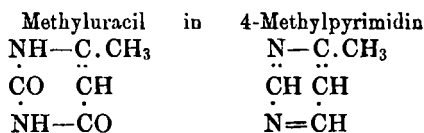


484. Julius Schlenker: Ueber 4.5-Dimethylpyrimidin.

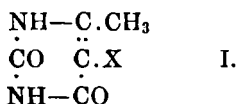
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Nachdem es gelungen war, das aus Harnstoff und Acetessigester erhaltliche



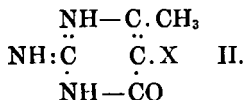
überzuführen¹⁾, konnte es voraussichtlich keine Schwierigkeiten bieten. 5-Alkyl-4-methylpyrimidine herzustellen, wenn Alkylmethyluracile der Constitution



zur Verfügung standen.

Körper von dieser Formel lassen sich nun aber, wie bereits Behrend²⁾ angiebt, gegen Erwartung aus Harnstoff und Alkylacetessigestern nicht herstellen.

Da aber nach Behrend und Jäger³⁾ die Imidoderivate dieser Körper



sehr bequem aus Guanidin und Alkylacetessigestern gewonnen werden, so veranlasste mich Hr. Prof. Gabriel, zu versuchen, ob Verbindungen der Constitution II sich in solche der Formel I überführen lassen.

Ich habe die betreffenden Versuche am Imidodimethyluracil durchgeführt: Letzteres ergab bei der Behandlung mit Salpetrigsäure oder noch besser durch Spaltung mit Salzsäure in der That das erwünschte Dimethyluracil (= 4.5.2.6-Dimethyldioxympyrimidin), welches mit Phosphoroxchlorid in 4.5.2.6-Dimethyldichlorpyrimidin und durch darauf folgende Reduction in 4.5-Dimethylpyrimidin verwandelt werden konnte.

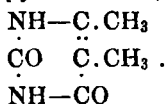
Diese Verbindungen und einige andere, die ebenfalls aus dem Dimethyldichlorpyrimidin hervorgehen, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1525 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 229, 5. ³⁾ Ebenda 262, 365.

Ich möchte nur vorausschicken, dass sich die zu besprechenden Abkömmlinge des 4.5-Dimethylpyrimidins nicht nur in der Entstehungsweise, sondern auch im Verhalten den entsprechenden Derivaten des 4-Methylpyrimidins¹⁾ völlig an die Seite stellen.

4.5.2.6-Dimethyldioxyypyrimidin (= 4.5-Dimethyluracil),



Das als Ausgangsmaterial dienende Imidodimethyluracil wurde nach Jäger aus 90 g Guanidincarbonat und 144 g Methylacetessigester in einer Ausbeute von 95 g = 70 pCt. der Theorie erhalten. Um das Product in das gewünschte Dimethyluracil zu verwandeln, musste man die darin enthaltene NH₂- (resp. NH-) Gruppe in OH (resp. O) überführen. Zu diesem Zwecke wurde die Imidoverbindung in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt: in der That vollzog sich die gewünschte Umsetzung. Da aber die Ausbeute nur ca. 50 pCt. betrug, wurde zur Erzielung eines besseren Ergebnisses die Amidogruppe durch Erhitzen mit Salzsäure gegen Hydroxyl ausgetauscht. Ich verfuhr dabei wie folgt.

10 g Imidodimethyluracil werden mit 40 ccm rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr 36 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der trübe, bräunlich gewordene Bombeninhalte wird mit Wasser verdünnt, wobei das in verdünnten Säuren unlösliche Dimethyluracil ausfällt. Man krystallisirt es aus heissem Wasser um. Die Ausbeute beträgt 7.5 g = 75 pCt. der Theorie.

Das Dimethyluracil bildet zugespitzte Stäbchen und schmilzt bei 290°. Es ist unzersetzt destillirbar und condensirt sich aus den entstehenden weissen Nebeln in Form feiner Krystalle. Es ist sowohl in Kalilauge, als auch in warmer verdünnter und kalter concentrirter Salzsäure löslich. Von heissem Wasser, warmem Alkohol, Aceton und Nitrobenzol wird es leicht, von Aether, Benzol und Chloroform fast garnicht aufgenommen.

0.2153 g Sbst.: 0.4057 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — 0.2558 Sbst.: 45 ccm N (20°, 748 mm).

C₆N₂H₈O₂. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00.

Gef. » 51.34, 51.09, » 5.79, 5.91, » 19.81.

4.5.2.6-Dimethyldichlorpyrimidin.

30 g Dimethyluracil werden mit 60 ccm Phosphoroxychlorid bis zur Lösung erhitzt, wobei meist eine sehr plötzliche Reaction eintritt. Die Lösung giesst man auf Eisstückchen, filtrirt die Fällung

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1525, 2921 [1899].

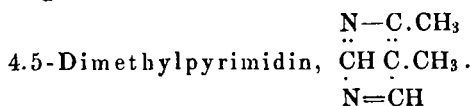
ab und reinigt sie nach dem Waschen und Trocknen durch Destillation oder vortheilhafter durch Ausäthern und Verdunsten der ätherischen Lösung. Auch aus dem Filtrat kann man durch Ausäthern noch Substanz gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

0.2432 g Sbst.: 35.6 ccm N (24°, 741,5 mm). — 0.2727 g Sbst.: 0.4420 g AgCl.

$C_6N_2H_8Cl_2$. Ber. N 15.82, Cl 40.11.

Gef. » 16.00, » 40.08.

Der Chlorkörper schmilzt bei 70—71°, siedet unzersetzt bei 249—250°, ist in concentrirter Salzsäure löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, riecht nach Acetamid und greift die Schleimhäute stark an. Er wird von Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Nitrobenzol leicht aufgenommen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt er in langen, schief abgeschnittenen Säulen, die sich oft zu federähnlichen Gebilden vereinigen. Aus wenig heissem Ligroin schießt er in langen Stäbchen an.



40 g Dichlorverbindung werden mit 4 L Wasser und 200 g Zinkstaub so lange in einer Blechflasche am Rückflusskühler gekocht, bis sich im Kühlrohr keine Oeltröpfchen der Chlorbase mehr zeigen. Hierauf werden $\frac{1}{5}$ der Flüssigkeit abdestillirt¹⁾. Das Destillat wird, falls es alkalisch reagirt, mit etwas Säure neutralisirt und sodann mit einer heissen Lösung von 100 g Sublimat in 500 ccm Wasser versetzt. Es fällt eine Doppelverbindung von Sublimat mit Dimethylpyrimidin. Man saugt sie ab und destillirt das abgepresste Salz mit einer concentrirten Lösung von 100 g Natriumsulfid aus einer Kupferblase. Das Destillat wird mit festem Kali übersättigt und das dadurch abgeschiedene Oel destillirt. Die Ausbeute beträgt circa 15 g = 60 pCt. der Theorie.

0.2034 g Sbst.: 0.4942 g CO₂, 0.1385 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 28.8 ccm N (24°, 743 mm).

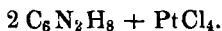
$C_6N_2H_8$. Ber. C 66.66, H 7.41, N 25.93.

Gef. • 66.26, » 7.57, » 26.29.

In einer Mischung von Eis und Kochsalz erstarrt das 4.5-Dimethylpyrimidin zu weissen Nadeln, die bei + 3° wieder schmelzen. Sein Siedepunkt liegt bei 176.5—177° (Faden ganz im Dampf). Es riecht chinolinartig und mischt sich mit Wasser, ohne ihm alkalische Reaction zu geben.

¹⁾ Die in der Blechflasche verbliebene, vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit zeigt eine smaragdgrüne Farbe, die sich an der Luft von oben her blau und schliesslich roth färbt, wobei allmählich ein rothschwarzes, in Kali unlösliches Pulver ausfällt.

Die freie Base bildet mit Platinchlorid gelbliche Häutchen, die sich nach einigem Stehen zu kleinen, kugelartig vereinigten, spitzigen Kryställchen verdichten. Dieses Salz schmilzt bei $242-243^{\circ}$ unter Aufschäumen und Dunkelfärbung. Seine Analyse stimmt annähernd auf die Formel:



0.1837 g Sbst.: 0.0638 g Pt.

$(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 35.26. Gef. Pt 34.75.

Mit Goldchlorid fällt aus der Lösung der Base eine dicke, hellgelbe Emulsion, aus der sich bald Krystallklümpchen abscheiden, die aus ganz feinen Nadeln bestehen. Das in Wasser und concentrirter Salzsäure schwer lösliche Salz schmilzt bei 120° unter Dunkelrothfärbung und ist nach der Analyse: $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8 + \text{AuCl}_3$.

0.2892 g Sbst.: 0.1382 g Au.

$\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8\text{AuCl}_3$. Ber. Au 47.87. Gef. Au 47.78.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Base auch in sehr verdünnter wässriger Lösung einen weissen, aus zarten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. Er schmilzt bei 207° und hat nach der Analyse die Zusammensetzung:



0.2044 g Sbst.: 0.1458 g HgS.

$\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8(\text{HgCl}_2)_2$. Ber. Hg 61.54. Gef. Hg 61.49.

Durch Bichromat wird das Dimethylpyrimidin nicht gefällt. Mit Ferrocyanalkium bildet es einen dicken, weissen, aus tafelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag, mit Silbernitrat einen Brei weisser Stäbchen, die beim Erhitzen verpuffen, und mit Bromwasser einen aus kleinen, zerfetzten Stäbchen bestehenden Niederschlag, der nach dem Absaugen auf Thon an der Luft bräunlich und schmierig wird. Mit Jodwismuthkalium giebt die Base sowohl direct, als auch in salzsaurer Lösung eine schöne hellrothe Fällung von spitzrhombischen Nadeln. Mit Salzsäure eingedampft, bildet sie eine Kruste langer Nadeln des Chlorhydrats, die sich auf dem Wasserbade verflüchtigen und aus der Luft Wasser anziehen.

Methylpyrimidinmonocarbonsäure.

5 g Dimethylpyrimidin werden in 500 ccm Wasser gelöst und in einer Blechflasche 3—4 Stunden lang gelinde erhitzt. Während dieser Zeit lässt man eine auf die Bildung der Dicarbonsäure berechnete Menge von Permanganat, nämlich 30 g in 1000 ccm Wasser, zufließen. Die Permanganatlösung wird hierbei fast völlig entfärbt. Man filtrirt vom Braunstein ab und destillirt das Filtrat so lange, als das Destillat mit Quecksilberchlorid noch eine Fällung giebt. Man gewinnt so etwa ein Drittel der Base unverändert zurück. Der Rest

des Filtrates wird dann auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salpetersäure neutralisirt. Die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure fällt man danach heiss mit Calciumnitrat aus und scheidet aus dem Filtrat in der Wärme mit Kupfernitrat das Kupfersalz der neuen Carbonsäure aus. Letzteres wird in wenig Wasser aufgeschlämmt und in der Hitze auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff behandelt; man filtrirt heiss vom ausgeschiedenen Schwefelkupfer ab. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich dann die neue Säure in derben Nadeln ab, die zur Reinigung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Säure schmilzt bei 190° und ist der Analyse zu Folge nicht die erwartete Dicarbonsäure, sondern eine Monocarbonsäure.

0.1856 g Sbst.: 0.3527 g CO_2 , 0.0751 g H_2O . — 0.1660 g Sbst.: 28.7 ccm N (9.5° , 753.5 mm).

$\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.

Gef. » 51.83, » 4.49, » 20.56.

Die wässrige Lösung der Säure färbt sich mit Eisenvitriol gelbroth. Die Verbindung ist sowohl in Säuren als auch in Alkalien leicht löslich.

Das Ammoniumsalz der Säure bildet seidenartige Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Ihre Lösung giebt mit Silbernitrat eine weisse, schleimige Fällung, mit Mercuronitrat ebenfalls einen weissen, gelatinösen Brei und mit Kupfersulfat ein hellblaues, aus Rhomben bestehendes Salz, welches bei 100° unter Verwitterung hellgrün wird. Das Kupfersalz schmilzt, vorsichtig erhitzt, bei $259-260^{\circ}$.

0.2624 g Sbst.: 0.0624 g CuO .

$(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$. Ber. CuO 23.55. Gef. CuO 23.74.

Die Ausbeute an Säure bleibt stets ziemlich gering, auch wenn man nur die für die Bildung der Monocarbonsäure berechnete Menge Permanganat anwendet.

Die vorliegende Monocarbonsäure muss ihrer Entstehung nach das Carboxyl entweder bei 4 oder bei 5 enthalten, sodass nach seiner Abspaltung entweder 5-Methylpyrimidin oder 4-Methylpyrimidin resultiren wird.

Die Abspaltung der Elemente der Kohlensäure vollzieht sich leicht, wenn man die Carbonsäure langsam in einem kleinen Kölbchen erhitzt, wobei eine bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zur völligen Befreiung von unzersetzt übergegangener Säure nochmals destillirt. Das Product siedet bei ca. 145° und schmilzt bei etwa 15° . Da nun das bereits bekannte 4-Methylpyrimidin¹⁾ bei 142° siedet, dagegen selbst bei -15° nicht erstarrt, dürfte die neue Base nicht 4-Methylpyrimidin, sondern

¹⁾ Diese Berichte 32, 1525 [1899].

5-Methylpyrimidin sein, und demgemäss die Carboxylgruppe der Säure bei 4 stehen. Leider war die Menge des verfügbaren Materials zu gering, als dass eine Analyse der Base hätte ausgeführt werden können.

Die wässrige Lösung des 5-Methylpyrimidins bläut Lakmus nicht und giebt mit Chlorgold eine weissgelbe Emulsion, die sich zu feinen Nadeln verdichtet, mit Silbernitrat kleine, zugespitzte Tafeln und Stäbchen, mit Sublimat weisse, zerfetzte Nadelchen und mit wässriger Pikrinsäure gelbe, ziemlich leicht lösliche, rhombische Tafeln. Mit Bromwasser entsteht eine gelbe, wieder verschwindende Fällung. Mit Jodwismuthkalium dagegen bildet sich sowohl in wässriger, als auch in salzsaurer Lösung eine dicke, dunkelrothe Emulsion, die sich zu Rhomben verdichtet. Von Platinchlorid, Ferrocyankalium und Bichromat wird sie nicht gefällt.

Die Base selbst krystallisirt in zugespitzten Stäben resp. Säulen und besitzt einen intensiven Geruch.

Derivate des 4.5-Dimethylpyrimidins.

I. Derivate, welche in 2 eine Amidogruppe enthalten.

4.5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin.

60 g Imidodimethyluracil werden mit 100 ccm Phosphoroxchlorid über einer kleinen Flamme erhitzt, wobei unter lebhafter Salzsäureentwicklung Lösung eintritt. Man giesst die klare Flüssigkeit auf Eisstückchen und übersättigt sie, nachdem Alles wieder in Lösung gegangen ist, unter guter Kühlung mit Ammoniak. Der hierbei abgeschiedene Körper wird abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1800 g Sbst.: 0.1641 g AgCl. — 0.1630 g Sbst.: 38.8 ccm N (21°, 755.5 mm).

$C_6N_3H_8Cl$. Ber. N 26.66, Cl 22.54.

Gef. » 26.92, » 22.55.

Die Ausbeute ist ziemlich gering, nämlich etwa 30 g, gleich 45 pCt. der Theorie.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 215—216°; über einer kleinen Flamme kann sie unzersetzt destillirt werden. Sie ist löslich in viel heissem Wasser, ferner in kaltem Chloroform, in warmem Alkohol, Aether, Nitrobenzol, Aceton und Benzol, schwerer in heissem Ligroin. Sie krystallisirt in Stäben, die vielfach beiderseits zugespitzt sind. Ihre alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung feine, gelbe Täfelchen und Stäbchen vom Schmp. 198°. Aus der salzsaurer Lösung der Base setzen sich beim Verdunsten lange, glänzende Nadeln des Chlorhydrats ab, das mit Platinchlorid lange, röthlich-gelbe Nadeln giebt, die in Wasser unlöslich sind

und bei etwa 250° schmelzen. Mit Goldchlorid entsteht eine dicke, hellgelbe Emulsion, die sich aus ganz feinen, langen Nadeln vom Schmp. 160° zusammensetzt, und mit Ferrocyankali eine kräftige Fällung feiner Nadelchen.

4.5-Dimethyl-2-amido-6-thiopyrimidin

bildet sich, wenn man 3.2 g 4.5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin mit 10 ccm alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung (2.4-fach normal) eine Stunde lang im Druckrohr auf 100° erhitzt. Der krystallinische Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1056 g Sbst.: 0.1580 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_9\text{S}$. Ber. S 20.65. Gef. S 20.55.

Der Körper ist gut löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Nitrobenzol; dagegen in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin sehr schwer löslich und krystallisirt in derben Prismen.

Er sintert von 240° an; von 255° an zeigen sich einzelne Tröpfchen an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens, während die Hauptmenge erst bei 270° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Auf dem Uhrglase und im Reagensrohr erhitzt, hinterlässt die Substanz einen beträchtlichen braunen Rückstand. Sie löst sich sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in Kalilauge. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Chlorgold röthlich-gelbe Krystallklümpchen, mit Platinchlorid weisse Häutchen, mit Bichromat im Augenblick des Zusammenbringens einen gelben, dann wieder verschwindenden Niederschlag und mit wässriger Pikrinsäure derbe gelbe Stäbchen.

4.5-Dimethyl-2-amido-6-anilidopyrimidin.

Ueber freier Flamme werden 1.6 g Amidochlorverbindung mit 1.9 g Anilin im Reagensrohr erhitzt, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintritt. Das krystallinische Umwandlungsproduct löst man in kochendem Wasser und versetzt es mit Ammoniak: hierbei scheidet sich eine milchige, bald krystallinisch erstarrende Fällung ab. Die Substanz wird aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1853 g Sbst.: 0.4576 g CO_2 , 0.1085 g H_2O . — 0.1572 g Sbst.: 34.2 ccm N (12° , 767 mm).

$\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{14}$. Ber. C 67.29, H 6.55, N 26.17.

Gef. » 67.35, » 6.51, » 26.06.

Die Amidoanilidoverbindung schmilzt bei $202\text{--}203^{\circ}$ und ist nur sehr schwer ohne Zersetzung zu destilliren. In sehr viel verdünnter Salzsäure löst sie sich auf. Aus der heissen, salzsauren Lösung fällt ein Chlorhydrat in langen, seidenglänzenden Nadelchen. Dieses liefert mit Platinchlorid einen weisslich-gelben, gelatinösen Brei, mit

Goldchlorid eine rothbraune Emulsion, die aus einem Haufwerk zarter Nadeln besteht, mit Bichromat orangegelbe, feine Nadelchen und mit wässriger Pikrinsäure einen gelben, schleimigen Niederschlag.

Die Lösung der Substanz in viel heissem Wasser bläut Lakmus.

Ferner ist sie in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Aceton löslich, schwerer in warmem Aether, unlöslich in warmem Ligroin und krystallisirt in derben, stark lichtbrechenden Pyramiden.

4.5-Dimethyl-2-amidopyrimidin.

Es gelingt nicht, das 4.5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu der in der Ueberschrift genannten Base zu reduciren; man erhält vielmehr, indem das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, das Jaeger-sche Imidodimethyluracil zurück. Dagegen gelingt die Reduction unter folgenden Bedingungen.

30 g Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin lässt man mit 240 g frischem Zinkstaub und 3 L Wasser 2 Stunden lang am Rückflusskühler kochen. Die vom Zink heiss abfiltrirte Lösung wird eingedampft und mit Kali stark übersättigt, wobei das ausfallende Zinkoxyd wieder in Lösung geht, während die neue Base ungelöst bleibt. Bequemer ist es, die heiss filtrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation einzudampfen und dann erkalten zu lassen. Die Amidobase fällt dann in langen Nadeln aus und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Sie zeigt zwar nahezu denselben Schmelzpunkt wie die Amido-chlorverbindung, nämlich 214—215°, enthält aber den Analysen zu Folge kein Chlor mehr.

0.1927 g Sbst.: 0.4130 g CO₂, 0.1301 g H₂O. — 0.1153 g Sbst.: 36.2 ccm N (24°, 738 mm).

C₆N₃H₉. Ber. C 58.54, H 7.32, N 34.15.

Gef. » 58.45, » 7.51, » 34.16.

Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich in Form dichter, weisser Flocken. Allmählich verdunstet sie auch auf dem Wasserbade. Ihre heisse, wässrige Lösung bläut Lakmus nicht, ganz im Gegensatz zu der später noch zu beschreibenden isomeren 6-Amidobase. Sie wird von kaltem Chloroform, warmem Alkohol, Aceton, Benzol und Nitrobenzol leicht, von warmem Aether schwer, warmem Ligroin noch schwerer aufgenommen und krystallisirt in feinen, glänzenden, zugespitzten Nadeln, die sich mit den Längsseiten an einander lagern und dabei lange, gezähnte Stäbchen bilden.

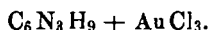
Beim Verdunsten der salzsauren Lösung bilden sich lange, gefiederte Stäbchen des Chlorhydrates. Mit Platinchlorid fallen aus der Lösung desselben röthlich-gelbe Stäbchen und Täfelchen eines

Platinsalzes $C_6H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6$, die bei 227° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1362 g Sbst.: 0.0406 g Pt.

$(C_6N_3H_9)_2PtCl_6H_2$. Ber. Pt 29.73. Gef. Pt 29.82.

Mit Goldchlorid entsteht eine gelbweisse Emulsion, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Verdunstet man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so fallen lange, gelbe Nadeln (I) von der Zusammensetzung $C_6N_3H_9 + AuCl_4H$ aus. Sie schmelzen bei 112° , schnell erhitzt etwas höher, und verwandeln sich hierbei in ein rothes Goldsalz (II), das dann seinerseits, vorsichtig erhitzt, bei 142° schmilzt und bei 165° völlig zersetzt wird. Dasselbe rothe Salz erhält man, wenn man die wässrige Lösung des gelben Salzes kocht; dabei fallen rothbraune Flocken aus, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt (III). Die beiden rothen Salze haben die Formel



I. 0.0918 g Sbst.: 0.0389 g Au.

$C_6N_3H_9, AuCl_4H$. Ber. Au 42.55. Gef. Au 42.37.

II. 0.2166 g Sbst.: 0.1012 g Au.

$C_6N_3H_9, AuCl_3$. Ber. Au 46.19. Gef. Au 46.72.

III. 0.0675 g Sbst.: 0.0314 g Au.

$C_6N_3H_9, AuCl_3$. Ber. Au 46.19. Gef. Au 46.52.

Mit Ferrocyankalium giebt die Base in salzsaurer Lösung weisslich-gelbe Tafeln.

Das aus alkoholischer Lösung gefällte Pikrat $C_6N_3H_9, C_6N_3H_3O_7$ hat den Schmp. 250° .

0.1856 g Sbst.: 40 ccm N (27° , 761 mm).

$C_{12}N_6H_{12}O_7$. Ber. N 23.86. Gef. N 23.82.

Wir sehen aus den Verbindungen der Base, dass sie stets einsäurig fungirt wie das Dimethylpyrimidin selbst, dass also die Einführung der Amidogruppe in 2 den basischen Charakter nicht erhöht.

Ein Versuch, die 2-Amidobase durch Erwärmen ihrer salzsauren Lösung mit Natriumnitrit in die entsprechende 2-Oxybase zu verwandeln, verlief resultatlos: der Amidokörper blieb unverändert und es entwickelte sich kein Stickstoff.

II. Derivate, welche in 6 eine Amidogruppe enthalten.

4.5-Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidin.

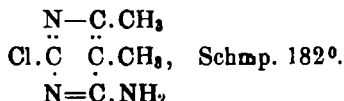
Man erhitzt 10 g Dimethyldichlorpyrimidin mit 60 ccm alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° . Der krystallinische Rohrinhalt wird nach dem Verjagen des Alkohols zur Entfernung von Salmiak mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Das pulverisirte Product kocht man mit 60 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde

lang am Rückflusskühler und filtrirt heiss vom Ungelösten (I, 5 g) ab. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten Krystalle (II, 2.5 g) aus.

I wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Product zeigt den Schmp. $182 - 183^{\circ}$ und krystallisirt in schief abgeschnittenen resp. schief zugespitzten Säulen.

II besitzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 215° und krystallisirt in geraden Säulen resp. zugespitzten Nadeln.

Beide Körper sind der Analyse zu Folge Dimethylamidochlorpyrimidine. Da II nach Schmelzpunkt und Krystallform identisch mit dem aus Imidodimethyluracil erhaltenen 2-Amido-6-chlorkörper ist, so bleibt für I nur die Formel des 4.5-Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidins,



übrig.

Analyse von I:

0.2028 g Sbst.: 47.2 ccm N (19° , 760 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

$\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_8\text{Cl}$. Ber. N 26.66, Cl 22.54.
Gef. » 27.76, » 22.30.

Analyse von II:

0.1524 g Sbst.: 34.6 ccm N (13° , 750 mm).

$\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_8\text{Cl}$. Ber. N 26.66. Gef. N 26.47.

Das Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidin ist im Gegensatz zu seinem Isomeren auch ohne besondere Vorsicht unzersetzt destillirbar.

Es löst sich in viel kaltem Chloroform, heissem Wasser, Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich; beim Verdunsten erhält man das Chlorhydrat in langen, seidenglänzenden Stäben. Dieses bildet mit Platinchlorid gelbe, leicht lösliche, citronengelbe, derbe Nadeln, mit Bichromat feine, orangefarbene Säulen und mit Pikrinsäure zarte Nadelchen. Mit Ferrocyankalium entsteht keine Fällung.

4.5-Dimethyl-6-amido-2-thiopyrimidin.

1.6 g der Amidochlorbase vom Schmelzpunkt 182° werden mit 15 ccm alkoholischem Kaliumsulfhydrat (3-fach normal) 2 Stunden lang im Druckrohr auf 150° erhitzt. Den krystallinischen Rohrinhalt verdünnt man mit Wasser, filtrirt ihn ab und krystallisirt ihn aus heissem Wasser um. Die Substanz zersetzt sich nach vorherigem

Sintern über 300°. Auf dem Uhrglase kann sie über einer kleinen Flamme, ohne zu schmelzen, als weisser Dampf verflüchtigt werden.

0.1217 g Sbst.: 0.1810 g BaSO₄.

C₆N₃H₉S. Ber. S 20.65. Gef. S 20.42.

Der Körper ist sowohl in Kalilauge, als auch in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Beim Stehen fällt aus der salzsauren Lösung ein Chlorhydrat in langen Nadeln aus. Die Lösung desselben giebt mit Chlorgold eine dicke, rothe, aus Klümpchen bestehende Fällung, mit Platinchlorid eine gelbe Emulsion, die sich zu runden Kryställchen verdichtet, und mit wässriger Pikrinsäure langgestreckte, gelbe Nadeln.

Das Dimethylamidothiopyrimidin wird von wenig heissem Wasser, ferner von Alkohol, Nitrobenzol und Aceton gut, dagegen von Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether nur wenig gelöst. Es krystallisirt in langen, sternartig angeordneten Nadeln und Stäbchen.

4.5-Dimethyl-6-amido-2-anilidopyrimidin.

Beim Erhitzen von 1.6 g Amidochlorverbindung (Schmp. 182°) mit 1.9 g Anilin über freier Flamme erhält man eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei geseht. Man löst die Krystallmasse in heissem Wasser und versetzt sie mit Kali, wodurch die neue Base ausfällt. Etwa vorhandenes, überschüssiges Anilin wird durch Wasserdampf entfernt. Nach dem Erkalten saugt man die zurückgebliebene Base ab und krystallisirt sie aus Benzol oder Wasser um. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 166° und ist unzersetzt destillirbar.

0.2123 g Sbst.: 0.5224 g CO₂, 0.1261 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 23.6 ccm N (10.5°, 769 mm).

C₁₂N₄H₁₄. Ber. C 67.29, H 6.55, N 26.17.

Gef. » 67.11, » 6.60, » 26.03.

Die 6-Amido-2-anilidoverbindung ist im Gegensatz zu dem isomeren 2-Amido-6-anilidokörper schon in wenig verdünnter Salzsäure löslich (s. oben), beim Reiben fällt ein Chlorhydrat in schief abgeschnittenen Säulen aus. Die Lösung dieses Salzes in wenig concentrirter Salzsäure bildet mit Goldchlorid, Platinchlorid, Bichromat, Ferrocyankalium und Pikrinsäure krystallinische Fällungen.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Wasser und bläut, wie die isomere Verbindung, Lakmus.

Sie löst sich ferner in Alkohol, Aether, Chloroform, Nitrobenzol und warmem Benzol, dagegen nicht in Ligroin und krystallisirt, sofern sie nicht in klebrigem Zustande verbleibt, wozu sie grosse Neigung hat, in schief abgeschnittenen Stäbchen und Täfelchen.

4.5-Dimethyl-6-amidopyrimidin.

4.8 g Amidochlorbase vom Schmp. 182° werden mit 35 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser 4 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht. Man dampft die heiss filtrirte Lösung ein, fällt die Base mit überschüssigem Kali und krystallisirt sie aus wenig heissem Wasser um.

Die Substanz schmilzt bei 230° und ist unzersetzt destillirbar.

0.1834 g Sbst.: 0.3927 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 34.2 ccm N (17°, 747 mm).

C₆N₃H₉. Ber. C 58.54, H 7.32, N 34.15.

Gef. • 58.40, • 7.29, • 33.90.

Die wässrige Lösung des 4.5-Dimethyl-6-amidopyrimidins bläut Lakmus im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Isomeren. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroin. Es krystallisirt in derben Stäben die zum Theil schief abgeschnitten oder verrundet sind. Die Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Verdunsten lange, federartig angeordnete Stäbe des Chlorhydrates fallen. Mit Platinchlorid, Chlorgold, Bichromat, Ferrocyankalium und Pikrinsäure giebt das Chlorhydrat krystallinische Niederschläge.

Dieselbe Amidobase C₆N₃H₉ entsteht, wenn man 1.6 g Chlorbase (Schmp. 182°) mit 1 g rothem Phosphor und 9 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° eine Stunde lang kocht: sie wird aus der vom Phosphor abfiltrirten Lösung mit Kali abgeschieden.

III. Derivate, welche in 2 Wasserstoff enthalten.

4.5-Dimethyl-6-oxypyrimidin.

Wir haben gesehen, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin keine Reduction, sondern eine Hydrolyse und Rückbildung, von Imidodimethyluracil (= Amdooxypyrimidin) stattfindet, während bei dem Dimethyl-6-amido-2-chlorkörper die Reduction zu Dimethyl-6-amidopyrimidin eintritt. Hieraus liess sich mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass die 2.6-Dichlorverbindung, mit Jodwasserstoff behandelt, ihr in 2 befindliches Halogen gegen Wasserstoff und ihr in 6 befindliches Halogen gegen Hydroxyl austauschen würde:



Diese Voraussicht wird durch die Analyse und das Verhalten (s. w. unten) des Productes bestätigt, welches man wie folgt herstellt.

In ein warmes Gemisch von 120 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 15 g rothem Phosphor werden nach und nach 30 g Dichlorverbindung eingetragen, wobei jedesmal ein heftiges Aufschäumen statt-

findet. Ist alles eingetragen, so erhitzt man noch ungefähr 15 Minuten lang am Rückflusskühler, verdünnt mit 120 ccm Wasser, filtrirt und destillirt die Jodwasserstoffsäure im Vacuum ab. Den hinterbliebenen Krystallbrei saugt man auf Thon ab, löst ihn in 150 ccm heissem Alkohol und fällt mit Aether. Die Ausbeute beträgt ca. 27 g.

Das erhaltene Product sintert von 200° an; bei 210° haben sich einzelne, an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens haftende, dunkelrothe Tropfen gebildet, während die Hauptmenge erst bei 260° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt.

Der Analyse zufolge haben wir das Jodhydrat des 4.5-Dimethyl-6-oxypyrimidins vor uns.

0.3322 g Sbst.: 0.3081 g AgJ.

$C_6N_2H_9OJ$. Ber. J 50.39. Gef. J 50.12.

Das Salz ist gelblich und krystallisirt in prismatischen Formen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol, unlöslich resp. schwer löslich in Aether, Aceton, Benzol, Ligroin und Chloroform. Um die freie Base, das 4.5-Dimethyl-6-oxypyrimidin, zu isoliren, versetzt man eine warme Lösung von 2.5 g Jodhydrat solange mit aufgeschlämmten Silberoxyd, bis eine abfiltrirte, mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt. Dann wird vom Jodsilber abfiltrirt und eingedampft. Die hinterbliebene Krystallkruste krystallisirt man aus Benzol um. Die Substanz schmilzt bei 204° und ist unzersetzt destillirbar.

0.2102 g Sbst.: 0.4460 g CO_2 , 0.1257 g H_2O .

$C_6N_2H_8O$. Ber. C 58.06, H 6.45.

Gef. » 57.87, » 6.64.

Der Körper hat sowohl sauren als auch basischen Charakter. Seine concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid sowie Platinchlorid leicht lösliche gelbe Täfelchen, mit Pikrinsäure rhombische Tafeln und wird durch Bichromat und Ferrocyankalium nicht gefällt.

Er löst sich leicht in Wasser, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol und Ligroin, ferner in warmem Benzol und Alkohol und krystallisirt in spitzen, rhombischen Tafeln.

Um die Oxybase in das

4.5-Dimethyl-6-chlorpyrimidin

überzuführen, braucht man nicht erst das freie Dimethyloxyypyrimidin darzustellen, sondern kann direct das Jodhydrat benutzen. Zu diesem Zwecke werden 10 g Jodhydrat mit 20 ccm Phosphoroxychlorid über einer kleinen Flamme $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt. Die entstandene Lösung dampft man zur Entfernung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade ein und versetzt das hinterbliebene dunkle Oel unter Zugabe von Eisstückchen mit wässriger, schwefliger Säure. Um eine völlige Entfärbung und Lösung zu bewirken, erwärmt man

schliesslich gelinde unter eventuellem weiteren Zusatze von schwefliger Säure. Die Lösung wird nun unter starker Kühlung mit festem Kali versetzt und die entstandene Emulsion mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers erhält man ungefähr 5 g einer weissen, strahligen Masse, die der Analyse zufolge 4.5-Dimethyl-6-chlorpyrimidin ist.

0.1493 g Sbst.: 0.1492 g AgCl.

$C_8N_2H_7Cl$. Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 24.72.

Das Dimethylchlorpyrimidin schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 51° , siedet unzersetzt bei 203° , riecht nach Chinolin und verflüchtigt sich beim Aufbewahren an der Luft.

Es ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Diese Lösung giebt mit Goldchlorid kleine, gelbe, zugespitzte Prismen, mit Ferrocyankalium einen sich wieder lösenden Niederschlag von rhombischen Krystallen und mit Pikrinsäure eine gelbe Emulsion, die sich zu feinen Stäbchen verdichtet. Platinchlorid und Bichromat geben keine Fällungen.

Die Chlorbase wird von allen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und krystallisirt in Stäbchen, die sich oft zu farnkrautähnlichen Gebilden vereinigen. Erhitzt man den Chlorkörper mit alkoholischem Ammoniak 5 Stdn. lang auf 150° , so liefert er das vorbeschriebene 4.5-Dimethyl-6-amidopyrimidin vom Schmp. 230° : hierdurch ist bewiesen, dass das Halogen der Chlorbase und ebenso das Hydroxyl der Oxybase in Stellung 6 steht.

4.5-Dimethyl-6-thiopyrimidin.

2.8 g Dimethylchlorpyrimidin werden mit 10 ccm alkoholischem Kaliumsulfhydrat (3-fach normal) eine Stunde lang auf 100° im Rohr erhitzt. Den entstandenen Krystallbrei wäscht man mit Wasser und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um. Die Substanz erweicht von 200° an; oberhalb 240° zeigen sich einige rothbraune Tröpfchen, und bei 265° schmilzt die Hauptmenge zu einer braunen Flüssigkeit zusammen.

0.1102 g Sbst.: 0.1836 g $BaSO_4$.

$C_8N_2H_8S$. Ber. S 22.86. Gef. S 22.88.

Die Thioverbindung ist sowohl in Kalilauge als auch in verdünnter Salzsäure löslich. Letztere Lösung lässt beim Eindunsten ein in langen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat ausfallen. Mit Goldchlorid erhält man in salzsaurer Lösung röthliche Krystallklümpchen, mit Platinchlorid eine weissliche Emulsion, die sich zu gelben Krystallen verdichtet, mit Bichromat einen gelben, wieder verschwindenden Niederschlag, mit Ferrocyankalium gelblich - weisse Stäbchen und mit Pikrinsäure gelbe, dreieckige, wenig scharf umrissene Krystalle. Auf dem Uhrglas erhitzt, verflüchtigt sich die Substanz ohne Rückstand und condensirt sich partiell am Rande des Glases. Sie wird leicht von heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Nitro-

benzol, schwerer von warmem Benzol und Chloroform, sehr schwer von Aether und Ligroin aufgenommen und krystallisirt in prismatischen und tafeligen Formen, die sich mit einander oft zu langgestreckten Stäben vereinigen.

4.5-Dimethyl-6-anilidopyrimidin.

Man lässt 1.4 g Dimethylchlorpyrimidin und 1.8 g Anilin $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dem Wasserbade auf einander einwirken. Der entstandene Krystallbrei wird in Wasser gelöst, die neue Base mit Kali gefällt und überschüssiges Anilin durch Wasserdampf entfernt. Den hinterbliebenen Körper filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um.

Er schmilzt bei 152° und ist unzersetzt destillirbar.

0.1912 g Sbst.: 0.5072 g CO_2 , 0.1161 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_{13}$. Ber. C 72.36, H 6.53.

Gef. » 72.34, » 6.75.

Die Anilidoverbindung zeigt ausgesprochen basischen Charakter, ihre heisse, wässrige Lösung bläut Lakmus. Die Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Reiben ein Chlorhydrat in langen Nadeln ausfallen, das in mehr Wasser wieder löslich ist. Mit Platinchlorid erhält man in dieser Lösung kleine, an beiden Enden geschlitzte Stäbe, mit Chlorgold und Bichromat feine gelbe Nadeln, mit Ferrocyankalium eine vorübergehende weisse Fällung und mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.

Die Base ist in Aceton bereits in der Kälte, in Alkohol, Aether und Benzol in der Wärme leicht, in Ligroin schwer löslich und krystallisirt in prismatisch-tafeligen Formen, die sich bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels zu Gebilden von pfauenfedernartiger Zeichnung vereinigen.

VI. Derivate mit gleichen Substituenten in 2 und 6.

Die Dioxyverbindung und der Dichlorkörper sind bereits bei der Darstellung des Dimethylpyrimidins beschrieben worden.

4.5-Dimethyl-2.6-diamidopyrimidin.

Vorher ist gezeigt worden, dass das Dimethyldichlorpyrimidin beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° nur ein Atom Chlor gegen die Amidogruppe austauscht und die beiden isomeren Amidochlorpyrimidine neben einander entstehen. Erhitzt man nun die Isomeren weiter mit Ammoniak und zwar auf 150° , so wird auch das zweite Atom Chlor abgespalten, und es resultirt die Diamidoverbindung. Zu ihrer Darstellung eignet sich am besten die 2-Amido-6-chlorverbindung, die ja direct aus dem Ausgangsmaterial, dem Imidodimethyluracil, erhalten werden kann.

Man verföhrt, wie folgt: 5 g Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin werden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt. Der krystallinische Rohrinhalt wird nach dem Verjagen des Alkohols mit Wasser aufgenommen, die entstandene Base mit Kali gefällt, auf Thon abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt.

Sie schmilzt bei 192° und ist unzersetzt destillirbar.

0.2008 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.1335 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 36.7 ccm N (15°, 760 mm).

C₆N₄H₁₀. Ber. C 52.17, H 7.25, N 40.58.

Gef. » 52.14, » 7.38, » 40.13.

Die Diamidoverbindung ist in Wasser sehr leicht löslich; ihre Lösung bläut stark Lakmus und giebt, falls sie nicht zu verdünnt ist, mit Goldchlorid lange, gelbe Nadeln, mit Platinchlorid kleine Stäbchen, mit Bichromat kleine, gelbe, tafelige Krystalle und mit Pikrinsäure eine dicke, schleimige Fällung.

Auch in wenig verdünnter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich; aus dieser Lösung fällt aber beim Reiben sofort ein aus rhombischen Blättchen bestehendes Chlorhydrat aus, das sich auf Zusatz von Wasser oder concentrirter Salzsäure wieder auflöst.

Das in concentrirter salzsaurer Lösung erhaltene Platinsalz, (C₆H₁₀N₄)₂ H₂PtCl₆, schmilzt bei 250°.

0.2880 g Sbst.: 0.0824 g Pt. — 0.1630 g Sbst.: 0.0460 g Pt.

(C₆N₄H₁₀)₂ H₂PtCl₆. Ber. Pt 28.43. Gef. Pt 28.61, 28.22.

Es ergibt sich also die auffallende Thatsache, dass selbst die Diamidoverbindung nur einsäurig ist, d. h. im Vergleich zum Dimethylpyrimidin in Bezug auf Salzbildung keine Verstärkung der basischen Natur durch die Einführung zweier Amidogruppen erlitten hat.

Die Base löst sich, ausser in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, warmem Benzol und Nitrobenzol, schwer in Ligoän und Aether und krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen, resp. langgestreckten Rhomben, die sich oft zu sternartigen Gebilden vereinigen.

4.5-Dimethyl-2.6-dianilidopyrimidin.

Man erhitzt 1.8 g Dichlorverbindung mit 3.7 g Anilin über freier Flamme, bis nach vorhergegangener Lösung unter heftigem Schäumen Reaction eintritt, und lässt dann sofort erkalten. Der entstandene Krystallbrei wird in sehr viel siedendem Wasser gelöst, die neue Base mit Kali gefällt und das überschüssige Anilin durch längeres Kochen entfernt. Man filtrirt ab und nimmt mit Aceton auf; beim Verdunsten desselben erhält man derbe, schief abgeschnittene Prismen, die an der Luft verwittern.

Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 133 — 134°; sie ist unzersetzt destillirbar.

0.2015 g Sbst.: 0.5482 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 761 mm).

C₁₆H₁₈N₄. Ber. C 74.48, H 6.21, N 19.31.

Gef. » 74.19, » 6.31, » 19.58.

Die Dianilidoverbindung wird von Aether, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Aceton ziemlich leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol und Lignoïn. Sie kommt aus allen Lösungsmitteln, abgesehen vom Aceton, nicht krystallisirt, sondern in bunten, klebrigen Häutchen heraus. Aus viel siedendem Wasser fällt sie in silberglänzenden, sich am Filtrirpapier festsaugenden Flittern.

4.5-Dimethyl-2.6-dithiopyrimidin.

Es werden 3.5 g Dichlorverbindung mit 25 ccm alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung (3-fach normal) 2 Stunden lang auf 100° im Rohr erhitzt. Den entstandenen Krystallbrei versetzt man mit Wasser, saugt ihn ab und krystallisirt ihn aus heissem Alkohol um.

Die gelbliche Substanz wird über 300° braun und zersetzt sich schliesslich, ohne zu schmelzen.

0.1043 g Sbst.: 0.2849 g BaSO₄.

C₆N₂H₈S₂. Ber. S 37.21. Gef. S 37.51.

Ueber einer kleinen Flamme kann man die Dithioverbindung auf dem Uhrglase fast ganz unzersetzt destilliren, wobei die einzelnen Theilchen der Substanz, von ihrem eigenen Dampfe getragen, über das Uhrglas hinschweben. Am Rande des Glases condensirt sie sich wieder in gelblichen Krystallen. Sie hat ausgesprochen sauren Charakter, ist in Kalilauge leicht löslich, dagegen selbst in starker Salzsäure unlöslich. Von heissem Alkohol, Aceton und Nitrobenzol wird sie leicht aufgenommen, dagegen nicht von Aether, Chloroform, Benzol, Lignoïn und Wasser. Sie krystallisirt in langgestreckten Stäbchen.

4.5-Dimethyl-2.6-dimethoxypyrimidin.

In eine Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol trägt man 3.5 g Dichlorverbindung ein. Das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei sich Krystalle von Kochsalz abscheiden. Hierauf verjagt man den Holzgeist auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand zur Lösung des Chlornatriums mit Wasser. Es hebt sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel von äussert unangenehmem Geruch an die Oberfläche, das durch Destillation gereinigt wird.

Die Analyse des bei 39—40° schmelzenden und bei 229° siedenden Körpers stimmt auf die erwartete Formel.

0.1856 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.1186 g H₂O.

C₈N₂H₁₂O₂. Ber. C 57.14, H 7.14.

Gef. » 57.10, » 7.09.

Die Dimethoxyverbindung ist eine ausgesprochene Base. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid gelbe, schief abgeschnittene Stäbchen, mit Goldchlorid einen hellgelben, aus zarten, mit einander verfilzten Nadeln bestehenden Brei, mit Bichromat eine gelbe Emulsion, die sich zu dunklen Oeltropfen verdichtet, mit Ferrocyankalium weisse, sargähnliche Krystalle und mit Pikrinsäure lange, gelbe Nadeln.

Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Nitrobenzol und Ligroin leicht löslich; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und krystallisirt in spitzrhombschen Nadeln.

435. Ernst Leupold: Zur Kenntniss einiger ungesättigter aromatischer Säuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

1. Stilben-*o*-carbonsäure, C₆H₅.CH:CH.C₆H₄.CO₂H.

Zur Darstellung dieser Säuren befolgte ich die von S. Gabriel und Th. Posner¹⁾ angegebene Methode und prüfte das Verhalten der Säure gegen Salpetrigsäure, Brom und Schwefelsäure.

Die Säure liefert folgende Salze: Das Ammoniumsalz, C₁₅H₁₁O₂.NH₄ + H₂O, scheidet sich in glänzenden Prismen ab, wenn man die Stilben-*o*-carbonsäure in möglichst wenig Ammoniak bei gelinder Wärme löst und die Lösung erkalten lässt. Zur Analyse wurde das Salz bis zur Gewichtsconstanz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1277 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.077 g H₂O. — 0.1950 g Sbst.: 0.4996 g CO₂, 0.1171 g H₂O. — 0.352 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 766 mm).

C₁₅H₁₁O₂N. Ber. C 69.5, H 6.6, N 5.4.

Gef. » 69.96, 69.86, » 6.69, 6.66, » 5.83.

Das Silbersalz, C₁₅H₁₁O₂Ag, krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden, fächerförmig vereinigten Nadeln.

0.2064 g Sbst.: 0.0664 g Ag.

C₁₅H₁₁O₂Ag. Ber. Ag 32.32. Gef. Ag 32.17.

1. Salpetrigsäure und Stilben-*o*-carbonsäure.

1 g Stilben-*o*-carbonsäure wurde in 7 ccm Benzol gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung Stickstofftrioxyd eingeleitet. Nach

¹⁾ Diese Berichte 27, 2506 [1894].