

321. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imide.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juni vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich der Gesellschaft mitzuthellen mir erlaubt, dass es mir in Fortsetzung der in Gemeinschaft mit Hrn. Klein früher studirten Reaktion zwischen Nitrilen, Alkoholen und Salzsäure gelungen ist, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln von der Blausäure selbst, vom Nitril der Ameisensäure ausgehend, die salzsauren Form-

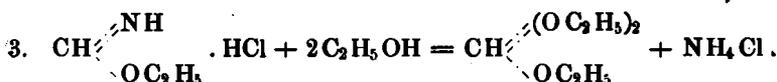
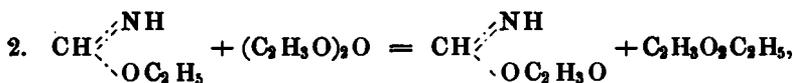
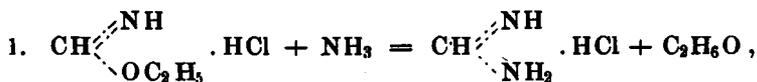
imidoäther, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OR} \end{array} \cdot \text{HCl}$, darzustellen, und dass diese Formimido-

äther die aus anderen Nitrilen bereiteten Imidoäther an Reaktionsfähigkeit weit übertreffen. Ich habe seitdem ausser dem Salz des Form-

imidoäthyläthers, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$, noch die Salze des Methyl-,

Propyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzyläthers mit Hilfe der verschiedenen Alkohole dargestellt und zum Theil weiter untersucht.

Die Formimidoäther können nach zwei verschiedenen Richtungen reagiren, entweder vertauschen sie das Alkoholradikal, OR, gegen andere Radikale aus, oder sie lassen die Imidgruppe, NH, anderweitig ersetzen. So wirken Basen, z. B. Ammoniak und primäre oder secundäre Amine, in der Weise ein, dass an die Stelle von OR die Gruppe NH₂ oder NHR oder NR₂ tritt, Säureanhydride bewirken den Austausch des Alkyls gegen Säureradikal, während Alkohole wiederum die Imidogruppe durch Oxalkyle verdrängen lassen, so dass hauptsächlich folgende drei Reaktionen auszuführen sind:



Durch die Einwirkung von Basen entstehen demnach Formamidine, durch die der Säureanhydride nicht basische Imidosäureanhydride, endlich durch die der Alkohole die Aether der Orthoameisensäure. Die meisten dieser Reaktionen lassen sich mit gleicher Leichtigkeit

¹⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 352.

mit dem Acetimidoäther, Propionimidoäther u. s. w. u. s. w. ausführen, jedoch treten hierbei zuweilen Unregelmässigkeiten ein, deren Ursachen noch nicht haben erforscht werden können.

Was die Darstellung der Formimidoäther betrifft, so sind in der citirten ersten Mittheilung die nöthigen Vorsichtsmaassregeln angegeben. Es handelt sich darum, bei möglichst niederer Temperatur gut getrocknetes Salzsäuregas in ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von gleichen Molekülen absoluter Blausäure und Alkohol unter stetem Schütteln einzuleiten, und sobald die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist, noch eine Zeit lang das Schütteln fortzusetzen, damit durch die nun beginnende Krystallausscheidung keine locale Erwärmung im Innern des Kolbens eintreten kann. Diese letzte Vorsichtsmaassregel ist unumgänglich bei der Darstellung des Formimido-methyl- und äthyläthers, bei den höheren Alkoholen erfolgt die Krystallausscheidung langsam genug, um das Einstellen des Kolbens in Eiswasser als hinreichend erscheinen zu lassen.

So wurden, hauptsächlich um daraus Orthoameisensäureäther zu gewinnen, dargestellt:

1. Formimidomethylätherchlorhydrat, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, kurze, dicke, glänzende Prismen.

2. Formimidoäthylätherchlorhydrat, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, meist lange, glasglänzende, durchsichtige Prismen.

3. Formimidopropylätherchlorhydrat, zunächst als Oel sich abscheidend, bei niederer Temperatur jedoch krystallisirend und ziemlich leicht in Aether löslich.

4. Formimidoisobutylätherchlorhydrat, ebenfalls ziemlich löslich in Aether und sich daraus erst nach längerer Zeit beim Abkühlen in glänzenden Blättchen ausscheidend.

5. Formimidoamylätherchlorhydrat, weniger leicht in Aether lösliche Blättchen.

6. Formimidobenzylätherchlorhydrat, fettglänzende, kaum in Aether lösliche Blättchen.

Einwirkung von Alkoholen auf Formimidoäther.

Lässt man das salzsaure Salz eines Formimidoäthers mit einem Ueberschuss von irgend einem Alkohol zusammenstehen, so löst sich das Salz zunächst mehr oder weniger in dem Alkohol auf, bald aber beobachtet man die Abscheidung von Salmiakkrystallen und die Flüssigkeit nimmt den Geruch von zusammengesetzten Aethern an. Hierbei

entsteht, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung berichtet worden ist, der betreffende Orthoameisensäureäther. Allein die Reaction verläuft nur dann glatt und liefert fast theoretische Ausbeuten an Orthoameisensäureäthern, wenn das Salz des Formimidoäthers völlig frei von überschüssiger Salzsäure zur Verwendung kommt, wenn jedoch der Imidoäther noch überschüssige Salzsäure enthält, so scheint nur der gewöhnliche Ameisensäureäther sich zu bilden. Die Alkohole wirken um so schneller (bei gewöhnlicher Temperatur) auf die Imidoäther ein, je kleiner ihr Molekül ist. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Chlorhydrat des betreffenden Formimidoäthers mit etwa 4—5 Molekülen eines Alkohols übergossen und 2 bis 8 Tage lang stehen gelassen wurden. Nur bei Methylalkohol wurde das Gefäss in kaltes Wasser gestellt, weil nach etwa einer halben Stunde beträchtliche Erwärmung eintritt, wodurch eine anderweitige Zersetzung des Imidoäthers durch die Wärme statthaben kann. Als dann wurde die Flüssigkeit vom gebildeten Salmiak abgesaugt und der fraktionirten Destillation unterworfen. Hauptsächlich habe ich mich bemüht, gemischte Orthoameisensäureäther zu erhalten, z. B. einerseits durch Einwirkung von Methylalkohol auf den Formimidoäthyläther den Orthoameisensäuredimethylmonäthyläther, andererseits durch Einwirkung von Aethylalkohol auf den Formimidomethyläther den Orthoameisensäuremonomethyldiäthyläther zu gewinnen, und ich habe in der That eine grosse Reihe solcher gemischten Aether darzustellen vermocht. Jedoch ist hierbei die Reaction nicht mehr ganz glatt. Es finden nämlich Austauschungen der Alkyle unter einander statt und es entstehen bei der Einwirkung von z. B. Methylalkohol auf den Formimidoäthyläther nicht nur der Dimethylmonäthylorthoameisensäureäther, sondern auch der Trimethyläther, der Triäthyläther und höchst wahrscheinlich der Monomethyldiäthyläther, also vier Aether, die durch ihre Siedepunkte sich nur wenig unterscheiden, denn der Temperaturunterschied im Kochpunkt der beiden äussersten Glieder, des Trimethyläthers, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$, mit dem Siedepunkt 102° und des Triäthyläthers, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, mit dem Siedepunkt 145° , beträgt nur 43° . Ich habe deshalb diese gemischten Orthosäureäther meist noch nicht in ganz reinem Zustande gewinnen können, schon weil die Mengen, welche ich der Fraktionirung unterwarf, bei weitem nicht genügten, um unter den erwähnten Umständen bis zur völligen Siedepunktsconstanz destillirt werden zu können. Es sollen deshalb von den verschiedenen Aethern, welche dargestellt und wiederholt analysirt worden sind, hier nur einige erwähnt werden, bei denen ein Theil von nahezu constantem Siedepunkte gewonnen werden konnte.

Vom Formimidoäthyläther wurde durch Propylalkohol ein Aethergemisch erhalten, welches zum grossen Theil bei $180—185^\circ$ (hauptsächlich $183—185^\circ$) kochte und in der Analyse 60.42 pCt.

Kohlenstoff und 11.33 pCt. Wasserstoff lieferte, während der Orthoameisensäuremonäthylidipropyläther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, 61.36 pCt. Kohlenstoff und 11.36 pCt. Wasserstoff enthält. Durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf denselben Imidoäther wurde ein Aethergemisch gewonnen, von welchem der grössere Theil zwischen 205° und 210° (hauptsächlich bei 208°) siedete. Letzterer Antheil lieferte in der Analyse 63.89 pCt., 63.57 pCt., 63.58 pCt. Kohlenstoff und 11.96, 12.34, 11.95 pCt. Wasserstoff, der Orthoameisensäuremonäthylidiisobutyläther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, enthält 64.71 pCt. Kohlenstoff und 11.76 pCt. Wasserstoff.

Von dem aus Formimidopropyläther und Aethylalkohol entstehenden Produkt enthielt die Hauptfraktion ($165-170^\circ$) 59.41 pCt. Kohlenstoff und 11.34 pCt. Wasserstoff, der Orthoameisensäurediäthylmonopropyläther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$, erfordert 59.26 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff; derselbe Imidoäther liefert mit Isobutylalkohol als Hauptfraktion ein bei $212-214^\circ$ siedendes Oel, welches 65.62 pCt. Kohlenstoff und 11.79 pCt. Wasserstoff ergab, während der Orthoameisensäurepropyldiisobutyläther, $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, 66.05 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. Wasserstoff verlangt.

Dagegen lieferte der Formimidomethyläther bei der Einwirkung von Isobutylalkohol als Hauptfraktion ein bei $209-216^\circ$ siedendes Oel, von welchem der bei $209-213^\circ$ übergehende Antheil 65.25 pCt. Kohlenstoff und 11.95 pCt. Wasserstoff, der bei $214-216^\circ$ übergehende Theil 66.14 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. ergab, während sich für die Verbindung $\text{CH}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 63.15 pCt. Kohlenstoff und 11.57. pCt. Wasserstoff, für die Verbindung $\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, den Orthoameisensäuretriisobutyläther, 67.24 pCt. Kohlenstoff und 12.07 pCt. Wasserstoff berechnen. Es hat sich demnach vornehmlich die letztere Verbindung gebildet. Und in der That scheinen gerade die gemischten methylirten Orthoameisensäureäther am meisten geneigt zu sein, ihr Methyl gegen andere Alkyle auszutauschen, wenigstens wurde noch bei einer derartigen (bei $234-240^\circ$ siedenden) Substanz, dem Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf Formimidoamyläther, mehr Kohlenstoff gefunden, als der von der Theorie erwarteten Substanz zukommt, nämlich 61.53 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. Wasserstoff, statt 59.24 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff, wie es die Verbindung $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$ verlangt. Alle diese Substanzen sind ätherisch riechende, unzersetzt destillirende Oele, die nach dreimaliger Fraktionierung der Analyse unterworfen wurden.

Endlich sei noch erwähnt, dass auch der Orthoameisensäuretripropyläther, $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, aus Formimidopropyläther und Propylalkohol dargestellt worden ist. Er zeigte den Siedepunkt 192

bis 196° (nach Deutsch¹⁾ 196—198°). Ebenso wurde der Triamyläther, $(\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11}))_3$, als ein unter sehr geringer Zersetzung bei 260—265° siedendes Oel (nach Deutsch bei 265—267°) erhalten. (Gefunden 69.71 pCt. Kohlenstoff und 12.85 pCt. Wasserstoff, berechnet 70.07 pCt. Kohlenstoff und 12.41 pCt. Wasserstoff.)

Vom Formimidobutyläther wurden keine Orthoameisensäureäther dargestellt, weil die Verbindung beim Stehen über Schwefelsäure und Natriumhydrat sich zu weit zersetzt hatte.

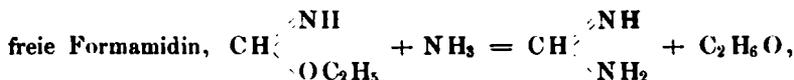
In folgender Tabelle sind die dargestellten Orthoameisensäureäther mit ihren Siedepunkten zur vorläufigen Orientirung zusammengestellt:

	Siedepunkt
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$	102°
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	116 — 120°
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$	150 — 155°
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})$	234 — 240° ?
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	145°
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$	165 — 170°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	192 — 196°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCH}_3)$	180 — 182°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	185 — 187°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})$	222 — 230°
$\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_3\text{H}_7$	207 — 208°
$\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$	212 — 214°
$\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_3\text{H}_7$	230 — 235°
$\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{OC}_2\text{H}_5$	253 — 255°
$\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{OC}_3\text{H}_7$	254 — 255°
$\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$	260 — 265°

Einwirkung von Aminbasen auf die Formimidoäther.

1. Ammoniak wirkt, wie bereits früher erwähnt worden ist, leicht auf die salzsauren Imidoäther ein. Zunächst scheidet sich beim Eintragen des Salzes in absolut alkoholisches Ammoniak Salmiak ab und es entsteht freier Formimidoäther. Nach und nach verschwindet jedoch der Salmiak und man erhält eine klare Lösung, wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak angewandt hat. Es bildet sich nämlich durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den freien Imidoäther das

¹⁾ Diese Berichte XII, 117.



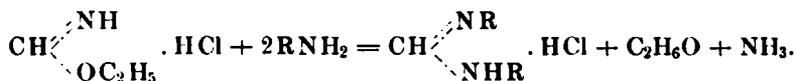
welches seinerseits den Salmiak zersetzt, Ammoniak frei macht und sich in das salzsaure Salz umwandelt. Man braucht nur alsdann die Lösung, wenn nöthig nach Filtration, vom Alkohol zu befreien, um das salzsaure Amidin in grossen, blättrigen, leicht zerfliesslichen Krystallen zu erhalten. Zum Ueberfluss wurde das Salz noch analysirt:

0.2536 g Substanz gaben 0.1382 g Kohlensäure und 0.1503 g Wasser.

0.191 g Substanz brauchten 23.4 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung = 0.08307 g Chlor.

Theorie: CH(NH)NH ₂ .HCl	Versuch
C 14.90	14.86 pCt.
H 6.21	6.49 <
Cl 44.09	43.49 >

2. Primäre Aminbasen wirken in etwas anderer Weise auf die Formimidoäther ein. Man erhält nämlich beim mehrtägigen Zusammenstehenlassen des salzsauren Aethers mit einem primären Amin stets ein disubstituirtes Formamidin nach folgender Reaction:



Als Aminbasen wurden angewendet Methylamin, Aethylamin und Anilin.

Versetzt man salzsauren Formimidoäther mit etwa 3 Molekülen einer alkoholischen Lösung von Methylamin, so findet sehr beträchtliche Wärmeentwicklung in Folge der Umsetzung zu salzsaurem Methylamin und freiem Formimidoäther statt. Es ist daher äussere Abkühlung bei dem Vermischen beider Substanzen erforderlich. Nach mehrtägigem Stehen wurde aus der klaren Lösung, die eingetreten war, das überschüssige Methylamin aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand zum Krystallisiren gebracht. Da bei der Analyse sich das Salz als ein Gemenge erwies, wurde eine Trennung mit Erfolg durch Ueberführen des Chlorhydrats, welches kleine, etwas zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen bildete, in das Platindoppelsalz versucht. Auf fraktionirten Zusatz von concentrirter Platinchloridlösung fällt zunächst das Platinsalz des Methylamins in gelben Blättchen heraus, später scheidet sich ein in rothen, glänzenden Prismen krystallisirendes Salz aus, welches, aus wenig Wasser umkrystallisirt, folgende Zahlen in der Analyse lieferte:

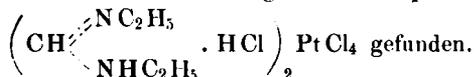
- 1) 0.2018 g Substanz gaben 0.0698 g Pt.
- 2) 0.2328 g Substanz gaben 0.0824 g Pt.
- 3) 0.4689 g Substanz gaben 0.2122 g CO₂ = 0.05787 g C und 0.1491 g H₂O = 0.01657 g H und 0.1664 g Pt

Der Verbindung $\left(\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NCH}_3 \\ \searrow \text{NHCH}_3 \end{array} \cdot \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C	13.02	12.34	—	— pCt.
H	3.25	3.48	—	— »
Pt	35.08	34.58	35.39	35.27 »

Das Salz bildet nach dem Umkrystallisiren kurze, derbe, meist zu Krusten vereinigte Prismen, welche bei 172° unter Gasentwicklung theilweise schmelzen und dann sich schwärzen. Es ist leicht in Wasser löslich.

Reiner erhält man die entsprechende Verbindung mit Aethylamin, welche im Uebrigen genau so dargestellt wurde wie die vorhergehende. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Aethylamins und des Alkohols erhält man ein Oel, das Chlorhydrat der neuen Base, welches nur sehr langsam, nach wochenlangem Stehen im Vacuum, zu einer grossblättrigen, leicht zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt. Es wurde deshalb ein Theil desselben sofort in das Platinsalz übergeführt. Letzteres ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich aus heisser Lösung in rothen, dicken, schönen Prismen aus, die bei 197—198° unter Gasentwicklung schmelzen. Seine Zusammensetzung wurde entsprechend der Formel



0.3533 g gaben 0.1109 g Pt = 31.39 pCt. Pt, während von der Theorie 31.85 pCt. verlangt werden.

Endlich liefert Anilin, wie bereits früher (l. c.) angegeben worden ist, Diphenylformamidin.

3) Secundäre Aminbasen. Es lag auf der Hand, die Einwirkung secundärer Amine auf den salzsauren Formimidoäther zu studiren, um so zu dem den vorherbenannten Dimethyl- und Diäthylformamidinsalzen isomeren Verbindungen $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NR}_2 \end{array}$ zu gelangen, da die Substi-

tution des Wasserstoffs der Imidgruppe durch Alkyl in diesem Falle unmöglich ist. In der That erhält man bei der Einwirkung von Dimethylamin das erwartete Isodimethylformamidinsalz, das Diäthylamin

und das noch in den Kreis der Versuche gezogene Methylanilin führten jedoch zu unerwarteten Resultaten. Die Versuche mit Dimethylamin und Diäthylamin wurden in derselben Weise ausgeführt wie die mit den Monaminen. Man liess das Gemisch von Formimidoäther und Base acht Tage lang stehen, destillirte die überschüssige Base aus dem Wasserbade ab und liess den Rückstand krystallisiren. Beim Versuch mit Dimethylamin schied sich ein Chlorhydrat in derben, glasglänzenden Prismen ab, die leicht zerfliesslich und leicht in Wasser und Alkohol löslich waren. bei 168—169° schmolzen und in der Analyse die

Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ zeigten.

0.1512 g Substanz gaben 0.1810 g C und 0.1314 g H₂O.

0.1243 g Substanz brauchten 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. AgNO₃-Lösung.

	Theorie	Versuch
C	33.17	32.64 pCt.
H	8.29	9.65 »
Cl	32.72	32.55 »

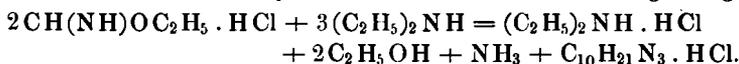
Dagegen schieden sich beim Versuch mit Diäthylamin grosse, glänzende, durch die ganze Flüssigkeit hindurchreichende, dünne Blätter aus, welche auf Filtrirpapier nach langem Liegen etwas zerfliessen, sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol löslich sind und nach dem Umkrystallisiren in der Analyse sich als lediglich aus dem, wie es scheint, noch nicht beschriebenen Diäthylaminchlorhydrat bestehend erwiesen (0.1469 g Substanz brauchten 13.4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Silberlösung, enthielten demnach 0.04757 g Cl = 32.38 pCt. Cl, während sich für (C₂H₅)₂NH · HCl 32.42 pCt. Cl berechnen). Die Mutterlauge liess beim Eindampfen zuerst wieder dieselben Blätter sich ausscheiden, schliesslich jedoch wurde ein Oel erhalten, welches auf Zusatz von absolutem Aether nichts Krystallinisches mehr abschied, sondern ölförmig am Boden sich absetzte. Es wurde daher das Oel in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt und hierbei ein sehr beträchtlicher Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser schwer löslich war und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Dieses Platinsalz wurde wiederholt analysirt und lieferte dabei folgende Resultate:

1. 0.2030 g Substanz gaben 0.0499 g Pt.
2. 0.118 g Substanz gaben 0.0292 g Pt.
3. 0.2352 g Substanz gaben 0.2625 g CO₂ und 0.1288 g H₂O.
4. 0.375 g Substanz gaben 0.4084 g CO₂ und 0.188 g H₂O.
5. 0.5391 g Substanz gaben 0.5919 g CO₂ und 0.283 g H₂O.
6. 0.227 g Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0.2520 g AgCl.
7. 0.2527 g Substanz lieferten bei 10° und 760 mm Bar. 22.6 ccm N.

Die gefundenen Zahlen, bei denen das Verhältniss des Platins zum Kohlenstoff genau wie 1:20 ist, stimmen nur für eine Substanz, $C_{20}H_{44}N_6PtCl_6$, d. h. $(C_{10}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$:

	Theorie	Versuch		
C	30.95	30.44	29.70	29.94 pCt.
H	5.67	6.08	5.57	5.83 »
N	10.83	10.71	—	— »
Cl	27.47	27.89	—	— »
Pt	25.08	24.58	24.74	— »
	100.00.			

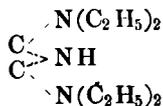
Die Entstehung einer Verbindung, $C_{10}H_{21}N_3 \cdot HCl$ aus salzsaurem Formimidoäther und Diäthylamin müsste nach der Gleichung erfolgen:



In der That konnte in dem abdestillirten Diäthylamin Ammoniak mittelst Platinchlorid mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Dieses unerwartete Resultat bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Formimidoäther veranlasste mich, noch einmal und in grösserem Maassstabe diese Reaction zu studiren. Es wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen freien Diäthylamins aus der eingeeengten alkoholischen Lösung das salzsaure Diäthylamin auskrystallisiren gelassen und ein Theil des Filtrates wieder in das Platinsalz verwandelt. Das einmal umkrystallisirte Salz enthielt 26.8 pCt. Platin, 29.09 pCt. Kohlenstoff und 5.82 pCt. Wasserstoff, nach abermaligem Umkrystallisiren wurden gefunden 25.55 pCt. Platin, 28.8 pCt. Kohlenstoff und 5.71 pCt. Wasserstoff. Es lag demnach dasselbe Salz, wenn auch noch mit etwas Diäthylaminsalz verunreinigt, vor, keineswegs hatte sich das erwartete Diäthylformamidin gebildet. Aus der Hauptmenge des Salzes wurde die freie Base darzustellen versucht, indem die Lösung mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess jedoch nach dem Verdunsten keinen Rückstand. Bis jetzt habe ich die Base, welche sich leicht zu zersetzen scheint, noch nicht aufzufinden vermocht.

Die Erklärung der Constitution einer aus Diäthylamin und Formimidoäther entstehenden Base, $C_{10}H_{21}N_3$, bietet Schwierigkeit. Vielleicht findet die Ammoniakabspaltung auf Kosten des Wasserstoffs des Methenyls, CH, statt und es könnte die Base



constituirt sein. Selbstverständlich kann bis jetzt eine derartige Constitutionsformel nur unter aller Reserve gegeben werden.

Wiederum ein anderes Resultat würde bei der Einwirkung von Methylanilin auf den Formimidoäther erhalten. Es wurden nämlich 2 Mol. Methylanilin mit Alkohol verdünnt zu 1 Mol. Formimidoäther gesetzt, die Masse acht Tage stehen gelassen, und da eine starke Salzabscheidung, die unter der Lupe wie Salmiak aussah, erfolgt war, wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das zurückbleibende Oel mit überflüssiger verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei konnte mit Aether ein Oel ausgezogen werden, welches bei 243—244° siedete und sich als das anscheinend noch nicht beschriebene Methylformanilid erwies:

- 1) 0.4797 g Substanz gaben 1.2539 g Kohlensäure und 0.3021 g Wasser.
- 2) 0.5485 g Substanz gaben bei 7° und 748 mm Bar. 48.4 ccm Stickstoff.

Der Verbindung $\text{CHON}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	71.11	71.29 pCt.
H	6.66	6.99 »
N	10.37	10.53 »

Die Bildung des Methylformanilids ist leicht dadurch zu erklären, dass das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt worden war. Dadurch ist wahrscheinlich das zuerst entstandene Methylphenylformamidin



Ich habe diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

4. Tertiäre Aminbasen scheinen sich mit dem salzsauren Formimidoäther lediglich umzusetzen zu freiem Formimidoäther und dem Salz der Aminbase.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Formimidoäther. In der mit Hrn. Klein gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung über die Benzimidoäther wurde auch die Reaktion zwischen Essigsäureanhydrid und dem freien Benzimidoisobutyläther studirt

und dabei das Benzimidoacetat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$ erhalten. Ich

habe versucht, auch vom Formimidoäthyläther die entsprechende Verbindung zu gewinnen. Da jedoch die Darstellung des freien Formimidoäthers mit grossen Verlusten verknüpft ist, bin ich vom salzsauren Salz desselben direkt ausgegangen, nur habe ich, um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen, das salzsaure Salz in das essigsäure

verwandelt. Uebergiesst man nämlich salzsauren Formimidoäther mit Essigsäureanhydrid, so findet keinerlei Einwirkung statt. Fügt man jedoch zu der Mischung frisch geschmolzenes Natriumacetat hinzu, so findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Ich habe die Mischung einige Tage stehen lassen, dann vom ausgeschiedenen Kochsalz u. s. w. abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid in Essigäther überzuführen, und verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde dann aus Aether umkrystallisirt und bildete dicke, kurze, weisse Prismen, die bei 70° schmolzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sich erwiesen. Die Substanz

war das erwartete Formimidoacetat $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$.

0.2334 g Substanz gaben 0.3460 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser. Diese Zahlen entsprechen 40.42 pCt. Kohlenstoff und 6.00 pCt. Wasserstoff, während die obige Formel 41.38 pCt. Kohlenstoff und 5.75 pCt. Wasserstoff verlangt.

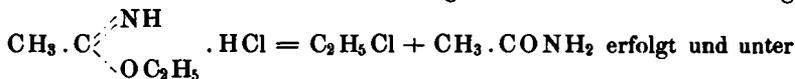
Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Formanidin ist in der folgenden Notiz berichtet.

Ausser den von der Blausäure sich ableitenden Formimidoäthern sind behufs weiterer Untersuchung noch andere Nitrile in die Imidoäther übergeführt worden und ich möchte hier nur erwähnen, dass ausser den früher beschriebenen Imidoäthern neuerdings dargestellt worden sind: Acet-, Propion-, Capron- und Benzimidoäthyläther, endlich aus Blausäure und Glycol der salzsaure Formimidoäthyläther $\text{CH}(\text{NH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{NH}) \cdot 2\text{HCl}$.

Der letztere wurde hauptsächlich deshalb bereitet, um zu erfahren, ob lediglich gewöhnliche einwerthige Alkohole mit Hülfe der Salzsäure die Nitrile in Imidoäther sich umwandeln lassen, oder ob auch mehrwerthige Alkohole diese Reaktion zeigen. Das Glycerin ist für diese Operation nicht gut verwendbar, weil es in den Nitrilen, die ich bisher in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, unlöslich ist und da es auch in Aether unlöslich ist, gar nicht mit dem Nitril vermischt werden kann. Das Glycol dagegen liefert, wenn es mit 2 Molekülen Blausäure, die mit dem vierfachen Gewicht Aether verdünnt ist, versetzt wird, eine klare Flüssigkeit. Leitet man in diese unter guter Kühlung mit Eis Salzsäuregas, so scheidet sich bald ein Oel am Boden des Gefässes ab, welches noch während des Einleitens unter starker Wärmeentwicklung zu erstarren beginnt. Es ist demnach hierbei dieselbe Vorsicht zu beobachten, wie bei der Darstellung des Formimidoäthyläthers. Im Uebrigen verhält sich der salzsaure Formimidoäthyläther, soweit meine Beobachtungen bis jetzt reichen, wie die anderen Imidoäther.

Der salzsaure Acetimidoäthyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$

scheidet sich, nachdem man eine Mischung gleicher Moleküle Acetonitril und Aethylalkohol, die mit etwa $\frac{1}{3}$ Vol. Aether verdünnt ist, mit Salzsäuregas unter Kühlung mit Eis gesättigt hat, innerhalb 24 Stunden langsam in schönen, glänzenden langen, farrenkrautartig zusammengewachsenen rhombischen Blättern aus. Jedoch dauert die vollständige Ausscheidung weit länger. Das Salz verliert über Schwefelsäure und Natriumhydrat selbst im Vacuum sehr schwer die letzten Reste überschüssiger Salzsäure, weshalb bei den Chlorbestimmungen etwas zu viel Salzsäure gefunden wurde. Beim Erhitzen zersetzt es sich wie alle salzsauren Imidoäther, und zwar beginnt es bei 85° zu erweichen, schäumt aber erst bei $98 - 100^\circ$ auf. Die Zersetzungsprodukte sind zwar noch nicht untersucht worden, es ist aber höchst wahrscheinlich, dass die Zersetzung im Sinne der Gleichung



Entweichen von Chloräthyl Acetamid sich bildet, wie bei den salzsauren Imidoäthern der höheren Nitrile früher nachgewiesen worden ist. Wird das Salz unter Aether mit Natronlauge versetzt, so erhält

man den freien Acetimidoäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, der nach dem

Verjagen des Aethyläthers eine eigenthümlich riechende, bei 97° siedende Flüssigkeit darstellt.

In gleicher Weise ist der salzsaure Propionimidoäthyläther

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$ dargestellt worden. Das nach dem Sättigen

des Gemisches von Propionitril und Alkohol mit Salzsäuregas erhaltene Oel erstarrt erst nach wochenlangem Stehen und nur theilweise zu schönen glänzenden Prismen, die bei 90° erweichen und schon bei 92° unter Aufschäumen und langsamem Schmelzen (Propionamid) sich zersetzen. Das mit alkoholischem Ammoniak daraus zu erhaltende

salzsaure Propionamidin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$ ist ein schön

krystallisirendes, aber leicht zerfliessliches Salz.

Der salzsaure Capronimidoäther, aus Amylcyanid bereitet, ist bisher von mir nur als Oel erhalten worden.

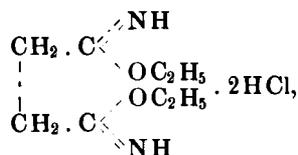
Dagegen erstarrt der aus Benzonitril, Aethylalkohol und Salzsäure bereitete salzsaure Benzimidoäthyläther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$

innerhalb 24 Stunden fast vollständig zu prachtvollen, mehrere Centimeter grossen, stark glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, die bei 118—120°, zunächst ohne zu schmelzen, unter Aufschäumen sich zersetzen, dann bei 125° schmelzen (Benzamid!). Im Uebrigen verhält sich dieses Salz gerade so wie der früher beschriebene und eingehend studirte salzsaure Benzimidoisobutyläther.

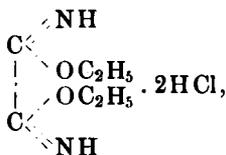
322. A. Pinner: Ueber Derivate des Oximidoäthers und des Succinimidoäthers.

(Eingegangen am 11. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

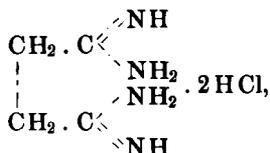
In meiner vor vier Monaten publicirten Mittheilung habe ich erwähnt¹⁾, dass man durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Aethylencyanid und Alkohol den Succinimidoäther,



als harte Krystallmasse mit Leichtigkeit erhalten kann. Ebenso habe ich bereits früher²⁾ in Gemeinschaft mit Hrn. Klein den salzsauren Oximidoäther,



durch Einleiten von Cyangas in salzsäurehaltigen Alkohol erhalten, beschrieben. Aus dem Succinimidoäther habe ich durch alkoholisches Ammoniak das salzsaure Succinamidin,



¹⁾ Pinner. Diese Berichte XVI, 359.

²⁾ Pinner und Klein. Diese Berichte XI, 1481.