

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

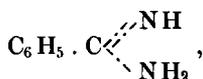
Theorie für $C_6H_{11}N_3 \cdot HCl$		Versuch
C	44.58	43.83 pCt.
H	7.43	8.25 »
Cl	21.98	21.94 »

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.

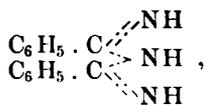
### 323. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

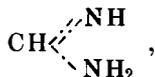
Gelegentlich der Untersuchung über die Imidoäther haben Herr Klein und ich auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das freie Benzamidin,



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.

freie Formamidin nicht darstellbar ist und eine Wirkung des Anhydrids auf das salzsaure Salz der Base nicht vorauszusetzen war, so habe ich statt des Chlorhydrats das Acetat des Amidins verwendet, indem ich Essigsäureanhydrid mit einem Gemisch äquivalenter Mengen salzsauren Formamidins und Natriumacetats etwa eine halbe Stunde lang zum Kochen erhitzte. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit absolutem Alkohol versetzt, von der grossen Menge ausgeschiedenen Salzes abfiltrirt und die Lösung, nachdem der Alkohol zum Theil verdunstet war, mit Aether ausgeschüttelt. Ich konnte jedoch bis jetzt auf diesem Wege aus der Lösung ausser Essigsäure nichts extrahiren, obwohl ich glaube, dass unter veränderten Versuchsbedingungen auch aus der Lösung Reaktionsprodukte zu gewinnen sein werden. Jedenfalls aber habe ich bald beobachtet, dass die Hauptmenge des Reaktionsprodukts sich gar nicht in dem Filtrat, sondern in dem zumeist aus Kochsalz bestehenden Niederschlag befand. Beim Uebergiessen mit der vierfachen Menge Wasser löste sich nämlich dieser Niederschlag nur zum Theil auf.

Der ungelöste Theil erwies sich als schwer in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich. Er wurde daher zweimal aus Wasser umkrystallisirt, und da er nun völlig aschefrei war, der Analyse unterworfen.

0.1896 g Substanz gaben 0.314 g CO<sub>2</sub> und 0.1241 g Wasser.

0.118 g lieferten bei 19° und 761 mm Bar. 22.9 ccm Stickstoff.

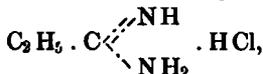
Daraus berechnet sich für die Verbindung die Zusammensetzung

$$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$$

	Theorie C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Versuch
C	46.87	45.17 pCt.
H	6.25	7.27 »
N	21.87	22.33 »

Wie man leicht sehen kann, ist dieses Diacetylformamidin noch etwas mit schwer davon zu trennendem Monacetylformamidin verunreinigt gewesen. Das Diacetylformamidin krystallisirt in kurzen dicken, glasglänzenden Prismen, die bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimiren.

Somit war beim Formamidin die Reaktion in ganz anderer Weise verlaufen, wie beim Benzamidin. Um zu entscheiden, ob diese Abweichung in der Natur des Formamidins begründet sei, oder ob die veränderten Versuchsbedingungen, d. h. die Gegenwart des Natriumacetats zu dem unerwarteten Resultat geführt hätten, wurde das mir gerade zur Hand befindliche salzsaure Propionamidin,



in den Kreis der Untersuchung gezogen. 10 g des Salzes wurden mit der äquivalenten Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats und so viel Essigsäureanhydrid, dass die Masse dickflüssig war, versetzt und eine Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol versetzt und filtrirt. Der Rückstand zeigte sich jedoch leicht löslich in Wasser und enthielt fast gar keine organische Substanz. Er bestand fast ausschliesslich aus Kochsalz. Es wurde daher das Filtrat mit Wasser und mit Aether versetzt, aber der Aether zog nichts aus der Flüssigkeit aus, nur etwas Natriumacetat krystallisirte aus der wässerigen Lösung beim Abkühlen derselben aus. Nun wurde, da das Vorhandensein basischer Verbindungen vermuthet werden musste, die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. In der That entzog der Aether jedesmal der Lösung kleine Mengen einer schön krystallisirenden Substanz, es stellte sich jedoch bald heraus, dass aus der ziemlich concentrirten Natriumacetatlösung allmählich eine Substanz in glasglänzenden schönen Prismen auskrystallisirt, die sich als identisch mit der durch Aether ausgezogenen Substanz erwies. Die vereinigten Krystalle wurden nun mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

- 1) 0.1337 g Substanz gaben 0.3087 g CO<sub>2</sub> und 0.1088 g Wasser.
- 2) 0.1542 g » » 0.3562 g CO<sub>2</sub> und 0.125 g Wasser.
- 3) 0.1368 g » lieferten bei 19° und 761 mm Bar. 32.8 ccm Stickstoff.
- 4) 0.1187 g » » bei 22° und 757 mm Bar. 28.6 ccm Stickstoff.

Aus den gefundenen Zahlen lässt sich nur eine Formel, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, berechnen.

	Theorie	Versuch	
C	63.57	62.97	62.99 pCt.
H	8.61	9.04	9.00 »
N	27.82	27.60	27.19 »

Diese Verbindung ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Aus ihrer Lösung krystallisirt sie nur langsam wieder heraus. Sie schmilzt bei 204°, beginnt aber schon vorher in langen, blendend weissen Prismen zu sublimiren. In Säuren ist sie sehr leicht löslich. Zur Sicherstellung der angeführten Zusammensetzung wurde sie in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Aus der rothen Lösung krystallisirte beim Verdunsten ein leicht lösliches Platinsalz in prächtigen, grossen, schief rhombischen, rothen Tafeln heraus, welche sich als wasserhaltig erwiesen und in der Analyse die Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> · 2HCl · PtCl<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O zeigten.

- 1) 0.5525 g Substanz verloren bei 100° 0.0482 g Wasser.
- 2) 0.1741 g „ „ „ „ 0.0153 g Wasser.
- 3) 0.4018 g der getrockneten Substanz gaben 0.2504 g Kohlenstoff und 0.1036 g Wasser.
- 4) 0.1594 g der getrockneten Substanz gaben 0.0548 g Platin.

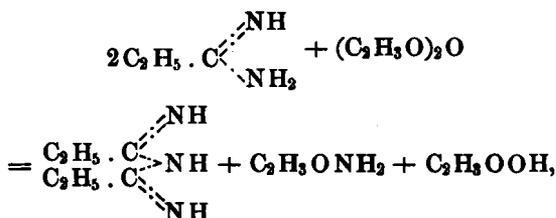
	Theorie	Versuch	
C	17.14	16.99 pCt.	
H	2.68	2.86 „	
Pt	34.64	34.38 „	
3H <sub>2</sub> O	8.79	8.72 „	8.79

Eine Verbindung, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, kann aus Propionamidin und Essigsäureanhydrid nur im Sinne folgender Gleichung entstehen:

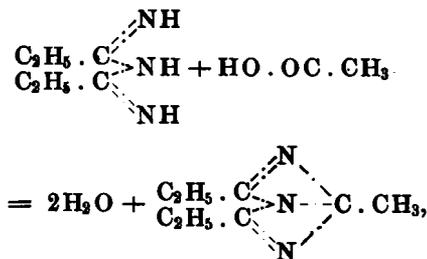


Ueber die Constitution dieser Verbindung lässt sich vorläufig noch nichts Bestimmtes mittheilen. Man könnte die Entstehung dieser Base vielleicht durch folgende Gleichungen anschaulich machen:

Zunächst erfolgt eine Umsetzung des Propionamidins zu Dipropionimidin, wie es beim Benzamidin der Fall ist:

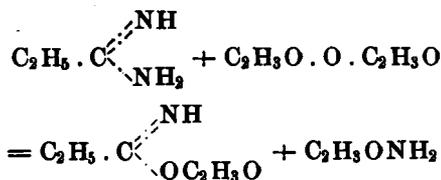


alsdann findet zwischen der nascirenden Essigsäure und dem Imidin unter Wasserabspaltung eine Vereinigung statt:

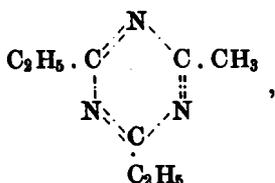


so dass die vorliegende Base als Aethenyldipropionimidin aufzufassen und als Repräsentant einer neuen Verbindungsklasse zu be-

trachten wäre. Andererseits aber könnte auch die Reaktion in dem Sinne verlaufen, dass zuerst Propionimidoacetat entstände:



und dass das Propionimidoacetat mit einem zweiten Molekül Propionamidin unter Wasserabspaltung sich verbände, so dass etwa eine Substanz,



sich bilden würde.

Auf den ersten Blick könnte man geneigt sein, die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$  als homolog dem Kyanäthin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$ , zu betrachten, etwa als Zwischenglied zwischen dem Kyanmethin,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$ , und dem Kyanäthin, bei welchem ein Aethyl des Kyanäthins durch Methyl ausgetauscht wäre.

Allein zwei Eigenschaften der Base  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$  scheinen dieser Auffassung entgegen zu sein. Zunächst ihr Schmelzpunkt. Kyanmethin schmilzt bei  $180^\circ$ , Kyanäthin bei  $189^\circ$ , und man sollte als Schmelzpunkt eines Zwischengliedes auch eine zwischen  $180^\circ$  und  $189^\circ$  liegende Temperatur erwarten. Die Base  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$  schmilzt aber bei  $204^\circ$ . Ferner ist sowohl Kyanmethin wie Kyanäthin einsäurig, die Platinsalze beider haben die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$  und  $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , während das Platinsalz der Base  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$  die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$  besitzt.

Ich will versuchen, die Constitution dieser Base aufzuklären und ausserdem aus anderen Amidinen analoge Verbindungen zu erhalten.

Bei der Ausführung dieser Versuche, namentlich der zahlreichen Analysen, bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Albrecht und Bissinger unterstützt worden.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.