

ob und in welcher Beziehung das Violanilin¹⁾ zum Diphenylbenzol steht. Ferner glaubten wir diese Untersuchung im Anschluss an die der Diphenylbasen unternehmen zu müssen. Die Oxydation des Trinitrodiphenylbenzols zu einer nitrirten Diphenylcarbonsäure hat allerdings zu negativen Resultaten geführt. Der genannte Nitrokörper wird in Eisessig von Chromsäure nicht angegriffen. Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppen gleichmässig auf die 3 Benzolkerne vertheilt sind. Wir hoffen jedoch aus einem Mononitro- oder Dinitrophenylbenzol zu den gewünschten Säuren zu gelangen und diese, sowie die daraus erhaltenen Amido-derivate mit den aus Paraphenylbenzoësäure darzustellenden vergleichen zu können.

Das neben Diphenylbenzol beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren auftretende Isodiphenylbenzol ist von uns bisher nur hinsichtlich seiner Oxydationsprodukte untersucht worden. Wie früher²⁾ angegeben liefert es bei der Behandlung in Eisessig mit dem fünffachen Gewicht Chromsäure Benzoësäure. Daneben entsteht jedoch unter diesen Bedingungen eine kleine Menge einer neuen, bei 160° schmelzenden Säure, die nach der Analyse ihres Silber-salzes und ihrem Verhalten bei der Destillation mit Kalk Metadi-phenylcarbonsäure zu sein scheint. Wir hoffen bald ausführlich über die hier mitgetheilten Untersuchungen berichten zu können.

Strassburg i. E., den 5. September 1878.

463. August Bernthsen u. Hugo Trompeter: Ueber Amidine und Thiamide einbasischer organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 9. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass durch direkte Vereinigung von organischen Cyaniden mit den Chlorhydraten aromatischer Ammoniakbasen Salze von Amidinen gebildet werden, und dass solche Amidine durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelkohlenstoff quantitativ in entsprechende Thiamide übergeführt werden, ist von dem Einen von uns sowohl vorläufig in diesen Berichten³⁾ als ausführlicher a. a. O.⁴⁾ dargethan worden.

Die grosse Leichtigkeit, mit der meist diese Reactionen vor sich gehen, hat uns veranlasst, zur weiteren Bestätigung der Allgemeinheit

¹⁾ Diese Berichte IX, 1079.

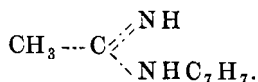
²⁾ Ann. Chem. 174, 234.

³⁾ A. Bernthsen, diese Berichte IX, 429; X, 1235, ebend. 1238.

⁴⁾ Annal. d. Chemie 184, 329; 192, 1.

der genannten Methoden noch eine Reihe von seither nicht bekannten Amidinen und Thiamiden darzustellen und zu untersuchen.

Aethenyltolylamidin [Aethenylmonotolylamidin¹⁾],

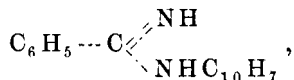


Die Darstellung des Aethenyltolylamidins schliesst sich der für Aethenylphenylamidin beschriebenen²⁾ eng an; auch hier liess sich die Trennung der neuen Base vom Paratoluidin durch Oxalsäure erreichen.

Es krystallisirt aus der ätherischen, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung in dünnen, fast weissen, prismatischen Tafeln, die bei 95.5—96° schmelzen. Drei Verbrennungen³⁾ stimmen gut zur Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$. Starke Base, alkalisch reagirend, nicht sehr luftbeständig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther wie die unten beschriebenen Amidine wenig löslich. Das Oxalat, dessen Analyse die Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ergab, bildet kleine, weisse, in Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche Prismen. Das Platinsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ krystallisirt in kugeligem Massen von radial-faseriger Textur, es ist in Wasser ziemlich bedeutend, auch in Alkohol etwas löslich.

Auch salzsaures Naphtylamin vereinigt sich direkt mit Benzonitril und mit Acetonitril; mit ersterem durch zweitägiges Erhitzen auf 200°, mit letzterem durch eben so langes Einschliessen bei 160—170°.

Das Benzenylnaphtylamidin,



krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, atlasglänzenden Tafeln, die bei 141° schmelzen und in wässriger alkoholischer Lösung schwach alkalisch reagiren. Es ist luftbeständig und sublimirt anscheinend unzersetzt. Mit Eisenchlorid oder Silbernitrat tritt keine Reaction auf Naphtylamin ein. — Das salzsaure Salz, durch Lösen der Base in der berechneten Menge Salzsäure dargestellt, krystallisirt in weissen Prismen, die sich an der Luft hellviolett färben. Mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung entsteht ein gelber Niederschlag von schwer löslichem chromsauren Benzenylnaphtylamidin. Das Platinsalz bildet kleine, concentrisch gruppirte, gelbrothe Nadeln. Das Oxalat stellt

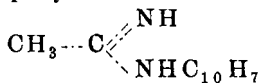
1) Die Silben „mono“ seien als unnöthig im Folgenden ausgelassen. B.

2) A. Bernthsen, Annal. d. Chemie 184, 359.

3) Alle in dieser Mittheilung beschriebenen Substanzen sind, sofern Nichts darüber angegeben ist, analysirt worden (meist mehrfach) und haben zur Theorie stimmende Zahlen geliefert.

klein, weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen dar; es besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_2 \cdot C_2O_4H_2$.

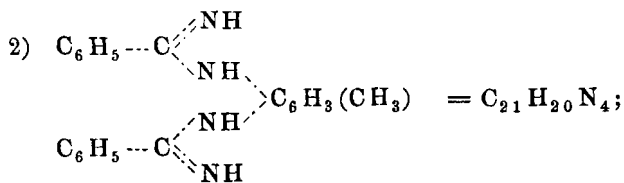
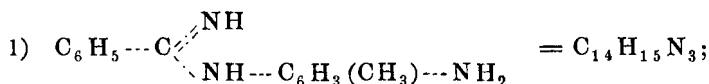
Das Aethenylnaphtylamidin



konnte seither nicht krystallisirt erhalten werden. Gummiartige, in den üblichen Lösungsmitteln (ausser Wasser und Petroläther) in jedem Verhältniss lösliche Masse, die bei -15° fest und spröde ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber sogleich wieder halbflüssig und fadenziehend wird. Die Reaction ist stark alkalisch. Nur die Salze wurden analysirt.

Salzsaures Salz: krystallisirt schön in glänzenden, farblosen, abgestumpften, in Wasser leicht löslichen Prismen. Bei 240° ist es noch nicht geschmolzen. Platinsalz: kleine gelbe Tafeln, in Wasser etwas löslich. Saures Oxalat: kleine würfelfartige Krystalle; Sulfat: gut ausgebildete, weisse, anscheinend dem regulären System zugehörige Krystalle. Das Nitrat scheidet sich aus der wässerigen Lösung als dünnes Oel ab.

Von besonderem Interesse erschien der Versuch, ob auch Diamine mit organischen Cyaniden sich zu vereinigen im Stande sind. Falls das Schema der Addition dasselbe war wie bei den Monaminen und Nitrilen, so konnte man z. B. aus salzsaurem Toluyldiamin und Benzotrill eine der folgenden Verbindungen erwarten:



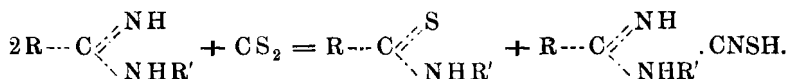
es konnten jedoch auch andere, an anderem Ort zu besprechende Complicationen eintreten.

In der That addirt sich Benzotrill zu den salzsauren Salzen des α -Toluyldiamins (vom Schmp. 99°) und es entstehen je nach den Versuchsbedingungen anscheinend beide Basen. Bringt man zweifach-salzsaures Toluyldiamin in Anwendung, wie es aus der ätherischen Lösung dieser Base durch Salzsäuregas gefällt wird, und erhitzt mit Benzotrill 2 Tage lang auf $180-190^\circ$ [im molekularen Verhältniss von 1:2], so bleibt wider Erwarten die Hälfte des Benzotrills unverändert, und man erhält eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3$, die in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt und

in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Sie besitzt wahrscheinlich die Constitution 1) und kann demnach als Benzenylamidotolylamidin bezeichnet werden. Schmelzpunkt 211.5—212°. Ihr salzsaures Salz, $C_{14}H_{15}N_3, HCl$, krystallisirt aus Wasser in fast farblosen, mono- oder triklinen, prismatischen Tafeln. Das Platinsalz, $(C_{14}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$, bildet dünne, gelbe Blättchen. Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Verwendeten wir hingegen einfach salzsaures Toluylendiamin¹⁾ und Benzonitril zu gleichen Molekülen, so konnten wir die eben beschriebene Base nicht erhalten oder wenigstens nicht isoliren; das Hauptprodukt der Reaction war alsdann das salzsaure Salz einer anderen Base, die in der üblichen Weise gereinigt, aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten wurde, sondern stets als langsam amorph erstarrendes Oel hinterblieb. Sie ist in Alkohol ungemeyn löslich. Auch ihr salzsaures Salz, auf mehrfache Art dargestellt, krystallisirte bis jetzt nicht. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure leichter löslich; die tiefrothe Lösung färbt die Haut intensiv gelb. Ein durch fractionirte Fällung daraus dargestelltes Platinsalz besass, wie die Analysen zeigten, die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_4, 2HCl, PtCl_4$, so dass wahrscheinlich die amorphe Base die Formel $C_{21}H_{20}N_4$, also die Constitution 2) besitzt und das — bei der vorigen Darstellung erwartete — Benzenyltoluylenamidin vorstellt.

Alle diese Amidine, mit Ausnahme des letzten darauf hin noch untersuchten, liefern bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 100° quantitativ die entsprechenden Thiamide unter Bildung von Rhodanwasserstoff, nach folgender Gleichung:



Benzothiotoluidid, $C_6H_5CS.NHC_7H_7$, bereits von H. Leo²⁾ dargestellt, wurde gewonnen aus CS_2 und Benzenyltolylamidin³⁾. Schmp. 128—129°. Lange, gelbe Nadeln.

Acetothiotoluidid, $CH_3CS.NHC_7H_7$, krystallisirt aus Alkohol nach Zusatz von Wasser bis zur Trübung in kleinen, weissen meist schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 127.5—128°. Es besitzt wie Formothianilid einen intensiv bitteren Geschmack.

¹⁾ Einfach salzsaures Toluylendiamin scheint seither noch nicht beschrieben worden zu sein. Man erhält es durch Auflösen genannten Diamins in der berechneten Menge Salzsäure und Krystallirenlassen als gewöhnlich schwach bräunlich gefärbte, strahlig krystallinische Masse. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_6(NH_2)_2, HCl$.

²⁾ S. Leo, Inauguraldissertation, Bonn 1878.

³⁾ Dargestellt nach A. Bernthsen, Annalen 184, 355.

Es wurde sowohl aus Aethenyltolylamidin ¹⁾ und CS₂ [deren Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich einleitet], als auch aus Aethenyliditolylamidin ²⁾ und Schwefelwasserstoffgas dargestellt.

Benzonaphtylthiamid, C₆H₅.CS.NHC₁₀H₇. Gelbe, schön glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 147.5°. Wurde weniger leicht in völlig reinem Zustand erhalten, da geringe Mengen einer nadel-förmigen, gelben Substanz mitgebildet wurden. Wie die folgenden Thiamide in Natronlauge — wengleich schwer — löslich, daraus durch HCl wieder niederfallend.

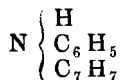
Acetonaphtylthiamid, CH₃.CS.NHC₁₀H₇. Tafelförmige, weissgelbe Krystalle, die bei 95.5—96° schmelzen.

Benzamidotolylthiamid, C₆H₅.CS.NHC₆H₃(CH₃)(NH₂). Kleine, undeutliche, blattartige Kryställchen von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 197° ³⁾.

Wie die folgende Versuch ergeben, tauschen substituirte Thiamide beim Behandeln mit Reductionsmitteln ihren Schwefel — im Gegen-satz zu den nicht substituirten Thiamiden ⁴⁾ — ziemlich leicht gegen Wasserstoff aus;

aus R.CS.NHR' entstehen so secundäre Amine R.CH₂---NH---R
aus R.CS.NR'₂ tertiäre Nitrilbasen R.CH₂---N---R'₂

Benzylphenylamin oder Benzylanilin



entsteht aus Benzothianilid beim Behandeln mit Zinkstaub und Salz-säure oder mit Natriumamalgam, neben einer harzartigen Substanz. Es ist eine zunächst flüssige, in einer Kältemischung erstarrende Base vom Schmelzpunkt 33°, welche bereits von M. Fleischer ⁵⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin dargestellt worden ist. Das salzsaure Salz — weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 197° — liess sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren. Das Platin-salz konnten wir — entgegen der Angabe Fleischer's — aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Form gelbrother, concen-trisch gruppirter Blättchen gewinnen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich ⁶⁾.

¹⁾ Siehe oben.

²⁾ Dargestellt nach O. Wallach und G. Fassbender; siehe des letzteren Inauguraldissertation, Bonn 1877.

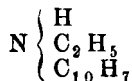
³⁾ Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

⁴⁾ Man vergl. die Versuche von A. Bernthsen, Annal. d. Chemie 184, 298; 192, 48.

⁵⁾ M. Fleischer, Annal. d. Chemie 138, 225.

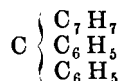
⁶⁾ Die freie Base wurde nicht analysirt.

A ethylnaphtylamin



wird leicht durch Reduction des Acetonaphtylthiamids $\text{CH}_3\text{CSNHC}_{10}\text{H}_7$ bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Die mit Kali in Freiheit gesetzte, mit Aether ausgeschüttelte rohe Base wurde in das salzsaure Salz, das in Wasser leicht löslich ist und daraus in warzenförmigen, weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 193^0 etwa krystallisirt, und dieses weiter in das Platinsalz übergeführt. Letzteres stellt kleine, gelbe Prismen dar ¹⁾. Das bromwasserstoffsaurer Salz des Aethylnaphtylamins ist schon von Limpricht ²⁾ aus Naphtylamin und Bromäthyl gewonnen worden; die freie Base hat er hieraus jedoch nicht darstellen können.

Auch Benzodiphenylthiamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ tauscht, wenn gleich weniger leicht wie die beiden vorher angewandten Thiamide, seinen Schwefel gegen Wasserstoff aus; man erhält so das Benzyl-diphenylamin,



ein tertiäres Amin, das in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $86.5 - 87^0$ krystallisirt und seither noch nicht dargestellt worden ist. In kaltem Alkohol ist es wenig, in Wasser kaum, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die weitere Ausdehnung der synthetischen Amidinreaction (z. B. auf Amidophenol, Amidobenzoësäure, Harnstoffe u. s. w.), sowie die Gewinnung anderer Thiamide aus so erhaltenen Amidinen möchte ich mir auch fernerhin vorbehalten.

Bonn, den 31. August 1878.

464. C. Seubert: Ueber einige Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]
(Eingegangen am 11. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von reinem Iridium behufs einer Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes, bediente ich mich zur Aufschliessung des Rohmaterials (des „Iridiumoxyds“ der Petersburger Münze), der von Bunsen ³⁾ angegebenen Modification des Wöhler'schen Verfahrens. Die erhaltene Iridiumlösung befreite ich nach den

¹⁾ Nur das Platinsalz wurde der Analyse unterworfen.

²⁾ Limpricht, Annal. d. Chemie 99, 117.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, S. 274 ff.