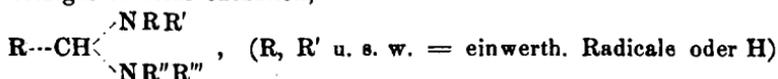


243. A. Bernthsen und F. Szymanski: Neue Bildungsweisen von Diaminen.

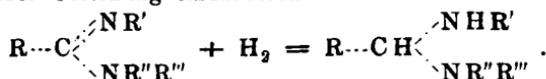
[1. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]
(Eingegangen am 30. April.)

Diamine, welche ein mit der Endung „iden“ bezeichnetes, zweiwerthiges Radical enthalten,

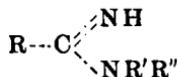


sind bisher nur durch Doppelwirkung von Aldehyden und NH_3 , resp. Ammoniakbasen, oder durch Einwirkung von, den Aldehyden entsprechenden Dichloriden, Dibromiden u. s. w. $\text{R} \cdots \text{CHCl}_2$ auf Amine gewonnen worden. Sie wurden besonders von H. Schiff und von O. Wallach untersucht; meist entsehen neben ihnen noch complicirtere Diamine von der Art des Diaethylidendiphenyldiamins oder des Hydrobenzamids. Sie alle sind zufolge ihrer Darstellung in Bezug auf die an beiden Stickstoffatomen stehenden Radicale symmetrisch, d. h. es sind R resp. R' gleich R'' resp. R'''.

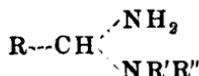
Entsprechende Diamine liess die Theorie durch Reduktion der Amidine erwarten, wenn es gelang zwei Atome Wasserstoff in sie nach folgender Gleichung einzuführen:



Derartige Reduktionsversuche von Amidinen boten nicht blos deshalb Interesse, weil durch ihr Gelingen unsere Anschauungen über die Constitution der genannten interessanten Körperklasse eine neue Bestätigung erfahren mussten, sondern auch darum, weil man aus den von dem Einen von uns¹⁾ zuerst dargestellten, unsymmetrischen Amidinen



entsprechende, unsymmetrische Diamine



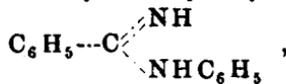
zu gewinnen hoffen durfte, welche noch nicht dargestellt und auf den seither bekannten Wegen nicht zugänglich sind.

Bereits Biedermann²⁾ hat versucht, Aethenyldiphenylamidin in obigem Sinne zu reduciren, erhielt aber stets die Zersetzungsprodukte Essigsäure und Anilin.

¹⁾ A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 821; 192, 1.

²⁾ Diese Berichte 7, 589.

Wir haben den gewünschten Erfolg erzielt, als wir auf die alkoholische Lösung von Benzylmonophenylamidin,



statt Zink und Salzsäure (durch welche ein schwer lösliches und daher der Reaktion sich entziehendes Doppelsalz von Zinkchlorid und salzsaurem Amidin gebildet wird) dreiprocentiges Natriumamalgam wirken liessen. Die schnell alkalisch werdende Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit unter Kühlung mit concentrirter Essigsäure neutralisirt und die Einwirkung stets unterbrochen, sobald Ammoniumamalgam auftrat. Es entwickelte sich kaum Wasserstoff und die Reduktion von je 5 g Base vollendete sich in 5—15 Minuten. Es resultirte nach geeigneter Verarbeitung ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen salzsauren Salzen, welche beide in Wasser ungemein löslich sind und Platinsalze geben. Das eine dieser Salze liess sich relativ leicht in reinem Zustand darstellen. Es krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten, dicken Prismen von gewöhnlich noch schwach gelblicher Farbe, welche in Alkohol etwas schwerer als in Wasser löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223—224½°. Die Analysen ergeben die Formel C₁₃H₁₄N₂, HCl. Ueber die Krystallform des Salzes verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Rosenbusch folgende Angaben:

„Krystallsystem: tetragonal.

Axenverhältniss a : a : c = 1 : 1 : 0.37347.

Zu Grunde gelegt:

T : P, Polkantenwinkel: 141° 26'.

Randkantenwinkel berechnet: 55° 41' 20.5" 5;

- gemessen: 55° 26'—59½'.

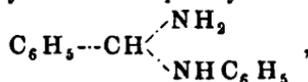
Doppelbrechung positiv, ziemlich energisch. Pleochroitisch, parallel c weingelb, senkrecht c blassweingelb. Das Kreuz gestört durch Spannung.

Auftretende Formen: P . ∞ P ∞ . ∞ P.

Spaltbarkeit parallel ∞ P ∞ ziemlich vollkommen.“

Aus der Lösung dieses salzsauren Salzes schießt auf Platinchlorid-zusatz das Platinsalz in langen Spiessen, bei langsamer Abscheidung in anscheinend rhombischen Blättern ab. Die Platin- und vol. Stickstoffbestimmungen des letzteren stimmen zur normalen Formel; die Base ist also einsäurig.

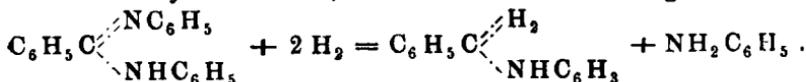
Das freie „Benzylidenmonophenylidiamin“,



ist in Wasser unlöslich, in anderen Lösungsmitteln ungemein löslich

und krystallisirt aus verdünntem Alkohol auch nur undeutlich. Es schmilzt bei $114\frac{1}{2}$ — 115^0 und ist unzersetzt destillirbar; es giebt mit Chloroform und Kaliumhydroxyd Isonitril. Eine Stickstoffbestimmung verificirte die aus den Analysen der beschriebenen Verbindungen folgende Formel: $C_{13}H_{14}N_2$. Jene sind von dem entsprechenden, salzsauren Salz des ursprünglichen Amidins und dem Platinsalz desselben deutlich verschieden.

Somit ist nachgewiesen, dass Diamine durch Reduktion von Amidinen gebildet werden und ein Weg zur Gewinnung der oben genannten, unsymmetrischen Diamine vorgezeichnet. — Die Ausbeute an Benzylenmonophenyldiamin ¹⁾ ist eine nicht unbedeutliche, lässt jedoch wegen der nebenher entstehenden, anderen Basen (unter denen auch Anilin nachgewiesen werden konnte) zu wünschen übrig. Letztere wurden bisher nicht näher untersucht, da dies für den vorliegenden Zweck nur von untergeordnetem Interesse war. Das Auftreten von Ammoniak deutet auf weitere Reduktion zu Benzylanilin, $C_6H_5---CH_2---NH---C_6H_5$, das von Anilin auf Benzylaminbildung. Es dürfte um so eher, wenigstens zur Zeit, die Untersuchung der secundär gebildeten Basen unterbleiben, da wir fanden, dass Benzoyldiphenylamidin bei der Reduktion reichliche Mengen von genanntem Benzylanilin liefert, offenbar nach der Gleichung:



Ueber letztere Reduktion beabsichtigt der Eine von uns (F. Sz.) später Näheres zu berichten.

Heidelberg, den 2. April 1880.

244. Otto Mühlhäuser: Ueber Orthoanisidin.

(Eingegangen am 28. April 1880.)

Da von den 3 theoretisch möglichen Trioxybenzolen nur 2 bekannt sind und auch über die Constitution dieser beiden bis jetzt noch keine sicheren Aufschlüsse erhalten sind, so unternahm ich die Darstellung eines Trioxybenzols, dessen Constitution durch seine Darstellungsweise gegeben ist.

Der leitende Gedanke war der folgende: Gelingt es, das Orthoanisidin nach der schönen Methode von Nietzki zu oxydiren, so muss ein methoxyirtes Chinon von bekannter Structur gebildet werden:

¹⁾ Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, dass salzsaures Benzylmonophenyldiamin neuerdings in hübschen Krystallen erhalten werden konnte und dass die freie Base aus Aether sich gut umkrystallisiren lässt.