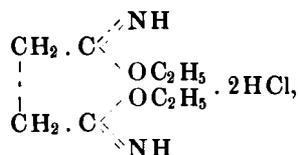


innerhalb 24 Stunden fast vollständig zu prachtvollen, mehrere Centimeter grossen, stark glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, die bei 118—120°, zunächst ohne zu schmelzen, unter Aufschäumen sich zersetzen, dann bei 125° schmelzen (Benzamid!). Im Uebrigen verhält sich dieses Salz gerade so wie der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

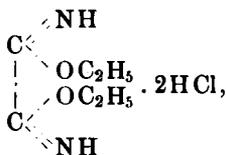
### 322. A. Pinner: Ueber Derivate des Oximidoäthers und des Succinimidoäthers.

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

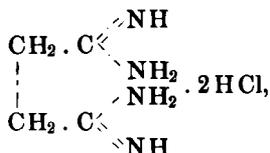
In meiner vor vier Monaten publicirten Mittheilung habe ich erwähnt<sup>1)</sup>, dass man durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Aethylencyanid und Alkohol den Succinimidoäther,



als harte Krystallmasse mit Leichtigkeit erhalten kann. Ebenso habe ich bereits früher<sup>2)</sup> in Gemeinschaft mit Hrn. Klein den salzsauren Oximidoäther,



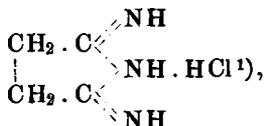
durch Einleiten von Cyangas in salzsäurehaltigen Alkohol erhalten, beschrieben. Aus dem Succinimidoäther habe ich durch alkoholisches Ammoniak das salzsaure Succinamidin,



<sup>1)</sup> Pinner. Diese Berichte XVI, 359.

<sup>2)</sup> Pinner und Klein. Diese Berichte XI, 1481.

gewonnen, welches schon beim Auflösen in Wasser sich in Salmiak und salzsaures Succinimidin,



zerlegt. Der bemerkenswerthe leichte Uebergang des Succinamidins in das Succinimidin, welcher dem Uebergang des Bernsteinsäureamids in das Imid analog ist, veranlasste mich, auch das Oxamidin zu untersuchen, ob etwa bei diesem ebenfalls ein Ueberführen in Oximidin zu ermöglichen sei, was insofern von Interesse gewesen wäre, als das Oximid ebensowenig wie das Anhydrid der Oxalsäure existenzfähig zu sein scheint. Ich will hier gleich vorausschicken, dass es mir nicht gelungen ist, das salzsaure Oximidin zu erhalten. Aber auch die Darstellung des salzsauren Oxamidins war mit so unerwarteten Schwierigkeiten verknüpft, dass ich das Salz schliesslich nur in sehr kleiner Menge in einigermaßen analysirbarem Zustande in Händen hatte. Uebergiesst man den salzsauren Oximidoäther, der, wie früher schon (l. c.) erwähnt worden ist, nicht in reinem Zustande, sondern gemengt mit Oxamid und mit Salmiak, erhalten wird und von diesen Verunreinigungen nicht befreit werden kann, mit absolut alkoholischem Ammoniak (wässriges Ammoniak verwandelt ihn augenblicklich vollständig in Oxamid), so färbt sich die Flüssigkeit, in welcher das weisse Pulver nur in sehr geringer Menge sich löst, schon nach kurzer Zeit. Da nun zur völligen Umsetzung des Oximidoäthers ein wenigstens achttägiges Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur nothwendig war, so nahm nach dieser Zeit der Alkohol eine tief braunschwarze Farbe an. Zuerst wurde die alkoholische Lösung aus dem Wasserbad eingedampft, es blieb jedoch nur eine braunschwarze pulverige Masse zurück, die fast völlig unlöslich in Wasser sich zeigte und nicht weiter untersucht worden ist. Der im Alkohol nicht gelöste Theil bestand zum grössten Theil ausschliesslich aus Salmiak und Oxamid. Derselbe wurde mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung eingedampft. Dabei hinterblieb wiederum ein braunschwarzer Rückstand, aus welchem Wasser nur Salmiak aufzulösen vermochte. Es war somit höchst wahrscheinlich geworden, dass die höhere Temperatur die Zersetzung des gesuchten Salzes ausserordentlich beförderte, und es wurde daher bei einem zweiten Versuch der Alkohol und das Ammoniak bei möglichst niederer Temperatur im luftverdünnten Raume zum Theil ab-

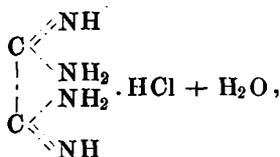
<sup>1)</sup> Ich wiederhole hier die drei Formeln für Succinimidoäther, Succinamidin, und Succinimidin, weil dieselben in der früheren Mittheilung S. 361 und 362 falsch gedruckt sind.

destillirt, die Flüssigkeit durch mehrmaliges Filtriren durch Thierkohle fast entfärbt, dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet und der nun wieder braun gefärbte Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung durch Kohle entfärbt, im Vacuum verdunstet gelassen und mit dem wieder braun gewordenen Rückstand das Lösen, Entfärben und Verdunstenlassen noch mehrmals wiederholt, bis schliesslich nur ein schwach gefärbtes Salz zurückblieb. Dasselbe bildet grosse Blätter, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und besitzt ausserordentliche Neigung, namentlich in Lösung, sich zu zersetzen. Von dem Salz, welches, wenn das Oxamidin sich wie das Succinamidin verhalten hätte, das salzsaure Oximidin hätte sein müssen, ist vorläufig nur das Chlor und der Stickstoff bestimmt worden, weil diese beiden Bestandtheile die Zusammensetzung des Salzes am leichtesten erkennen lassen.

0.1383 g Substanz lieferten bei 10° und 765 mm Barom. 46.0 ccm N = 40.09 pCt. Stickstoff.

0.1156 g Substanz gaben 0.1163 g Chlorsilber = 25.77 pCt. Chlor.

Das Atomverhältniss des Chlors zum Stickstoff ist wie 1 : 4, und die gefundenen Zahlen stimmen für eine Verbindung



welche 39.86 pCt Stickstoff und 25.27 pCt. Chlor verlangt. Jedenfalls hat ein Uebergang des Oxamidins in Oximidin bei dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser nicht stattgefunden.

Ich habe weiter versucht, durch Zusammenstehenlassen von salzsaurem Oximidoäther mit Methylamin ein vielleicht haltbareres methylieres Oxamidin zu erhalten, aber auch mit negativem Erfolg. Es scheint sich zwar ein derartiges Produkt zu bilden, denn nach acht-tägigem Stehen mit der concentrirten Methylaminlösung zeigte das nicht gelöste Krystallpulver die Eigenschaft, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich zu sein. Allein als das Salz mit absolutem Alkohol ausgekocht worden war, schied sich beim Erkalten nichts aus der Lösung aus und beim Eindampfen erhielt ich lediglich Krystalle von salzsaurem Methylamin (gefunden 51.81 pCt. Chlor,  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  verlangt 52.59 pCt. Chlor).

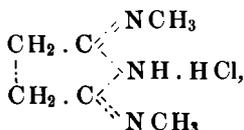
Das früher beschriebene salzsaure Succinimidin<sup>1)</sup> liefert eine in Ammoniak schwer lösliche Silberverbindung, welche auf Zusatz einer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 362.

stark ammoniakalischen Silbernitratlösung zu der wässrigen Lösung des Salzes als weisses, sehr lichtbeständiges, kaum krystallinisches Pulver niederfällt, in Wasser leichter sich löst, wie in verdünntem Ammoniak, sehr leicht in Salpetersäure löslich ist und die Zusammensetzung  $C_4H_4N_3H_2 Ag$  besitzt (gefunden 53.44 pCt. Silber, berechnet 52.94 pCt. Silber). Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Silbernitrat entsteht lediglich dieses Monoargentsuccinimidin.

Durch Platinchlorid wird das salzsaure Succinimidin sofort total zersetzt. Es scheidet sich ein gelbes Platinsalz ab, welches leicht als Platinsalmiak erkannt werden konnte. Zum Ueberfluss wurde eine Platinbestimmung des Salzes ausgeführt, welche 43.30 pCt. ergab, während Platinsalmiak 43.84 pCt. enthält. Um zu erfahren, wie weit die Zersetzung geht, wurde eine etwas grössere Menge Imidinsalz mit Platinchlorid versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff entfernt und eingeeengt. Der Rückstand war stickstofffrei und bestand, wie auch die Analyse lehrte, aus Bernsteinsäure (gefunden 40.90 pCt. Kohlenstoff und 5.42 pCt. Wasserstoff,  $C_4H_6O_4$  enthält 40.68 pCt. Kohlenstoff und 5.09 pCt. Wasserstoff). Die Zersetzung war demnach nach der Gleichung  $C_4H_4(NH)_3 + 4H_2O = C_4H_6O_4 + 3NH_3$  erfolgt.

Ferner wurde die Einwirkung von Methylamin auf den salzsauren Succinimidoäther studirt, um auf diesem Wege zu einem tetramethylirten Succinamidin zu gelangen. Wie bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak blieb das in Alkohol unlösliche Salz des Imidoäthers anscheinend unverändert, nur war das feinzerriebene Salz auch hier nach 14 tägigem Stehen mit der Methylaminlösung krystallinischer geworden. Es wurde nun das überschüssige Methylamin abdestillirt, der Rückstand mit etwas Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, in der Voraussetzung, dass etwa entstandenes Tetramethylsuccinamidinsalz durch Wasser keine Veränderung, wie das Succinamidinsalz selbst erleiden würde. So wurde denn ein in stark glasglänzenden Prismen krystallisirendes Salz erhalten, welches leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist, bei 247—248° unter Zersetzung schmilzt, jedoch in der Analyse als salzsaures Dimethylsuccinimidin,



sich erwies.

0.2118 g Substanz gaben 0.3404 g Kohlensäure und 0.1573 g Wasser.

0.2346 g brauchten 14.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

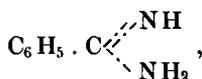
Theorie für $C_6H_{11}N_3 \cdot HCl$		Versuch
C	44.58	43.83 pCt.
H	7.43	8.25 »
Cl	21.98	21.94 »

Da demnach auch hier das Imidin entstanden war, wurde versucht, ob vielleicht wider Erwarten das Amidinsalz beim Umkrystallisiren aus Wasser in Imidinsalz übergegangen sei und es wurde von dem rohen, nicht umkrystallisirten Salzpulver eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche 22.98 pCt. Chlor ergab, während für das Imidinsalz sich 21.98 pCt., für das tetramethylirte Amidinsalz 29.34 pCt. Chlor berechnen, so dass demnach festgestellt ist, dass durch die Einwirkung von Methylamin auf den salzsauren Succinimidoäther sich kein methylirtes Succinamidin, sondern lediglich Succinimidinsalz bildet. Das salzsaure Dimethylsuccinimidin giebt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung keine Fällung, durch Platinchlorid wird es wie das Succinimidin zersetzt, nur dass hierbei das Platinsalz des Methylamins sich bildet. Ich habe diese Reactionen nicht weiter verfolgt.

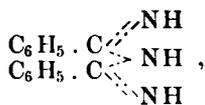
### 323. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

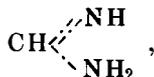
Gelegentlich der Untersuchung über die Imidoäther haben Herr Klein und ich auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das freie Benzamidin,



studirt<sup>1)</sup> und gefunden, dass hierbei das Dibenzimidin,



entsteht. Diese Reaction war interessant genug, um auch bei anderen Amidinen verfolgt zu werden. Ich habe daher zunächst beim Formamidin,



die Untersuchung nach dieser Richtung hin unternommen. Da das

<sup>1)</sup> Pinner und Klein, diese Berichte XI, 8.