

## 42. O. Wallach: Zur Basenbildung aus Säureamiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Es ist bekannt, dass Strecker den ersten Repräsentanten der Amidine — nämlich das Acetamidin,  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ , (Acediamin) —

durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid gewann. Seitdem sind auf anderem Wege viele derselben Körperklasse angehörige Verbindungen dargestellt, ihre Bildungsweise und ihre theoretischen Beziehungen sind wiederholt zum Gegenstand der Erörterung gemacht<sup>1)</sup>, aber niemals bisher ist untersucht worden, wie weit die zur Bildung von Acetamidin führende Reaktion verallgemeinert werden kann.

Dass die gewöhnlichen Säureamide sich in entsprechender Weise mit Salzsäure umsetzen werden, ist allerdings vorherzusagen. Wie aber verhalten sich solche Amide, in welchen Wasserstoff der Amidogruppe durch Radikale vertreten ist?

Die folgenden Versuche geben darüber Aufschluss.

Leitet man in Formanilid, das bei der Temperatur des siedenden Wassers flüssig erhalten wird, gasförmige Salzsäure ein, so wird nach einiger Zeit die Masse halb fest, löst sich in warmem Wasser leicht auf und in der Lösung befindet sich nun das salzsaure Salz einer festen Base, die mit Ammoniak in dicken, weissen Flocken gefällt wird, aus Alkoholäther in schönen, langen Nadeln krystallisiert, bei 136—137° schmilzt und sich in jeder Beziehung als mit dem von A. W. Hofmann entdeckten Diphenylformamidin (Methenyl-

diphenyldiamin),  $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , identisch erweist. Die Ausbeute ist eine reichliche.

Etwas schwerer, aber ganz in demselben Sinne setzt sich Acetanilid mit Salzsäure um. Es genügt, diese Verbindung im Oelbad etwas über den Schmelzpunkt zu erhitzen und trockene Salzsäure in die geschmolzene Masse einzuleiten, um das Diphenylacetamidin,

$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , sich bilden zu sehen. — Bei einem Versuch wurde

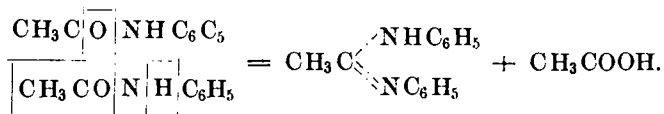
z. B. aus 10 g Acetanilid, durch welches bei 150° während einer Stunde trockene Salzsäure geleitet worden war, nach dem Erkalten, Auslaugen der Masse mit Wasser und Fällen mit Ammoniak mehr als 1 g der reinen Aethenylbase gewonnen, die durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte VIII, 1575 und Ann. Chem. Pharm. 184, 121.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.71	23.57 pCt.

Es lässt sich erwarten, dass unter günstigeren Bedingungen (z. B. bei Anwendung höherer Temperatur) die Ausbeute sich erheblich steigern lässt.

Als einfachsten Ausdruck für den Verlauf des Processes kann man wohl die folgende Umsetzungsgleichung betrachten:



Der Mechanismus desselben muss natürlich complicirter aufgefasst werden.

Aus zweifach substituirtten Säureamiden kann ohne tiefer gehende Zersetzung des Amids eine Bildung von Amidinen natürlich nicht stattfinden. Indess ist es nicht unwahrscheinlich, dass man aus diesen mit Hilfe der Salzsäure andere, vielleicht Sauerstoff haltige, Basen unter Umständen wird gewinnen können. (Auch bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Acetmethylanilid erhielt ich eine Base, deren Analyse auf einen Sauerstoffgehalt hinwies<sup>1)</sup>).

Die interessante Thatsache, dass den Säureamiden gegenüber wasserfreie Salzsäure schon bei verhältnissmässig niederen Temperaturen in ihrer Wirkung bis zu gewissem Grade dem Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid gleich kommen kann, erklärt es nun auch ausreichend, warum in manchen Fällen der Wechselwirkung von Säureamiden mit Phosphorpentachlorid der letztere nicht immer vollständig oder zu Nebenreaktionen verbraucht wird, bei welchen besonders häufig das Auftreten von Phosphortrichlorid und von Säurechloriden sich beobachten lässt. Ich habe bereits früher auf derartige Erscheinungen hingewiesen und behalte mir vor, gelegentlich einer zusammenfassenden Abhandlung auf dieselben zurückzukommen.

Um heut ein noch nicht veröffentlichtes Beispiel anzuführen, erwähne ich das Verhalten des Formamids gegen Phosphorpentachlorid.

<sup>1)</sup> Hr. Claus beschrieb neulich (diese Berichte XIV, 2370) ein Produkt, dem er bei dem Studium der Wechselwirkung zwischen Acetdiphenylamin und Phosphorpentachlorid begegnet ist und dessen Entstehung er wohl mit Recht auf eine secundäre Wirkung der vorhandenen Salzsäure zurückführt. Die Untersuchung dieses interessanten Körpers nicht basischer Natur wird möglicher Weise klarstellen können, wie weit einfach und zweifach substituirtte Säureamide sich gegen Salzsäure ähnlich verhalten. Ich stehe, da Hr. Claus weitere Mittheilungen über den Gegenstand in Aussicht gestellt hat, meinerseits gern von Versuchen nach entsprechender Richtung vorläufig zurück.

1 Molekül Phosphorpentachlorid wird von 1 Molekül Formamid nicht verbraucht und das Amid auch keineswegs, wie man erwarten sollte, glatt nach der Gleichung:



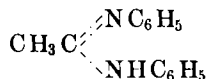
zerlegt, sondern es tritt wenig Blausäure, dafür aber Kohlenoxyd und eine ganze Reihe von anderen Produkten auf. Das Verhalten der bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids sofort entstehenden Salzsäure gegen Formamid erklärt diesen unregelmässigen Verlauf.

Leitet man nämlich in abgekühltes Formamid trocknes Salzsäuregas ein, so wird die Salzsäure lebhaft absorbiert und es entsteht ein krystallinisches Additionsprodukt; sorgt man nicht für sorgfältige Abkühlung der beim Einleiten der Salzsäure sich stark erwärmenden Masse, so tritt nach einiger Zeit eine plötzliche Reaktion ein, die unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Ausscheidung von Salmiak verläuft.

Meine Beobachtung, dass die Strecker'sche Reaktion eine ungleich weiter gehende Anwendbarkeit hat, als man bisher wusste und als sich vorhersagen liess, hat mich zu folgendem Schluss veranlasst.

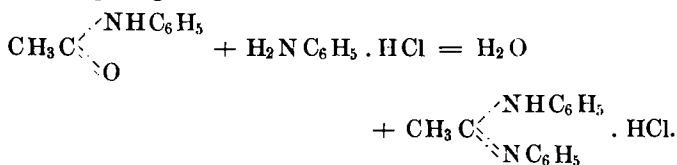
Wenn die Gegenwart der Salzsäure genügt, um z. B. Acetanilid in Diphenylacetamidin umzuwandeln, so ist es auch denkbar, dass Acetanilid beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin sich noch schneller und glatter umsetzt. In der That ist das der Fall.

Gleiche Gewichtstheile Acetanilid und Anilinchlorhydrat erhitzte ich einige Zeit an aufsteigendem Kühler und laugte nach dem Erkalten die Masse mit etwas angesäuertem Wasser aus, wobei eine fast vollständige Lösung erzielt wurde. Diese Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak <sup>1)</sup> versetzt. Es fiel alsbald das Amidin,



in dichten Flocken aus, und zwar in so reichlicher Menge, dass man wohl glauben darf, für die Darstellung dieser Base wird sich ein einfacherer Weg kaum mehr finden lassen.

Die Umsetzung, die sich hier vollzogen hat, kann natürlich durch die Gleichung ausgedrückt werden:



<sup>1)</sup> Mit Ammoniak und nicht mit Kali oder Natron, um mitgefälltes Anilin in Lösung zu halten.

Erst weitere Versuche werden lehren, ob sie wirklich so einfach verläuft.

Jedenfalls ist die letzt mitgetheilte Reaktion einer grossen Verallgemeinerung fähig und es sind durch sie für die Darstellung von Basen neue, durch ihre Bequemlichkeit ausgezeichnete Wege angebahnt, die nach einigen interessanten Richtungen verfolgt werden sollen.

#### 43. W. W. J. Nicol: Einwirkung der Hitze auf Thioformanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVI.)

Auf Hrn. Prof. Hofmann's Veranlassung habe ich das Verhalten des Thioformanilids bei verschiedenen Hitzegraden untersucht. Das Ausgangsmaterial wurde durch Behandlung des Formanilids mit Phosphorpentasulfid in der Weise gewonnen, das man das Gemisch beider Substanzen erhitzte, dann mit verdünnter Natronlauge auszog und aus der Lösung durch Salzsäure das Thioformanilid ausfällte, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137.5° schmolz. 15 g der Substanz wurden 6—7 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhalten, darnach bestand der Rohrinhalt aus einer geschmolzenen Krystallmasse neben wenig farbloser Flüssigkeit; beim Oeffnen entwich reichlich Schwefelwasserstoff. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht und vollständig in Alkohol; versetzte man die warme Lösung mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so schieden sich nach dem Erkalten Schuppen und Platten einer neuen Verbindung neben etwas unverändertem Thioformanilid (Nadeln) ab. Durch eine wiederholte Krystallisation wurden reine Krystalle erhalten, diese mit Alkohol von 60 pCt. gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 140°, der Erstarrungspunkt weit darunter. Die Substanz ist nahezu unlöslich in heissem Benzol und wird von heisser Natronlauge zunächst einfach aufgelöst, dann in Anilin, Ameisensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Die analytischen Zahlen deuten auf die Formel  $C_{14}H_{12}SN_2$ :

	Gefunden	Berechnet
C	69.7	70.0 pCt.
H	5.3	5.0 »
N	11.6	11.7 »
S (aus d. Differenz)	13.4	13.3 »

Das unkrystallinische Platinsalz,  $C_{14}H_{12}SN_2 \cdot (HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , enthielt 29.9 pCt. Platin; berechnet 29.8.