

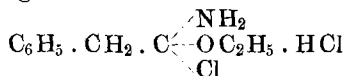
durch chemische Ausscheidung erfolgende Störung des Gleichgewichts innerhalb des Moleküls die Ursache jener Erscheinung ist. In einem der darüber angestellten Versuche verloren 0.185 g möglichst fein zerriebenen Kupfervitriols bei einer von  $16^{\circ}$  allmählig auf  $22^{\circ}$  gestiegenen Zimmertemperatur in 7 Tagen 1 mg an concentrirte Schwefelsäure, dann in 8 Tagen beim Fallen der Temperatur bis  $16\frac{1}{2}^{\circ}$   $\frac{1}{2}$  mg, in den 6 folgenden Tagen zwischen  $16\frac{1}{2}^{\circ}$  und  $18\frac{1}{2}^{\circ}$   $2\frac{1}{2}$  mg und nachher zwischen  $16^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  in 8 Tagen 7 mg. Nachdem einmal ein Theil des Wassers abgegeben ist, hat demnach die Festigkeit des Moleküls bedeutend abgenommen und es liegt nahe, diese Erscheinung mit dem Verhalten einer beschädigten Mauer zu vergleichen, aus welcher in ähnlicher Weise die Steine leichter abgetrennt werden können als es vorher aus der abgeschlossenen Verbindung derselben möglich war. Wie weit die Zersetzung des Kupfervitriols bei gewöhnlicher Temperatur vorschreitet, ist noch nicht ausgemacht, doch ging in zwei Fällen mehr als ein Drittel des vorhandenen Wasser durch Verdunstung verloren.

### 345. G. Luckenbach: Ueber einige Derivate des Benzylcyanids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Phenylacetimidoäther.

In das gut gekühlte Gemisch gleicher Moleküle absoluten Alkohols und Benzylcyanids wurde durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann das Gefäß gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit war die Reaktionsmasse, in welcher 2 Moleküle Salzsäure enthalten waren, in einen dicken, klaren Syrup übergegangen. Die entstandene Verbindung, die die Zusammensetzung:



besitzen muss, raucht stark an der Luft, hält sich aber im verschlossenen Gefäß wochenlang unverändert.

Erst wenn das Gefäß offen in einen Trockenraum über Schwefelsäure und Natriumhydrat gebracht wird, bemerkt man ein Aufsteigen von Blasen. Es entweicht Salzsäure, und es scheiden sich lange, con-

centrisch geordnete, flache Nadeln ab, die durch die ganze Flüssigkeit reichen.

Giesst man die durch gelindes Erwärmen etwas flüssiger gemachte Masse in eine flache Porzellanschale und stellt diese über Natriumhydrat, so geht die Krystallisation schneller von Statten, und nach wenigen Tagen besteht der ganze Inhalt derselben aus einem Krystallbrei. Letzterer wurde, um etwa unzersetzte Antheile von Nitril und Alkohol auszuziehen, mit absolutem Aether tüchtig geschüttelt, durch Absaugen wieder schnell davon getrennt und im Vacuum zur Trockene gebracht.

Das so dargestellte Salz ist der erwartete salzsaure Phenylacetimidoäthyläther.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$		I.	II.	III.
C	60.15	—	—	60.01 pCt.
H	7.02	—	—	7.16 »
Cl	17.79	18.40	18.35	— »

Die Verbindung ist leicht in Alkohol und Wasser, fast gar nicht in Benzol und Aether löslich. In wässriger Lösung zersetzt sie sich leicht in Ammoniumchlorid und Phenyllessigsäureäthylester (Siedepunkt  $226^\circ \text{C}$ ). Beim Liegen an der Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an. Mit Platinchlorid giebt sie ein in schönen Prismen krystallisirendes, leicht zersetzliches Doppelsalz. Im Capillarröhrchen erhitzt, erweicht der Imidoäther bei  $60^\circ \text{C}$ ., und bei etwa  $85^\circ \text{C}$ . ist er vollständig geschmolzen. Er zersetzt sich bei dieser Temperatur quantitativ in Chloräthyl und Phenylacetamid (Schmelzpunkt  $156^\circ \text{C}$ ).

Aus dem salzsauren Salz kann man leicht den freien Imidoäther darstellen, wenn man dasselbe in mit Aether überschichtete, concentrirte Natronlauge einträgt und das Gemisch tüchtig durchschüttelt. Die durch Chlorcalcium möglichst gut entwässerte ätherische Lösung hinterlässt die Base als eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren dunkel färbt. Sie kann nicht unzersetzt destillirt werden, sondern sie zerlegt sich hierbei in Alkohol und Benzylcyanid.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem Phenylacetimidoäther weisse Blättchen ab, die an ihrem Schmelzpunkt ( $156^\circ \text{C}$ .) als Phenylacetamid erkannt wurden. Das Entstehen derselben ist jedenfalls durch die Anwesenheit geringer Spuren von Wasser bedingt.

Die Analyse des freien Imidäthers ergab:

für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.62	72.96	— pCt.
H	7.97	7.85	— »
N	8.59	—	9.46 »

In derselben Weise wie der Phenylacetimidoäthyläther wurde auch der entsprechende Methyläther dargestellt. Sowohl das salzsaure Salz, als auch die freie Base sind den beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich und nur noch leichter zersetzlich als diese.

### Phenylacetimidoacetat.

Erhitzt man den Phenylacetimidoäther mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid kurze Zeit am Rückflusskühler und führt dann den Ueberschuss des letzteren durch Zusatz von absolutem Alkohol in Essigäther über, so hinterbleibt nach dem Verdunsten und Erkalten eine krystallinische Masse, die wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt das Phenylacetimidoacetat darstellt.

Die Analyse ergab:

für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow OC_2H_3O \end{matrix}$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67.80	68.03	— pCt.
H	6.21	6.20	— »
N	7.91	—	8.46 »

Die Verbindung bildet zarte, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $129^{\circ} C.$  liegt. In kaltem Wasser ist sie schwierig, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol löslich.

### Phenylacetamidin.

Trägt man in eine concentrirte, ablolot alkoholische Lösung von Ammoniak das salzsaure Salz des Phenylacetimidoäthers ein, so findet zunächst Umsetzung statt zu Salmiak und freiem Imidoäther. Ueberlässt man das Gemisch unter bisweiligem Umschütteln sich selbst, so verschwindet der Salmiak mehr und mehr. Nach einigen Tagen sind nur noch Spuren desselben in der Flüssigkeit suspendirt, und die alkoholische Lösung enthält jetzt neben Spuren von Phenylessigsäureester das salzsaure Salz des Phenylacetamidins. Letzteres erhält man rein, wenn man die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade vom Alkohol

befreit, das Zurückbleibende wiederholt in Wasser löst, filtrirt und eindampft.

Der Rückstand geht nach dem Erkalten in einen aus langen, flachen Nadeln bestehenden Krystallkuchen über.

Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und besitzen im Uebrigen die Eigenschaften, welche Bernthsen <sup>1)</sup> für das Salz des aus dem Thiophenylacetamid erhaltenen Phenylacetamidins angegeben hat.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array} \cdot HCl + H_2O$		I.	II.
$C_8H_{10}N_2$	71.09	—	— pCt.
HCl	19.36	19.38	19.32 »
H <sub>2</sub> O	9.55	9.62	— »

Aus dem salzsauren Salz habe ich versucht, die freie Base darzustellen, und gefunden, dass dies am Besten gelingt, wenn man das Salz in einer Schale mit concentrirtester Natronlauge verreibt. Trägt man hierbei für nöthige Kühlung Sorge, so zersetzt sich das Phenylacetamidin nur wenig, d. h. man nimmt nur einen ganz schwachen Geruch von Ammoniak wahr. Der entstandene, aus Chlornatrium und Phenylacetamidin bestehende Brei wurde auf eine poröse Thonplatte gestrichen und im Vacuum zur Trockene gebracht. Durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzol erhielt ich das Phenylacetamidin in glänzenden, flachen Nadeln und Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 108—112° C. liegt. Die Base hat einen stark laugenhaften Geschmack und ist, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether und Benzol löslich. Ganz rein ist indess die nach der oben beschriebenen Methode dargestellte und aus Benzol umkrystallisirte Base nicht. Von den verschiedenen Krystallisationsfraktionen wurden Analysen ausgeführt. Dieselben ergaben stets zu wenig Stickstoff (Gefunden: 19.20, 19.23, 19.61 pCt. Berechnet: 20.90 pCt.), und scheint danach der Base eine geringe Menge Phenylacetamid beigemischt zu sein, von der sie durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann. Es kann daher der von mir gefundene Schmelzpunkt auch nicht mit demjenigen der reinen Base identisch sein.

Auch Bernthsen, welcher das Phenylacetamidin durch Erwärmen des unterschwefligsauren Salzes mit concentrirter Kalilauge und schnelles Abkühlen der frei gemachten Base erhielt, vermochte weder aus Aether

<sup>1)</sup> Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 327.

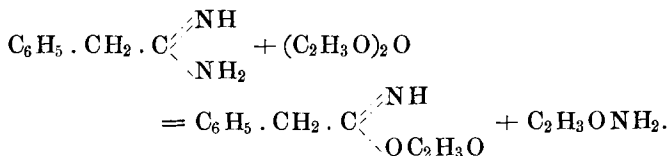
noch aus Benzol die Verbindung mit einem constanten Schmelzpunkt zu erhalten.

Das salzsaure Phenylacetamidin giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das beim langsamen Abkühlen der heissen, wässrigen Lösung in sehr schönen, langen, flachen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
Pt	28.52	28.74	28.71 pCt.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetamidin.

Erhitzt man äquivalente Mengen geschmolzenen Natriumacetats und salzsauren Phenylacetamidins mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so erhält man nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids reichliche Mengen desselben Phenylacetimidoacetats, welches auch aus dem Imidoäther erhalten wurde. Es findet also eine Abspaltung der Amidogruppe statt, und mithin muss die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:



Trägt man aber in kaltes Essigsäureanhydrid das freie Phenylacetamidin ein, so löst es sich in demselben unter Erwärmung auf und aus der wieder erkalteten Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit harte, glänzende Krystalle aus. Durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden sie der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab die für Diacetylphenylacetamidin berechneten Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \searrow \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$		I.	II.
C	66.06	66.10	— pCt.
H	6.42	6.72	— »
N	12.84	—	13.35 »

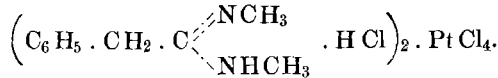
Die Verbindung ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich, nahezu unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt der in kleinen, viereckigen, schön glänzenden Täfelchen krystallisirenden Substanz liegt bei 172—173° C.

Aus der von der Diacetylverbindung abfiltrirten Flüssigkeit liessen sich nach dem Versetzen mit Alkohol und Eindampfen noch Krystalle des bei 129° C. schmelzenden Imidoacetats isoliren.

## Symmetrisches Dimethylphenylacetamidin.

In eine concentrirte, absolut alkoholische Lösung von Methylamin (3 Moleküle) wurde salzsaure Phenylacetimidoäther (1 Molekül) eingetragen. Es fand dabei zuerst Umsetzung statt zu salzsaurem Methylamin und freiem Imidoäther und es entstand eine klare Lösung. Nach mehrtägigem Stehen war aus dieser Lösung in glasglänzenden, sechseckigen Säulen das salzsaure Salz des Dimethylphenylacetamidins auskrystallisirt.

Das Platindoppelsalz bildet kleine, anscheinend rhombische, glänzende Krystalle, die in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich sind. Es besitzt die Zusammensetzung:



Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	32.72	32.77	— pCt.
H	4.09	4.39	— »
Pt	26.52	—	26.37 »

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Dimethylphenylacetamidins mit concentrirter Natronlauge und schüttelt dieses Gemisch mit Aether, so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren die freie Base. Dieselbe ist anfangs ölförmig, erstarrt aber nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch. Sie ist leicht in Alkohol löslich und hat einen stark laugenhaften Geschmack.

## Unsymmetrisches Dimethylphenylacetamidin.

In derselben Weise wie Methylamin habe ich auch Dimethylamin auf den salzsauren Phenylacetimidoäther einwirken lassen und bin so zu dem unsymmetrischen Dimethylphenylacetamidin gelangt. Das salzsaure Salz dieser Verbindung ist nach dem Verdunsten des Lösungsmittels anfangs ölförmig und erstarrt im Trockenraum krystallinisch.

Das Platindoppelsalz bildet kleine federfahnenartig gruppirte Nadelchen und ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$\left( \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \cdot \text{HCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$		
C	32.72	—	32.44 pCt.
H	4.09	—	4.51 »
Pt	26.52	26.51	26.72 »

## Diäthyl-phenylacetamidin.

Das salzsaure Salz dieser Base wurde durch Eintragen des salzsauren Imidoäthers in alkoholische Aethylaminlösung erhalten. Es war nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ölförmig und zeigte auch nach langem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisiren, war vielmehr nach dieser Zeit in eine durchsichtige harzartige Masse übergegangen. Auch das Platindoppelsalz vermochte ich nicht krystallinisch zu erhalten.

Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platinsalz in Oeltröpfchen ab, die aber ebenfalls im Trockenraum in eine rothe Harzmasse übergehen. Verschiedene Platinbestimmungen lieferten, wie bei einer derartigen schwer zu reinigenden Verbindung vorauszusehen war, keine übereinstimmenden Resultate.

Auch die freie Base habe ich, da dieselbe in Aether weniger leicht löslich zu sein scheint, wie die entsprechende Methylverbindung, nicht erhalten.

## Diphenyl-phenylacetamidin.

Anilin liefert bei seiner Einwirkung auf den salzsauren Phenylacetimidäther ebenfalls ein disubstituirtes Phenylacetamidin.

Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt:

Salzsaurer Phenylacetimidäther (1 Molekül) wurde mit gleichen Gewichtstheilen Anilin (3 Molekül) und absolutem Alkohol übergossen und das Gemisch eine Zeit lang im Wasserbade auf circa 60° C. erwärmt und dann bei Seite gestellt. Nach Verlauf mehrerer Tage wurde die jetzt ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und im Wasserbade eingedampft. Der dunkel gefärbte, harzartige Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und auf diese Weise das überschüssige Anilin entfernt. Das zurückbleibende weisse Pulver war das freie Diphenylphenylacetamidin.

Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es flache Nadeln und Blätter dar, deren Schmelzpunkt bei 107—108° C. liegt. Es ist in Wasser fast gar nicht, leicht dagegen in Alkohol löslich.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass der Schmelzpunkt der Substanz so niedrig liegend gefunden wurde, da das von Bernthsen dargestellte Monophenyl-phenylacetamidin erst bei 128—129° C. <sup>1)</sup> schmilzt und doch sonst, wie Bernthsen in einer kleinen Uebersicht <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, S. 344.

<sup>2)</sup> Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, S. 365.

gezeigt hat, die diphenylirten Amidine um circa 32° höher schmelzen als die monophenylirten. Da die Analyse ziemlich genaue Resultate lieferte, muss ich annehmen, dass meine Substanz rein war.

Berechnet für		Gefunden		
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$	/ $NC_6H_5$	I.	II.	
	\ $NHC_6H_5$			
	C	83.91	83.78	— pCt.
	H	6.30	6.55	— »
N	9.79	—	10.20 »	

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Diphenyl-phenylacetamidins mit Platinchlorid und Salzsäure, so erhält man das Platindoppelsalz der Base in Form von kleinen Blättchen, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	19.82	19.93	19.48 pCt.

### 346. G. Luckenbach: Ueber einige Derivate des Isophthalonitrils und Terephthalonitrils.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um das Verhalten eines Dicyanids der aromatischen Reihe gegen Alkohole und Salzsäure bei Abwesenheit von Wasser zu studiren, versuchte ich eine grössere Menge Isophthalonitril darzustellen, und zwar schien mir der geeignetste Weg, zu demselben zu gelangen in der von Barth und Senhofer<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift zu liegen, nach welcher man das Nitril durch Destillation von metabenzoldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium erhält.

Die Metabenzoldisulfonsäure stellte ich nach der von Heinzelmann<sup>2)</sup> angegebenen Methode dar, sah aber von der umständlichen Reinigung derselben ab (Ueberführen in das Chlorid und Umkrystallisiren desselben aus Aether), da bei dieser Darstellung neben geringen Mengen der Benzolmonosulfonsäure nur die Metadisulfonsäure entstehen soll und da das aus letzterer zu erhaltende Isophthalonitril von mit entstandenem Benzonitril leicht gereinigt werden kann.

Bei der Destillation des Kaliumsalzes (später wurde, weil die Ausbeute hierbei grösser war, das Calciumsalz verwandt) mit Cyankalium

<sup>1)</sup> Barth und Senhofer, diese Berichte VIII, 1481.

<sup>2)</sup> Heinzelmann, Ann. Chem. Pharm. 188, 159.