

202. A. Pinner: Ueber einige Furfuranverbindungen.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 28. März vom Verfasser.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Umwandlung der Nitrile in Imidoäther hatten sich in Bezug mancher Reactionen Verschiedenheiten zwischen den Verbindungen der aromatischen und denen der aliphatischen Reihe gezeigt. So scheiden sich die salzsauren Imidoäther der aromatischen Reihe weit leichter in krystallisirtem Zustande aus; die aus den Imidoäthern durch Ammoniak erhältlichen Amidine sind zwar sehr unbeständig, können aber doch in freiem Zustande isolirt werden; diese Amidine liefern mit Chlorkohlenoxyd sehr leicht Verbindungen einer besonderen Körperklasse, die Oxykyanidine (vergl. diese Berichte XXIII, 2919), mit Essigsäureanhydrid die Imidine etc.

Es war nun von Interesse, auch Vertreter derjenigen Körperklassen, welche in ihren Eigenschaften zwischen den aromatischen und den aliphatischen Verbindungen stehen, in Bezug auf das Verhalten ihrer Imidoäther und Amidine zu studiren. Von diesen Körper-

klassen, dem Furfuran $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, dem Thiophen $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ und

dem Pyrrol $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$, ist es nur das Furfuran, von welchem mit

Leichtigkeit ein Cyanid, das Brenzschleimsäurenitril, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CN}$, oder, wie es besser bezeichnet wird, das Furylcyanid, in grösserer Menge bereitet werden kann¹⁾. Das Furylcyanid ist bereits von Wallach²⁾ aus Brenzschleimsäureamid mittels Phosphorpentachlorid und unabhängig von ihm von Ciamician und Dennstedt³⁾ aus Brenz-

¹⁾ Bei den Derivaten des Furfurans herrscht in Bezug auf die Nomenclatur noch mehr Verwirrung, als bei den übrigen Körperreihen. Bald wird das Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ als »Furfur« bezeichnet, z. B. Furfuracrylsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ etc., bald das Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{C}-$, z. B. Furfuralkohol, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}_2\text{OH}$. Um bei den verschiedenen, auf den folgenden Seiten zu beschreibenden Verbindungen, welche sich theils von dem Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, theils dem Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{C}$ ableiten, eine Unterscheidung in der Bezeichnung zu ermöglichen, will ich das Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ als »Furyl«, das Radical $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{C}$ als »Furfur« bezeichnen.

²⁾ Wallach, diese Berichte XIV, 751.

³⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1058.

schleimsäureamid mittels Phosphorsäureanhydrid bereitet worden. Es schien mir jedoch die Darstellung aus Furfural durch Ueberführen dieses Aldehyds in das Furfuraldoxim und Umwandlung des Oxims in das Nitril bequemer, obwohl diese Methode der Bereitung des Nitrils noch nicht angewendet worden zu sein scheint. Thatsächlich lässt sich das Nitril auf diesem Wege mit grosser Leichtigkeit in jeder beliebigen Menge darstellen.

Furfural wird mit freiem Hydroxylamin in nicht zu verdünnter wässriger Lösung unter gutem Umschütteln versetzt, wobei das unter Erwärmung sofort entstehende und ölig sich abscheidende Furfuraldoxim in kurzer Zeit erstarrt¹⁾. Man lässt es zweckmässig über Nacht stehen, säuert die Krystallmasse an, trocknet sie, erwärmt sie mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid vorsichtig am Rückflusskühler zum Kochen und hält sie etwa 1 Stunde lang im Kochen. Dann verdünnt man mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt das entstandene Nitril mit Aether aus. Die getrocknete ätherische Lösung giebt bei der Destillation sofort völlig constant bei 145 bis 146° siedendes Furylcyanid, dessen Eigenschaften von Wallach angegeben worden sind. Wird das Nitril mit der äquivalenten Menge absoluten Alkohols versetzt und Salzsäuregas hineingeleitet, so erstarrt die Masse innerhalb 24 Stunden zu salzsaurem Furfurimidoäther, $C_4H_3O \cdot C(NH) \cdot O C_2H_5 \cdot HCl$.

In dieser Beziehung gleicht das Furylcyanid vollständig dem Phenylcyanid, dessen Geruch es auch in hohem Maasse besitzt.

Der salzsaure Furfurimidoäther, $C_4H_3O \cdot C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow O C_2H_5 \end{matrix} HCl$,

bildet farblose, körnige, stark glänzende Krystalle, welche in Wasser unter Zersetzung in Salmiak und Brenzschleimsäureäther sich lösen. Auch in Alkohol ist das Salz löslich, nicht in Aether. Beim Erwärmen schmilzt es bei 106°, zersetzt sich hierbei in Chloräthyl und Brenzschleimsäureamid, wird wieder fest, um nun erst bei 141°, dem Schmelzpunkt des Brenzschleimsäureamids, wieder zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2 \cdot HCl$
N	8.55	8.0 pCt.
Cl	20.22	20.22 „

Durch Eintragen des Salzes in eine 33 procentige Kaliumcarbonatlösung wurde der Imidoäther in freiem Zustande dargestellt. Das sich abscheidende Oel wurde mit etwas Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verjagt.

¹⁾ Vergl. Odernheimer, diese Berichte XVI, 2988.

Der Furfurimidoäther, $C_4H_3O \cdot C(NH)OC_2H_5$, ist ein ohne Zersetzung bei $180-181^\circ$ siedendes Oel von schwachem, eigenthümlichen Geruch, nicht in Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2$
N	10.04	10.07 pCt.

Aus dem salzsauren Imidoäther wurde durch alkoholisches Ammoniak das salzsaure Furfuramidin, $C_4H_3O \cdot C(NH)NH_2 \cdot HCl$, bereitet. Dasselbe hinterbleibt nach Verjagung des Alkohols (schliesslich durch Verdunstenlassen) in grossen, durchsichtigen, glänzenden, stark lichtbrechenden Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, schon bei 72° schmelzen, dann allmählich Wasser verlieren und nach dem Abkühlen nur sehr langsam und unter allmählicher Wasseranziehung wieder erstarren. Das Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich.

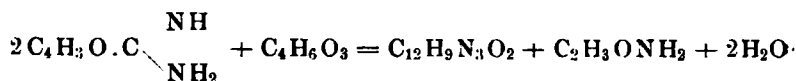
	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.95	10.94 pCt.

Ferner:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_2O \cdot HCl$
Cl	21.18 —	21.57 pCt.
N	16.73 16.76	17.02 „

Ein Versuch, aus dem salzsauren Salz das freie Amidin darzustellen, führte nicht zum Ziel. Es wurde lediglich Brenzschleimsäureamid erhalten.

Erhitzt man salzsaures Furfuramidin, dem man, um es in das Acetat überzuführen, die äquivalente Menge trockenen essigsauren Natriums zugesetzt hat, mit Essigsäureanhydrid 10—15 Minuten zum Kochen, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und macht mit Kalilauge alkalisch, so erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden, bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirt und wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Essigsäure sich löst. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_9N_3O_2$ gefunden worden, er ist demnach nach der Gleichung:



	Ber. für $C_{12}H_9N_3O_2$	Gefunden	
C	63.44	63.82	— pCt.
H	3.86	4.30	— „
N	18.50	18.39 18.38	„

entstanden. Diese Verbindung glaubte ich zuerst als Difurylamido-

pyrimidin mit der Constitution:
$$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C}_2\text{NH}_2 \end{array}$$
 anspre-

chen zu sollen, so dass die Reaction beim Furfuramidin so verlaufen wäre, wie beim Acetamidin und zum Theil beim Propionamidin. Denn bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin entsteht, wie mit Sicherheit früher nachgewiesen worden ist, die Acetylverbindung des Dimethylamido-

pyrimidins oder Kyanmethins,
$$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C}_2\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$$
, aus

Propionamidin entsteht in gleicher Reaction die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$,

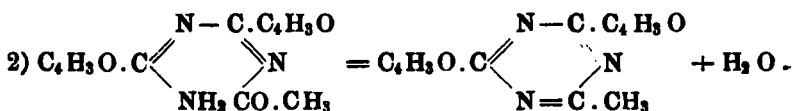
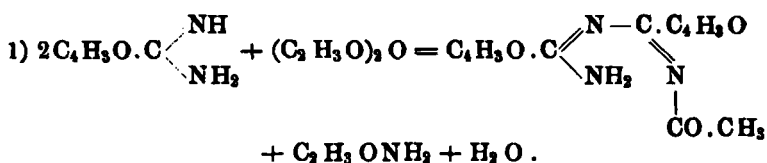
welche nur als Diäthylamidopyrimidin,
$$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C}_2\text{NH}_2 \end{array}$$

aufgefasst werden kann.

Allein die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, unterscheidet sich von den erwähnten Amidopyrimidinen dadurch, dass sie nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt. In concentrirten Säuren ist sie löslich, wird aber durch Wasser aus saurer Lösung wieder abgeschieden. Setzt man Platinchlorid zur concentrirten stark sauren Lösung, so scheidet sich langsam ein gelbes Salz in kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen aus, das aber beim Auswaschen mit Wasser farblos wird. Das ausgewaschene Salz schmilzt wieder bei 138° und ist die unveränderte Substanz. Es ist deshalb, da alle bekannten Amidopyrimidine starke Basen sind, wenig wahrscheinlich, dass die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ die gleiche Constitution besitzt. Vielmehr gleicht sie in Bezug auf alle ihre Eigenschaften den gemischten Tricyaniden oder Kyanidinen, von denen Krafft und v. Hansen, Krafft und König eine Anzahl durch Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrile bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt und in diesen Berichten (XXII, 803, XXIII, 2384) beschrieben haben. Es würde das Essigsäureanhydrid auf das Amidin in der Weise einwirken, dass zunächst aus zwei Molekülen Amidin ein Molekül Ammoniak abgespalten wird, während der so resultirende Körper mit dem Essigsäuremolekül unter Wasserabspaltung das

Difurylmethylkyanidin
$$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C}_2\text{CH}_3 \end{array}$$
 bildet, wie fol-

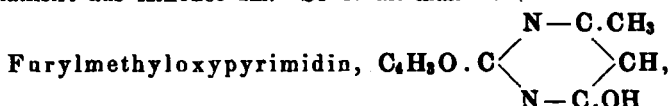
gende Gleichungen zeigen:



Einen jeden Zweifel ausschliessende Entscheidung habe ich bis jetzt noch nicht zu erbringen vermocht. Mehrere nach dieser Richtung hin angestellte Versuche, wie z. B. die Benzoylirung der Verbindung, Oxydation mittels Chromsäure in essigsaurer, oder mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, haben negatives Resultat geliefert. Weitere Versuche sind im Gange.

Mit Acetessigäther und ähnlichen β -Ketonsäureäthern reagirt das Amidin sehr leicht unter Erzeugung der entsprechenden Oxypyrimidine.

Lässt man salzsaures Furfuramidin mit der äquivalenten Menge Natronlauge und einem kleinen Ueberschuss Acetessigäther zusammenstehen, so scheiden sich aus der klaren Lösung schon in wenigen Stunden Krystalle aus, und über Nacht ist die Masse in einen dicken Brei verwandelt. Man lässt zweckmässig noch einige Tage stehen, säuert die Masse mit verdünnter Essigsäure schwach an, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. So erhält man das

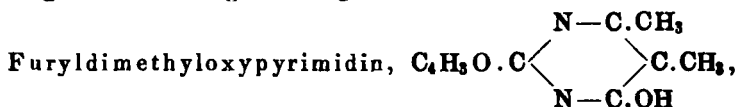


in langen, seidenglänzenden, in Alkohol schwer löslichen Nadeln, welche bei 225° schmelzen und in Alkalien und starken Mineralsäuren leicht löslich sind.

Gefunden
N 15.95

Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$
15.91 pCt.

Wird statt des Acetessigäthers Methylacetessigäther genommen, so erfolgt die Krystallausscheidung etwas langsamer, ist aber im Uebrigen dem Vorhergehenden gleich. Man erhält so

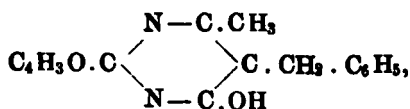


welches in Alkohol noch schwerer löslich ist, als die Monomethylverbindung und daraus in kleinen, stark glänzenden, bei 231° schmelzenden Nadelchen krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$
N	14.67	14.73 pCt.

Setzt man zu einer mit der äquivalenten Menge Natronlauge vermischten Lösung von salzsaurem Furfuramidin Benzylacetessigäther, so entsteht keine klare Lösung und man muss, um diese zu erhalten, noch etwas Alkohol zufügen. Nach einigen Tagen beginnt auch hier Krystallausscheidung. Man lässt etwa 8 Tage stehen, fügt Wasser und Essigäther bis zur sauren Reaction hinzu, filtrirt und krystallisirt aus heissem Eisessig um. So erhält man das

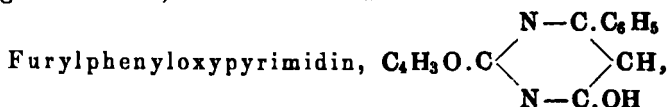
Furylmethylbenzyloxy pyrimidin,



in feinen weissen Nadeln, welche bei 238° schmelzen, kaum in Wasser, wenig in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig, leicht in Alkalien und starken Mineralsäuren sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
N	10.49	10.52 pCt.

Lässt man ein mit Alkohol bis zur klaren Flüssigkeit versetztes Gemisch von salzsaurem Furfuramidin, Natronlauge und Benzoylessigäther stehen, so erhält man das



welches nach achttägigem Stehen der Masse abfiltrirt und, aus Eisessig umkrystallisirt, feine weisse Nadeln bildet, welche bei 256° schmelzen, sehr wenig in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
N	11.57	11.76 pCt.

Interessanter verläuft die Reaction mit Oxallessigäther. Wird salzsaures Furfuramidin in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst, dazu die äquivalente Menge 15procentiger Natronlauge und Oxallessigsäure gefügt, so tritt Erwärmung ein, während die Flüssigkeit klar bleibt. Innerhalb dreier Tage scheidet sich eine Krystallmasse ab, welche man aus Aceton umkrystallisiren kann, während ein erheblicher Theil des Reactionsproducts in der Lösung bleibt und mit Leichtigkeit in der Weise gewonnen werden kann, dass man die Lösung mit der Hälfte ihres Volums 15procentiger Natronlauge versetzt, über Nacht stehen lässt und dann mit Essigsäure ansäuert.

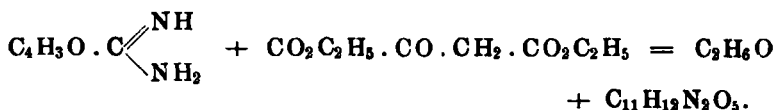
Die vorher erwähnte aus Aceton umzukrystallisirende Substanz bildet schöne, durchsichtige, farblose Prismen, die kaum in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Aceton, schwer in Alkohol sich lösen, bei ca. 180° sich zu schwärzen beginnen, bei 190° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O_5$ besitzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_5$
C	51.43	52.38 pCt.
H	5.08	4.37 „
N	10.85	11.11 „

Die zweite, nach Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure gewonnene Substanz lässt sich leichter und als einziges Product erhalten, wenn man einige Tage das Gemisch äquivalenter Mengen von Amidinsalz, Natronlauge und Oxalessigäther stehen lässt, dann noch etwa 3 — 4 Mol. Natronlauge zufügt, einige Minuten zum Kochen erhitzt und schliesslich mit Salzsäure oder Essigsäure ansäuert. Man erhält so einen sehr reichlichen und sehr voluminösen Niederschlag, den man am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren kann. Man erhält ihn alsdann in mikroskopischen Prismen, die wenig in Alkohol, in kalter Essigsäure und kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser, am besten in heisser 30 procentiger Essigsäure sich lösen, oberhalb 300° unter völliger Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_5$ besitzen. Bei 135° verliert die Substanz nicht an Gewicht.

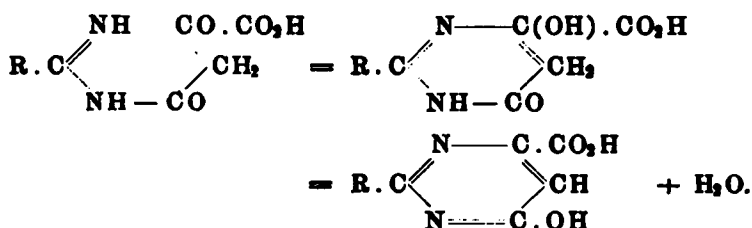
	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O_5$
C	48.08	48.21 pCt.
H	3.32	3.57 „
N	12.48	12.50 „

In dieselbe Verbindung geht auch die bei 190° schmelzende, vorher erwähnte Substanz $C_{11}H_{12}N_2O_5$ bei der Behandlung mit Natronlauge über. Man erkennt leicht, dass diese Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O_5$ nichts anderes ist als der Aethyläther der Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ und in diese durch Verseifung übergeht. Die Bildung des Aethers erfolgt nach der Gleichung:



Der Aether ist nichts anderes als das Aethoxalylacetyl-fur-furamidin, $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH-CO \end{array} \begin{array}{l} NH \\ CO \cdot CO_2C_2H_5 \end{array} CH_2$, welcher durch Verseifung zunächst in die Säure $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH-CO \end{array} \begin{array}{l} NH \\ CO \cdot CO_2H \end{array} CH_2$ übergeht.

Eine dem Aether $C_{11}H_{19}N_2O_5$ genau entsprechende Verbindung ist bei der Einwirkung von Benzamidin auf Oxaleessigäther erhalten und in diesen Berichten (XXII, 1629) beschrieben worden. Auch aus dem Tolensylamidin und Oxaleessigäther ist eine derartige, weiter unten erwähnte Verbindung gewonnen worden. Die durch Verseifung der Aether entstehenden Säuren liefern aber in den beiden erwähnten Fällen sofort unter Ringschliessung und Wasserabspaltung die Oxy-
pyrimidincarbonensäure:



Ob in unserem Falle nun eine derartige Ringschliessung und Wasserabspaltung nicht eintritt, oder ob thatsächlich die Furyloxy-
pyrimidincarbonensäure entsteht, welche jedoch mit einem Mol. Wasser krystallisirt, dieses Krystallwasser aber ohne Zersetzung nicht abzugeben vermag, lässt sich natürlich nicht entscheiden. Für die erstere Annahme spricht, dass die verschiedenen Oxy-
pyrimidincarbonensäuren, welche neuerdings dargestellt worden sind, zuweilen zwar mit Krystallwasser krystallisiren, dasselbe aber schon weit unter 100° verlieren. Für die zweite Annahme jedoch, dass trotzdem die Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ nichts anderes ist als Furyloxy-
pyrimidincarbonensäure, $C_9H_8N_2O_4 + H_2O$, spricht die Fähigkeit derselben, als (zweibasische) Oxy-
pyrimidincarbonensäure Salze zu liefern. Es wurde nämlich von der Säure das Silbersalz dargestellt, indem die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Silbernitrat versetzt und kochend heiss mit verdünnter Essigsäure angesäuert wurde. Es entstand ein weisser, schleimiger, etwas lichtempfindlicher Niederschlag, der heiss ausgewaschen wurde. Derselbe zeigte die Zusammensetzung: $C_9H_4N_2O_4Ag_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4N_2O_4Ag_2$
C	24.71	25.71 pCt.
H	1.34	0.95 „
Ag	51.19	51.43 „
N	7.15	6.67 „

Danach spricht also die grössere Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ die wasserhaltige Furyloxy-
pyrimidincarbonensäure ist.

Da ich früher Oxalessigäther nur auf Benzamidin und Phenylacetamidin habe einwirken lassen, habe ich, um diese Reaction besser beurtheilen zu können, einige weitere Amidine auf ihr Verhalten zu Oxalessigäther studirt und Tolenylamidin, β -Naphthamidin, Acetamidin und Propionamidin dazu erwähnt und überall die Pyrimidincarbonsäuren erhalten.

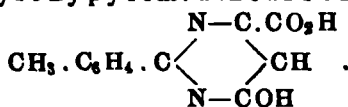
1. Eine Mischung von gleichen Molekülen salzsaurem Tolenylamidin (in der etwa 5fachen Menge Wasser gelöst), 15procentiger Natronlauge und Oxalessigäther wurde 8 Tage stehen gelassen. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit hatte sich eine reichliche Krystallisation abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltrirt und mit Aceton ausgekocht. Darin löste sie sich zum Theil; der ungelöste Theil wurde nochmals mit Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Der in Aceton lösliche Theil, welcher in farblosen kurzen Prismen krystallisirt und bei 170° sich schwärzt, bei 190° unter völliger Zersetzung und Aufschäumen schmilzt, besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_4$, ist also aus dem Amidin und Oxalessigäther durch Abspaltung von Alkohol in analoger Reaction wie die Furfylverbindung entstanden. Durch Natronlauge wird sie leicht in Tolyloxy-pyrimidincarbonsäure übergeführt, sie besitzt demnach die Constitution $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} - CO \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CO \cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \end{array}$ und ist Aethoxalylacetyltolenylamidin. Sie entspricht ihrer Zusammensetzung und ihrer Constitution nach vollständig dem Aethoxalylacetylbenzamidin.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_4$
C	61.02	60.87 pCt.
H	6.10	5.80 „
N	10.14	10.15 „

Die Reaction verläuft demnach, wie vorauszusehen war, vollkommen wie beim Benzamidin.

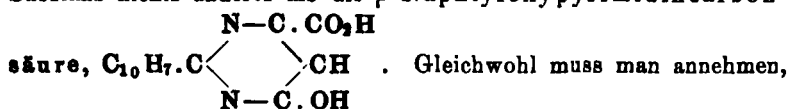
Der oben erwähnte, in Wasser, Aceton und Alkohol so gut wie unlösliche Theil des Reactionsproducts lässt sich aus Eisessig bequem umkrystallisiren und bildet eine kleinkörnige, bei 252° unter Zersetzung, d. h. unter Kohlensäureentwicklung schmelzende, schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig lösliche Krystallmasse. Es ist

p-Tolyloxy-pyrimidincarbonsäure,



	Gefunden	Berechnet
N	12.12	12.17 pCt.

2. Salzsaures Naphtamidin wurde in der 5fachen Menge warmen Wassers gelöst und dazu die äquivalente Menge 15procentiger Natronlauge und Oxalessigäther gesetzt. Ueber Nacht hatte sich in der ziemlich dunkel gefärbten Flüssigkeit in kleiner Menge ein zähes Harz abgesetzt. Es wurde darauf noch 1 Mol. Natronlauge hinzugefügt und dadurch das Harz in Lösung gebracht. Nach einigen Tagen schied sich eine Krystallmasse aus, welche nach achttägigem Stehen, nachdem die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert worden war, abfiltrirt und da sie sich sowohl in Alkohol, als auch in Eisessig, in Benzol, in Aceton und in Ligroin sehr wenig löslich zeigte, aus Pyridin umkrystallisirt wurde. Sie löst sich nämlich in Pyridin bei anhaltendem Kochen langsam aber sehr reichlich auf, beim Erkalten der Lösung scheidet sich jedoch nur ein kleiner Theil ab, während das Filtrat selbst nach Zusatz von Wasser klar bleibt und erst beim Ansäuern mit Salzsäure die Hauptmenge ausfallen lässt. Die direct aus der Pyridinlösung abgeschiedene Substanz riecht stark nach Pyridin, ist aber, wenn sie bei 100° so lange getrocknet wird, bis sie vollkommen geruchlos ist, genau ebenso wie die durch Salzsäure gefällte Substanz nichts anderes als die β -Naphtyloxypyrimidincarbon-

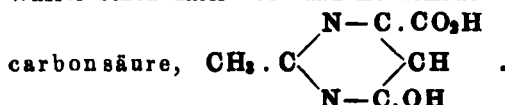


dass sich ein Pyridinsalz der Säure bildet, welches aber äusserst leicht zersetzlich ist.

Die Säure bildet kleine, bei 167—168° unter Zersetzung schmelzende Prismen.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
N	10.55	10.57	10.52 pCt.

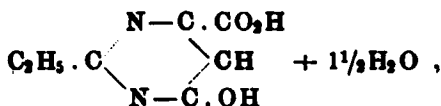
3. Lässt man gleiche Moleküle Acetamidin, 15procentige Natronlauge und Oxalessigäther 8 Tage zusammenstehen, so scheidet sich nur eine sehr geringe, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse ab. Säuert man aber die Flüssigkeit mit Essigsäure und Salzsäure an, so scheiden sich langsam weisse kleine Nadeln ab, die schwer in Wasser und Säuren (auch Salzsäure) löslich sind und aus Wasser umkrystallisirt kleine kurze Prismen bilden. Die Substanz zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur. Bis 300° bleibt sie unverändert. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_6H_6N_2O_3 + H_2O$, verliert das Wasser schon unter 100° und ist demnach Methyloxypyrimidin-



	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_2O_3 + H_2O$
H_2O	8.9	10.5 pCt.
N	17.8	18.2 »

4. Lässt man salzsaures Propionamidin mit Natronlauge und Oxalessigäther zusammenstehen, so scheidet sich allmählich eine verhältnissmässig kleine Menge einer leicht löslichen Verbindung, wahrscheinlich eines Natronsalzes, aus. Beim Ansäuern der längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestandenen Flüssigkeit scheidet sich nichts ab, weil die gebildete Carbonsäure in Wasser leicht löslich ist. Es wurden deshalb nach etwa 8tägigem Stehen noch 2 Moleküle Natronlauge zugefügt, wiederum mehrere Tage stehen gelassen, dann mit Salzsäure angesäuert und verdampft. Der trockene Rückstand wurde wiederholt mit Aceton und absolutem Alkohol ausgekocht. Dabei löste sich eine beim Erkalten des Auszugs in kleinen Wärrchen auskrystallisirende Substanz, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie erwies sich als die gesuchte Aethyloxyypyrimidincarbonsäure.

Die Aethyloxyypyrimidincarbonsäure,



krystallisirt in feinen, seidenglänzenden, radial gruppirten Nadeln, die leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und Aceton löslich sind, bei 216° unter Zersetzung schmelzen und $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Krystallwasser enthalten, welches sie schon unter 100° verlieren.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5N_2O_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
H_2O	14.12	13.85 pCt.
C	49.84	50.00 »
H	4.99	4.76 »
N	16.67	16.67 »

In Bezug auf eine andere Reaction verhält sich dagegen das Furylradical genau wie Phenyl. Es ist früher ¹⁾ mitgetheilt worden, dass der Acetylmalonsäureäther in eigenthümlicher Weise auf Benzamidin einwirkt und eine Verbindung erzeugt, welche beim Erhitzen

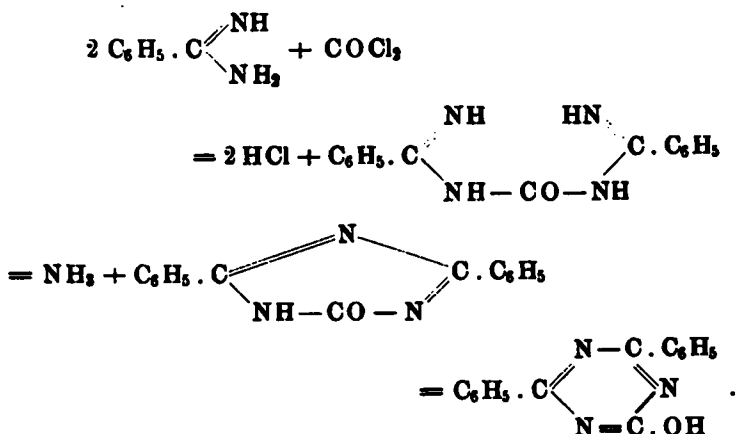
in Diphenyloxykyanidin, $C_6H_5 \cdot C$

$$\begin{array}{c}
 \text{N}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \quad \text{N} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH}
 \end{array}
 ,$$
übergeht.

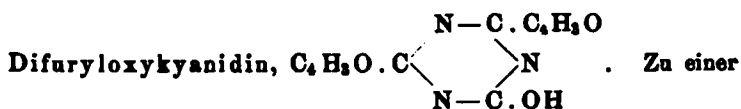
Die Richtigkeit der Interpretation dieser $C_{15}H_{11}N_3O$ zusammengesetzten Verbindung wurde dadurch erwiesen, dass dieselbe auch aus

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 161.

Kohlenoxychlorid und Benzamidin dargestellt¹⁾ wurde. Das Kohlenoxychlorid wirkt in der Weise auf Benzamidin ein, dass zunächst unter Vereinigung zweier Amidinmoleküle mit einem Molekül COCl_2 unter Abspaltung von 2 HCl sich ein Benzamidinharnstoff bildet, welcher aber sehr leicht Ammoniak abspaltet und in Diphenyloxykyanidin übergeht:



Aus aliphatischen Amidinen konnten derlei Oxykyanidine nicht gewonnen werden. Um aber zu erfahren, ob diese Reaction überhaupt noch anderweitig sich vollzieht, wurde *p*-Tolonylamidin, β -Naphthamidin und Furfuramidin der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd unterworfen. Hierbei stellte sich heraus, dass das *p*-Tolonylamidin, wie erwartet werden durfte, ebenfalls das Ditolyloxykyanidin lieferte, das Naphthamidin als Hauptproduct Dinaphthamidinharnstoff, welcher auch beim Erhitzen kein Ammoniak abspaltete, das Furfuramidin endlich ausschliesslich Difuryloxykyanidin lieferte, so dass die Furfurangruppe in dieser Beziehung vollständig wie Benzol reagirt.



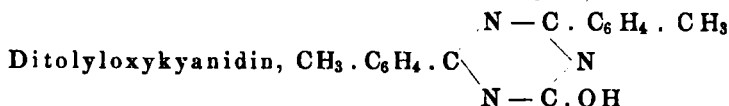
concentrirten Lösung von salzsaurem Furfuramidin setzt man 4 Moleküle einer 15procentigen Natronlauge und dann in kleinen Antheilen und unter gutem Umschütteln so lange eine 20procentige Lösung von Kohlenoxychlorid in Toluol, bis die Flüssigkeit Kohlensäure zu entwickeln beginnt. Es scheidet sich eine körnige Masse aus, welche abfiltrirt und abgesogen aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2919.

So erhält man kleine weisse flache Prismen, welche oberhalb 250° sich zu schwärzen beginnen und beim weiteren Erhitzen sich langsam vollständig zersetzen. Es ist schwer in Alkohol löslich. In Alkalien löst es sich leicht unter Bildung der entsprechenden Salze auf.

Gefunden
N 18.31

Ber. für $C_{11}H_7N_3O_3$
18.34 pCt.



wird in derselben Weise dargestellt und bildet feine, atlasglänzende, lange Nadeln, die schwer in Alkohol, leicht in Alkalien sich lösen und erst oberhalb 300° schmelzen.

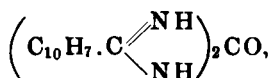
Gefunden
N 14.97

Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O$
15.16 pCt.

Neben dem Oxykyanidin scheint hierbei in geringer Menge auch der Ditolylamidinharnstoff, $[C_7H_7 \cdot C(NH) \cdot NH]_2CO$, zu entstehen, denn der aus der ersten alkoholischen Mutterlauge beim Einengen auskrystallisirende Theil gab 15.73 pCt. Stickstoff, also für das Oxykyanidin ca. $\frac{1}{2}$ Procent zu viel. Der Ditolylamidinharnstoff enthält freilich 19.05 pCt. Stickstoff. Allein wenn man erwägt, dass das Benzamidin ebenfalls in kleiner Menge den Harnstoff liefert, so entbehrt die eben ausgesprochene Vermuthung nicht der Wahrscheinlichkeit.

Umgekehrt, wie das *p*-Tolensylamidin, verhält sich dem Kohlenoxychlorid gegenüber das β -Naphthamidin. Man erhält nämlich hierbei der Hauptsache nach den

Dinaphtylamidinharnstoff,



während das Dinaphtyloxykyanidin in zu geringer Menge entsteht, um es reinigen zu können.

Bei der Darstellung verfährt man gerade so, wie bei der Furylverbindung angegeben ist, und erhält auf Zusatz der Lösung von Kohlenoxychlorid zu der mit 4 Mol. Natronlauge versetzten Naphthamidinlösung einen zusammengeballten voluminösen Niederschlag, der nach dem Absaugen nur sehr wenig in Alkohol sich löste. Die Hauptmenge, die fast unlöslich in Alkohol sich erwies, wurde aus Wasser, worin sie in der Hitze sich leicht löste, umkrystallisirt und daraus in Form kleiner, bei 300° noch nicht schmelzender Körnchen erhalten.

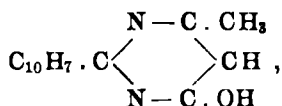
Gefunden
N 15.01

Ber. für $C_{23}H_{19}N_4O$
15.30 pCt.

Auch die kleine aus Alkohol krystallisirt erhaltene Menge wurde analysirt und darin nur 14.5 pCt. Stickstoff gefunden. Das Oxykynidin würde 12.0 pCt. Stickstoff erfordern.

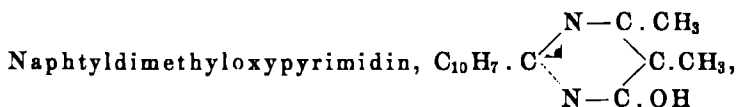
Im Anschluss an diese Mittheilung sei noch erwähnt, dass ich auch vom β -Naphtamidin einige Pyrimidine dargestellt habe. Salzsaurer Naphtamidin wurde in warmem Wasser gelöst, dazu die nöthige Menge 15procentiger Natronlauge und der betreffende β -Ketonsäureäther und dann so viel Alkohol gesetzt, dass eine klare Lösung resultirte. Innerhalb weniger Stunden hatte sich meist eine Krystallmasse abgeschieden, welche nach 8tägigem Stehen der Reactionsmasse abfiltrirt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wurde.

β -Naphtylmethyloxy pyrimidin,



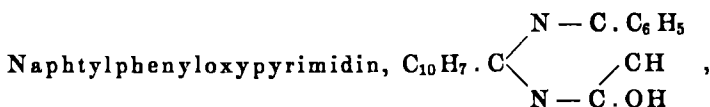
mittelt Acetessigäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen feinen Nadeln. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 210°.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N 11.84	11.86 pCt.



mittelt Methylacetessigäther dargestellt, krystallisirt in feinen Nadeln oder kurzen, stark glänzenden Prismen. Es ist sehr schwer auch in kochendem Alkohol löslich und schmilzt bei 248°.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N 11.27	11.20 pCt.



mittels Benzoylessigäther bereitet, krystallisirt aus Eisessig in kurzen dünnen Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig löslich und schmilzt bei 265°.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N 9.41	9.40 pCt.