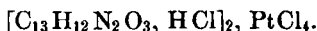


## 264. S. Ruhemann und A. S. Hemmy: Zur Kenntniss der Pyrimidine.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie vor Kurzem<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, entsteht durch Einwirkung von Benzamidin auf den Dicarboxyglutaconsäureester der Aethylester der Phenylpyrimidoncarbonsäure. Das weitere Studium dieser Reaction hat zu dem Ergebniss geführt, dass die Ausbeute an dem Pyrimidon-Derivate nahezu quantitativ ist, wenn man ähnlich wie bei der Darstellung des Pyroxoloncarbonsäureesters verfährt<sup>2)</sup>. Man fügt zu dem in Alkohol aufgeschwämmten Natriumdicarboxyglutaconsäureester (50.5 g) eine alkoholische Lösung salzsauren Benzamidins (25 g) und alsdann in Wasser gelöstes Natriumcarbonat (8.8 g). Nach einstündiger Digestion der Mischung auf dem Wasserbade lässt man erkalten und fällt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure den Phenylpyrimidoncarbonsäureester (33 g). Wie früher erwähnt, wird derselbe sehr schwer von Kalilauge in der Kälte aufgenommen, er löst sich jedoch mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure; das so entstehende salzsaure Salz ist unbeständig und wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt. Gleichwohl bildet es ein Platin-Doppelsalz, welches sich nach mehrstündigem Stehen aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure in gelbrothen Prismen abscheidet. Die mit Salzsäure gewaschenen und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrockneten Krystalle haben die Zusammensetzung



Analyse: Ber. Procente: Pt 21.66.

Gef. » » 21.30, 21.38.

Wasser zersetzt das Doppelsalz, die Krystalle werden weiss, während Platinchlorid in Lösung geht.

Wie der Phenylpyrimidoncarbonsäureäthylester, so besitzt auch die aus demselben unter dem Einflusse alkoholischen Kalis entstehende Säure, neben den basischen, saure Eigenschaften; sie wird von concentrirter Salzsäure mit grosser Leichtigkeit aufgenommen, aus dieser Lösung jedoch durch Wasser wieder gefällt. Diese Eigenschaft lässt sich vortheilhaft zur Krystallisation der in Wasser sehr schwer löslichen Säure benutzen.

### Phenyläthoxypyrimidincarbonsäureäthylester.

Derselbe entsteht, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters.

<sup>1)</sup> S. Ruhemann, diese Berichte 30, 821.

<sup>2)</sup> ebenda 30, 1083.

Da dieser Ester von wässrigem Ammoniak nur äusserst schwer gelöst wird, ist es für die Darstellung des Silbersalzes zweckmässiger, den Ester in Alkohol zu lösen und mit alkoholischen Lösungen von Ammoniak und Silbernitrat zu versetzen. Durch vierstündiges Erhitzen des bei 100° getrockneten Salzes mit Aethyljodid wurde früher ein Product erhalten, welches die Zusammensetzung  $C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2N_2O_3$  besitzt. Dasselbe wurde in Folge seines Verhaltens beim Schmelzen als ein Gemenge der beiden von der Theorie angedeuteten Ester angesprochen. Die Trennung lässt sich ohne Schwierigkeit durch Aether bewerkstelligen, welcher den grössten Theil der Substanz aufnimmt und nur eine kleine Quantität ungelöst zurücklässt.

Der in Aether lösliche Antheil krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 58–59° schmelzenden Prismen.

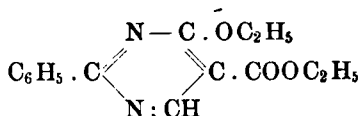
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2N_2O_3$ .

Procente: C 66.17, H 5.88.

Gef. » » 66.28, » 5.99.

Die Menge des in Aether unlöslichen Antheiles war so gering, dass sie für eine nähere Untersuchung nicht ausreichte.

Was die Constitution der bei 58–59° schmelzenden Aethylverbindung des Phenylpyrimidincarbonsäureesters anbetrifft, so deutet bereits der niedrige Schmelzpunkt darauf hin, dass sie durch das Symbol



auszudrücken ist. Beweisend für diese Formel ist das Verhalten des Esters bei der Hydrolyse.

Einwirkung von Salzsäure auf den Ester  $C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2N_2O_3$ .

Der Ester löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, beim Kochen der Lösung bildet sich eine Säure, welche aus der salzsauren Lösung durch Wasser als krystallinisches Pulver gefällt wird. Wie durch den Zersetzungspunkt (265°), so ist die Verbindung auch durch die Analyse als Phenylpyrimidincarbonsäure charakterisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_9N_2O_3$ .

Procente: C 61.11, H 3.70, N 12.96.

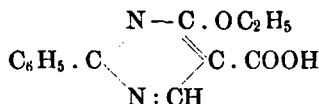
Gef. » » 61.15, » 3.70, » 12.92.

Einwirkung von Alkali auf den Ester  $C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2N_2O_3$ .

Während der Ester durch kochende Salzsäure vollständig in die Phenylpyrimidincarbonsäure übergeführt wird, schreitet die Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Ester nur theilweise bis zur Bildung dieser Säure fort, und es entsteht daneben die Aethoxyph-

nylpyrimidincarbonsäure. Die Trennung beider Säuren gelingt leicht, wie folgt: Nach vierstündigem Erhitzen des Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäureesters mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt; beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Theil des in Wasser ziemlich leicht löslichen Kaliumsalzes der Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure aus, während ein anderer Theil mit dem Kaliumsalze der Phenylpyrimidoncarbonsäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung beider Salze die entsprechenden Säuren; beide sind zwar in Wasser sehr schwer löslich, sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Löslichkeit in Alkohol. Während die Phenylpyrimidoncarbonsäure nur äusserst wenig von kochendem Alkohol aufgenommen wird, löst sich die Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure mit grösster Leichtigkeit darin auf. Aus der concentrirten und durch Thierkohle entfärbten Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab, welche bei 193–194° schmelzen.

Die Formel



für Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure, welche mit dem Phenylpyrimidincarbonsäureester isomer ist, wurde durch die Analyse und durch das Verhalten der Säure bestätigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 63.93, H 4.92, N 11.47.

Gef. » » 63.81, » 4.90, » 11.42.

Die äthoxylirte Säure des Pyrimidin-Derivates löst sich leicht in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes ein weisses, in Wasser kaum lösliches, lichtbeständiges Silbersalz, welches die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{AgN}_2\text{O}_3$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 30.48.

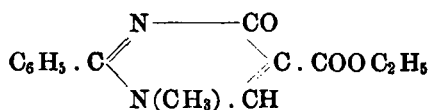
Gef. » » 30.25, 30.55.

Wie von Alkalien, so wird die Säure auch von concentrirter Salzsäure aufgenommen; kocht man die salzsaure Lösung einige Zeit, so entsteht die Phenylpyrimidoncarbonsäure, welche als solche durch ihren Zersetzungspunkt (265°) erkannt wurde.

Aus dem geschilderten Verhalten des Esters  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2\text{O}_3$  geht somit hervor, dass derselbe als eine Aethoxylverbindung anzusprechen ist und dass die Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters ähnlich verläuft, wie diejenige des Alkyljodids auf das Silbersalz des Hydroxycaffeins<sup>1)</sup>. Es

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 315.

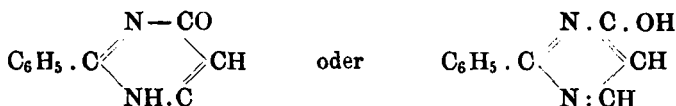
wurde nun versucht, die alkylirten Phenylpyrimidoncarbonsäureester, in welchen das Alkyl mit einem der Stickstoffatome verbunden ist, nach derselben Methode zu gewinnen, welche E. Fischer<sup>1)</sup> mit Erfolg in der Harnsäurereihe angewandt hat. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei einstündiger Digestion des mit der äquivalenten Menge Normal-Natronlauge versetzten Esters mit Methyljodid der grösste Theil des Esters hydrolysirt wird. Aus der mit Alkali neutralisirten Reactionsflüssigkeit wurde durch wiederholte Extraction mit Aether eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche unter Zersetzung bei 165° schmolz. Wahrscheinlich liegt in derselben der Ester:



vor; die Ausbeute war jedoch so gering, dass wir uns genöthigt sahen, von einer näheren Untersuchung der Substanz abzustehen.

### Phenylpyrimidon.

Die Phenylpyrimidoncarbonsäure verliert bei 265° Kohlensäure unter Bildung von Phenylpyrimidon. Man erhitzt die Säure zweckmässig im Vacuum und destillirt das Phenylpyrimidon nach erfolgter Kohlensäure-Entwicklung; es siedet bei 260—263° unter einem Drucke von ca. 30 mm und erstarrt alsbald in der Vorlage. Aus kochendem Alkohol, von welchem es schwer aufgenommen wird, krystallisirt das Phenylpyrimidon in glänzenden Nadeln, welche bei 207—208° schmelzen und sich in heissem Wasser reichlich, in Aether schwierig lösen. Die Analyse ergab Werthe, welche der Formel:



entsprechen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 69.76, H 4.65, N 16.28.

Gef. » » 69.71, » 4.67, » 16.14.

Das Phenylpyrimidon löst sich leicht in Ammoniak; auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung fällt ein Silbersalz, welches lichtbeständig ist und die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 38.70.

Gef. » » 38.50, 38.63.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 30, 552.

Neben den sauren Eigenschaften hat das Phenylpyrimidon auch den Charakter einer Base; es löst sich in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein in gelbrothen Prismen krystallisirendes Salz von der Formel  $[C_{10}H_5N_2O, HCl]_2, PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.80.

Gef. » » 25.82.

Cambridge, Gonville und Caius College.

## 265. L. Knorr: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Juni.)

In den kürzlich veröffentlichten Mittheilungen<sup>1)</sup> über die drei Aethanolamine sind auf S. 912, 916, 919 und 921 unrichtige Werthe für die Molekulardispersionen der drei Basen angegeben worden, da leider an Stelle der für  $n_\gamma - n_\alpha$  gefundenen Zahlen durch ein Versehen die Werthe für  $n_F - n_C$  in die Rechnung eingesetzt wurden. Auch sind einige Druckfehler übersehen worden.

Ich stelle deshalb in der folgenden Tabelle die gefundenen Werthe etwas ausführlicher, als früher nochmals zusammen:

	Temperatur t	d <sub>t</sub>	Brechungsindices <sup>2)</sup>			$n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$			$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$		
			$n_{Na}$	$n_\alpha$	$n_\gamma$	$M_{Na}$	$M_\alpha$	$M_\gamma$	$M_{Na}$	$M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Aethanolamin .	20°	1.0220	1.4539	1.4526	1.4661	0.2649	0.2643	0.2711	16.16	16.12	0.41
Diäthanolamin .	20°	1.0966	1.4776	1.4750	1.4887	0.2570	0.2567	0.2631	27.08	26.95	0.67
Triäthanolamin	20°	1.1242	1.4852	1.4824	1.4969	0.2550	0.2538	0.2610	38.00	37.82	1.07

Es berechnen sich aus den Formeln	$M_{Na}$	$M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_2H_7NO$ . . . . .	16.33	16.27	0.42
$C_4H_{11}NO_2$ . . . . .	27.26	27.21	0.725
$C_6H_{15}NO_3$ . . . . .	38.33	38.12	1.02

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 909—927.

<sup>2)</sup>  $n_{Na}$  wurde mit dem (grossen) Abbé'schen Refractometer,  $n_\alpha$  und  $n_\gamma$  wurden mit dem neuen Refractometer von Pulfrich bestimmt.