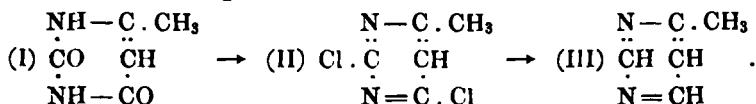


444. S. Gabriel und James Colman: Zur Kenntniss der Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. October.)

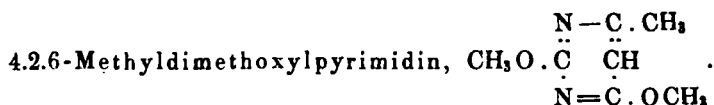
In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin (II), welches aus dem bequem zugänglichen Methyluracil (I) durch Phosphoroxychlorid in guter Ausbeute erhalten wird, durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub leicht in 4-Methylpyrimidin (III) übergeht:



Die Halogenatome des genannten Methyldichlorpyrimidins lassen sich nun nicht nur durch Wasserstoff, sondern auch durch andere Atome resp. Atomcomplexe ersetzen. Eine Reihe von Verbindungen, die durch Substitutionen dieser Art erhalten worden sind, bilden den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

I. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Natriummethylat.

Man schüttet 8 g der Dichlorbase in eine Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm Holzgeist und kocht das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler, wobei sich sofort reichlich Kochsalz abscheidet. Dann wird der Holzgeist auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand zur Lösung des Kochsalzes mit Wasser versetzt. Es beht sich ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel an die Oberfläche, welches schnell krystallinisch erstarrt. Der neue Körper schmilzt bei 69–70°, siedet unzersetzt bei 213° unter 763 mm Druck und ist das erwartete



0.2386 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.1442 g H₂O.

C₇H₁₀N₂O₂. Ber. C 54.55, H 6.49.

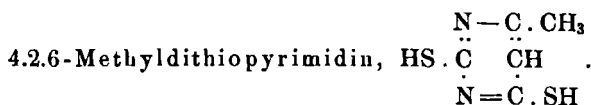
Gef. » 54.67, » 6.71.

Die Substanz ist eine ausgesprochene Base; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid orangefelbe, schieß abgeschnittene Nadeln, mit Kaliumbichromat gelbe Oeltropfen, mit Goldchlorid einen citronengelben, aus Nadelchen bestehenden Brei, mit Pikrinsäure schwerlösliche, gelbe Blättchen und mit Sublimat keine Fällung.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1533.

II. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Kaliumsulfhydrat.

3.2 g der Dichlorbase werden mit 18 ccm 2.4-fach normalem alkoholischem Kaliumsulfhydrat im Rohr zusammengebracht. Die Reaction beginnt schon in der Kälte. Zur völligen Umsetzung erhitzt man das Ganze 2 Stunden lang auf 100°. Der gelbliche Krystallbrei wird mit Wasser versetzt und dann filtrirt, wobei ein sandiges, gelbes Krystallpulver hinterbleibt. Zur Reinigung löst man es in verdünnter heisser Kalilauge und fügt zu dieser Lösung in der Hitze allmählich Essigsäure, welche ein feines Krystallmehl niederschlägt, das aus spitzrhomischen, gezahnten Nadelchen besteht. Der Körper ist



0.1545 g Sbst.: 0.4564 g BaSO₄.

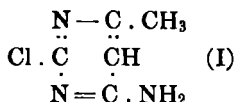
C₅H₆N₂S₂. Ber. S 40.51. Gef. S 40.58.

Die Substanz bräunt sich beim Erhitzen und ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Sie löst sich leicht in fixen Alkalien, nicht in verdünnter Salzsäure, spurenweise in heissem Alkohol, Aethylbenzoat und Eisessig, nicht in Wasser, Aceton und Benzol.

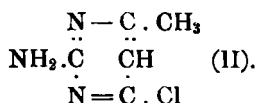
III. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Ammoniak.

Während, wie aus dem Vorangehenden ersichtlich ist, durch Natriummethylat sowie Kaliumsulfhydrat leicht beide Halogenatome der Dichlorbase gleichzeitig angegriffen werden, vollzieht sich die Einwirkung des Ammoniaks bei 100° im Wesentlichen so, dass nur ein Chloratom, und zwar theils das in 6-, theils das in 2-Stellung befindliche, gegen Amid ausgetauscht wird, d. h. man erhält ein Gemisch zweier Methylamidochlorpyrimidine vom Schmp. 215° resp. 181—182°, nämlich

4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°),



und 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°),



Dass dem bei 181—182° schmelzenden Körper die Constitution II zukommt, ergab sich aus der Beobachtung, dass derselbe auch aus

Jäger's Iminomethyluracil (= 4-Methyl-2-amino-6-oxypyrimidin) und Chlorphosphor erhalten werden konnte:



Somit bleibt für die bei 215° schmelzende isomere Verbindung nur die Formel I übrig.

Die Darstellung der beiden Isomeren gestaltete sich wie folgt.

10 g Methylchlorpyrimidin werden mit etwa 60 ccm alkoholischem Ammoniak im Rohr etwa 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt, der theils aus einer Flüssigkeit, theils aus gelblichen Krystallen besteht, wird auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, die hinterbliebene feste Kruste zerrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet (ca. 7 g). Das nunmehr fein pulverisirte Product kocht man mit 60 ccm Benzol am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang und filtrirt heiss vom Ungelösten (A) (ca. 5 g) ab; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten reichlich Krystalle (B) aus. (A) wird zur Reinigung in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und schiesst daraus beim Erkalten in farblosen, schief abgeschnittenen Säulen an, welche gegen 213° erweichen und bei 215—216° schmelzen. Ihre Analysen stimmen auf

4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin.

0.1989 g Sbst.: 0.3054 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

0.2141 g Sbst.: 0.2155 g AgCl.

C₅H₆N₃Cl. Ber. C 41.81, H 4.18, Cl 24.74.

Gef. » 41.88, » 4.44, » 24.90.

Die Substanz löst sich in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure; die saure Lösung giebt mit starker Salzsäure eine Fällung des Chlorhydrats, mit Chlorplatin kurze orangegelbe Prismen, mit Chlorgold citronengelbe Nadelchen, mit Kaliumbichromat ziemlich leichtlösliche, orangegelbe, flache Nadeln, mit Pikrinsäure schwerlösliche, mikroskopische Stäbchen.

Die Krystalle (B) stellen, wenn man sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt hat, lange farblose Nadeln dar, welche unter vorangehender Sinterung bei 181—182° schmelzen. Sie bestehen aus

4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin.

0.1861 g Sbst.: 0.1875 g AgCl.

C₅H₆N₃Cl. Ber. Cl 24.74. Gef. Cl 24.92.

Die Base löst sich in Salzsäure, nicht in fixem Alkali auf und liefert in saurer Lösung schön krystallisirte Fällungen mit Platin- und Gold-Chlorid, Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Ferrocyankalium.

Wie bereits oben angeführt, bildet sich die letztgenannte Base auch aus

Iminomethyluracil und Phosphoroxchlorid,

und zwar, wenn man wie folgt verfährt. 50 g Iminomethyluracil, aus Guanidincarbonat und Acetessigester nach Jaeger ¹⁾ bereitet, wurden mit 100 ccm Phosphoroxchlorid etwa 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, wobei unter Salzsäure-Entwicklung schliesslich eine klare Flüssigkeit entstand. Diese goss man allmählich auf zerstossenes Eis und übersättigte die farblose Lösung unter starker Kühlung nach und nach mit Ammoniak; es schied sich ein krystallinischer Brei ab, der abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen wurde (35 g); weitere Mengen derselben Substanz liessen sich der ammoniakalischen Mutterlauge mit Aether entziehen. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, spitzen, seidenglänzenden Nadeln, welche nach Schmp. (182—183) und Analyse

0.1434 g Sbst.: 37 ccm N (21°, 761 mm).

$C_5H_6N_3Cl$. Ber. N 29.27. Gef. N 29.55

mit dem vorbeschriebenen Methylamidochlorpyrimidin übereinstimmen, woraus dessen Constitution (4.2.6-) folgt.

1. Verhalten des 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidins (Schmp. 181—182°).

a) Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen der genannten Base (1.5 g) mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 0.7 g rothem Phosphor entsteht zunächst ein Krystallbrei des Jodhydrats, der aber in wenigen Minuten unter Schäumen in Lösung geht, wobei Salzsäure entweicht. Nach einstündigem Kochen verdünnt man mit etwas Wasser, filtrirt vom Phosphor ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, wobei sich Krystalle abscheiden; ihre Menge nimmt beim Erkalten erheblich zu. Sie werden auf Thon abgesogen und in Wasser gelöst; Ammoniak fällt eine röthliche, schwammige Substanz, welche in ein weisses krystallinisches Pulver übergeht, wenn man das Ganze zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eindunstet. Das mit Wasser vom Jodammonium befreite Pulver krystallisirt aus viel siedendem Wasser in glasglänzenden, flachen Nadeln, enthält nur noch Spuren von Halogen (am Kupferdraht nachweisbar), löst sich in fixen Alkalien und ist den Analysen zu Folge regenerirtes Iminomethyluracil, $C_5H_7N_3O$.

0.1502 g Sbst.: 44 ccm N (21°, 760 mm).

0.1780 g Sbst.: 0.3105 g CO_2 , 0.0951 g H_2O .

$C_5H_7N_3O$. Ber. C 48.00, H 5.60, N 33.60.

Gef. » 47.57, » 5.94, » 33.51.

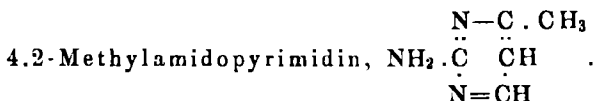
¹⁾ Ann. d. Chem. **262**, 365.

Der Körper schwärzt sich von ca. 290° an und schmilzt bei ca. 297—299° unter starkem Aufschäumen zu einer braunen Masse. Genau ebenso verhielt sich eine Probe des Jaeger'schen Iminomethyluracils; sein Endecker giebt an, dass es schon bei 270° unter Zersetzung schmelze.

Hiernach hat also die siedende Jodwasserstoffsäure auf das Methylamidodichlorpyrimidin nicht reducierend, sondern lediglich hydrolytisch gewirkt, d. h. einen Ersatz des Halogens durch Hydroxyl herbeigeführt.

Die gewünschte Reduction lässt sich dagegen bewerkstelligen durch

b) *Zinkstaub*. 5 g Methylamidochlorpyrimidin vom Schmp. 181—182° werden mit 500 ccm Wasser und 40 g Zinkstaub 2½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Lösung heiss filtrirt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Die hinterbliebene Kruste löst man in etwa 50 ccm siedendem Wasser, übersättigt die Lösung heiss mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Zinkoxyds und filtrirt sie von einigen Flocken ab, wonach sich beim Erkalten ein aus glitzernden Blättern bestehendes Pulver abscheidet. Abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen, sublimiren sie bereits auf dem Wasserbade in langen, seidenglänzenden Nadeln unter Verbreitung des Geruchs nach Acetamid; von Spuren Asche werden sie durch Destillation befreit, wonach sie eine klingend harte, schneeweisse, krystallinische Masse darstellen (1.7 g). Ihre Lösung in heissem Wasser bläut nicht Lakmus. Von Säuren wird die Substanz leicht gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159—160°. Sie ist den Analysen zu Folge



0.1720 g Sbst.: 0.3518 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

0.1678 g Sbst.: 0.3407 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

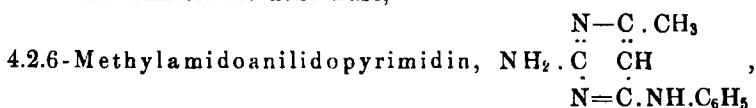
0.1349 g Sbst.: 46.4 ccm N (27.5°, 764 mm).

C₅H₇N₃. Ber. C 55.05, H 6.42, N 38.53.

Gef. » 55.78, 55.38, » 6.63, 6.64, » 38.46.

c) *Anilin*. Wenn man ein Gemisch von 1.4 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°) und 1.9 g Anilin im Reagensglas auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich plötzlich unter Aufschäumen eine klare Lösung und steigert sich die Wärme weit über 100°. Als dann gesteht das Ganze beim Reiben zu einer krystallinischen Masse. Sie giebt mit kochendem Wasser eine klare Lösung, aus der sich durch Ammoniak eine anfangs milchige, schnell krystallinisch erstarrende

Fällung abscheidet. Aus viel kochendem Wasser oder wenig siedendem Alkohol schießt die neue Base,



in langen Nadeln vom Schmp. 173° an.

0.2011 g Sbst.: 0.4880 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

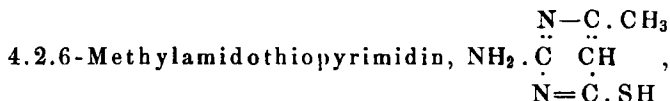
0.1317 g Sbst.: 33.6 ccm N (26.5°, 754 mm).

C₁₁H₁₃N₄. Ber. C 66.00, H 6.00, N 28.00.

Gef. » 66.18, » 6.13, » 28.19.

Der Körper löst sich in verdünnter Salzsäure; diese Lösung giebt mit starker Salzsäure ein feinkrystallinisches Chlorhydrat, mit Kaliumbichromat ein anfangs öliges, bald krystallinisch erstarrendes, sehr schwer lösliches, gelbes Chromat, mit Pikrinsäure eine gelbe pulverige Fällung, mit Chlorplatin sehr schwer lösliche, gelbliche Flocken resp. mikroskopische Nadelchen und mit Chlorgold in sehr verdünnter Lösung einen Niederschlag feiner, verfilzter Nadelchen.

d) *Kaliumsulfhydrat* (10 ccm, 2.4-fach normales, alkoholisches) wurden mit 2.8 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°) eine Stunde lang im Rohr auf 100° erhitzt, der krystallinische Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und das weisslich-gelbe, krystallinische Pulver in etwa 350 ccm siedendem Wasser gelöst; beim Erkalten schied sich in langen, gelben, feinen Nadeln



aus:

0.1508 g Sbst.: 0.2451 g BaSO₄.

C₅H₇N₃S. Ber. S 22.69. Gef. S 22.32.

Der Körper löst sich leicht in fixem Alkali und in Salzsäure, schwer in kochendem Alkohol und Wasser; er verflüchtigt sich, auf dem Uhrglas erhitzt, bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, unter Hinterlassung eines geringen bräunlichen Rückstandes und condensirt sich aus seinem Dampf in Form eines weissgelben, krystallinischen Pulvers.

Eine alkalische Lösung des 4.2.6-Methylamidothiopyrimidins giebt, mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt, eine körnig-krystallinische Abscheidung, welche aus warmem 50-procentigem Alkohol in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln anschießt und sich schwer in heissem Aceton, Benzol und Essigester löst. Sie ist den Analysen zu Folge ein Monobenzoylderivat des Methylamidothiopyrimidins, C₄H₃(CH₃)N₃ · S · COC₆H₅.

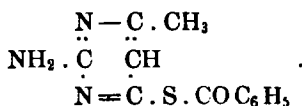
0.1516 g Sbst.: 22.7 ccm N (24°, 765 mm).

0.1957 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₁₂H₁₁N₃SO. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 58.39, » 4.67, » 17.04.

Die Substanz löst sich nicht mehr in Alkalilauge, enthält also offenbar nicht mehr das freie Sulfhydryl —SH, besitzt demnach die Formel:



Der Körper sintert von ca. 128° an, schmilzt bei 130—133° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei weiterer Temperatursteigerung immer trüber, schliesslich völlig undurchsichtig wird und endlich zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, die gegen 190—200° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit schmilzt.

Um das durch Hitze gebildete Umwandlungsproduct kennen zu lernen, erwärmten wir die Benzoylverbindung $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Anilindampfbade, lösten die dunkelrothbraune, nach dem Erkalten glasige Masse in siedendem Eisessig und liessen erkalten; es schieden sich rothbraune Nadeln ab, welche, aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, ein citronengelbes Krystallpulver, aus kleinen Rhomboëdern bestehend, lieferten. Die Substanz sintert von ca. 180° an und schmilzt bei 189°; sie ist isomer mit der Benzoylverbindung vom Schmp. 130—133°.

0.2060 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.0857 g H₂O.

0.1505 g Sbst.: 23.3 ccm N (29°, 761 mm).

0.1482 g Sbst.: 0.1409 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁N₃SO. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14, S 13.06.

Gef. » 58.65, » 4.62, » 17.12, » 13.06.

Da sich die neue Verbindung, im Gegensatz zu dem bei 130—133° schmelzenden Isomeren, leicht in fixem Alkali löst, dürfte sich die Benzoylgruppe vom Sulfhydryl an die Amidogruppe verschoben haben, also dem Körper die Constitution



zukommen.

e) *Harnstoff*. Wenn man 2 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 181—182°) mit 1 g Harnstoff im Reagensrohr auf ca. 195° erhitzt, so bilden sich zunächst zwei Schichten, die sich aber beim Durchrühren unter plötzlichem, heftigem Aufschäumen in eine homogene, gelbe Flüssigkeit verwandeln, welche dann bald noch in der Hitze zu einer hellgelben, bröcklich-krystallinischen Masse gesteht. Sie wird mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben, auf Thon gestrichen und in 10—15 ccm heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst; die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten einen Brei von spitzen, zu Sternen vereinigten Nadeln ab, die man absaugt und in heissem Wasser löst.

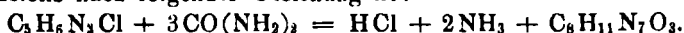
Diese Lösung wird mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf entweder sofort oder beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks ein aus Nadelchen (A) bestehendes Pulver ausfällt. Auf dem Platinblech langsam erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt, ohne vorher zu schmelzen; im Reagensglas erhitzt, verflüchtigt es sich theils, theils verkohlt es und giebt dabei den stechenden Geruch der Cyansäure.

Einen Körper (B) von anscheinend ganz gleichen Eigenschaften gewinnt man, wenn man das isomere Methylamidochlorpyrimidin vom Schmp. 215° mit Harnstoff auf 210° erhitzt und das unter analogen Erscheinungen entstandene Schmelzproduct in gleicher Weise aufarbeitet.

Die Körper (A) und (B) sind, wie auch die Analysen vermuthen lassen, offenbar identisch.

A.	0.1190 g Sbst. :	41.2 ccm N (24°, 757 mm).	
	0.1592 » »	0.2178 CO ₂ , 0.0720 H ₂ O.	
B.	0.1041 » »	35.3 ccm N (23°, 760.5 mm).	
	0.1658 » »	0.2293 CO ₂ , 0.0661 H ₂ O.	
	A.	B.	Ber. f. C ₈ H ₁₁ N ₇ O ₃ .
C	37.31	37.80	37.95.
H	5.03	4.47	4.35.
N	38.89	38.46	38.75.

Die den berechneten Zahlen zu Grunde gelegte Formel C₈H₁₁N₇O₃ leitet sich von den Formeln des Methylamidochlorpyrimidins und Harnstoffs nach folgender Gleichung ab:



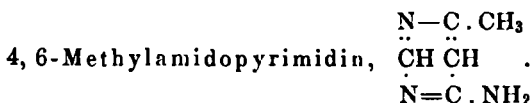
Ob der neue Körper thatsächlich diese Formel und welche Constitution er besitzt, muss weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

2. Verhalten des 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidins (Schmp. 215°).

a) Jodwasserstoffsäure. Man kocht 1.5 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) mit 1 g rothem Phosphor und 9 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 1 Stunde lang, dampft dann das Ganze auf ein kleines Volumen ein, löst den nach dem Erkalten entstandenen Krystallbrei in wenig Wasser und übersättigt die vom Phosphor abfiltrirte Lösung stark mit Kalilauge, worauf sich ein feinkörnig krystallinisches Pulver (0.7 g) abscheidet.

Nach dem Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge heissen Wassers stellt es glasglänzende Prismen vom Schmp. 194–195° dar.

Dieselben bestehen aus:



0.1933 g Sbst.: 0.3900 CO₂, 0.1155 H₂O.

C₅H₇N₃. Ber. C 55.05, H 6.42.

Gef. » 55.02, » 6.64.

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn eine Lösung von 3 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) in 300 ccm heissem Wasser mit

b) Zinkstaub (20 g) 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Die heiss filtrirte Lösung wird eingedampft, die hinterbliebene, zinkhaltige Krystallkruste in wenig Wasser und etwas Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit heiss mit Kalilauge übersättigt bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds, von einigen Flocken abfiltrirt und erkalten gelassen, worauf sich ein Krystallbrei abscheidet, den man auf einem Conus absaugt und auf Thon trocknet. Aus wenig heissem Wasser schiesst die Base in derben Säulen vom Schmp. 194—195° an; sie ist also, wie auch die Analyse zeigt:

0.1398 g Subst.: 48.4 ccm (24°, 758 mm).

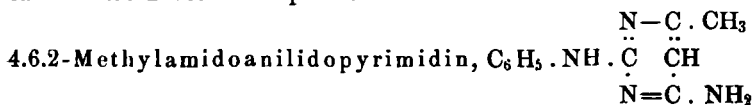
$C_6H_7N_3$. Ber. N 38.53. Gef. N 38.94,

das vorbeschriebene 4.6-Methylamidopyrimidin.

Diese Base sublimirt in farblosen Nadeln und Blättchen, destillirt unzersetzt und löst sich ziemlich leicht in Wasser, dem sie stark alkalische Reaction ertheilt, während die Lösung des isomeren 4.2-Methylamidopyrimidins (s. oben) neutral ist. Die salzsaure Lösung des 4.6-Methylamidopyrimidins giebt mit Chlorplatin zugespitzte, flache, gelbe Nadeln, mit Pikrinsäure ein feines gelbes Pulver, mit Chlorgold gelbe, gefiederte Nadeln und mit Kaliumbichromat keine Fällung.

c) Anilin. Ein Gemisch von 1.4 g Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) und 1.8 g Anilin erhitzt sich auf dem Wasserbade bis weit über 100° und gesteht dann beim Reiben zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Diese löst man in heissem Wasser, verjagt nach Zusatz von Kali das unveränderte Anilin durch Wasserdampf und löst das nichtflüchtige, gelbe, zähe Harz nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter, heisser Salzsäure auf; beim Erkalten derselben schiesst in radialfaserigen Krystallkugeln ein Chlorhydrat an, das man absaugt und aus dem man die Base mit Kali als Emulsion frei macht und mit Aether ausschüttelt.

Beim Verdunsten desselben hinterbleibt sie zunächst als klebriges, farbloses Harz, welches beim Stehenlassen über Nacht an einigen Stellen zu Krystallen erstarrt, durch die man Emulsionen der Base nun sofort zum Erstarren bringen kann. Die wässrig-alkoholische Lösung der Base liess nach dem Einimpfen einiger Kryställchen ein Pulver ausfallen, welches aus kleinen, glasglänzenden Täfelchen oder kurzen Prismen vom Schmp. 118—119° bestand. Diese sind

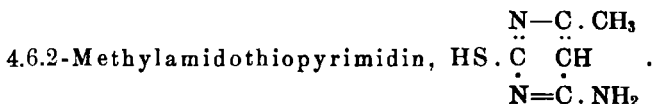


0.2004 g Sbst.: 0.4871 CO₂, 0.0108 H₂O.

C₁₁H₁₂N₄. Ber. C 66.00, H 6.00.

Gef. » 66.29, » 5.99.

d) *Kaliumsulfhydrat* wirkt auf das bei 215° schmelzende Methylamidochlorpyrimidin genau ebenso wie auf das bei 181° schmelzende Isomere (s. oben) ein; auch die Aufarbeitung des Productes lässt sich in der nämlichen Weise vornehmen. Man erhält dabei



0.1525 g Sbst.: 0.2532 BaSO₄.

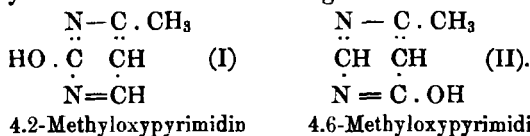
C₅H₇N₃S. Ber. S 22.69. Gef. S 22.80.

Die Substanz löst sich sowohl in fixen Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren; durch starke Salzsäure giebt sie eine weisse, pulvrige Fällung des Chlorhydrats. Aus kochendem Wasser schiesst sie in irisirenden, rhombischen Blättchen oder flachen, linealartigen Nadeln an, die sich von ca. 260° an bräunen, dann dunkler werden und bei 280° noch nicht schmelzen. Auf dem Uhrglas erhitzt, zerspringen die Krystalle und schmelzen schliesslich unter Schwärzung und Aufschäumen.

e) *Harnstoff*. Die Einwirkung desselben auf das bei 215° schmelzende Methylamidochlorpyrimidin ist bereits oben beschrieben worden.

IV. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°.

Dass bei der Einwirkung der beiden, in der Ueberschrift genannten Substanzen das eine Chloratom durch Wasserstoff, das andere durch Hydroxyl ersetzt wird, haben wir bereits früher¹⁾ mitgeteilt, mussten es aber unentschieden lassen, ob in dem entstandenen Methyloxyypyrimidin das Hydroxyl die 2- oder die 6-Stellung einnimmt:



Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, dass die zweite Formel zutrifft, da man nach Austausch des Hydroxyls zunächst durch Chlor und dann durch die Amidogruppe zu dem weiter oben beschriebenen 4.6-Methylamidopyrimidin vom Schmp. 194—195° gelangt.

Zur Darstellung von

4.6-Methyloxyypyrimidin

verfährt man wie folgt:

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1533.

In ein heisses Gemisch von 60 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 7 g rothem Phosphor werden 15 g Methylchlorpyrimidin eingetragen, und zwar portionsweise, weil jedesmal ein sehr heftiges Aufkochen unter lebhafter Salzsäureentwicklung stattfindet. Ist Alles eingetragen, so wird das Ganze noch etwa 15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, dann mit 60 ccm Wasser verdünnt, filtrirt. aus dem Filtrat die Jodwasserstoffsäure im Vacuum bei ca. 80° abdestillirt, der dabei verbliebene krystallinische Rückstand in ca. 30 ccm heissem absolutem Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Aether das schon früher beschriebene Jodhydrat des Methyl-oxypyrimidins niedergeschlagen (ca. 15 g).

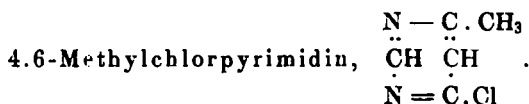
Um die freie Base zu gewinnen, schüttelt man eine Lösung von 1.2 g Jodhydrat mit soviel aufgeschlämmtem Silberoxyd, dass eine filtrirte Probe der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr gefällt wird. Dann wird die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft, wobei eine krystallinische Kruste hinterbleibt. Diese löst sich leicht in Wasser, ohne ihm alkalische Reaction auf Lakmus zu ertheilen, ferner in Chloroform, warmem Aether und Alkohol und schiesst aus warmem Benzol in flachen, zugespitzten Nadeln an. Der Körper destillirt unzersetzt; das Destillat erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse vom Schmp. 149—150°. Sie enthält noch unwägbare, durch Verbrennen am Kupferdraht nachweisbare Mengen Halogen und besteht aus Methyloxypyrimidin, $C_5H_6N_2O$:

0.1550 g Subst.: 34.8 ccm N (17.5°, 751 mm).

0.1956 g Subst.: 0.3901 CO_2 , 0.0958 H_2O .

$C_5H_6N_2O$. Ber. C 54.55, H 5.46, N 25.46.

Gef. » 54.39, » 5.44, » 25.78.



Das zuvor erwähnte Jodhydrat des 4.6-Methyloxypyrimidins (9 g) wird mit 20 ccm Phosphoroxychlorid im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 1/2 Stunde lang erwärmt, wobei es unter Bräunung und Entwicklung von Halogenwasserstoff in Lösung geht. Dann verjagt man in einer Schale auf dem Wasserbade den grössten Theil des überschüssigen Phosphorchlorids, versetzt das rückständige braunrothe Oel zunächst mit Eisstückchen und wässriger schwefliger Säure und erwärmt schliesslich unter zeitweiligem Zusatz von schwefliger Säure gelinde, bis das Oel völlig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird jetzt unter starker Kühlung mit Kali stark übersättigt; es entsteht eine Emulsion, die man mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterlässt die

Aetherschicht ein farbloses Oel (2.7 g), das bei 173—174° unter 758 mm Druck destilliert und zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 38—39.5° erstarrt. Das so gewonnene 4.6-Methylchlorpyrimidin, $C_4H_2Cl(CH_3)N_2$.

0.2027 g Sbst.: 0.2282 AgCl.

$C_4H_2ClN_2$. Ber. Cl 27.63. Gef. Cl 27.86,

riecht stechend, ähnlich dem Nitrobenzylchlorid, verflüchtigt sich allmählich beim Aufbewahren an der Luft und löst sich leicht in Säuren.

Umsetzungen des 4.6-Methylchlorpyrimidins.

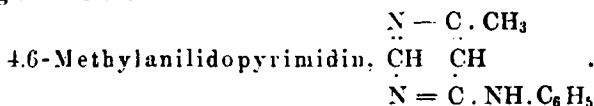
a) Ammoniak. Wenn man 3.5 g Chlorbase mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt, so scheiden sich reichlich Krystalle ab. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die hinterbliebene Krystallkruste in wenig heissem Wasser gelöst, mit Kali übersättigt, die dadurch abgeschiedene, bald krystallinisch erstarrte Emulsion abgesogen und aus 5 ccm heissem Wasser umkrystallisiert, wobei man derbe Säulen erhält. Der Körper ist nach Schmp. (194—195°), sonstigen Eigenschaften und Analyse:

0.1383 g Sbst.: 48.7 ccm N (26°, 754 mm).

$C_5H_7N_3$. Ber. N 38.53. Gef. N 39.01,

identisch mit dem oben beschriebenen, aus 4.6.2-Methylamido-chlorpyrimidin vom Schmp. 215° erhaltenen 4.6-Methylamido-pyrimidin, sodass also das Methylchlorpyrimidin vom Schmp. 38° die Constitution 4.6 besitzt.

b) Anilin und 4.6-Methylchlorpyrimidin geben, wenn man sie im Mengenverhältniss 2:1 Mol. $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, einen Krystallbrei. Er wird in Wasser gelöst und durch Wasserdampf von überschüssigem Anilin befreit. Ammoniak fällt alsdann einen Krystallbrei aus, der nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 146° ergibt. Sie sind



0.1658 g Sbst.: 0.4337 g CO_2 , 0.0932 g H_2O .

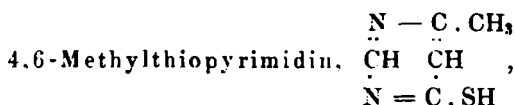
$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. C 71.35, H 3.95.

Gef. » 71.34, » 6.23.

Die salzsaure Lösung der Base giebt ein Chloroplatinat in gelben, feinen, verfilzten Nadelchen.

c) Kaliumsulfhydrat (5 ccm, 3-fach normales, alkoholisches) und 1.2 g 4.6-Methylchlorpyrimidin wirken unter freiwilliger Er-

wärmung auf einander ein. Man erhitzt das Gemisch im Druckrohr 1 Stunde lang auf 100°, verdünnt, wäscht den entstandenen gelblichen Krystallbrei mit Wasser und krystallisiert ihn aus viel kochendem Wasser um, aus dem die neue Substanz in flachen, schief abgeschnittenen, gelblichen Nadeln resp. rhombischen Blättern anschießt. Das so gewonnene



0.2158 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0989 H₂O.

0.1423 g Sbst.: 0.2660 g BaSO₄.

C₅H₆N₂S. Ber. C 47.62, H 4.76, S 25.40.

Gef. » 47.10, » 5.09, » 25.67,

sintert von ca. 190° ab, indem die feineren Partikeln an den Rohrwandungen in eine bräunliche Flüssigkeit übergehen; die Hauptmenge schmilzt dann bei etwa 255° unter heftigem Aufschäumen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Der Körper löst sich leicht in fixem Alkali.

Um die Sulfhydrylgruppe in dem vorliegenden Körper nachzuweisen, wurde versucht, ihn zum Disulfid zu oxydiren. Zu dem Zwecke fügte man zu einer Lösung von 0.6 g Methylthiopyrimidin in 5 ccm *n*-Natron eine Jod-Jodkalium-Lösung, die 0.6 g freies Jod enthielt; die Färbung desselben verschwand sofort. Die klare Flüssigkeit wurde jetzt auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sie sich milchig trübte; die Trübung verwandelte sich beim Schütteln in einen Krystallbrei, der sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, weniger in Ligroin löste. Aus seiner Lösung in Ligroin scheidet sich der Körper beim Abkühlen mit Eis in krystallinischen Körnern ab, welche etwas über 100° erweichen, bei 105–107° schmelzen und der Analyse zu Folge das erwartete Disulfid, C₅H₅N₂S · SC₅H₅N₂, darstellen:

0.2007 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₄S₂. Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. » 48.15, » 4.30.

Da das Disulfid gegen Erwartung viel niedriger schmilzt, als die Sulfhydrylverbindung, so wurde zur Prüfung, ob dem Disulfid die obiger Formel entsprechende Molekulargröße zukomme, eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger vorgenommen:

0.4041 g Sbst. in 8.45 g Benzol gab $\lambda = 0.485^{\circ}$.

C₁₀H₁₀N₄S₂. Ber. M 250. Gef. M 263.

V. 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin und rauchende Jodwasserstoffsäure.

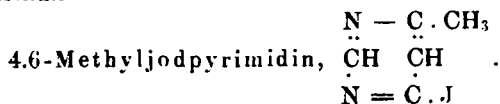
Aus diesen beiden Substanzen entsteht unter den früher ¹⁾ beschriebenen Bedingungen das Jodhydrat des Methyljodpyrimidins, $C_4H_5J(CH_3)N_2$; ob das Jodatome die Stellung 2- oder 6-einnimmt, blieb noch unentschieden.

Wir haben aus dem Jodhydrat durch Alkali unter Kühlung die freie Jodbase als Oel abgeschieden und gefunden, dass sie nach dem Ausäthern und Trocknen einen stechenden Geruch besitzt und im Kältegemisch zu Krystallen erstarrt, die bei etwa 20^0 wieder schmelzen. Erwärmt man die Base (1.2 g) mit 1 g Anilin im Wasserbade 1 Stunde lang und arbeitet das bald erstarrte Product in derselben Weise auf, wie die aus 4.6-Methylchlorpyrimidin und Anilin erhaltene Schmelze (siehe oben), so gewinnt man eine Base, welche durch Schmp. ($146-147.5^0$) und Analyse:

0.1452 g Sbst.: 29 ccm N (19^0 , 752 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. N 22.70. Gef. N 22.81,

als 4.6-Methylanilidopyrimidin sich erweist. Demnach hat die jodirte Base die Constitution



Die Einwirkung sowohl der rauchenden wie der bei 127^0 siedenden Jodwasserstoffsäure auf 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin verläuft also in der Weise, dass das in 2-Stellung befindliche Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird; ferner tritt für das in 6-Stellung befindliche Chlor durch die kalte, rauchende Säure Jod, durch die kochende, verdünnte Säure Hydroxyl ein.

4-Methylpyrimidin und Salpetersäure.

In 10 ccm entrötheter, rauchender Salpetersäure, die mit einer Kältemischung stark gekühlt wird, tröpfelt man 2 g Methylpyrimidin ein, welches sich unter Zischen (und wenn nicht genügend gekühlt wird, unter Feuererscheinung) klar löst. Dann nimmt man die Lösung aus dem Kältegemisch, wonach sie sich allmählich freiwillig erhitzt. Man lässt nun die Temperatur durch zeitweiliges Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser nicht über ca. 40^0 steigen und nicht unter 35^0 fallen. Hört die spontane Erhitzung auf, so dampft man die gelbe Lösung im Vacuum bei 55^0 ein und versetzt den rückständigen gelben Syrup mit etwa 8 ccm warmen Wassers; beim Erkalten scheiden sich jetzt derbe, gelbliche Prismen (2.3 g) aus, die das Nitrat einer neuen Base

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1534.

darstellen. Man saugt das Salz ab, löst es in etwas heissem Wasser und fügt Ammoniak oder Kali im Ueberschuss hinzu: es scheidet sich ein Krystallbrei aus, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, farblose, glänzende Rhomboëder resp. rhombische Täfelchen darstellt. Sie schmelzen bei 134° und verpuffen bei stärkerem Erhitzen. Nach den Analysen hat die Substanz die Formel $C_5H_3N_3O$, die ebullioskopischen Bestimmungen zu Folge zu verdoppeln ist:

0.1822 g Sbst.: 0.3301 g CO_2 , 0.0461 g H_2O .

0.1369 g Sbst.: 42.2 ccm N (21° , 755 mm).

$C_{10}H_6N_6O_2$. Ber. C 49.59, H 2.48, N 34.71.

Gef. » 49.41, » 2.81, » 35.02.

0.4957 g Sbst. in 9 g Benzol: $\Delta = 0.55^{\circ}$.

0.4695 g Sbst. in 9.7 g Benzol: $\Delta = 0.455^{\circ}$.

$C_{10}H_6N_6O_2$. Ber. M 242. Gef. M 267, 284.

Das zuvor erwähnte Nitrat der Base bildet derbe Rhomboëder und schmilzt bei 157° unter heftigem Aufschäumen; es hat exsiccator-trocken die Formel $C_{10}H_6N_6O_2 \cdot 2 HNO_3$.

0.1077 g Sbst.: 29.2 ccm N (27° , 761 mm).

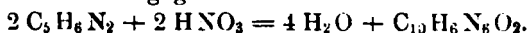
$C_{10}H_8N_8O_8$. Ber. N 30.43. Gef. N 30.17.

Das Chlorplatinat, $C_{10}H_6N_6O_2 \cdot H_2PtCl_6$, fällt aus stark salzsaurer Lösung der Componenten allmählich in orangegelben Nadeln aus, die bei 250° noch nicht schmelzen.

0.6067 g Sbst.: 0.1802 g Pt.

$C_{10}H_8N_6O_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.80. Gef. Pt 29.70.

Die Entstehung der Base aus dem Methylpyrimidin lässt sich durch folgende Gleichung geben:



Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Base sind im Gange.

445. Walther Borsche: Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. November.)

Die Nitrosophenole nehmen unter den Benzolabkömmlingen bekanntlich eine ganz eigenartige Stellung ein: sie reagiren unter gewissen Verhältnissen normaler Weise als Phenole, unter anderen als Monooxime der entsprechenden Chinone. Dieser Doppelcharakter veranlasste mich, das Verhalten der fraglichen Körperklasse bei einer typischen, bei den eigentlichen Phenolen sehr glatt verlaufenden Reaction zu studiren, nämlich bei der Kuppelung mit Diazobenzolverbindungen in alkalischer Lösung.