

578. S. Gabriel und J. Colman: Zur Darstellung des
2.4.6-Trichlor-pyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. October 1904.)

Die in der Ueberschrift genannte Chlorverbindung wird nach der vor einigen Jahren angegebenen Vorschrift¹⁾ durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Barbitursäure im Rohr bei 130–140° erhalten. Diese Reaction tritt dagegen beim blossen Kochen (107° Sdp. des Oxychlorids) nicht ein. Da nun nach E. Grimaux²⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von Harnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid auf nur 100° und nachherige Behandlung der Masse mit heissem Wasser Barbitursäure erhalten wird, schien es nicht ausgeschlossen, dass in dem Reactionsproduct vor der Behandlung mit Wasser dennoch Trichlorpyrimidin enthalten ist, denn es könnte der Chlorphosphor auf die Barbitursäure im Moment ihrer Entstehung schon bei 100° reagirt haben.

Um die Anwesenheit der Chlorverbindung zu constatiren, erhitzen wir ein Gemenge von 5 g Malonsäure, 3 g Harnstoff und 25 ccu Phosphoroxychlorid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, gossen dann die Masse auf 500 g zerstossenes Eis und extrahirten, nachdem das Oxychlorid zerstört war, mit Aether. Der Auszug wurde mit Chlorcalcium über Nacht getrocknet und ergab beim Fractioniren in der That ca. 1.2 g Trichlorpyrimidin vom Sdp. 213°. Die Ausbeute betrug also etwa 20 pCt. der Theorie. —

Die früher beschriebene Darstellung des Trichlor-pyrimidins aus Barbitursäure lässt sich bequemer und ausgiebiger gestalten, wenn man die durch Digestion von Barbitursäure und Phosphoroxychlorid bei 130–140° erhaltene Lösung nicht in Wasser giesst, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören, sondern wenn man sie im Vacuum durch Erhitzen bis auf etwa 190° aus dem Oelbade destillirt und das Destillat 2–3 Mal fractionirt, wobei sich das unverbrauchte Phosphoroxychlorid (Sdp. 107°) von dem Trichlorpyrimidin (Sdp. 213°) leicht scheidet. Die Ausbeute betrug 55 g aus 48 g Barbitursäure, d. h. 80 pCt. der Theorie.

Bei der Darstellung der Barbitursäure nach A. Michael fanden wir die Angabe J. Tafel's³⁾ bestätigt, dass die Ausbeute durch längere Digestionsdauer erhöht wird. Wir versetzten 160 g

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 33, 3666 [1900].

²⁾ Bull. soc. chim. Paris 31, 146; Compt. rend. 1879, 85.

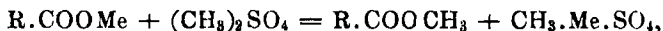
³⁾ Diese Berichte 34, 3384 [1901].

Malonester mit einer Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol und alsdann mit einer Lösung von 60 g trockenem Harnstoff in 300 ccm heissem Alkohol und kochten das Ganze 7 Stunden am Rückflusskühler; dann wurde der Brei mit 800 ccm heissem Wasser und 76 ccm rauchender Salzsäure (1.19) versetzt und unter Rühren bis zur völligen Lösung erhitzt, worauf sich beim Erkalten die Barbitursäure als Krystallmehl abschied. Am nächsten Tag abfiltrirt und bei 100° getrocknet, betrug ihre Menge 85 g, d. h. 66 pCt. der Theorie.

579. A. Werner und W. Seybold: Zur Kenntniss einer neuen Esterificirungsmethode für organische Säuren.

(Eingegangen am 1. October 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

F. Ullmann hat bekanntlich im Dimethylsulfat ein sehr werthvolles Methylierungsmittel erkannt. Bis jetzt beschränkt sich aber dessen Verwendung auf die Alkylierung von Phenolen, Aminen und sulfonsauren Salzen, wobei Letztere in trockenem Zustande verwendet werden müssen. Als wir uns nun des Dimethylsulfats zur Darstellung alkylirter Oxycarbonsäuren bedienten, zeigte es sich, dass unter Umständen nicht nur das Phenolhydroxyl, sondern auch das Hydroxyl der Carboxylgruppe alkylirt wird. Bei genauerer Untersuchung konnten wir dann feststellen, dass man durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf wässrige Lösungen von Alkalisalzen organischer Säuren die Methylester dieser Säuren gewinnen kann. Die Methode eignet sich in sehr vielen Fällen zur Darstellung der betreffenden Verbindungen, denn die Ausbeuten sind manchmal überraschend gute. Ferner ist noch zu bemerken, dass nach dieser Methode auch solche Ester dargestellt werden können, die sich in Folge sterischer Hinderungen nach den gewöhnlichen Veresterungsmethoden mit Alkoholen nicht bilden. Wir haben in dieser Weise z. B. den 2.4.6-Tribrom- und den 2.4.6-Trinitro-Benzoësäureester in guter Ausbeute erhalten. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Alkalisalze der Carbonsäuren, die in folgender Weise zu formuliren ist:



machen sich somit keine sterischen Hinderungen bemerkbar, woraus man schliessen darf, dass die Reaction keine Additions-, sondern eine wirkliche Substitutions- oder eine Ionen-Reaction ist.

Die Ausführung der Alkylierung gestaltet sich folgendermaassen:

5 g der betreffenden Carbonsäure werden mit einem kleinen Ueberschuss von Normalkalilauge abgesättigt. Zu dieser alkalischen