

abhängig ist, und ob sie bei der Gleichheit zweier der an Stickstoff gebundenen Radicale ausbleibt. Zu diesem Zwecke stellte ich das Dibenzyl-coniniumjodid,  $C_8H_{14}N(CH_3.C_6H_5)_2J$ , durch Addition von Benzyljodid an *N*-Benzylconiun dar. Die Verbindung bildet sich sehr glatt und stellt Prismen vom Schmp. 176° dar. Sie lässt sich sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol, Aceton und Pyridin gut umkristallisiren.

0.1655 g Sbst.: 0.3702 g  $CO_2$ , 0.1083 g  $H_2O$ .  
 $C_{23}H_{30}NJ$ . Ber. C 60.7, H 6.3.  
 Gef. • 61.0, • 7.2.

Ein Isomeres dieser Verbindung liess sich nicht auffinden.

Ueber die analogen Verhältnisse beim Conhydrin soll demnächst berichtet werden.

Nachtrag bei der Correctur: Von der in den Proc. Cambridge Philos. Soc. 12, 466, erschienenen Abhandlung von Jones, über die im Centralblatt vom 28. September d. J. (S. 952) berichtet wird, hatte ich bei Abfassung dieser Arbeit noch keine Kenntniss. Jones hat ganz ähnliche Untersuchungen mit activen Amylverbindungen angestellt. Wie aus dem Referat zu ersehen ist, stimmen seine Resultate, soweit die Existenzmöglichkeit solcher stereoisomerer Verbindungen, wie sie in der obigen Arbeit beschrieben werden, in Frage kommt, mit den meinigen überein, doch unterscheiden sich seine Verbindungen von den meinigen durch den schnellen Wechsel der optischen Aktivität. M. Scholtz.

### 576. S. Gabriel: Ueber 2-Methyl-pyrimidin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

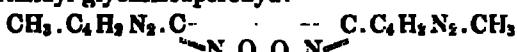
(Eingegangen am 4. October 1904.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, besitzt das 4-Methyl-pyrimidin ein eigenartiges Verhalten gegen Salpetersäure, insofern es durch diese Säure alle drei Wasserstoffatome des Methyls verliert und in ein Derivat des Glyoximsuperoxyds:



übergeht.

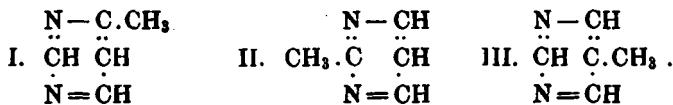
Dass nicht alle Methylgruppen, welche am Pyrimidinring haften, der gleichen Reaction gegen Salpetersäure zugänglich sind, zeigte sich am 2,4-Dimethyl-pyrimidin, aus dem bei analoger Behandlung ein Dimethylpyrimidyl-glyoximsuperoxyd:



hervorging.

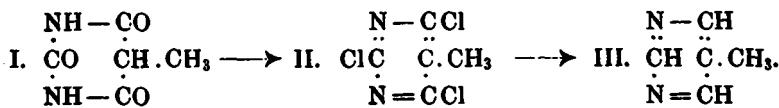
<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 2934 [1899]; 35, 1570 [1902].

Um nun Material zu gewinnen zur Entscheidung der Frage, ob und in wie weit die Reactionsfähigkeit des Methyls von seiner Stellung am Ring beeinflusst wird, habe ich zunächst versucht, die übrigen Pyrimidine (II und III) zu gewinnen, da bisher nur das 4-Methylpyrimidin (I) sicher bekannt ist:



Das 5-Methylpyrimidin (III) ist zwar bereits von J. Schlenker<sup>1)</sup> erwähnt worden, der aber so geringe Mengen erhalten hat, dass nicht einmal eine Analyse ausgeführt werden konnte.

Ich habe daher Hrn. stud. Otto Gerngross veranlasst, diese Base auf einem ähnlichen Wege zu gewinnen, wie er von der Barbitursäure (Malonylharnstoff) zum Pyrimidin<sup>2)</sup> führt; d. h. es wurde Methyl-barbitursäure (Methyl-malonylharnstoff) (I) durch Chlorphosphor in 5.2.4.6-Methyl-trichlor-pyrimidin (II) verwandelt und dieses zur gewünschten Base (III) reducirt:

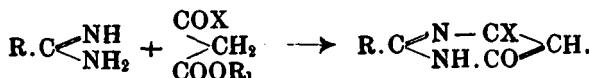


Hr. Gerngross wird die Einzelheiten seiner Versuche später an dieser Stelle mittheilen.

Die Darstellung des letzten Isomeren, d. i. des 2-Methylpyrimidins, bildet den Gegenstand der vorliegenden Notiz.

#### *Formylessigester und Acetamidin.*

A. Pinner's äusserst fruchtbare Synthese von Oxypyrimidinen beruht bekanntlich auf der Wechselwirkung zwischen Amidinen und  $\beta$ -Ketonsäureestern:



Es war zu erwarten, dass die nämliche Reaction auch bei  $\beta$ -Aldehydosäureestern, z. B. bei dem einfachsten Glied dieser Reihe, d. h. dem Formylessigester, sich vollziehen werde, besonders seit A. L. Wheeler und seine Mitarbeiter<sup>3)</sup> gezeigt haben, dass Formyl-

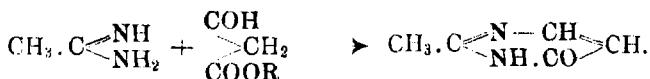
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2816 [1901].

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 33, 3666 [1900].

<sup>3)</sup> A. L. Wheeler und H. F. Merriam, Am. chem. Journ. 29, 478 [1903]; A. L. Wheeler und T. B. Johnson, ebenda 492.

essigester mit Pseudothioharnstoffen resp. mit Guanidin zu Pyrimidinderivaten zusammentritt.

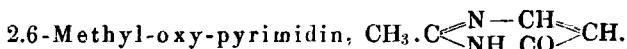
Verlief die Reaction mit Acetamidin in erwarteter Weise, so musste 2.6-Methyl-oxy-pyrimidin entstehen:



Die Versuche gestalteten sich wie folgt.

Durch Eintropfen eines Gemisches von je 44 g Ameisensäureester und Essigester in 175 ccm absolutem Aether, in welchem 11.5 g feiner Natriumdraht sich befanden, wurde nach eintägiger Einwirkung roher Natriumformylessigester als gelbe, pulvrigre Abscheidung erhalten, welche nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator etwa 40 g betrug.

Da 1 g des rohen Salzes in wässriger Lösung zur Neutralisation 4.7 ccm *n*-Salzsäure verbrauchten, d. i. die Menge, welche in 0.45 g salzaurem Acetamidin enthalten ist, so wurden je 10 g Natriumsalz in 50 ccm kaltem Wasser mit 5 g (statt 4.5) salzaurem Acetamidin versetzt. Nach zweitätigem Stehen dampft man die bräunlichgelbe Lösung auf dem Wasserbade völlig zur Trockne, kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und engt das Extract stark ein, worauf es beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt; die von den Krystallen (A) abgesogene Mutterlauge liefert eingedampft ein schmieriges, rothbraunes Product, welches man in wenig heißem Wasser löst, mit Thierkohle entfärbt und erkalten lässt, worauf eine neue Menge des Körpers A anschiesst. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 21 g auf 50 g salzaures Acetamidin, d. h. etwa 35 pCt. der Theorie. Die neue Substanz krystallisiert aus Alkohol, Aceton oder Benzol in Nadelbüscheln vom Schmp. 212° und ist der Analyse zufolge das erwartete



0.2104 g Sbst.: 0.4199 g CO<sub>2</sub>, 0.1033 g H<sub>2</sub>O. — 0.1570 g Sbst.: 35.8 ccm N (18.5°, 735 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 54.55, H 5.45, N 25.46.  
Gef. » 54.43, » 5.46, » 25.51.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser und schiesst daraus bei genügender Concentration in glänzenden, rhombischen Schuppen an, die ein Hydrat mit 1 $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser darstellen.

0.2781 g Base, in Wasser gelöst, an der Luft verdunstet, ergaben 0.3493 g Hydrat.



Das Chlorhydrat der Base bildet farblose, leicht in Wasser lösliche Nadeln. Das Silbersalz fällt aus einer mit Ammoniak versetzten wässrigen Lösung der Base als weisser, pulvriger, lichtempfindlicher Niederschlag aus, der sich in überschüssigem Ammoniak löst; das Chloroplatinat,  $(C_5H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$ , schiesst aus concentrirter Lösung in octaederähnlichen Kryställchen an.

0.2413 g Sbst.: 0.0748 Pt.

$(C_5H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 31.06. Gef. Pt 30.81.

*2.6-Methyl-oxy-pyrimidin und Phosphoroxychlorid*

werden im Verhältniss von 5 g zu 20 ccm am Luftkühlrohr zum gelinden Sieden erhitzt, bis nach etwa 15 Minuten klare Lösung (A) eingetreten ist. Dann giesst man die rothbraune Flüssigkeit auf Eisbrei; die entstandene Lösung übersättigt man unter starker Kühlung mit gekühlter Kalilauge und zieht die Emulsion mit Aether aus, der beim schnellen Verdunsten etwa 3.5 g eines schnell erstarrenden, sehr flüchtigen Oels hinterlässt. Zur Reinigung wurde es destillirt, wobei es den Siedepunkt 168° unter 768 mm Druck zeigte, und alsdann aus warmem Petroläther umkristallisiert, aus dem die Substanz in farblosen Rhomben vom Schmp. 59–60° anschoss. Der Körper ist:



0.1546 g Sbst.: 0.1740 g AgCl.

$C_5H_5N_2Cl$ . Ber. Cl 27.63. Gef. Cl 27.83.

Es verflüchtigt sich ziemlich schnell beim Stehen an der Luft. Unterwirft man die aus Methyloxypyrimidin und Phosphoroxychlorid entstandene Lösung (A) der Destillation im Vacuum, so geht, nachdem das überschüssige Chlorid entwichen, bei etwa 70–80° eine im Kübler krystallinisch erstarrende Masse über, welche sich leicht in Wasser löst; sie verflüchtigt sich schnell, ohne zu schmelzen, bei ca. 180°, langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur und besteht aus dem Chlorhydrat der vorbeschriebenen Base:  $C_5H_5N_2Cl \cdot HCl$ .

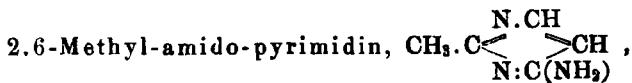
0.1428 g Sbst.: 0.2484 g AgCl.

$C_5H_5N_2Cl_2$ . Ber. Cl 43.03. Gef. Cl 43.01.

*2.6-Methyl-chlor-pyrimidin und Ammoniak*

setzen sich in alkoholischer Lösung durch dreistündige Digestion im geschlossenen Rohr bei 100° um. Beim Verdunsten der vom Salmiak abgegossenen Lösung verbleibt ein Rückstand, der die neue Base nebst ihrem Chlorhydrat enthält; er wird in wenig Wasser gelöst,

mit Kali gefällt, die Fällung über Glaswolle abgesogen und auf Thon getrocknet, sodann in heissem Aceton gelöst, wobei Chlornatrium hinterbleibt, während die neue Base



beim Erkalten des Acetons in farblosen Rhomben vom Schmp. 205° anschiesst.

0.1030 g Sbst.: 34.4 ccm N (17.5°, 760 mm).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$ . Ber. N 38.53. Gef. N 38.84.

Die Base löst sich in Alkohol, Aceton und Benzol, ferner leicht in Wasser mit deutlich alkalischer Reaction; die Ausbeute beträgt nur etwa 1.8 g aus 5 g Chlorbase.

Die Amidobase bildet ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Nitrat,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{.HNO}_3$ , in farblosen Rhomben oder Prismen, die sich bei 213—214° unter starkem Schäumen und Schwärzung zersetzen:

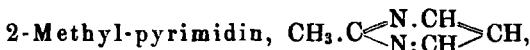
0.1732 g Sbst.: 47.4 ccm N (13.5°, 763 mm).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{.HNO}_3$ . Ber. N 32.56. Gef. N 32.51.

Das Goldsalz stellt feine, in warmem Wasser leicht lösliche Nadeln dar und schmilzt bei 203° unter Schäumen und Schwärzung; das Chloroplatinat ist eine in Wasser leicht lösliche Fällung und schmilzt bei 248—250° unter Zersetzung.

#### *Reduction des 2.6-Methyl-chlor-pyrimidins.*

5 g Chlorbase werden mit 500 ccm Wasser und 50 g Zinkstaub, der durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Wasser von beigemischtem Zinkoxyd befreit ist, 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; dann destilliert man das Ganze und fängt das Destillat so lange auf, als es noch Fällung mit Sublimat giebt. Die gesamte Quecksilberchloridfällung beträgt nach dem Trocknen an der Luft etwa 8 g; sie wird mit einer concentrirten Lösung von 10—12 g kry stallisirtem Schwefelnatrium aus einer Kupferblase destilliert und das Uebergegangene mit festem Kali versetzt, wobei sich das



als farbloses Oel an die Oberfläche hebt. Nach dem Trocknen mit Kali siedet es bei 138° unter 758 mm Druck (Faden ganz im Dampf), erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch zu einer Krystallmasse, die bei —4 bis —5° schmilzt und sich mit Wasser mischt, ohne ihm eine Reaction gegen Lakmus zu ertheilen, und riecht wie Pyrimidin:

0.1541 g Sbct.: 0.3604 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.84, H 6.38.

Gef. » 63.78, • 6.59.

Die Ausbeute betrug 1.4 g, das sind ca. 38 pCt. der Theorie.

Das Chlorhydrat der Base bildet flache Nadeln resp. rhombische Blättchen und ist sehr leicht wasserlöslich; das Pikrat fällt in feinen, gelben Nadelchen aus, die bei 97° sintern und bei 106—107° schmelzen; das Platinosalz stellt leicht in Wasser lösliche, kurze, gelbe Stäbchen dar; das Goldsalz ist etwas schwerer löslich und bildet spitze Nadeln vom Schmp. 124°. Die salzaure Lösung der Base giebt mit Jodwismuthkalium eine zinnoberrote, aus spitzrhombischen Täfelchen bestehende pulvrig Fällung.

Hrn. Dr. E. Kolshorn, der mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, bin ich zu bestem Danke verpflichtet.

**577. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss  
des Chinazolins. II.**

[Ans dem I. Berliner Universitäts-Institut.]

(Eingegangen am 4. October 1904.)

Vor Jahresfrist<sup>1)</sup> hat der Eine von uns die lang gesuchte Grundsubstanz der Benzometadiazine, d. i. das Chinazolin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub> <math>\begin{array}{c} \text{CH:N} \\ \diagup \\ \text{N=CH} \end{array}</math>, beschrieben, die Base durch eine Reihe von Salzen charakterisiert und durch nascirenden Wasserstoff in das bereits bekannte Tetrahydrochinazolin übergeführt. Zu einer weiteren Untersuchung reichte das Material nicht aus, und die Beschaffung grösserer Mengen war angesichts der verhältnismässig geringen Ausbeute mit Schwierigkeiten verknüpft. Als wir daher die Bearbeitung dieser Base aufnahmen, haben wir zunächst darnach gestrebt, das Gewinnungsverfahren ergebiger und womöglich auch bequemer zu gestalten.

Wir haben dieses Ziel erreicht und besprechen deshalb, ehe wir auf einige Umsetzungen der Base eingehen, zunächst die

**I. Darstellung des Chinazolins.**

Um nach dem früheren Verfahren die Base zu gewinnen, verwandelt man salzaures *o*-Nitrobenzylamin (I) in das Formyl-

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 36, 800 [1903].