

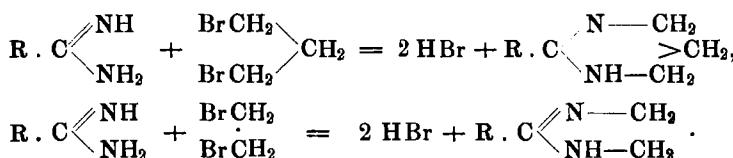
gerodt behandeln.¹⁾ Wenn dieser seinerseits bezüglich der Jodoso- und Jodosäuren dasselbe Verhalten beobachten will, so habe ich hiergegen nichts einzuwenden. Nur möchte ich ihn dann bitten, diese Verbindungen etwas sorgfältiger zu studiren als er es mit den carboxylfreien gethan hat, um mir dadurch zeitraubende und unliebsame Bichtigungen zu ersparen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

405. A. Pinner: Ueber sauerstofffreie Pyrimidine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

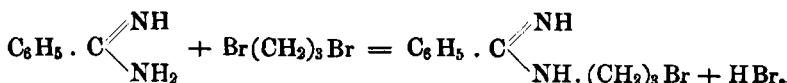
Schon vor mehreren Jahren habe ich versucht, aus den Amidinen sauerstofffreie Pyrimidine darzustellen, indem ich Trimethylenbromid und Aethylenbromid auf freies Benzamidin einwirken liess. Hierbei sollten hydrierte Pyrimidine und fünfgliederig-ringförmige, zwei Stickstoffatome enthaltende Verbindungen nach den Gleichungen entstehen:



Es wurde bei der leichten Zersetzungkeit der freien Amidine namentlich bei Gegenwart von Alkalien Benzamidin aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt, in einem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst und so von der Lauge getrennt, und mit den Bromiden bei ca. 30—40° mehrere Wochen stehen gelassen. Da hierbei sehr reichlich Benzamid sich bildete, wurde das nach dem Verdunsten des Alkoholäthers schliesslich zu einer Krystallmasse erstarrte Reactions-

¹⁾ Zunächst habe ich einige Versuche über Jodosobenzol, dessen Studium bislang so sehr vernachlässigt worden ist, angestellt. Jodosobenzol sowie Jodobenzol lassen sich leicht in eine jodhaltige, organische, stickstofffreie Base überführen, welche aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei macht, in Wasser löslich ist und stark alkalisch reagirt. Aus ihren Haloidsalzen wird sie durch feuchtes Silberoxyd in Freiheit gesetzt. Ihre Salze sind denen des Bleis, noch mehr aber denen des Thalliums sehr ähnlich; das Sulfat ist löslich, die Haloidsalze sind Niederschläge, welche ganz wie die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleis und Thalliums aussehen. Kaliumbichromat erzeugt einen feurig orangefarbenen Niederschlag. Ein aus dem Sulfat mittels Salpetersäure erhaltenes Nitrat ist ziemlich löslich und krystallisiert gut; seine Lösung wirkt auf Frösche als ein heftiges Gift. Eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Base ist im Gange.

product wiederholt in verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung mit Alkali gefällt, um das Benzamid zu entfernen. Die in Aether aufgenommene freie Base erstarrte nach Verjagung des Aethers bei langem Stehen zu einer öldurchtränkten Masse. Die Krystalle zeigten sich stark bromhaltig, sodass sie als hauptsächlich aus Brompropylbenzamidin bestehend, die oben erwähnte Umsetzung nur zur Hälfte erlitten haben konnten:



Das Oel aber war der Hauptsache nach thattsächlich Phenyltetrahydropyrimidin oder Trimethylenbenzamidin,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N}—\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}—\text{CH}_2 > \text{CH}_2$. Es wurde zuerst bei gewöhnlichem Luft-

druck destillirt, da es aber hierbei nur unter starker Zersetzung bei 290—300° überging, wurde bei einem zweiten Versuch die Destillation im Vacuum, bei 100 mm Druck, ausgeführt. Aber auch hierbei erfolgt die Destillation nur unter Zersetzung (bei 220°), denn das Destillat riecht stark nach Ammoniak. Da sowohl die Base als auch ihre einfachen Salze nicht zum Krystallisiren zu bringen waren, vielmehr dicke, farblose Syrupe darstellten, so wurde das Platinsalz zur Analyse bereitet. Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzauren Lösung der Base in gelben, spitzen Prismen aus, welche sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen, daraus in prachtvollen langen Prismen krystallisiren und bei 215° unter völliger Zersetzung schmelzen.

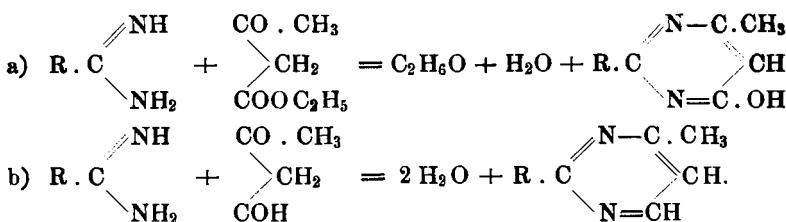
Analyse: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$.

Procente: C 32.92, H 3.56, Pt 26.61.

Gef. » » 33.09, » 3.91, » 26.14, 26.00, 27.01.

Die bei den in gleicher Weise ausgeführten Versuchen mit Aethylenbromid gewonnenen Producte sollen später gelegentlich beschrieben werden.

Da die Ausbeuten bei dieser Reaction viel zu wünschen übrig liessen, habe ich damals die Untersuchung abgebrochen. Vor Kurzem aber habe ich wieder eine Reihe von Versuchen unternommen, um auf anderem Wege zu sauerstofffreien Pyrimidinen zu gelangen. Zunächst schien es von vornherein so gut wie sicher, dass, da aus Acetessigester und Amidinen in höchst einfacher und glatter Reaction die Oxypyrimidine sich bilden, das als Aldehyd der Acetessigsäure aufzufassende Formylaceton noch leichter mit Amidinen zu den gewünschten sauerstofffreien Pyrimidinen sich würde umsetzen können:



Allein es war mir bisher nicht möglich, diese Umsetzung zu verwirklichen. Es wurde nach der Vorschrift von Claisen¹⁾ Formylacetonatrium dargestellt und entweder direct oder nach Ueberführung in das Kupfersalz und Wiederumwandlung des letzteren in das Natriumsalz mit salzaurem Benzamidin zusammen stehen gelassen. Es trat erst nach langer Zeit geringe Ausscheidung von Krystallen ein, die aber als zum Theil aus Benzamid, zum Theil aus glycolsaurem Benzamidin bestehend sich zeigten. Letzteres krystallisiert aus Alkohol in bei 212° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich lösen.

Analyse: Ber. für C₆H₅ · C(NH)NH₂ · C₂H₄O₃.

Procente: C 55.10, H 6.12, N 14.29.

Gef. » » 54.70, 54.16, » 6.26, 6.21, » 13.84, 13.87.

Die Lösung des Salzes, mit Goldchlorid versetzt, gab das Golddoppelsalz des Benzamidins in langen gelben, bei 220° schmelzenden Nadeln, welches 42.73 pCt. anstatt der berechneten 42.70 pCt. Gold ergab und sich mit dem aus Benzamidin direct dargestellten Golddoppelsalz identisch erwies.

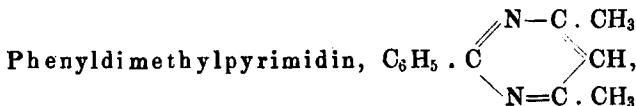
Da also Formylaceton ein negatives Resultat lieferte, wurde Acetylaceton und zwar mit besserem Erfolge auf Amidin einwirken

$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$
gelassen und hierbei Pyrimidine der Zusammensetzung R.C

erhalten. Es sei jedoch gleich vorausgeschickt, dass bei den aliphatischen Amidinen ölige Substanzen entstehen, welche bisher noch nicht näher untersucht worden sind. Dagegen scheiden sich bei Anwendung aromatischer Amidine die gewonnenen Pyrimidine in schönen Krystallen aus.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das betreffende salzaure Amidin in wenig Wasser gelöst, mit 2 Mol. einer 30 proc. Kaliumcarbonatlösung und dann mit der berechneten Menge Acetylaceton versetzt und stehen gelassen wurde. Es schied sich nach mehr oder minder kurzer Zeit das Pyrimidin aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die hier beschriebenen Pyrimidine sind kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und in Säuren löslich. Sie destillieren ohne jegliche Zersetzung bei hoher Temperatur.

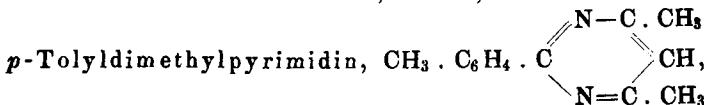
¹⁾ Claisen und Stylos, diese Berichte 21, 1144.



bildet lange, bei 83° schmelzende Nadeln, welche bei 276° destilliren.

Analyse: Ber. für C₁₂H₁₂N₂.

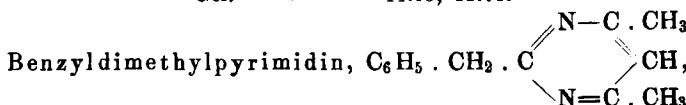
Procente: C 78.26, H 6.52, N 15.21.
Gef. » » 77.99, » 6.74, » 15.31.



scheidet sich sehr schnell aus und bildet lange, seidenglänzende, bei 128° schmelzende Nadeln. Es siedet bei 294°.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₄N₂.

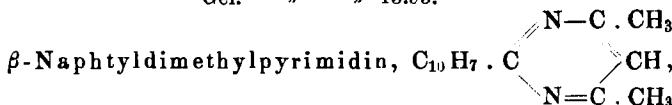
Procente: N 14.14.
Gef. » » 14.13, 13.74.



isomer der Tolylverbindung, bildet lange, bei 80° schmelzende Nadeln, welche bei 274° sieden.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₄N₂.

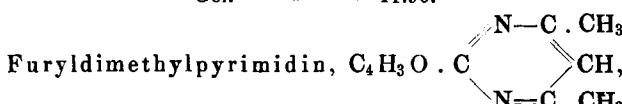
Procente: N 14.14.
Gef. » » 13.95.



bildet farblose, bei 116—117° schmelzende Nadeln, welche weit oberhalb 360° ohne jede Zersetzung sieden.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₄N₂.

Procente: N 12.34.
Gef. » » 11.96.



scheidet sich zunächst als Oel aus, welches innerhalb einiger Tage erstarrt. Es gleicht völlig der Phenylverbindung, schmilzt bei 54° und siedet bei 263°.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₀N₂O.

Procente: N 16.08.
Gef. » » 15.86.

Bei diesen Versuchen, welche später fortgesetzt werden sollen, hat mir Hr. N. Caro dankenswerthe Hülfe geleistet.