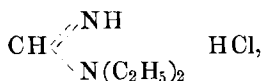


48. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Wärme auf die salzsauren Amidine.

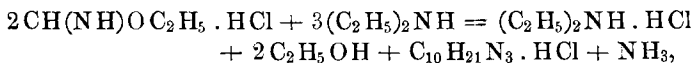
[Vorgetragen vom Verfasser.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Aminbasen auf salzsauren Formimidoäther¹⁾ habe ich die Beobachtung gemacht, dass beim Erwärmen von Diäthylamin mit dem Salz des Imidoäthers man nicht das erwartete salzsaure Diäthylformamidin,



sondern das Salz einer Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$ erhalte. Diese Base konnte nur aus dem Diäthylformamidin unter Abspaltung von Ammoniak entstanden sein. Um die Richtigkeit meiner früher ausgesprochenen Ansichten zu erproben, namentlich aber, um die Zusammensetzung dieser Base ganz ausser allen Zweifel zu setzen, habe ich in grösserer Menge Diäthylamin auf salzsauren Formimidoäther einwirken lassen. Wie früher habe ich in einer absolut alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Diäthylamin 1 Molekül salzsauren Formimidoäther nach und nach gelöst und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Während ich aber früher nach achttägigem Stehenlassen die Flüssigkeit zur sicheren Vollendung der Reaction mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzte, habe ich diesesmal mehrere Wochen gewartet und dann direct den Alkohol und das überschüssige Diäthylamin aus dem Wasserbade abdestillirt. Wenn die Reaction nach der in der erwähnten Abhandlung angenommenen Gleichung erfolgte:



so musste im Destillat Ammoniak nachzuweisen sein. In der That besaßen die ersten Antheile des Destillats starken ammoniakalischen Geruch, und als 10 ccm derselben mit concentrirter Salzsäure neutralisirt wurden, schieden sich in kurzer Zeit die charakteristischen Salmiakkrystalle in reichlicher Menge ab. Zum Ueberfluss wurde 1 Theil der Krystalle in das Platinsalz übergeführt und der Niederschlag sowohl durch seine Krystallform wie durch seinen Platingehalt (gefunden 43.32 pCt., berechnet 43.8 pCt.) als Platinsalmiak constatirt. Es findet also thatsächlich eine Abspaltung von Ammoniak statt.

Aus dem Destillationsrückstand krystallisirte nach dem Erkalten das salzsaure Diäthylamin in den charakteristischen grossen Blättern

¹⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 1647.

heraus¹⁾. Zu seiner völligen Abscheidung wurde das Filtrat mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers versetzt und längere Zeit sehr stark abgekühlt. Hierbei schieden sich aber, wie mit der Lupe sehr deutlich zu erkennen war, ausser den dünnen Blättern in grosser Menge noch compacte glasglänzende, durchsichtige Prismen aus, welche durch wiederholtes Schlämmen mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 3 Theilen Aether von den leichten Blättern getrennt werden konnten. Diese Prismen zeigten sich sehr hygroskopisch und sehr leicht in Alkohol löslich und schmolzen bei 125°. Nach den Ergebnissen der Analyse waren diese Prismen das gesuchte salzsaure Salz des un-

symmetrischen Diäthylformamidins $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ (ge-

funden Cl = 26.45 pCt., N = 20.28 pCt., berechnet Cl = 26.0 pCt., N = 20.51 pCt.). Mit Platinchlorid gab dieses Salz einen aus gelbrothen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, bei 208—209° schmelzenden Prismen bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ (Pt gefunden 31.94 und 31.96 pCt., berechnet 31.91 pCt). Dieses unsymmetrische Diäthylformamidin habe ich bei meinen früheren Untersuchungen nicht aufzufinden vermocht, weil es, wie wir bald sehen werden, durch die Anordnung des Versuches weiter zerlegt worden war.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat wurde vom Aether befreit, und als der Rückstand weder für sich längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt, noch nach Zusatz von Aether Krystalle ausschied, wurde er zunächst offen bei mässiger Wärme, dann im Vacuum eingedampft. Die zurückgebliebene, nicht mehr verdunstbare Flüssigkeit enthielt 19.52 pCt. Chlor, während Diäthylformamidinsalz 26.0 pCt., Diäthylaminsalz 33.33 pCt., dagegen das salzsaure Salz der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$ 16.17 pCt. Chlor erfordert. Da auf diesem Wege zu einem reinen Salz nicht zu gelangen war, wurde der mit Wasser verdünnte Rückstand in das Platinsalz verwandelt und dieses, obwohl es sofort den richtigen Schmelzpunkt (153°) zeigte, nochmals umkrystallisirt. Das von Neuem wiederholt analysirte Platinsalz erwies sich als thatsächlich nach der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ zusammengesetzt.

	Theorie	Versuch			Mittel
C	30.95	30.46	30.87	31.06	30.80 pCt.
H	5.67	5.95	5.92	5.73	5.87 »
N	10.83	11.35	10.71	—	11.03 »
Cl	27.47	27.70	27.63	—	27.67 »
Pt	25.08	24.82	24.76	25.12	24.88 »
	100.00				100.25 pCt.

¹⁾ Ich freue mich, hierbei endlich Gelegenheit zu haben, um ein Verschen in meiner vorigen Abhandlung richtig zu stellen. Ich habe nämlich dort das

Um das Chorhydrat selbst zu gewinnen, wurde eine beträchtliche Menge Platinsalz heiss mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Es zeigte sich jedoch bald, dass hierbei wahrscheinlich durch die freie Säure tiefgreifende Zersetzung eingetreten war, denn es schieden sich aus der stark eingeengten Flüssigkeit Salmiak und Diäthylaminchlorhydrat ab.

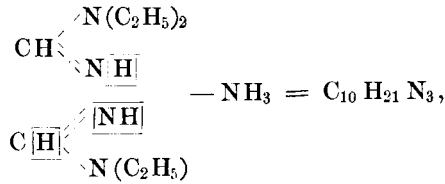
Das Platinsalz aber, welches erst bei längerem Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung von Platinsalmiak zersetzt, kann bequem aus Wasser umkrystallisirt werden. Ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, schmilzt es beim Erwärmen mit Wasser zunächst zu einer gelbrothen, langsam nur sich lösenden Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten in langen spiessigen, büschelförmig vereinigten, flachen Prismen ab, die bei 153° schmelzen.

Es entstehen demnach bei der Einwirkung von Diäthylamin auf salzsauren Formimidoäther Ammoniak, salzsaures Diäthylamin, salzsaures Diäthylformamidin und das salzsaure Salz der Base $C_{10}H_{21}N_3$. Mein früherer Misserfolg in der Auffindung des salzsauren Diäthylformamidins konnte nur darauf beruhen, dass ich das Reactionsproduct zu lange erwärmt hatte. Zur Bestätigung dieser Annahme habe ich salzsaures Diäthylformamidin in Alkohol gelöst und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dabei konnte mit Leichtigkeit die langsame Entwicklung von Ammoniak beobachtet werden. Als ich dann statt des Diäthyl-

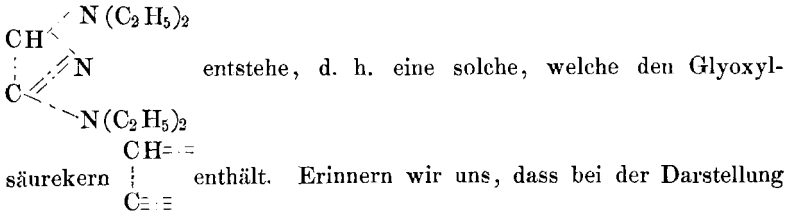
formamidins das salzsaure Formamidin selbst $CH_2 \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} HCl$ in alko-

holischer Lösung zum Kochen erhitzte, entwichen Ströme von Ammoniak, und die im Vacuum verdampfte Flüssigkeit war in keiner Weise mehr zum Krystallisiren zu bringen. Als sie darauf mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, welche chlorhaltig sich erwies, nach dem Verdunsten des Aethers mit Platinchlorid versetzt wurde, begannen erst nach einigen Stunden Krystalle sich auszuscheiden, die jedoch nichts anderes als Platinsalmiak waren. (Gefunden Pt = 43.52 pCt., berechnet 43.8 pCt.) Anfangs vermehrte sich der Niederschlag langsam, nach mehreren Tagen war jedoch eine starke Abscheidung von metallischem Platin eingetreten. Es hatte sich demnach die zuerst entstandene Base in Ammoniak und eine leicht oxydirbare Substanz zersetzt. Allein diese Zersetzung der Formamide beim Kochen mit absolutem Alkohol scheint mir von so hohem Interesse zu sein, dass ich diese Reaktion weiter verfolgen werde. Denn vergegenwärtigen wir uns, wie die Base $C_{10}H_{21}N_3$ aus unsymmetrischem Diäthylformamidin überhaupt entstehen kann:

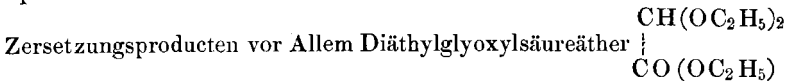
salzsaure Diäthylamin als »anscheinend noch nicht beschrieben« bezeichnet und übersah, dass es von Wallach in diesen Berichten XIV, 748 und in den Annalen 214, 275 genau beschrieben worden ist.



so erkennen wir, dass ein H einem der beiden CH entnommen werden muss. Alsdann aber liegt es am nächsten, dass eine Verbindung



der Formimidoäther bei Gegenwart überschüssigen Alkohols keine Spur der Imidoäther sich bildet, sondern dass dabei neben anderen



und Diäthylglyoxylsäureamid $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO NH}_2 \end{array}$ entsteht, so gewinnt die

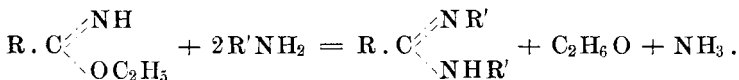
obige Annahme sehr viel an Wahrscheinlichkeit. Jedoch müssen weitere Versuche lehren, ob dieselbe der Wahrheit entspricht.

49. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther. Azidine.

[Vorgetragen vom Verfasser.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die bequeme und ergiebige Methode, welche V. Meyer vor Kurzem¹⁾ zur Darstellung des Phenylhydrazins veröffentlicht hat, hat mich veranlasst, diese interessante Base, welche in ihren Reactionen sich wie eine primäre Aminbase verhält, auf ihr Verhalten gegen die so sehr reactiven Imidoäther zu studiren. Bekanntlich erfolgt die Einwirkung aller primären Amine auf die salzsauren Imidoäther in der Weise, dass symmetrisch disubstituirte Amidine entstehen:



¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 2976.