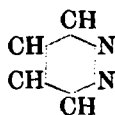


236. S. Gabriel und James Colman: Ueber das Pyrimidin.

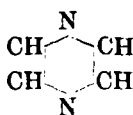
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

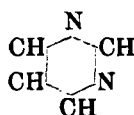
Vom Benzol leiten sich bekanntlich drei Diazine ab, nämlich



Pyridazin



Pyrazin

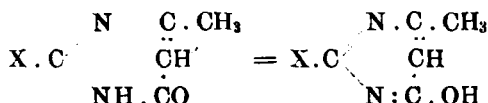


Pyrimidin.

Nur die beiden erstgenannten sind bisher dargestellt worden; sie unterscheiden sich sehr erheblich in ihren Eigenschaften, denn während das Pyridazin bei -8° schmilzt und bei $208^{01)}$ resp. $206-206.2^{02)}$ siedet, schmilzt das Pyrazin bei $47^{03)}$ resp. $52-52.5^{04)}$ und kocht bereits bei 115° [730 mm]⁵⁾ resp. 118° [768.4 mm]³⁾ resp. $115.5-116^{\circ}$ [747 mm]⁴⁾, also etwa 90° niedriger, als das Orthodiazin.

Es schien daher von Interesse, die Herstellung des Pyrimidins zu versuchen und zu prüfen, ob es in seinen Eigenschaften dem Orthodiazin oder dem Paradiazin näher steht.

Als Ausgangsmaterial wählten wir zunächst ein Pyrimidon (=Oxypyrimidin) von der Formel:



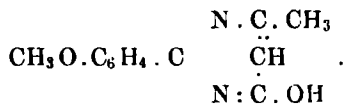
Körper dieser Constitution entstehen bekanntlich mit Leichtigkeit nach der von A. Pinner aufgefundenen Reaction aus Amidinen, $\text{X} \cdot \text{C} (: \text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, und Acetessigester unter Austritt von Wasser und Alkohol. In einem solchen Oxypyrimidin sollte die Hydroxylgruppe durch Chlor und dann durch Wasserstoff ersetzt, darauf die Radicale X und Methyl zu Carboxyl oxydirt und die so entstandene Dicarbonsäure durch Erhitzen in Kohlensäure und Pyrimidin gespalten werden.

Da uns bei früheren Versuchen⁶⁾ der Ersatz des Phenetolrestes $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ gegen Wasserstoff ziemlich befriedigend gelungen war,

¹⁾ E. Täuber, diese Berichte 28, 451.²⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 408.³⁾ C. Stoeck, Journ. f. prakt. Chem. 51, 449.⁴⁾ S. Gabriel, diese Berichte 27, 2019.⁵⁾ L. Wolff, diese Berichte 26, 723.⁶⁾ Diese Berichte 32, 406.

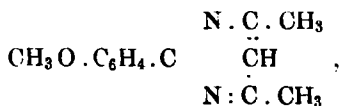
wählten wir auch im vorliegenden Falle den Rest eines Phenoläthers nämlich $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, als Radical X, d. h. wir bereiteten uns

Methoxyphenyl-methyl-oxy-pyrimidin,



Der Austausch des Hydroxyls gegen Chlor vollzieht sich, wenn man Phosphoroxychlorid anwendet, mit der grössten Leichtigkeit¹⁾. Allein bei dem Versuche, die entstandene Chlorverbindung durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren, stiessen wir auf dieselben Schwierigkeiten, denen A. Pinner begegnet ist, als er Phenylmethylchlorpyrimidin mit Zinn oder Zink und Salzsäure behandelte: es trat nämlich nicht Wasserstoff, sondern Hydroxyl für das Halogen ein.

Nach diesem Misserfolg benutzten wir als Ausgangsmaterial eine von vornherein sauerstofffreie Base und zwar ein dreifach substituirtes Pyrimidin,



Methoxyphenyl-dimethyl-pyrimidin,

welches wir uns aus Anisamidin und Acetylaceton bereitet hatten. Diese Base wurde durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure zu Oxyphenyldimethylpyrimidin verseift und alsdann mit einer Menge Chamäleon oxydirt, welche darauf bemessen war, alle 3 Seitenketten des Pyrimidinringes zu Carboxylen zu oxydiren; es ergab sich aber, dass nicht die erwartete Tricarbonsäure entstanden, sondern dass ein Theil der Base offenbar völlig zerstört, ein anderer kleiner Theil unter Oxydation des Oxyphenylrestes in Dimethylpyrimidinmonocarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{CO}_2\text{H}$, übergegangen war. Letztere zerfiel beim Erhitzen in Kohlensäure und Dimethylpyrimidin.

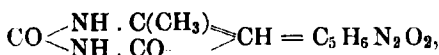
Die weitere Oxydation der Dimethylbase würde voraussichtlich zur entsprechenden Dicarbonsäure geführt und letztere würde wohl beim Erhitzen das gewünschte Pyrimidin geliefert haben; allein die Ausbeute an Dimethylpyrimidincarbonsäure war so gering, dass wir diesen Weg verliessen.

Wir wandten uns daher einem anderen, allerdings wieder sauerstoffhaltigen Ausgangsmaterial zu, welches aber nur eine Seitenkette,

¹⁾ Auch andere Oxypyrimidine (z. B. Phenylmethyloxy-pyrimidin) werden durch Phosphoroxychlorid viel bequemer, als durch Pentachlorid in die entsprechenden chlorirten Basen (z. B. Phenylmethylchlorpyrimidin) übergeführt. Letzteres geht, wie später gezeigt werden soll, durch Zinkstaub und Wasser in eine chlorfreie, flüchtige Base über.

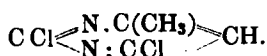
nämlich Methyl, am Pyrimidinring aufwies; wenn es gelang, den Sauerstoff zu entfernen, so bedurfte es also nur einer Oxydation, die Seitenkette in Carboxyl zu verwandeln, und die entstandene Monocarbonsäure konnte beim Erhitzen Pyrimidin liefern.

Einen Körper, der diesen Anforderungen entsprach, fanden wir in R. Behrend's Methyluracil,



welches bekanntlich aus Harnstoff und Acetessigester bequem bereitet werden kann.

Während nun das Methyluracil durch ein Gemenge von Phosphor-penta- und -oxychlorid bei 125° nach Behrend in die Trichlorverbindung $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2$ übergeht, verwandelt es sich, wie wir fanden, wenn es mit Phosphoroxychlorid allein gekocht wird, unter Austausch von O_2H_2 gegen Cl_2 glatt in Methylchlorpyrimidin,



Die Reduction desselben bot anfangs Schwierigkeiten: es wird nämlich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu Methyloxypyrimidin, $\text{C}_4\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{N}_2$, und durch Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Methyljodpyrimidin, $\text{C}_4\text{H}_2\text{J}(\text{CH}_3)\text{N}_2$, also in beiden Fällen nur partiell reducirt. Dagegen glückte der Austausch beider Halogenatome gegen Wasserstoff durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub: es bildete sich in guter Ausbeute Methylpyrimidin. Oxydirt, ergab diese Base reichlich die erwartete Monocarbonsäure, welche sich durch Wärme zerlegen liess in Kohlensäure und Pyrimidin.

Letztere Base siedet bei 123.5—124°, also nur wenige Grade höher, als das isomere Pyrazin; auch die in vorliegender Arbeit beschriebenen Basen Mono- und Di-methylpyrimidin kochen nur wenig höher, als die entsprechenden Pyrazinderivate.

Die experimentellen Einzelheiten sind im Folgenden beschrieben.

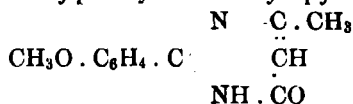
I. Versuche mit Anisamidin und Acetessigester.

9.5 g salzsaures Anisamidin werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 7 g Acetessigester und 20 ccm 10-procentiger Natronlauge versetzt und 48 Stunden lang stehen gelassen, wobei die klare Lösung zu einem Krystallbrei geseht.

Die abgesogene Masse krystallisirt aus siedendem, verdünntem Alkohol in büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln vom Schmp.

202—203°, die sich leicht in absolutem Alkohol, schwer in heissem Wasser lösen (6.5 g). Sie sind das erwartete

2-Methoxyphenyl-4-methyl-pyrimidon,



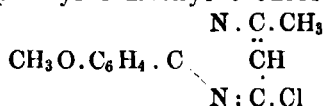
0.2164 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₁₂H₁₂N₂O₂. Ber. C 66.67, H 5.56.

Gef. » 66.49, » 5.73.

Erwärmt man 2 g dieser Base mit 4 ccm Phosphoroxychlorid 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, so entsteht eine klare Lösung; auf Eis gegossen, giebt sie ein weissliches, krystallinisches Gerinnsel, welches nach dem Abwaschen in 20 ccm heissem Alkohol gelöst wird; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei seidenglänzender Nadeln. Dieselben sintern von 84° an, schmelzen bei 89—90° und sind

2-Methoxyphenyl-4-methyl-6-chlor-pyrimidin.



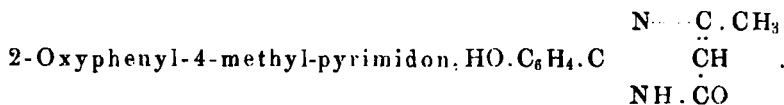
0.2059 g Sbst.: 0.1194 g AgCl.

0.1766 g Sbst.: 0.3947 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₁₂H₁₁N₂OCl. Ber. Cl 14.35, C 61.40, H 4.69.

Gef. » 15.14, » 60.96, » 5.04.

In der Absicht, die Chlorbase zu reduciren, wurde sie (1 g) mit 0.5 g rothem Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 2 Stunden lang gekocht. Dabei löste sich die Base zunächst auf, dann aber schieden sich schon während des Kochens farblose, glänzende Blättchen aus, deren Menge beim Erkalten der Lösung noch erheblich zunahm. Sie wurden auf einem Conus, dann auf Thon abgesogen, in heissem Wasser gelöst, die Lösung vom rothen Phosphor heiss abfiltrirt und mit Ammoniak versetzt, wonach sehr bald ein schneeweisses, sandiges Pulver ausfiel. Es bestand aus kleinen kurzen Prismen, die bei 265° noch nicht schmolzen. Den Analysen zu Folge lag aber nicht ein Pyrimidin, sondern ein Pyrimidon vor, nämlich



0.2225 g Sbst.: 0.5315 g CO₂, 0.102 g H₂O.

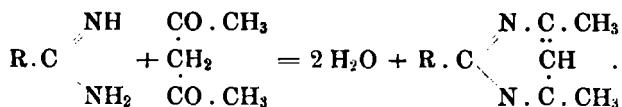
C₁₁H₁₀N₂O₂. Ber. C 65.35, H 4.95.

Gef. » 65.15, » 5.04.

Die Base löst sich in sehr verdünnter Salzsäure, wird durch stärkere in einen Brei des Chlorhydrats verwandelt und wird von fixen Alkalien leicht aufgenommen.

II. Versuche mit Anisamidin und Acetylaceton.

A. Pinner¹⁾ hat gezeigt, dass sich trisubstituierte Pyrimidine bilden, wenn man salzsaure Amidine und Acetylaceton in wenig Wasser mit Pottaschelösung versetzt und stehen lässt, wobei sich folgende Reaction vollzieht:



Wir brachten daher eine Lösung von 1.86 salzsaurem Anisamidin in 10 ccm Wasser mit 1 g Acetylaceton und einer Lösung von 2.76 g Pottasche in 5 ccm Wasser zusammen; das Gemisch begann nach wenigen Minuten radiaifaserige Krystallkugeln abzuscheiden und war bald zu einem farblosen Brei (A) erstarrt. Die Krystalle lösten sich auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser wieder auf und bestanden daher nicht aus dem gewünschten Pyrimidin, welches wasserunlöslich ist (s. weiter unten), stellten vielmehr ein Additionsproduct der beiden Componenten dar. Derselbe Körper entstand, als wir in einer ätherischen Lösung freies Amidin auf Acetylaceton wirken liessen, wobei wir wie folgt verfahren.

In 250 ccm Aether, die sich in einem Schütteltrichter befanden, wurden gleichzeitig 40 ccm 33-procentiger Kalilauge und eine Lösung von 6 g Anisamidinchlorhydrat in 30 ccm lauwarmem Wasser eingegossen und das Ganze sofort tüchtig durchgeschüttelt, wobei die als Emulsion abgeschiedene Base in den Aether übergang. Zu der abgehobenen Aetherschicht fügte man 7 g Acetylaceton, wonach sich sofort ein Niederschlag schuppiger, farbloser, wasserlöslicher Blättchen ausschied (ca. 6 g). Die Analyseu der über Schwefelsäure getrockneten Substanz deuten auf eine äquimolekulare Verbindung von Anisamidin und Acetylaceton, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

0.2300 g Sbst.: 0.5188 g CO_2 , 0.1490 g H_2O .

0.1277 g Sbst.: 12.3 ccm N (13°, 759 mm).

0.1164 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 62.40, H 7.20, N 11.20.

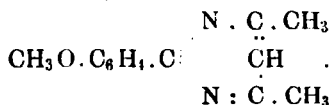
Gef. » 61.52, » 7.20, » 11.40, 11.51.

Sollte diese Verbindung in das gewünschte Amidin übergehen, so mussten aus ihr zwei Moleküle Wasser abgespalten werden. Um dies zu bewirken, wurde sie in einem von Xyloldampf umströmten

¹⁾ Diese Berichte 26, 2122.

Reagensglas (also auf etwa 140°) erhitzt, wobei sie im Verlauf von etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ganz allmählich unter Aufschäumen zu einem trüben Oele zusammensinterte. Es erstarrte beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse; diese wurde in heisser, verdünnter Salzsäure bis auf Spuren gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich geringe Mengen krystallinischer Flocken abschieden, filtrirt und mit Ammoniak übersättigt. Die dadurch hervorgerufene Emulsion verwandelte sich sehr schnell in Krystalle, welche aus einer geringen Menge heissen Alkohols in langen, derben Spiessen vom Schmp. 96—97° anschossen. Sie sind nach Analysen und Eigenschaften das erwartete

2-Methoxyphenyl-4.6-dimethyl-pyrimidin,



0.2078 g Sbst.: 0.5544 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

0.1175 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₃H₁₄N₂O. Ber. C 72.89, H 6.54, N 13.08.

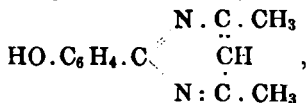
Gef. » 72.75, » 6.68, » 13.20.

Der Körper löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, und diese Lösung liefert mit Platinchlorid resp. Kaliumbichromat krystallinische Fällungen der betreffenden Salze.

Dieselbe Base bildet sich übrigens auch, allerdings erst nach mehreren Tagen und in äusserst geringer Menge, wenn man den oben erwähnten Krystallbrei (A), der aus salzsaurem Anisamidin, Acetylaceton und Pottaschelösung entstanden ist, mit Wasser bis zur Wiederauflösung verrührt und diese Lösung stehen lässt.

Um die Methoxylgruppe zu verseifen, wird das Methoxyphenyl-dimethylpyrimidin (2 g) mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht; es entweicht Brommethyl und die klare Lösung erstarrt beim Erkalten, zuweilen auch schon während des Kochens zu Krystallen eines Bromhydrates. Sie werden nach dem Erkalten abgesogen und in heissem Wasser gelöst; durch Ammoniak fällt aus dieser Lösung

2-Oxyphenyl-4.6-dimethyl-pyrimidin,



als feines Krystallpulver, welches nach dem Trocknen eine kreideähnliche Masse darstellt und aus 50-procentigem Alkohol in seiden-glänzenden Nadelchen vom Schmp. 178—179° krystallisirt.

0.2005 g Sbst.: 0.5290 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

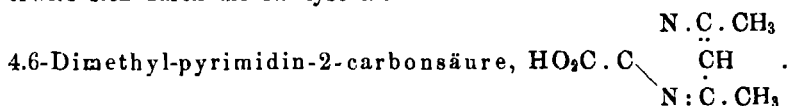
0.1044 g Sbst.: 12.8 ccm N (12°, 743 mm).

C₁₂H₁₂N₂O. Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » 71.96, » 6.15, » 14.26.

Die Oxydation der Oxyphenylbase wurde sowohl mit Kalium- wie mit Baryum-Permanganat durchgeführt; da letzteres keine besonderen Vortheile gewährte, benutzten wir zuletzt nur das erstgenannte Salz, und zwar verfahren wir schliesslich wie folgt:

In eine Lösung von 10 g Oxyphenyldimethylpyrimidin in 55 ccm *n*-Natron und 1000 ccm Wasser liessen wir unter Umrühren 5-procentige Chamäleonlösung — im Ganzen ca. 1600 ccm — einfließen und zwar zunächst so lange in der Kälte, bis Entfärbung nicht mehr eintrat, alsdann unter Erwärmen auf dem Wasserbade; schliesslich wurde die noch rothe Mischung etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade belassen, wonach die Färbung fast ganz verblasst war. Die durch etwas Alkohol entfärbte, vom Manganschlamm abfiltrirte Lösung engten wir auf 250 ccm ein, säuerten sie nach dem Erkalten ganz schwach mit Salzsäure an und fügten Kupfervitriollösung hinzu, worauf beim Reiben ein hellblaues Krystallmehl (ca. 3.5 g) ausfiel. Dies Kupfersalz wurde abfiltrirt, seine Lösung in heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff entkuppert und das Filtrat vom Schwefelkupfer im Vacuum bei 45° stark eingeengt, worauf es beim Erkalten zu einer langfaserigen Krystallmasse erstarrte. Auf Thon abgesogen und aus sehr wenig lauem Wasser umkrystallisirt, bildete die neue Substanz seidenglänzende, lange Nadeln, die an der Luft unter Abgabe von Krystallwasser trübe wurden. Die bei etwa 70° getrocknete Substanz erwies sich durch die Analyse als



0.1885 g Sbst.: 0.3810 CO₂, 0.0922 H₂O.

0.1410 g Sbst.: 22.1 ccm N (16.5°, 770 mm).

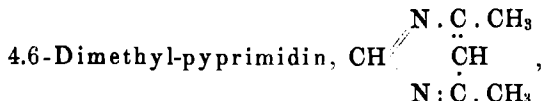
C₇H₈O₂N₂. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.12, » 5.43, » 18.47.

Die Säure schmilzt nach dem Trocknen bei 145—146° und löst sich leicht in Alkalien und Säuren; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keine Fällung, mit Goldchlorid citronengelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallbüschel. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erzeugt Kupfervitriol eine Fällung hellblauer, derber, zugespitzter Nadeln, Chlorbaryum und Chlorkalcium keine Fällung, Bleinitrat einen feinpulvrigen, aus würfelförmlichen Krystallen bestehenden Niederschlag, Silbernitrat eine schleimige, beim Erwärmen körnig werdende Fällung.

Die wässrige Lösung der Säure färbt sich mit Eisenvitriol gelb.

Wird die Säure im Destillirkölbchen über freier Flamme erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und



welches als farbloses, stark lichtbrechendes Oel abdestillirt und in der Vorlage zu einer langstrahligen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Trocknen mit Natrium hat die Base den Siedepunkt 159° (Faden ganz im Dampf) bei 768 mm Druck und schmilzt um 25° . Sie ist mischbar mit Wasser, diese Lösung ist neutral gegen Lakmus; durch Kali wird aus ihr die Base wieder abgeschieden.

0.1917 g Subst.: 0.4650 g CO_2 , 0.1342 H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$. Ber. C 66.67, H 7.41.

Gef. » 66.15, » 7.78.

Ihre Lösung giebt mit Chlorgold eine citronengelbe Emulsion, die sich beim Reiben in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Mit Salzsäure schnell eingedampft, liefert sie ein Chlorhydrat als krystallinische Kruste, die sich beim Verweilen auf dem Wasserbade völlig verflüchtigt. Die wässrige Lösung der Base ergiebt mit Platinchlorid keine Fällung, mit Sublimatlösung einen Niederschlag weisser Nadelchen.

Alkoholische Platinchloridlösung ruft, mit der Base zusammengebracht, eine gelbliche Emulsion hervor, die in orangegelbe, kleine Rhomben des Platinsalzes, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, vom Schmp. $103-104^\circ$ übergeht.

0.4028 g Subst.: 0.1260 g Pt.

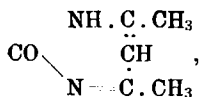
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 31.04. Gef. Pt 31.41.

Das Salz löst sich leicht in Wasser.

Das Pikrat der Base fällt in ziemlich schwerlöslichen Blättchen vom Schmp. $142-143^\circ$ aus¹⁾.

Das isomere 2.5-Dimethylpyrazin siedet nach C. Stoeckl bei 155° , also 4° niedriger, als das 4.6-Dimethylpyrimidin.

¹⁾ Viel bequemer, als auf dem oben beschriebenen Wege lässt sich 4.6-Dimethylpyrimidin gewinnen, wenn man den Acetylacetonharnstoff,

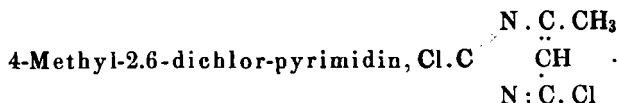


von P. Evans (Journ. prakt. Chem. 48, 489) mit Phosphoroxchlorid behandelt und das entstandene Chlordimethylpyrimidin mit Wasser und Zinkstaub kocht. Ueber diese Reactionen werde ich später mit Hrn. St. Angerstein berichten.

G.

III. Versuche mit Methyluracil.

50 g Methyluracil, $C_5H_6N_2O_2$, werden mit 200 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler gekocht; nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ist unter Salzsäureentwicklung eine klare, gelbe Lösung entstanden, aus welcher man im Vacuum bei ca. 70° etwa die Hälfte des angewandten Phosphoroxychlorids abdestillirt. Das im Kolben verbliebene rothgelbe Oel wird auf Eisstücke gegossen, wobei es sich in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt, den man absaugt und mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat farblos ist. Aus den Filtraten lassen sich durch Ausziehen mit Aether noch weitere Mengen derselben Substanz gewinnen, deren Gesamtmenge etwa 50 g beträgt. Der Körper löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol, etwas weniger in Ligoïn, schwer in heissem Wasser und schiesst aus wenig heissem Ligoïn beim starken Abkühlen in farblosen Nadeln an. Er schmilzt bei $46-47^\circ$, siedet unzersetzt bei 219° (uncorr.), verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und riecht acetamidähnlich; sein Dampf reizt zu Thränen und zum Niesen. Die Analysen stimmen auf



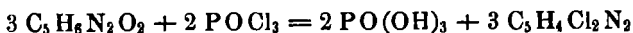
0.2344 g Sbst.: 0.4133 g HgCl.

0.2117 g Sbst.: 0.2876 g CO_2 , 0.0503 g H_2O .

$C_5H_4Cl_2N_2$. Ber. C 36.81, H 2.45, Cl 43.56.

Gef. » 37.05, » 2.64, » 43.62.

Die Substanz hat sich also nach der Gleichung



gebildet.

Reduction des Methylchlorpyrimidins.

1. Mit Jodwasserstoff und Phosphor. Wenn man je 3 g Dichlorkörper und rothen Phosphor mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 15 Minuten lang kocht, so ist eine nur noch von Phosphor erfüllte Lösung entstanden; sie wird mit 15 ccm Wasser verdünnt, filtrirt und im Vacuum eingedampft, wobei ein krystalldurchsetzter Syrup hinterbleibt. Man löst ihn in 15 ccm heissem Alkohol und giebt zur heissen Lösung warmen Aether bis zur beginnenden Trübung, worauf sich beim Erkalten und Reiben gelbliche Rhomboëder abscheiden. Die Substanz sintert von 150° an langsam zusammen und ist unter Dunkelrothfärbung bei $185-187^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit zusammengeschmolzen.

Das Salz ist das

Jodhydrat des Methyloxypyrimidins, $C_4H_2(OH)(CH_3)N_2.HJ$.

0.2245 g Sbst.: 0.2195 g AgJ.

0.2127 g Sbst.: 0.1935 g CO_2 , 0.0621 g H_2O .

$C_5H_7N_2OJ$. Ber. C 25.21, H 2.94, J 53.36.

Gef. » 24.81, » 3.24, » 52.84.

Ob die Base das Hydroxyl in 2- oder 6-Stellung enthält, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Das Jodhydrat löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung giebt mit Ammoniak keine Fällung, mit Kali ein Magma blättriger, leicht wasserlöslicher Blättchen, die wohl das Kaliumsalz der Oxybase sind, mit Natriumpikratlösung ein Pikrat in zugespitzten zu Gruppen vereinten Nadeln. Behandelt man das Jodhydrat nach einander mit Silberoxyd und Salzsäure und dampft die Lösung ein, so hinterbleibt das Chlorhydrat als krystallinische Kruste, aus der ein in orangefarbenen Rhomben anschliessendes Platinsalz erhältlich ist.

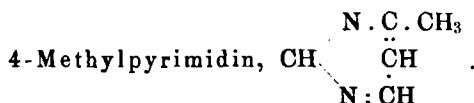
2. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure. 3 g fein gepulvertes Methyldichlorpyrimidin werden unter Kühlung und Umrühren in 15 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure, die durch etwas Jodphosphonium entfärbt ist, langsam eingetragen und das Gemisch in einer Stöpselflasche auf der Schüttelmaschine etwa 5 Stdn. lang tüchtig durchgeschüttelt. Dann saugt man auf einem Conus den schweren, dunkelbraunrothen, pulvrigen Bodensatz von der braungelben Säure ab, löst ihn schnell in kochendem Eisessig und versetzt sofort die tiefbraune Lösung mit wässriger Schwefligsäure so lange, bis die Färbung hellgelb geworden ist. Beim schnellen Abkühlen und Reiben scheidet sich jetzt in citronengelben gestreiften Prismen das Jodhydrat des Methyljodpyrimidins, $C_4H_2J(CH_3)N_2.HJ$, ab; dies Salz krystallisiert aus heissem Wasser, schmilzt schnell erhitzt bei $112-114^{\circ}$, verwandelt sich aber schon, wenn es längere Zeit auf 65° erhitzt wird, allmählich in eine braune Schmiere. Auf Zusatz von Kali scheidet sich aus dem Jodhydrat die jodhaltige Base als Oel ab. Ihre Zusammensetzung wurde vorläufig nur durch eine Analyse ihres Pikrats, $C_4H_2J(CH_3)N_2.C_6H_3N_3O_7$, festgestellt, welches auf Zusatz von Natriumpikratlösung zur Lösung des Jodhydrates zunächst als Emulsion ausfällt, aber schnell in citronengelbe Rhomben vom Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$ übergeht.

0.1813 g Sbst.: 0.0943 g AgJ.

$C_{11}H_8N_5O_7J$. Ber. J 28.28. Gef. J 28.11.

3. Mit Zinkstaub und Wasser. 50 g Methyldichlorpyrimidin werden in einer Blechflasche mit 5 L siedend heissem Wasser tüchtig durchgeschüttelt, wobei sie fast völlig in Lösung gehen. Dann giebt man 250 g Zinkstaub, welcher durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von Zinkoxyd befreit und dann mit Wasser gewaschen ist,

hinzu und kocht das Ganze am Rückflusskühler, bis im Kühlrohr nicht mehr die Oeltropfen des Methyldichlorpyrimidins erscheinen, wozu etwa $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen hinreicht. Darauf werden etwa 4 L des Kolbeninhaltes abdestillirt. Das gesammelte Destillat ist neutral oder durch Spuren von Ammoniak alkalisch; letzterenfalls wird es durch einige Tropfen Salzsäure neutralisirt. Man fügt nun eine Lösung von etwa 150 g Sublimat in ca. 750 ccm heissem Wasser hinzu; die Mischung erstarrt zu einem weissen Krystallbrei, den man absaugt und abpresst. Bei dem Versuch, aus diesem Quecksilberchloridsalz die Base durch Destillation mit Kali zu gewinnen — ein Weg, der bei den Pyrazinen, z. B. bei dem Dimethylpyrazinquecksilberchlorid, mit grösster Leichtigkeit zum Ziele führt — stiessen wir auf Schwierigkeiten: in das Destillat gingen nämlich nur Spuren der Base über; gleichzeitig hatte das im Destillirgefäss vorhandene gelbe Quecksilberoxyd eine weisse Farbe angenommen, also in einer noch nicht aufgeklärten Weise auf die Base gewirkt. Wir wandten daher statt des Kaliumhydrats Natriumsulfid an und zwar mit Erfolg. Das abgepresste Quecksilbersalz wurde mit einer concentrirten Lösung von ca. 100 g krystallisirtem Natriumsulfid aus einer Kupferblase destillirt. Aus dem farblosen Destillat sonderte sich durch Sättigen mit festem Kali eine farblose Oelschicht ab, welche nach dem Abheben und Trocknen mit Kali bei $141.5-142^{\circ}$ (Faden ganz im Dampf) unter 762 mm Druck destillirte und die Dichte $d_{15.9}^{16^{\circ}} = 1.031$ besass. Der Körper ist



Methylpyrazin siedet nach C. Stoeher etwa 7° niedriger, nämlich bei 135° .

0.2740 g Sbst.: 0.6437 g CO_2 , 0.1662 H_2O .

0.2491 g Sbst.: 62.6 ccm N (16° , 762 mm).

0.1343 g Sbst.: 33.8 ccm N (15° , 762 mm).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$. Ber. C 63.83, H 6.38, N 29.79.

Gef. » 64.07, » 6.74, » 29.48, 29.65.

Die Ausbeute betrug 19 g, d. h. etwa 66 pCt. der Theorie.

Die Base bildet ein leicht flüssiges, narkotisch riechendes Oel, mischt sich mit Wasser, ertheilt ihm keine Reaction auf Lakmus und erstarrt noch nicht bei -15° . Die wässrige Lösung giebt mit Chlorgold eine weisslich-gelbe Emulsion, die sich zu zarten, gelben Nadelchen des Goldsalzes, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$, verdichtet. Es schmilzt bei langsamem Erhitzen gegen 115° unter Dunkelroth-Färbung, schnell erhitzt etwas höher.

0.3809 g Sbst.: 0.188 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 49.56. Gef. Au 49.36.

Selbst stark verdünnte Lösungen der Base werden durch Sublimat getrübt, indem sich das Quecksilberchloridsalz in feinen Nadeln vom Schmp. 198° abscheidet, dessen Analysen annähernd auf die Formel $C_5H_6N_2 \cdot 2 HgCl_2$ stimmten:

0.4957 g Sbst.: 0.2987 g Hg.

0.3087 g Sbst.: 0.1904 g Hg.

$C_5H_6N_2 \cdot 2 HgCl_2$. Ber. Hg 62.89. Gef. Hg 60.24, 61.68.

Jodwismuthkalium ruft in einer mit Salzsäure versetzten Lösung der Base eine feurigrothe, krystallinische Fällung hervor. Bromwasser schlägt aus einer wässrigen Lösung der Base ein gelbröthliches, krystallinisches Pulver nieder, das, auf Thon gestrichen, an der Luft allmählich zu einem gelben Syrup zerfließt.

Das Pikrat, $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, der Base fällt in rhombischen Plättchen oder flachen, schief abgeschnittenen Nadeln vom Schmp. $131-134^{\circ}$ aus und ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

0.1574 g Sbst.: 30 ccm N (24.5° , 765 mm).

$C_{11}H_9N_5O_7$. Ber. N 21.67. Gef. N 21.59.

Oxydation des Methylpyrimidins.

12 g Methylpyrimidin in 1200 ccm Wasser werden in einer Weissblechflasche zum gelinden Sieden am Rückflusskühler erhitzt, während man gleichzeitig 2400 ccm einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung im Verlauf von 4—5 Stunden eintropfen lässt. Die Lösung ist alsdann farblos oder wird es, wenn man noch 1—2 Stunden lang kocht. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Blechflasche auf 100 ccm (A) eingedampft, wobei man das Destillat sammelt, so lange es noch unveränderte Base mit sich führt, d. h. mit Sublimat eine Fällung giebt: aus ihr wird etwa $\frac{1}{3}$ der angewandten Base zurückgewonnen. Die Lösung A säuert man mit Salpetersäure schwach an, filtrirt von den dabei ausgeschiedenen Flocken ab und tröpfelt nun zum Filtrat so lange Salpetersäure, als sich noch ein weisses Krystallpulver beim Reiben abscheidet (5.7—6 g). Der Körper ist



0.2028 g Sbst.: 0.3589 g CO_2 , 0.0658 g H_2O .

$C_5H_4N_2O_2$. Ber. C 48.39, H 3.22.

Gef. » 48.26, » 3.61.

Die Säure scheidet sich aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, in farblosen, körnigen Krystallen ab, bildet nach dem Trocknen eine kreideähnliche, bröckliche Masse, bräunt sich gegen 230° und schmilzt bei 240° , indem sie grossentheils unter Kohlensäureabgabe zerfällt und kleinentheils sublimirt. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenvitriol rubinroth.

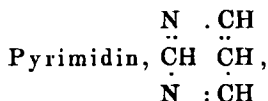
Das Ammoniumsalz der Säure erhält man beim Einengen der Componenten in langen, leichtlöslichen, seidenglänzenden Nadeln; die Lösung des Salzes giebt 1) mit Bleinitrat ein sandiges Krystallpulver, 2) mit Baryumchlorid eine Fällung von eisblumenähnlichen Blättern, 3) mit Calciumchlorid einen pulvrigen Niederschlag radialfaseriger Kügelchen, 4) mit Silbernitrat eine schleimige Fällung, 5) mit Kupfervitriol ein hellblaues Pulver, aus schön ausgebildeten Rhomben bestehend, die bei 100° trübe werden, also wohl Krystallwasser enthalten; das bei 100° getrocknete Kupfersalz, $(C_5H_3N_2O_2)_2Cu$, ergab:

0.3671 g Sbst.: 0.0926 g CuO.

$C_{10}H_6N_4O_4Cu$. Ber. CuO 25.71. Gef. CuO 25.22.

Die Lösung der Carbonsäure in starker Salzsäure liefert mit Platinchlorid citronengelbe, rhombische Krystalle und mit Goldchlorid citronengelbe, flache Prismen.

Die Destillation der Pyrimidincarbonsäure führt glatt zum Pyrimidin. Das Erhitzen der Säure muss sehr langsam vorgenommen werden, damit nicht durch die reichlich entweichende Kohlensäure die Base uncondensirt fortgeführt wird. Im Kolben hinterbleibt nur eine geringe Menge kohligter Substanz; das in der Vorlage condensirte gelbliche Destillat, welches beim Kühlen mit Leitungswasser erstarrt, wird zur Zerlegung mitübergegangener Säure nochmals destillirt, darauf einige Zeit mit metallischem Natrium in Berührung gelassen, dann davon abgegossen und destillirt; es geht von 123.5°—124° (Faden ganz im Dampf) bei 762 mm Druck über und erstarrt zu einer langfaserigen Krystallmasse, die bei etwa 20—22° schmilzt. Das



ergab bei der Analyse:

0.1800 g Sbst.: 0.3982 g CO₂, 0.0874 g H₂O.

0.2199 g Sbst.: 66.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_4H_4N_2$. Ber. C 60.00, H 5.00, N 35.00.

Gef. » 60.33, » 5.40, » 34.62.

Die Base riecht durchdringend narkotisch, mischt sich mit Wasser und ihre Lösung ist neutral gegen Lakmus. Mit Salzsäure bei milder Wärme eingedampft, liefert sie das Chlorhydrat als blättrige Krystallmasse; das Nitrat bildet flache Nadeln; beide Salze verflüchtigen sich allmählich völlig, wenn man sie auf das Wasserbad stellt.

Die wässrige Lösung der Base giebt selbst in starker Verdünnung mit Sublimat eine weisse Fällung, die aus spitzen, gefiederten Nadeln besteht und die Formel $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$ besitzt.

0.5815 g Sbst.: 0.3300 HgO.

$C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 56.98. Gef. Hg 56.75.

Auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung der Base entsteht eine gelbe Emulsion, die schnell zu einem Haufwerk feiner Nadeln geseht; sie haben die Formel $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ und schmelzen bei 226° .

0.4840 g Sbst.: 0.2466 Au.

$C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 51.40. Gef. Au 50.95.

Das Pikrat der Base, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt selbst aus stark verdünnter Lösung der Componenten in feinen, seidenglänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 156° aus.

0.1937 g Sbst.: 38 ccm N (21° , 766 mm).

$C_{10}H_7N_5O_7$. Ber. N 22.66. Gef. N 22.62.

Silbernitrat giebt mit der Base einen Brei farbloser Stäbchen, die beim Erhitzen verpuffen. Im Gegensatz zum Pyrazin geht das Pyrimidin mit Kupfersulfat keine schwerlösliche Verbindung ein.

In nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung der Base ruft Jodwismuthkalium eine zinnoberrothe körnig-krystallinische Fällung hervor.

237. P. Duden und W. Pritzkow: Ueber einige Abkömmlinge des Aminocamphers.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Durch verschiedene synthetische Versuche in der Terpen- und Campher-Gruppe, die wir zum Theil bereits in den Annalen mitgetheilt haben, wurden wir veranlasst, eine Methode auszuarbeiten, die gestattet, den aus dem Isonitrosocampher zu erhaltenden Aminocampher bequem und in grösserer Menge herzustellen. Gleichzeitig haben wir einige Derivate der Base dargestellt, die, soweit sie nicht an anderer Stelle beschrieben werden, im Nachfolgenden kurz aufgeführt werden sollen¹⁾.

Der Aminocampher ist, nachdem er vor längerer Zeit schon von Schiff²⁾ durch Reduction des Nitrocamphers erhalten worden war, zuerst von Claisen³⁾ gelegentlich seiner schönen Arbeit über den Isonitrosocampher etwas eingehender beschrieben worden. Die Identität der auf diesen beiden Wegen gewonnenen Präparate scheint nie ausdrücklich festgestellt worden zu sein, ist aber nach den vorliegenden Angaben kaum zweifelhaft, während der Isoaminocampher Tiemann's⁴⁾ in seinen Eigenschaften und Reactionen sich durchaus verschieden von jenen verhält.

¹⁾ Vergl. W. Pritzkow, Inauguraldissertation, Jena 1899.

²⁾ Diese Berichte 13, 1404.

³⁾ Ann. d. Chem. 274, 91.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 322.