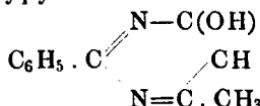


496. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

(Eingegangen am 5. August.)

Da ich schon seit längerer Zeit meine Untersuchungen über Pyrimidine¹⁾ abgebrochen habe und sie voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht wieder aufnehmen werde, möchte ich eine kurze Mittheilung über einige noch nicht beschriebene Verbindungen an dieser Stelle nachtragen, vornehmlich auch, um einen kleinen Irrthum zu berichten. In diesen Berichten XVIII, 2849 habe ich angegeben, dass das Phenylmethyloxypyrimidin

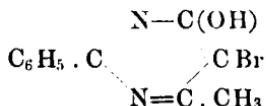


mit Brom zunächst ein sehr unbeständiges Additionsproduct liefert, welches am besten durch Kochen mit Alkohol in ein beständiges, in glänzenden, bei 260° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Bromid umgewandelt wird. Diesem Bromid wurde in Folge des damals zu hoch gefundenen Bromgehalts die Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2Br$ zugesprochen, obwohl der Kohlenstoffgehalt für diese Formel zu niedrig war. Diese Verbindung ist nachträglich wiederholt analysirt worden, und dabei hat sich herausgestellt, dass sie thatsächlich die Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2BrO$ besitzt:

Gefunden: C = 49.91, H = 4.18, Br = 30.12, N = 10.59 pCt.
Br = 30.53

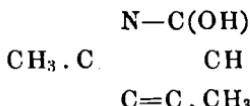
Berechnet: C = 49.81, H = 3.39, Br = 30.18, N = 10.56 →

Es hat sich ferner ergeben, dass das Brom nicht in das Phenyl eintritt, sondern das eine unersetzte Wasserstoffatom des Pyrimidinringes austauscht, so dass der Verbindung die Constitution



zukommt. Denn sowohl das Dimethyloxypyrimidin als auch das Aethylmethyloxypyrimidin geben ganz entsprechende Bromderivate.

Setzt man zu einer concentrirten, wässerigen Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Dimethyloxypyrimidins

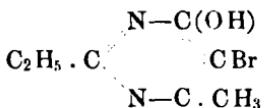


langsam Brom hinzu, so scheidet sich in schönen, farblosen Nadeln

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759, 2845.

das etwas schwer in Wasser lösliche bromwasserstoffsaure Salz des gebromten Dimethyloxypyrimidins ab. Dasselbe ist ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, beginnt bei 250° sich zu bräunen und zersetzt sich in weit höherer Temperatur ohne zu schmelzen. Auf Zusatz von Silbernitrat zur kalten Lösung des Salzes erhält man die Hälfte des in ihm enthaltenen Broms als Silberverbindung, beim Erwärmen jedoch wird auch die Base zersetzt und der Bromsilberniederschlag vermehrt sich, ohne dass es auf diese Weise möglich ist, sämmtliches Brom als Bromsilber zu gewinnen. Es wurde deshalb das Salz einerseits mit Silberlösung vorsichtig titriert, andererseits mit Kalk geäugt und so der Gesamtgehalt an Brom bestimmt und dabei im ersten Falle 28.44 pCt., im zweiten Falle 55.36 pCt. Brom gefunden, während sich für das Salz $C_6H_7BrN_2O$. HBr 28.17 pCt. und 56.33 pCt. berechnen.

Aus dem Aethylmethyloxypyrimidin lässt sich bei der geringeren Löslichkeit der Base das bromwasserstoffsaure Salz des Bromderivats nicht mehr so leicht darstellen. Es wurde daher Brom zur wässrigen Lösung der Base so lange hinzugefügt, bis keine Entfärbung mehr erfolgte, alsdann Ammoniak zugesetzt und verdampft. So wurde das freie Aethylmethylbromoxypyrimidin



in langen, farblosen, stark glänzenden Nadeln erhalten, die ziemlich schwer in Wasser, woraus sie umkristallisiert werden, löslich sind und bei 194—195° schmelzen.

Gefunden: C = 28.04, H = 4.65, N = 12.97, Br = 37.33 pCt.

Berechnet: C = 28.71, H = 4.15, N = 12.87, Br = 36.87 •

Eine alkoholische Lösung der Base giebt mit alkoholischer Kalilauge einen in langen, weissen Nadeln krystallisirenden, in Wasser äusserst leicht, schwieriger in Alkohol löslichen Niederschlag des Kaliumsalzes, der beste Beleg dafür, dass in dem Bromproduct die Hydroxylgruppe noch enthalten ist. Das Salz besitzt die Zusammensetzung $C_7H_8BrKN_2O + H_2O$ und wird bei 100° wasserfrei.

Das wasserhaltige Salz verlor bei 100° 6.8 und 6.63 pCt. H_2O , berechnet 7.0 pCt. H_2O , ebenso lieferte dasselbe 13.76 pCt. K, berechnet 13.9 pCt. Das wasserfreie Salz gab 31.21 pCt. Br, berechnet 31.30 pCt. Br.

Das bereits beschriebene Phenylmethylchlorpyrimidin $C_{11}H_9N_2Cl$ ¹⁾ wird durch Ammoniak in das Phenylmethylamidopyrimidin

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2520.

$C_{11}H_9N_2 \cdot NH_3$ übergeführt. Man erhitzt das Chlorid mit alkoholischem Ammoniak 15—20 Stunden in geschlossener Röhre auf 150—160°, dampft die vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirte Lösung ein, verdünnt den Rückstand mit Wasser und zieht mit Aether aus. Es hinterbleibt ein nach kurzer Zeit zu kleinen Prismen erstarrendes Oel. Aus einem Gemisch von Benzol oder Petroleumäther umkristallisiert bildet es bei 130° schmelzende Blätter oder Prismen, welche 71.36 pCt. Kohlenstoff und 6.03 pCt. Wasserstoff lieferten, während 71.35 pCt. Kohlenstoff und 5.94 pCt. Wasserstoff sich berechnen. Die Umsetzung des Chlorids zum Amid erfolgt nur sehr schwierig vollständig, und es ist daher die Reindarstellung des Amids mit Schwierigkeiten verknüpft. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

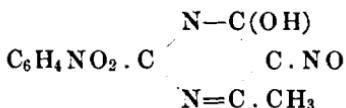
Das Chlorhydrat kristallisiert in flachen, leicht löslichen, bei 250° sich dunkel färbenden, bei 270° unter Zersetzung schmelzenden flachen Prismen. Das Jodhydrat fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur wässrigen salzauren Lösung nieder und kristallisiert aus mit Jodwasserstoffsäure angeäuertem heißen Wasser in gelben Prismen, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen und bei 190—200° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Das Platindoppelsalz kristallisiert in feinen, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslichen gelben flachen Nadeln, die bei 217—218° unter Zersetzung schmelzen. Es ist wiederholt bei verschiedenen Darstellungen des Amids analysirt worden und lieferte: Pt = 24.46, 24.55, 24.64, 24.65, 24.82 pCt., ferner C = 33.81 pCt., H = 3.38 pCt., N = 11.7 pCt. Die Verbindung $(C_{11}H_9N_2 \cdot NH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ verlangt Pt = 24.90 pCt., C = 33.89 pCt., H = 3.08 pCt., N = 10.8 pCt.

Beiläufig sei hier noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylmethyloxypyrimidin $C_{11}H_9N_2 \cdot OH$ neben dem Chlorid sich noch phosphorhaltige Producte bilden, deren Reindarstellung jedoch nicht gelang.

Trägt man Phenylmethyloxypyrimidin in ein Gemisch von 3 Theilen rauchender Salpetersäure und 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure ein, so löst es sich unter Erwärmung und unter Entwicklung rother Dämpfe auf. Giessst man nach eintägigem Stehenlassen der Lösung dieselbe in kaltes Wasser, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der aus Eisessig in kleinen zu Warzen vereinigten gelben Nadeln kristallisiert, bei 230° erweicht, bei 238—243° schmilzt und vielleicht aus einem Dinitroproduct besteht. Die Analysen stimmen jedoch schlecht zu einer Verbindung $C_{11}H_8N_2O \cdot (NO_2)_2 = C_{11}H_8N_4O_5$, besser zu einer von der Zusammensetzung $C_{11}H_8N_4O_4$, etwa $C_{11}H_8N_2O \cdot NO_2 \cdot NO$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Ber. für C ₁₁ H ₈ N ₄ O ₄		Gefunden		Ber. für C ₁₁ H ₈ N ₄ O ₅	
C	50.76	50.64	51.21	48.19	pCt.
H	3.08	3.98	4.11	2.90	»
N	21.53	20.93	20.86	20.29	»

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, die Zusammensetzung dieser Verbindung C₁₁H₈N₄O₄ sein sollte, so würde in ihr das Mononitro-derivat der Nitrosoverbindung



vorliegen. Ich werde jedenfalls später auf dieses Product, das zu eingehenderer Untersuchung einlädt, zurückkommen.

Bei der Reduction dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure gewinnt man keine fassbaren Producte, wohl aber lässt sie sich, wenn auch nicht bequem, durch Jodwasserstoffsäure reduciren. Man erwärmt das Nitroproduct mit 25—30 Theilen 50procentiger Jodwasserstoffsäure bis zum Eintritt der Reaction, entfernt die Flamme und erhält nach dem Erkalten glänzende braune rhombische Blättchen eines Perjodids. Dasselbe lässt sich nur aus Jodwasserstoffsäure umkristallisiren, zersetzt sich bei 170—171° unter Abscheidung von Jod, schmilzt aber selbst bei 280° noch nicht. Beim Kochen mit Wasser spaltet es Jod ab. Aus diesem Perjodid lässt sich das Jodhydrat durch Zusatz von schwefliger Säure bereiten. Es bildet kleine gelbe Prismen, deren Zusammensetzung C₁₁H₈N₂(NH₂)₂.2HJ gefunden worden ist. Es ist also tatsächlich bei der Reduction des Nitroproducts das Diamido-phenylmethyloxypyrimidin entstanden.

Gefunden: C = 27.96 pCt., H = 3.77 pCt., J = 51.50 pCt.

Berechnet: C = 27.96 » H = 2.96 » J = 53.81 »

Aus der wässrigen Lösung des Jodhydrats scheidet Ammoniak die freie Base in goldglänzenden, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die bei 210° sich schwärzen und bei 232—240° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Base als C₁₁H₈N₂O.(NH₂)₂.

Gefunden: C = 61.16 pCt., H = 6.02 pCt., N = 26.8 pCt.

C = 62.55 » H = 6.09 »

Berechnet: C = 61.11 » H = 5.56 » N = 25.9 »

In Natronlauge ist die freie Base löslich. Das salzaure Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in gelben, bei 215—218°

schmelzenden Nadeln. Das Platindoppelsalz krystallisiert aus Wasser in gelben unschmelzbaren Nadeln.

Gefunden: C = 21.44 pCt., H = 2.47 pCt., Pt = 31.45 pCt.

Berechnet: C = 21.12 , H = 2.22 , Pt = 31.04 ,

Es hat demnach die Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Auch bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich von Hrn. Lifschütz auf's Eifrigste unterstützt worden.

497. Gerhard Krüss: Ueber das Atomgewicht des Goldes.
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Junihefte des »Journal of the chemical society« erschien von Thorpe und Laurie eine Arbeit über das Atomgewicht des Goldes, nach welcher sich aus den Beziehungen zwischen Gold und Bromkalium, Silber, beziehungsweise Bromsilber im Mittel der Werth 196.852 für das Atomgewicht des Goldes ergab. Nach schon früher veröffentlichten Untersuchungen des Verfassers war das Atomgewicht dieses Elementes dahingegen gleich 196.64 anzunehmen.¹⁾ Gegenüber den grossen Differenzen der bisherigen Angaben über das Atomgewicht des Goldes besteht allerdings zwischen dem Thorpe-Laurie'schen und dem vom Verfasser gefundenen Werthe eine schon bessere Uebereinstimmung.

Immerhin war das Resultat von Thorpe und Laurie für mich zuerst um so mehr überraschend, als jene Forscher zu einem anderen Werthe gelangt waren gerade durch Untersuchung der Zusammensetzung des Kaliumauribromides, desselben Salzes, welches mir bei früherer Untersuchung einen etwas kleineren Werth liefert hatte. Aus Folgendem ist nun ersichtlich, dass nicht die Thorpe-Laurie'sche Zahl 196.85, sondern der früher vom Verfasser vorgeschlagene Werth 196.64 für das Atomgewicht des Goldes vorzuziehen ist, dass sogar die Atomgewichtsbestimmungen von Thorpe und Laurie selbst für letzteren Werth sprechen und nur die Nichtberücksichtigung eines Faktors irrthümlicher Weise zu dem höheren Werthe 196.85 führte.

Thorpe und Laurie verfuhrten in der Weise, dass sie eine eingewogene Menge Kaliumauribromid durch Erhitzen bis zur Gewichts-

¹⁾ G. Krüss: Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes, München 1886; Diese Berichte XX, 205; Ann. Chem. Pharm. 238, 30—77 und 242—275.