

dukt bei derselben auftritt, das werden erst weitere Versuche klarlegen.

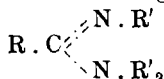
Jedenfalls ist, so hoffen wir, schon durch das hier vorläufig Mitgetheilte dazu beigetragen, unsere Kenntnisse über die Vorgänge, welche zwischen substituirten Säureamiden und Phosphorchlorid stattfinden, wesentlich zu erweitern. Die bis jetzt erhaltenen Resultate unter allgemeine theoretische Gesichtspunkte zusammenzufassen erscheint aber nicht eher zweckmässig, als bis noch weitere Analogieversuche die in dem Vorstehenden gegebene Auffassung von der Constitution der beschriebenen neuen und merkwürdigen Körper bestätigt haben. Zu dem Zweck sind bereits Arbeiten begonnen, bei welchen namentlich auch Amide der Ameisensäurereihe Berücksichtigung finden werden; denn die Kenntniss von dem Verhalten dieser letzteren muss, wie leicht einzusehen ist, besonderen Werth für die Ableitung bestimmter theoretischer Verhältnisse haben.

#### 455. O. Wallach: Ueber Amidine.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

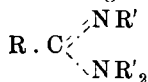
Im Anschluss an die in der vorhergehenden und auch schon in früheren Abhandlungen mitgetheilten Versuche, möchte ich einige Bemerkungen über die Basen von der allgemeinen Formel



jetzt schon hier Platz greifen lassen.

Wir können, wie jetzt hinlänglich bewiesen ist, diese Körper uns durch eine einfache Reaction stets abgeleitet denken von Säureamiden beliebiger Art.

Aus  $\text{R} \cdot \text{CONR}'_2$  (wo R oder R' Wasserstoff, oder ein beliebiges Kohlenwasserstoffradical bedeutet) wird durch Wechselwirkung mit Phosphorpentachlorid  $\text{R} \cdot \text{CCl}_2 \text{NR}'_2$  beziehungsweise  $\text{R} \cdot \text{CCl} = \text{NR}'$  erzeugt und daraus durch Einwirkung von Aminen

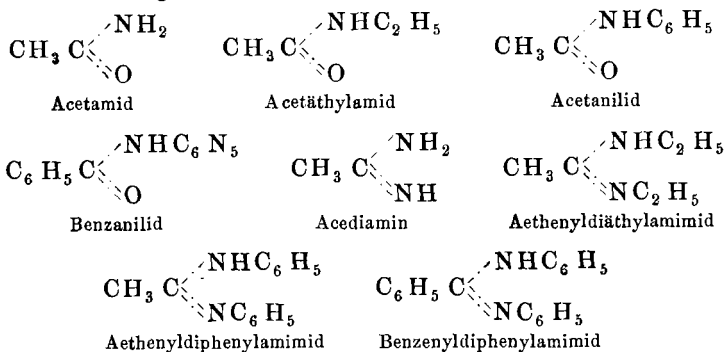


Jedem Säureamid entspricht also eine Reihe von Basen, welche aus dem ersteren entstanden gedacht werden können durch Ersetzung von O durch  $\overset{\text{N}}{\parallel}$ (NR).

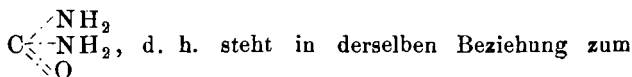
Damit erhalten alle diese Körper eine ganz bestimmte Stellung im chemischen System, nämlich als Derivate der Säureamide und

um hieran zu erinnern, möchte ich die grosse Gruppe der Basen von der obigen allgemeinen Formel mit dem Namen Amidine bezeichnen.

Nach dieser Auffassung ist das Strecker'sche Acediamin das einfachste dem Acetamid zugehörige Amidin u. s. f., wie die folgende Zusammenstellung klar verdeutlicht:



Dasselbe gilt aber auch für die zweibasischen Säuren. So ist das Guanidin  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$  das Amidin des Carbamids:



Harnstoff wie das Acediamin zum Acetamid.

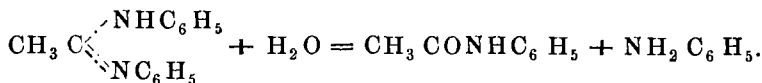
In diesem Fall sind die nahen Beziehungen der Amidine zu den Säureamiden auch schon seit längerer Zeit dargelegt, denn wir wissen, dass sich Guanidine durch Einwirkung von Aminen auf Sulfoharnstoffe darstellen lassen<sup>1)</sup>, also durch Austausch von S<sup>II</sup> gegen (NR)<sup>II</sup>. In neuester Zeit ist ferner durch A. Bernthsen<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium nachgewiesen worden, dass auch Sulfamide einbasischer Säuren in Berührung mit Ammoniak sich in Amidinbasen verwandeln; er erhielt so Phenylacediamin aus Thioalphenylamid und NH<sub>3</sub>. Die Verknüpfung der Amidine mit den Säureamiden ist also durch mehr als eine Reaction gegeben. Die in ihren Einzelheiten verfolgte Reaction von Phosphorpentachlorid gegenüber Säureamiden scheint mir diesen Zusammenhang aber erst als einen einfachen und allgemein gültigen an das Licht gezogen zu haben; ein Umstand, der die vorstehende Betrachtung an dieser Stelle rechtfertigen mag.

Was die allgemeinen Eigenschaften der Amidine betrifft, so ist besonders bemerkenswerth ihr verhältnissmässig leichtes Zerfallen mit Wasser unter Rückbildung der Säureamide.

1) Ann. d. Chem. u. Ph. 175, p. 25.

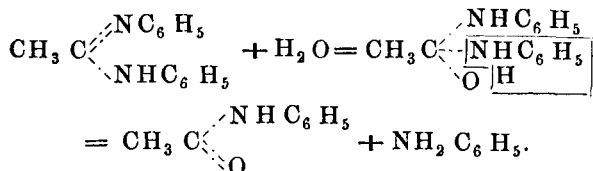
2) Diese Ber. V, 668.

So bildet zum Beispiel, worüber besondere Versuche angestellt wurden, schon beim anhaltenden Kochen mit verdünntem Alkohol, ja, beim häufigen Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel das Aethenylidiphenylamid unter Anilin-Abgabe Acetanilid zurück



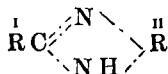
Aehnlich giebt Guanidin mit Wasser Harnstoff und Ammoniak<sup>1)</sup> und das Acediamin zerfällt so leicht in Acetamid und Ammoniak, dass es mit wässrigen Alkalien gar nicht in Freiheit gesetzt werden kann u. s. w.

Diese Zersetzbarkeit der Amidine lässt sich durch den Umstand erklären, dass zunächst die Elemente des Wassers von denselben addirt werden unter Auflösung der doppelten Bindung des Stickstoffs und dass dann die Bedingungen des Zerfallens gegeben sind. So würde man z. B. haben

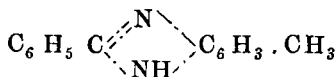


Erschwert man indess die Möglichkeit der Ammoniak (Amin) Abspaltung, so muss man ein Hydroamidin von angedeuteter Constitution erhalten können; und thatsächlich scheint die Existenz derartigen Verbindungen schon beobachtet worden zu sein.

Durch Arbeiten von Hobrecker<sup>2)</sup> und von Hübner<sup>3)</sup> weiss man, dass bei der Reduction nitrirter Amidine (z. B. des Nitracetanilids) Basen entstehen, welche Letzterer Anhydrobasen nennt und die zweifellos der Klasse der Amidine beigezählt werden müssen, denn es kommt ihnen die allgemeine Formel



zu. So giebt z. B. das Nitrobenzotoluidid, wie neuerdings W. Kelbe<sup>4)</sup> zeigte, die Base



Benzenyltoluylenamimid

und zwar bindet diese Base 1 Mol. Wasser chemisch.

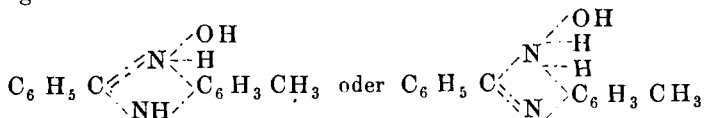
<sup>1)</sup> Diese Ber. V, 668.

<sup>2)</sup> Diese Ber. V, 920.

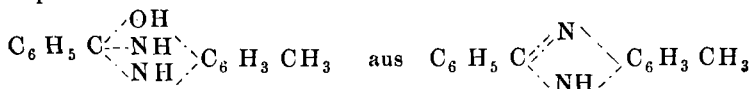
<sup>3)</sup> Ebend. VI, 1128; VII, 461, 1314; VIII, 471.

<sup>4)</sup> Ebend. VIII, 875.

Kelbe führt nun diese Wasserbindung auf das Wachsen der Werthigkeit des einen N-Atoms zurück und schreibt<sup>1)</sup> die wasserhaltige Base:



Mir scheint es, dass nicht ein so unwahrscheinlicher Vorgang stattfindet, sondern dass die doppelte Bindung des N gelöst wird und der Körper



entsteht, d. h. das Zwischenprodukt, welches ich bei der Zerlegung der Amidine durch Wasser annehme, und welchem in diesem Falle wegen der eigenthümlichen Verkettung der beiden Stickstoffatome durch ein zweiwerthiges Kohlenwasserstoffradical die Bedingungen der Existenz gegeben sind.

Mit dieser Auffassung stimmen auch alle Eigenschaften, welche Kelbe von seiner Hydrobase angiebt, denn es ist verständlich, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf dieselbe nicht das H-Atom der NH oder OH-Gruppe durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  ersetzt, sondern das normale Amidin zurückgebildet wird.

Schliesslich möge die Wahl eines eigenen Namens für die grosse Körperklasse, von der die Guanidine nur eine Unterabtheilung sind, noch gerechtfertigt werden durch den Hinweis auf die mannigfachen Bildungsweisen, welche wir für Repräsentanten derselben bereits mit Sicherheit kennen und welche zeigen, dass die jenen eigenthümliche Bindung des C zu N auf einer besonders leicht sich vollziehenden Atomcombination beruht.

#### 456. O. Wallach: Ueber Chloralid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

Je berechtigter und grösser das Interesse ist, welches in neuerer Zeit dem Studium der Condensationsprodukte einfach zusammengesetzter Körper zugewendet worden ist, um so wünschenswerther

<sup>1)</sup> In der Arbeit von Kelbe findet sich in den Formeln ein durchgehender, leicht zu verbessernder Druckfehler, welcher aber verhindert, dass die von ihm gegebenen und die hier von mir geschriebenen Formeln auf den ersten Blick als identisch erscheinen, was sie thatsächlich sind.