequem herausziehen kann, um festzustellen, wieviel Substanz bereits umgesetzt ist. Es ist empfehlenswert, die Aufhängung so einzurichten, daß man durch vorsichtiges Auf- und Abbewegen der Bombe während der Reaktion für eine gute Durchmischung sorgen kann. Die frisch gefüllten und zugeschmolzenen Bomben werden sofort in ein Ölbad von etwa 80° getaucht; dann wird die Temperatur langsam auf 130° gesteigert. Bei dieser Temperatur ist der erste Reaktionsbeginn festzustellen: unter Braunfärbung beginnt sich ein Teil der Substanz zu lösen. Man erhöht dann die Temperatur auf 150°. Nach 12—18 Min. ist die überwiegende Menge der Substanz gewöhnlich in Lösung gegangen und eine schwarzbraune ölige Flüssigkeit entstanden. Sobald sich alles gelöst hat, nimmt man die heißen Bomben aus dem Ölbad und läßt sie auf Sägespänen langsam erkalten. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wird im Vak. bei 40° möglichst weit abgedampft. Den schwarzbraunen, sirupösen Rückstand versetzt man unter guter Außenkühlung vorsichtig mit Eisbrei, um die letzten Reste Oxychlorid zu zerstören. Die braune wäßr. Lösung wird filtriert und dann erschöpfend ausgeäthert. Die ätherischen Extrakte werden einen Tag über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vak. destilliert. Bei der Destillation im Schwertkolben geht zwischen 106 und 107°/12 mm ein ganz schwach gelb gefärbtes Öl über, das beim Abkühlen zu einer gelbstichigen Krystallkruste erstarrt. Ausb. bis zu 30% d. Th. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wenig absol. Alkohol und spritzt mit Wasser bis eben zur Trübung an. Das reine Produkt krystallisiert in schönen großen, an den Enden abgeflachten farblosen Spießen, die bei 37° schmelzen. Der neue Chlorkörper löst sich leicht in absol. Äthanol, absol. Methanol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther. Er ist in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen verhältnismäßig leicht flüchtig.

5.350 mg Sbst.: 5.730 mg CO₂, 0.750 mg H₂O. — 3.121 mg Sbst.: 0.544 ccm N₂ (21.5°, 754 mm).

C₅H₅O₂N₂Cl₂. Ber. C 29.00, H 1.44, N 20.25, Cl 33.82.

Gef. „ 29.21, „ 1.57, „ 20.04, „ 34.03.

2-Methyl-5-nitro-4.6-diamino-pyrimidin (XII).

0.3 g 2-Methyl-4.6-dichlor-5-nitro-pyrimidin werden in der eben erforderlichen Menge absol. Äthanol bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung wird dann unter Eiskühlung tropfenweise mit 5 ccm alkohol. Ammoniak versetzt. Man läßt ½ Stde. bei 0° stehen, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht zur Entfernung von Ammoniumchlorid mehrmals mit wenig eiskaltem Wasser. Ausb. 75% d. Th. Die neue Substanz kommt

aus viel heißem Wasser in feinen weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 234° bis 235° (unt. Zers.). Die freie Base sublimiert zwischen 155 und 160°/12 mm. Sie ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Benzol und unlöslich in kaltem Wasser. Die Base ist einwertig und reagiert gegen Lackmus neutral.

4.618 mg Sbst.: 5.989 mg CO₂, 1.659 mg H₂O. — 3.507 mg Sbst.: 1.267 ccm N₂ (23°, 753 mm).

C₅H₇O₂N₃. Ber. C 35.51, H 4.14, N 41.38. Gef. C 35.37, H 4.02, N 41.29.

Pikrat: Aus Äthanol gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 233–235° (Zers.).

4.683 mg Sbst.: 5.684 mg CO₂, 1.050 mg H₂O. — 3.348 mg Sbst.: 0.816 ccm N₂ (24°, 757 mm).

C₁₁H₁₀O₉N₈. Ber. C 33.16, H 2.51, N 28.14. Gef. C 33.10, H 2.50, N 27.98.

Salzsaures Salz: Man versetzt eine konzentrierte Methanol-Lösung der freien Base mit einigen Tropfen methylalkohol. Salzsäure und spritzt dann mit Äther bis zur eben bleibenden Trübung an. Nach einiger Zeit krystallisiert das salzsaure Salz, das durch Umfällen aus Methanol-Äther gereinigt wird. Es zersetzt sich beim Erhitzen langsam zwischen 200 und 220° unter Abspaltung von Ammoniumchlorid.

2-Methyl-4-oxy-5-carbäthoxyamino-pyrimidin (XIII).

Äquimolekulare Mengen von salzsaurem Acetamidin, der Natriumverbindung des Carbäthoxyamino-formyl-essigesters¹²⁾ und ein geringer Überschuß Ätznatron werden in möglichst wenig Wasser gelöst und die konzentrierten wäbr. Lösungen vereinigt. Es wird unter gelegentlichem Umschütteln 48 Stdn. stehen gelassen und dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit hat bereits eine geringe Abscheidung von Krystallen begonnen, die durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure bis zur eben lackmus-sauren Reaktion erheblich verstärkt wird. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und anschließend so oft aus heißem Wasser umkrystallisiert, bis sie einheitlich in derben weißen Stäbchen erscheinen. Das gebildete 2-Methyl-4-oxy-5-carbäthoxyamino-pyrimidin reagiert schwach lackmusalkalisch. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es schmilzt bei 260–261° (unt. Zers.). Die Ausbeute beträgt selten mehr als 30% d. Th.

4.957 mg Sbst.: 8.840 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 3.457 mg Sbst.: 0.636 ccm N₂ (24°, 760 mm).

C₈H₁₁O₃N₃. Ber. C 48.73, H 5.58, N 21.32. Gef. C 48.64, H 5.60, N 21.15.

Pikrat: Eine heiße konzentrierte wäbr. Lösung der freien Base wird mit einem Überschuß wäbr. Pikrinsäurelösung versetzt. Erst nach längerem Stehenlassen kommt das Pikrat in intensiv gelben abgeschragten Spießeln, die sich aus wenig Wasser mit einem Mol. Krystallwasser umlösen lassen. Schmp. 180–182°.

5.210 mg Sbst.: 7.259 mg CO₂, 1.800 mg H₂O. — 2.542 mg Sbst.: 0.421 ccm N₂ (26°, 747 mm).

C₁₄H₁₄O₁₀N₆+H₂O. Ber. C 37.84, H 3.60, N 18.92.

Gef. „ 38.00, „ 3.60, „ 18.91.

Salzsaures Salz: Aus Alkohol-Äther büschelartig angeordnete, dicke Rhomben, die beim Erhitzen bis 300° nicht schmelzen.

2-Methyl-4.5-dioxy-pyrimidin (XV).

3 g 2-Methyl-4-oxy-5-carbäthoxyamino-pyrimidin werden in 20 ccm konz. Salzsäure suspendiert und im Bombenrohr 1 Stde. auf 120° bis 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine klare, schwach gelb

¹²⁾ T. B. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 798 [1912].

gefärbte Lösung. Beim Öffnen der Bombe entweicht Äthylchlorid, das mit grüner Flamme abbrennt. Die Lösung wird im Vak. mehrmals mit Wasser zur Trockne gedampft, bis alle Salzsäure vertrieben ist. Das entstandene salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und nach mit einem größeren Überschuß an Kaliumcarbonat versetzt. Die dabei auftretende Ammoniak-Entwicklung ist nach etwa 2 Stdn. beendet, jedenfalls wird nach dieser Zeit bei weiterem Carbonat-Zusatz kein Ammoniakgeruch mehr wahrgenommen. Man sättigt nun die Lösung mit Carbonat und läßt etwa 30 Min. stehen. Dann hat sich das in schönen, glasklaren derben Nadeln kristallisierende Kaliumsalz des 2-Methyl-4.5-dioxy-pyrimidins völlig an der Oberfläche abgeschieden. Es wird über eine Glasfilternutsche abgesaugt, gut getrocknet und dann in einem Überschuß verd. Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wird im Vak. mehrmals zur Trockne gedampft, bis die überschüssige Säure restlos vertrieben ist. Durch Sublimation bei 150°/12 mm wird das erhaltene 2-Methyl-4.5-dioxy-pyrimidin aus dem Rückstand isoliert. Ausb. bis zu 40% d. Th. Aus wenig reinem Eisessig kristallisiert das neue Produkt in glasklaren, großen monoklinen Oktaedern. Schmp. 231° (unt. Zers.).

5.339 mg Sbst.: 9.349 mg CO₂, 2.280 mg H₂O. — 3.242 mg Sbst.: 0.636 ccm N₂ (24°, 747 mm).

C₅H₈O₂N₂. Ber. C 47.62, H 4.76, N 22.22. Gef. C 47.76, H 4.78, N 22.16.

Der neue Stoff reagiert stark lackmussauer, ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, löslich in Eisessig und anderen Säuren, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester. Mit konzentrierter wäßr. Kupfersulfatlösung fällt ein charakteristisches grünblaues Kupfersalz, das in klaren Oktaedern kristallisiert.

2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxy-pyrimidin-essigsäure-(5)-äthylester (XVI).

In 100 ccm 5.14-proz. Kalilauge werden zuerst 10 g Acetbernsteinsäure-ester¹³⁾ und dann 8.56 g Pseudo-äthyl-thioharnstoff-hydrobromid gelöst. Nach 8-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und von den entstandenen Kristallen abfiltriert. Ausb. 2.1 g (12% d. Th.). Der 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxy-pyrimidin-essigsäure-(5)-äthylester reagiert neutral; er läßt sich aus Wasser umkristallisieren; Schmp. 163°.

5.162 mg Sbst.: 9.770 mg CO₂, 2.870 mg H₂O. — 3.430 mg Sbst.: 0.321 ccm N₂ (25°, 755 mm). — 5.770 mg Sbst.: 5.350 mg BaSO₄.

C₁₁H₁₆O₃N₂S. Ber. C 51.56, H 6.25, N 10.93, S 12.50.

Gef. „ 51.62, „ 6.22, „ 10.65, „ 12.74.

Die im folgenden beschriebenen Kondensationen von Malonsäure-dinitril-Derivaten mit Amidinen und Harnstoff-Abkömmlingen³⁾ wurden sämtlich in gleicher Weise durchgeführt.

Genau äquivalente Mengen der beiden Reaktionspartner wurden in alkoholischer Lösung vereinigt, wobei die Amidin- oder Harnstoff-Komponente zuvor mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Freiheit gesetzt wurde. Zu diesem Zweck wurde zuerst ein Stück blankes Natriummetall unter trockenem Xylol eingewogen. Die Menge der anderen Stoffe wurde

¹³⁾ M. Conrad, A. 188, 218 [1877].

dann auf diese gegebene Menge Natrium berechnet. Wir geben daher nur bei dem ersten Stoff eine genauere Beschreibung der Synthese; bei den weiteren mögen einige Zahlenangaben genügen.

Gleiches gilt für die Hydrierungen der Cyan-pyrimidine, bei denen stets vollkommen analog gearbeitet wurde.

2-Äthyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin (XVII).

0.605 g Natrium und 2.854 g salzsaures Propion-amidin wurden in je 75 ccm absol. Alkohol gelöst; die auf 0° abgekühlten Lösungen wurden vereinigt. Nach 15 Min. wurde vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat langsam unter Umrühren in eine in Eis stehende absol. alkoholische Lösung von 3.470 g Äthoxymethylen-malo-dinitril¹⁴⁾ eingegossen. Als bald trat eine intensiv citronengelbe Färbung auf, und nach wenigen Min. begann das 2-Äthyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin sich in glänzenden Kryställchen auszuschcheiden. Nach 1 Stde. wurde abfiltriert. Der Niederschlag wurde auf der Nutsche mit wenig eiskaltem absol. Alkohol gewaschen und so in rein weißen, rhombischen Tafeln erhalten; Ausb. 3.360 g (80% d. Th.). Nach Umkrystallisieren aus Methanol oder Sublimieren bei 100°/14 mm betrug der Schmp. 198°. Das Krystallisat aus Methanol erscheint wie das Rohprodukt in rhombischen Tafeln, das Sublimat in prismatischen Säulen.

5.153 mg Sbst.: 10.715 mg CO₂, 2.490 mg H₂O. — 2.140 mg Sbst.: 0.682 ccm N₂ (24.5°, 761 mm).

C₇H₈N₄. Ber. C 56.75, H 5.40, N 37.84. Gef. C 56.71, H 5.41, N 37.11.

Das Pikrat des neuen Stoffes krystallisiert in blaßgelben abgeschrägten Täfelchen vom Schmp. 198.5°.

2-Äthyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin (XVIII).

2 g 2-Äthyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst. Weitere 60 ccm Eisessig wurden bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und zu der Lösung des Pyrimidins hinzugefügt. Nun wurde mit Palladium-Tierkohle bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 14 Stdn. waren 650 ccm Wasserstoff aufgenommen; berechnet waren 645 ccm. Das salzsaure 2-Äthyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin war in reichlichen Mengen ausgefallen; es wurde durch Verdünnen mit Wasser gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand in wenigen Tropfen Wasser aufgenommen. Beim Anspritzen mit Alkohol entstand eine flockige Fällung, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ausb. 2.690 g (88% d. Th.). Das 2-Äthyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin wurde daher als Pikrat zur Analyse gebracht; lange, derbe gelbe Prismen vom Schmp. 228—229°, die beim Trocknen im Vak. bei 78° zu einem Pulver vom Schmp. 229° zerfallen.

4.993 mg Sbst.: 6.945 mg CO₂, 1.390 mg H₂O. — 2.844 mg Sbst.: 0.571 ccm N₂ (24.5°, 753 mm).

C₇H₁₂N₄ · 2C₆H₅O₇N₃ = C₁₆H₁₈O₁₄N₁₀. Ber. C 37.38, H 2.95, N 22.95.

Gef. „ 37.93, „ 3.12, „ 22.82.

¹⁴⁾ O. Diels, B. 55, 3441 [1922].

2-Phenyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin (XIX).

1.106 g Benzamidin-hydrochlorid, 0.169 g Natrium und 0.884 g Äthoxy-methylen-malo-dinitril lieferten 0.432 g Substanz (35% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol schmilzt der Stoff bei 226° (Zers.).

4.435 mg Sbst.: 10.975 mg CO₂, 1.690 mg H₂O. — 2.268 mg Sbst.: 0.554 ccm N₂ (23°, 756 mm).

C₁₁H₈N₄. Ber. C 67.35, H 4.12, N 28.57. Gef. C 67.44, H 4.26, N 28.02.

Pikrat: Aus Äthanol feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 196°.

2-Phenyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin (XX).

500 mg 2-Phenyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin wurden in Eisessig-HCl mit Palladium-Tierkohle hydriert. In 7 Stdn. wurden 124 ccm Wasserstoff aufgenommen. Das 2-Phenyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin-dihydrochlorid krystallisiert in sehr langen, dünnen, verzweigten Nadeln, die bei 291—292° schmelzen. Ausb. 625 mg (90% d. Th.).

2.180 mg Sbst.: 0.397 ccm N₂ (21°, 743 mm).

C₁₁H₁₄N₄Cl₂. Ber. N 20.51. Gef. N 20.67.

Pikrat: Feine dunkelgelbe Nadelchen vom Schmp. 226—227°.

5.106 mg Sbst.: 7.740 mg CO₂, 1.330 mg H₂O. — 3.057 mg Sbst.: 0.556 ccm N₂ (24.5°, 753 mm).

C₁₁H₁₂N₄ · 2C₂H₅O₇N₃ = C₂₃H₁₈O₁₄N₁₀. Ber. C 41.94, H 2.64, N 21.27.

Gef. „ 41.34, „ 2.91, „ 20.68.

2-Äthylmercapto-5-cyan-6-amino-pyrimidin (XXI).

4.777 g Pseudo-äthyl-thioharnstoff-hydrobromid, 0.734 g Natrium und 3.482 g Äthoxy-methylen-malo-dinitril lieferten 0.772 g Substanz (16.5% d. Th.). Aus Methanol krystallisiert der Stoff in länglichen Tafeln vom Schmp. 141°. Er läßt sich bei 125°/13 mm sublimieren.

4.188 mg Sbst.: 7.180 mg CO₂, 1.670 mg H₂O. — 1.745 mg Sbst.: 0.447 ccm N₂ (24°, 761 mm).

C₇H₈N₂S. Ber. C 46.66, H 4.44, N 31.11, S 17.77.

Gef. „ 46.76, „ 4.46, „ 30.55, „ 17.62.

2.6-Diamino-5-cyan-pyrimidin (XXII).

0.933 g Guanidincarbonat wurden in Alkohol suspendiert und mit der Lösung von 0.370 g Natrium in Alkohol kräftig geschüttelt. Das Filtrat lieferte mit 0.980 g Äthoxy-methylen-malo-dinitril 0.135 g Substanz (13% d. Th.). Das Rohprodukt war gelb gefärbt und in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich. Bei 165° und 14 mm ging ein schwach gelbes, amorphes Sublimat über, das analysiert wurde. Es schmilzt nicht, sondern färbt sich von 300° ab langsam schwarz. Der Stoff ist stark basisch. Mit Guanidin-rhodanid an Stelle des Carbonats erhält man das gleiche Produkt in etwas schlechterer Ausbeute.

5.088 mg Sbst.: 8.250 mg CO₂, 1.700 mg H₂O. — 1.948 mg Sbst.: 0.851 ccm N₂ (24°, 761 mm).

C₅H₆N₅. Ber. C 44.44, H 3.70, N 51.82. Gef. C 44.22, H 3.74, N 50.27.

Äthoxy-äthyliden-malo-dinitril (XXIII).

Entsprechend der Vorschrift von Diels¹³⁾ für das Äthoxy-methylen-malo-dinitril wurden 3 g Malonsäure-dinitril mit 8 g Orthoessigester in 15 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Vertreiben der Hauptmenge des Lösungsmittels bei 60° im Vak. wurde der Rückstand über Nacht im evakuierten Exsiccator über Ätznatron getrocknet. Das schwachgelbe Rohprodukt wurde aus absol. Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 6.16 g (100% d. Th.). Lange, derbe, glänzend weiße Nadeln vom Schmp. 87°. Die Reindarstellung gelingt weit leichter als die des niedrigeren Homologen, das stets mit festhaftenden braunen Schmierungen verunreinigt ist.

2.459 mg Sbst. 0.450 ccm N₂ (23.5°, 742 mm).

C₇H₈ON₂. Ber. N 20.59. Gef. N 20.60.

2.4-Dimethyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin (XXIV).

2.094 g Acet-amidin-hydrochlorid, 0.510 g Natrium und 3.018 g Äthoxy-äthyliden-malo-dinitril lieferten 1.895 g Substanz (58% d. Th.). Aus Äthanol kommt der Stoff in 6-eckigen langen Prismen. Schmp. 220.5°.

2.835 mg Sbst.: 5.910 mg CO₂, 1.320 mg H₂O. — 1.970 mg Sbst.: 0.652 ccm N₂ (21.5°, 739 mm).

C₇H₈N₄. Ber. C 56.75, H 5.40, N 37.84. Gef. C 56.86, H 5.17, N 37.30.

2.4-Dimethyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin (XXV).

1.5 g 2.4-Dimethyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin wurden in Eisessig-HCl mit Palladium-Tierkohle hydriert. In 6 Stdn. wurden 490 ccm Wasserstoff aufgenommen. Das 2.4-Dimethyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin-dihydrochlorid krystallisiert aus wenig Wasser nach Anspritzen mit Alkohol in Nadeln vom Schmp. 192—193° (Zers.). Ausb. 1.820 g (81% d. Th.).

2.959 mg Sbst.: 4.060 mg CO₂, 1.580 mg H₂O. — 2.073 mg Sbst.: 0.461 ccm N₂ (22°, 742 mm).

C₇H₁₄N₄Cl₂. Ber. C 37.33, H 6.22, N 24.89. Gef. C 37.54, H 5.99, N 25.12.

Hrn. Professor Windaus sind wir für die Anregung und Förderung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

16. Ernst Späth, Johan Pieter Wiebaut und Friederike Kesztlér: Über das *N*-Methyl-myosmin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Laborat. für organ. Chemie
d. Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Im Verlaufe der an den beiden oben genannten Laboratorien begonnenen Arbeiten über Tabak-Alkaloide und verwandte Verbindungen wurde eine Untersuchung über das Dihydro-nicotyrin gemeinsam durchgeführt. Diese Base läßt sich, wie J. P. Wiebaut und J. Th. Hackmann¹⁾ gezeigt haben, durch Reduktion von Nicotyrin (Formel I) mit Zink und Salzsäure glatt darstellen. Diese Verbindung war aus mehreren Gründen von Interesse: Einmal konnte sie identisch sein mit dem Dihydro-nicotyrin, welches A. Pictet und P. Crépieux²⁾ durch Behandeln von Jod-nicotyrin mit Zink und verd.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 1157 [1932].

²⁾ B. 31, 2018 [1898].