einigermaassen wahrscheinlich, dass unsere Verbindung ein Oxäthyl-Methylindol

ist. Ueberraschend aber ist im Vergleich mit den Versuchen von Fischer, bei welchen mit Chlorzink auf hohe Temperatur erhitzt werden muss, wie ausserordentlich leicht hier die Ammoniakabspaltung stattfindet.

Strassburg, den 10. August 1888.

489. Gustav Glock: Ueber p-Tolenylimidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor mehreren Jahren hat Hr. Pinn er in zahlreichen Arbeiten gezeigt, dass die Verseifung der Nitrile in verschiedenen Phasen verläuft, dass die Producte derselben bei Anwendung wässriger Säuren nicht fassbar sind, sich aber wohl bei Anwendung absolut alkoholischer Salzsäure isoliren lassen. Diese Methode zur Darstellung des Imidoäther habe ich mit Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Pinner auf einige in dieser Richtung noch nicht untersuchte Nitrile angewendet.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des p-Tolenylimidoäthers diente reines p-Tolunitril, das nach der Sandmeyer'schen Methode aus p-Toluidin bereitet worden war. Zu einer heissen, wässrigen Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium wurde unter stetem Umschütteln des Kolbens die äquivalente Menge Diazotoluolchlorid langsam zugegossen. Die Masse wurde mit Wasserdampf destillirt und hierdurch das p-Tolunitril sofort in reinem Zustand gewonnen. Es wurde bereits im Kühler fest und schmolz bei 28.5°.

Um dieses Nitril in den Imidoäther überzuführen, wurden 150 g in 65 g absolutem Alkohol und ca. 40 g Aether gelöst und unter Kühlung 100 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die entstandene Reactionsmasse blieb einige Stunden gut verschlossen stehen, wobei keine Veränderung eintrat. Erst als sie in eine flache Schale gegossen und in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gestellt wurde, stiess sie lebhaft Salzsäure aus und erstarrte alsdann zu glasglänzenden Prismen. Zur Entfernung etwa uach anhaftenden, unveränderten Nitrils wurden dieselben mit wasserfreiem Benzol gewaschen, durch Absaugen rasch davon getrennt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1981 g Substanz erforderten bei der Titration mit $^{1}/_{10}$ Normalsilberlösung 10.0 ccm = 0.0355 g Chlor = 17.92 pCt.

 $0.2005 \,\mathrm{g}$ erforderten $10.2 \,\mathrm{ccm} = 0.0362 \,\mathrm{g} = 18.05 \,\mathrm{pCt}$.

0.1535 g gaben bei der Verbrennung 0.1056 g Wasser = 7.41 pCt. Wasserstoff und 0.3386 g Kohlensäure = 60.16 pCt. Kohlenstoff.

0.1971 g gaben bei 20.5° und 759 mm Druck 12.0 ccm Stickstoff = 0.0137 g = 6.94 pCt. Stickstoff.

Berechnet			Gefu	nden	
C_{10}	120	60.15	60.16		pCt.
H_{14}	14	7.02	7.46		>
N	14	7.02	6.94		>
Cl	35.5	17.79	18.05	17.92	>>

Der salzsaure p-Tolenylimidoäther, C_7H_7C $\begin{array}{c} OC_2H_5\\ NH \end{array}$ HCl, ist in

Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Er schmilzt unter Aufschäumen bei 161° und wird durch Wasser in p-Toluylsäureester und Salmiak zerlegt:

$$C_7H_7C$$
 OC_2H_5
 $HCl + H_2O = C_7H_7C$
 OC_2H_5
 $+ NH_4Cl.$

Mit Platinchlorid giebt die Verbindung einen scheinbar regulär krystallinischen, ziemlich zersetzlichen Niederschlag von der Zusammen-

setzung (C₇ H₇ C
$$\stackrel{\text{O C}_2 \text{ H}_5}{\text{NH}}$$
 H Cl)₂ Pt Cl₄ + 2 H₂ O.

0.1794 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0456 g Platin.

0.1209 g hinterliessen 0.0303 g Platin.

Um die Zersetzung des salzsauren Imidoäthers beim Erhitzen zu studiren, wurden 3.7884 g in einem Kölbchen im Oelbad auf 200° erhitzt. Um etwa übergehende Substanzen zu fassen, war das Kölbchen mit einer Vorlage verbunden, welche aus einer spiralig gewundenen, in einer Kältemischung ruhenden Glasröhre bestand. In Letzterer sammelte sich allmählich eine Flüssigkeit an, die in ihren Eigenschaften leicht als Chloräthyl erkannt werden konnte. Im Kölbchen waren 2.6007 g = 68.1 pCt. der angewandten Substanz zurückgeblieben, während theoretisch 67.7 pCt. zu erwarten waren. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt (161°) des p-Toluylsäureamids. Die Zersetzung war demnach nach der Gleichung erfolgt:

$$C_7\,H_7\,C \sqrt{\frac{N\,H}{O\,C_2\,H_5}} H\,Cl \,=\, C_7\,H_7\,C \sqrt{\frac{N\,H_2}{O}} + C_2\,H_5\,Cl.$$

Um aus dem salzsauren Salz den Aether in freiem Zustand zu erhalten, wurde Ersteres mit wässriger, concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Aethyläther wurde im Vacuumexsiccator abgedunstet, worauf der p-Tolenylimidoäther als schwach gefärbte Flüssigkeit zurückblieb, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Er wurde ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen.

0.2163 g gaben 0.5716 g Kohlensäure = 72.08 pCt. Kohlenstoff und 0.1507 g Wasser = 7.74 pCt. Wasserstoff.

0.2057g gaben bei 20° C. und 757 mm Druck 16.6 ccm Stickstoff = 0.01891g Stickstoff = 9.14 pCt.

Berechnet			Gefunden
C_{10}	120	73.62	72.08 pCt.
$\mathbf{H_{10}}$	10	7.97	7.74 »
N	14	8.59	9.14 »

Bei der Destillation zersetzt sich der freie Imidoäther in p-Tolunitril und Alkohol:

$$C_7 H_7 C \sqrt{\frac{N H}{O C_2 H_5}} = C_7 H_7 C N + C_2 H_5 O H.$$

Bei längerem Stehen scheiden sich aus dem freien Imidoäther schöne, lange Nadeln ab, die über 260° schmelzen, im Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind und die Zusammensetzung des Tolunitrils XC₇H₇CN besitzen.

 $0.1198\,\mathrm{g}$ gaben bei $14^{\,0}$ und 770 mm Druck 12.1 ccm Stickstoff = $0.014427\,\mathrm{g}$ = 12.04 pCt.

$$\begin{array}{ccc} \text{Ber. f\"{u}r C_8H}_7\text{N} & \text{Gefunden} \\ \text{N} & 11.96 & 12.04 \text{ pCt.} \end{array}$$

Die Verbindung ist wahrscheinlich das als Kyantolin zu bezeichnende Polymere des Tolunitrils, denn auch der Benzimidoäther zersetzt sich, wie ich durch Hrn. Prof. Pinner erfahren habe, beim Aufbewahren in Kyanphenin und Alkohol.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Erhitzt man gleiche Aequivalente des salzsauren Imidoäthers und geschmolzenen Natriumacetats mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler, so erhält man das Imidoacetat. Zur Isolirung desselben wurde das überschüssige Anhydrid durch Zusatz von absolutem Alkohol in Essigäther übergeführt und abgedampft. Die zurückbleibende Masse krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen, die bei 147° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7 H_7 C \sqrt{\frac{N H}{O C_2 H_5}} + (C_2 H_3 O)_2 O = C_7 H_7 C \sqrt{\frac{N H}{O C_2 H_3 O}} + C_2 H_3 O_2 C_2 H_5.$$

Analyse: $0.1971 \, \text{g}$ gaben bei 16.5° und $764 \, \text{mm}$ Druck $14.2 \, \text{ccm}$ Stickstoff = $0.016607 \, \text{g} = 8.42 \, \text{pCt}$.

Berechnet Gefunden N 7.91 8.42 pCt.

Einwirkung von Ammoniak. Trägt man den salzsauren Tolenylimidoäther in eine absolut alkoholische Lösung von Ammoniak ein, so löst er sich sofort unter Wärmeentwicklung und unter Abscheidung von Salmiakkrystallen auf, die nach öfterem Umschütteln allmählich verschwinden. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und die zurückbleibende, weisse Masse in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, glasglänzende Prismen aus, die bei 213° schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind und ½ Molekül Krystallwasser enthalten.

1.0930 g verloren bei 110° 0.0554 g Wasser = 5.07 pCt.

Ber. für
$$\frac{1}{2}$$
 Mol. Krystallwasser Gefunden H₂O 4.78 5 07 pCt.

 $0.2000\,\mathrm{g}$ des wasserfreien Salzes erforderten bei der Titration mit $^{1}/_{10}$ Normalsilberlösung 11.7 ccm = $0.41538\,\mathrm{g}$ = $20.77\,\mathrm{pCt}$. Chlor.

 $0.1514\,\mathrm{g}$ gaben bei $22^{\,0}$ und 764 mm Druck 22.7 ccm Stickstoff = $0.0258\,\mathrm{g}$ = 17.07 pCt. Stickstoff.

 $0.1384~\rm g$ gaben $0.2866~\rm g$ Kohlensäure = $56.48~\rm pCt.$ Kohlenstoff und $0.0923~\rm g$ Wasser = $7.40~\rm pCt.$ Wasserstoff.

$\operatorname{Berechnet}$			$\mathbf{Gefunden}$
C_8	96	56.30	56.48 pCt.
H_{11}	11	6.47	7.40 »
N_2	28	16.42	17.07 »
Cl	35.5	20.81	20.77 »
	170.5	100.00	

Es hatte sich also salzsaures Tolenylamidin gebildet, indem die Aethoxylgruppe des Imidoäthers durch die Amidgruppe ersetzt worden war:

$$C_7H_7C$$
 NH
 $O C_2H_5$
 $H Cl + N H_3 = C_7H_7C$
 NH
 $N H_2$
 $H Cl + C_2H_5O H.$

Das freie Tolenylamidin wird erhalten, indem man das salzsaure Salz mit concentrirter Kalilauge in einer von aussen gekühlten Porcellanschale zerreibt, wobei kein Ammoniakgeruch, d. h. keine Zersetzung eintritt. Das Gemisch von Chlorkalium und Amidin wird durch Aufstreichen auf poröses Porcellan getrocknet und mit wasserfreiem Benzol ausgezogen. Wird Letzteres im Vacuumexsiccator verdunstet, so scheiden sich perlmutterglänzende, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen aus, die bei $101-102^{\,0}$ schmelzen.

Analyse:

 $0.1244~\mathrm{g}$ gaben bei 13.5^{0} und 763 mm Druck 21.2 ccm Stickstoff = $0.02516~\mathrm{g}$ = $20.23~\mathrm{pCt}.$

 $0.14\bar{1}5$ g gaben 0.3724 g Kohlensäure = 71.80 pCt. Kohlenstoff und 0.0997 g Wasser = 7.83 pCt. Wasserstoff.

Berechnet			Gefunden	
C_8	96	71.64	71.80 pCt.	
\mathbf{H}_{10}	10	7.46	7.83 »	
N_2	28	20.90	20.23 »	
	134	100.00		

Das Platindoppelsalz bildet feine, hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei $225\,^{\rm o}$ schmelzen.

0.1424 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0412 g Platin = 28.93 pCt.

$$\begin{array}{ccc} \text{F\"{u}r} & (C_7 \, H_7 \, C \\ \hline & N \, H_2 \\ \end{array} \\ \text{Berechnet} & \text{Gefund} \end{array}$$

 $\begin{array}{ccc} & \text{Berechnet} & \text{Gefunden} \\ \text{Pt} & 28.65 & 28.93 \text{ pCt.} \end{array}$

Tolenylamidinnitrat wird aus salzsaurem Amidin und Silbernitrat erhalten. Es bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 95° schmelzen. Dieselben enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, die sie zum Theil schon beim Liegen an der Luft abgeben.

 $0.1413 \,\mathrm{g}$ verloren bei $105^{\,0} \, 0.0219 \,\mathrm{g}$ Wasser = $15.49 \,\mathrm{pCt}$.

Berechnet H 15.45 Gefunden 15.49 pCt.

Tolenylamidinsulfat wurde erhalten durch Neutralisation des freien Amidins mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet farblose Prismen, die über 240° schmelzen, leicht in Wasser löslich sind und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

 $0.1286\,\mathrm{g}$ verloren bei $120^{\,\mathrm{o}}$ $0.0122\,\mathrm{g}$ Wasser = $9.48\,\mathrm{pCt}$.

$$F\ddot{u}r \,\,(C_8\,H_{10}\,N_2)_2\,H_2\,S\,O_4\,+\,2\,H_2\,O$$

 $\begin{array}{ccc} & \text{Berechnet} & & \text{Gefunden} \\ \text{H} & 8.96 & & 9.48 \text{ pCt.} \end{array}$

Lässt man auf den salzsauren Tolenylimidoäther an Stelle des Ammoniaks substituirte Ammoniake einwirken, so erhält man entsprechend substituirte Amidine.

Einwirkung von Methylamin. Beim Eintragen von salzsaurem p-Tolenylimidoäther in eine alkoholische Lösung von Methylamin erhält man sofort eine klare Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Methylamins ein dick-

flüssiges Oel hinterlässt, das im Exsiccator in kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt bildet das Salz lange, seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 200° schmelzende Nadeln, die sich durch die Analyse als das salzsaure symmetrische p-Dimethyltolenylamidin erwiesen.

 $0.1923~\rm g$ erforderten bei der Titration mit $^{1}\!/_{10}$ Normalsilberlösung 9.4 ccm = 0.03337 g Chlor = 17.35 pCt.

 $0.1516\,\mathrm{g}$ gaben bei 13° und 759 mm Druck 18.7 ccm Stickstoff = $0.02207\,\mathrm{g}$ = 14.44 pCt.

Der Verlauf der Reaction war also folgender:

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N_2Cl)_2$ PtCl₄ + 2H₂O, bildet schöne, quadratische Krystalle, die bei 95° schmelzen.

0.0919 g gaben bei 100^0 0.0035 g Wasser ab = 3.80 pCt. und hinterliessen beim Glühen 0.0234 g Platin = 25.46 pCt.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	4.26	3.80 pCt.	
Pt	25.23	2.546 »	

Einwirkung von Dimethylamin. Verwendet man an Stelle des Methylamins Dimethylamin, so erhält man ein dem vorigen Körper Isomeres, das unsymmetrische salzsaure Tolenylamidin. Dasselbe krystallisirt in durchsichtigen, kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt ich nicht mit Sicherheit bestimmen konnte, weil eine geringe Menge nicht erstarrten Oels ihnen hartnäckig anhing.

 $0.1750~\rm g$ erforderten bei der Titration mit $^4/_{10}$ Normalsilberlösung 9.0 ccm = 0.03478 g Chlor = 17.89 pCt.

Dass sich die Methylgruppen beide in der Amidgruppe befinden müssen, ergiebt sich aus der Entstehungsweise, da nur die Aethoxylgruppe des Imidoäthers durch den Rest — N (CH₃)₂ ersetzt werden kann:

$$C_6\,H_7\,C^{2}\frac{N\,H}{{\rm O}\,C_2\,H_5} + \,N\,H({\rm C}\,H_3)_2 \,=\, C_7\,H_7\,C\frac{N\,H}{N\,({\rm C}\,H_3)_2} + \,C_2\,H_5\,O\,H.$$

Einwirkung von Aethylamin. Die Einwirkung von Aethylamin auf den Imidoäther geschieht in etwas anderer Weise als beim Methylamin, indem nur eine substituirende Gruppe in das Amidin eintritt:

$$C_7 H_7 C \sqrt[NH]{N \, H} + C_2 H_5 \, N \, H_2 \, = \, C_7 \, H_7 \, C \sqrt[NH]{N \, H} \, C_2 H_5 \, O \, H.$$

Es entsteht das Aethyltolenylamidin.

0.1843 g erforderten bei der Titration mit ½ Normalsilberlösung 9.3 ccm = 0.03301 g Chlor = 17.91 pCt.

 $0.1519 \,\mathrm{g}$ gaben bei 13^{0} und $760 \,\mathrm{mm}$ Druck $20.0 \,\mathrm{ccm}$ Stickstoff = $0.023638 \,\mathrm{g}$ = $15.55 \,\mathrm{pCt}$. Stickstoff.

0.1483 g gaben bei 13° und 757 mm Druck 19.8 ccm Stickstoff = 0.023338 g = 15.73 pCt. Stickstoff.

${f Berechnet}$			Gefu	\mathbf{nden}	
N_2	28	14.11	15.55	15.73	pCt.
Cl	35.5	17.88	17.91		>>

Das Platindoppelsalz, (C₁₀ H₁₅ N₂ Cl)₂ Pt Cl₄ + 4 H₂O, krystallisirt in schönen langen Nadeln, die bei 65° schmelzen.

0.0726 g verloren bei 100^0 0.0057 g Wasser = 7.85 pCt. und hinterliessen beim Glühen 0.0175 g Platin = 24.11 pCt.

	Berechnet	\mathbf{G} efunden
H_2O	8.94	7.85 pCt.
Pt	24.10	24.11 »

Einwirkung von Anilin. Anilin wirkt auf den Tolenylimidoäther in der gleichen Weise wie die übrigen Ammoniake ein:

$$C_7 H_7 C \begin{cases} NH \\ O C_2 H_5 \end{cases} H Cl + 2 C_6 H_5 N H_2$$

$$= C_7 H_7 C \begin{cases} NC_6 H_5 \\ NH C_6 H_5 \end{cases} + 2 C_2 H_5 O H + N H_4 Cl.$$

In eine alkoholische Lösung von 3 Moleküleu Anilin wurde 1 Molekül des salzsauren Imidoäthers eingetragen und einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Lösung wurde einigemal zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasser ausgekocht, die zurückbleibende Masse auf Porcellan gestrichen und aus Benzol umkrystallisirt. Das Diphenyltolenylamidin bildet weisse Blättchen, die leicht löslich sind in Benzol, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und die bei 1680 schmelzen.

 $0.2086~\mathrm{g}$ gaben bei 9^{o} und 773 mm Druck 16 cmm Stickstoff = 0.01958 g = 9.38 pCt.

0.1498 g gaben 0.4566 g Kohlensäure = 83.14 pCt. Kohlenstoff und 0.0908 g Wasser = 6.73 pCt. Wasserstoff.

Berechnet			Gefunden
C_{20}	240	83.92	83.18 pCt.
H_{18}	18	6.29	6.73 °»
N_2	28	9.79	9.38 »

Einwirkung von Phenylhydrazin. Um zu sehen, ob sich ein Amidin mit der Gruppe $C_6H_5\,N\,H\,N\,H$ — erhalten lasse, wurden 7 g salzsauren Imidoäthers in eine alkoholische Lösung von 8 g Phenylhydrazin eingetragen. Sofort trat unter lebhafter Wärmeentwicklung bei intensiver Rothfärbung Salmiakbildung ein. Nach Entfernung des Letzteren wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Dabei ging ein rothes Harz in Lösung, während eine weisse Krystallmasse zurückblieb, die aus Wasser umkrystallisirt sich als salzsaures Tolenylamidin erwies. Der rothe Körper konnte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden, sodass anzunehmen ist, dass die gesammte Masse des Phenylhydrazinreactionsproductes in Harz verwandelt worden ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf p-Tolenylamidin.

Erhitzt man 10 g salzsaures p-Tolenylamidin und 6 g entwässerter Natriumacetat mit 25 g Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden, so erhält man eine Masse, aus welcher durch Zusatz von absolutem Alkohol und Verdunstenlassen des gebildeten Essigäthers das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt werden kann. Die so gewonnene Krystallmasse wurde mit wässerigem Alkohol erhitzt, wodurch ein Theil der Substanz sich löste. Derselbe erwies sich als Toluylsäureamid. Der in Spiritus unlösliche Theil bildete nach öfterem Auskochen mit wässerigem Alkohol weisse, glänzende, bei 152—153° schmelzende Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sich zeigten. Nach der Analyse sind sie zu betrachten als Ditolenylimidin, entstanden durch Condensation von zwei Molekülen Amidins unter Ammoniakaustritt zu einem Molekül Imidin.

 $0.1282\,\mathrm{g}$ gaben bei 14.5^{0} und $759\,\mathrm{mm}$ Druck $18.8\,\mathrm{cem}$ Stickstoff = $0.022039\,\mathrm{g}$ Stickstoff = $17.18\,\mathrm{pCt}$.

 $0.1259\,\mathrm{g}$ gaben $0.3584\,\mathrm{g}$ Kohlensäure = 77.63 pCt. Kohlenstoff und $0.0754\,\mathrm{g}$ Wasser = $6.65\,\mathrm{pCt}$. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₆	$\begin{array}{c} 1. \\ 192 \end{array}$	76.50	77.63 pCt.
H_{17}	17	6.77	6.65 ~ »
N_3	42	16.73	17.18 »
	251	100.00 pCt.	

Einwirkung von Acetessigäther auf Tolenylamidin.

Setzt man zu einer Mischung von einem Molekül salzsauren Tolenylamidins und einem Molekül Acetessigäther die zum Freimachen des Amidins nöthige Menge zehnprocentiger Natronlauge, so erhält man zunächst eine klare Lösung, die sehr rasch ein Oel abscheidet, das nach einigen Stunden erstarrt. Krystallisirt man die Masse aus Spiritus um, so erhält man centimeterlange, weisse, stark glänzende Nadeln, die bei 216° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Die Verbindung erwies sich, wie zu erwarten, als Tolylmethyloxypyrimidin.

 $0.2118 \,\mathrm{g}$ gaben bei 23 ° 765 mm Druck 26.7 ccm Stickstoff = $0.030296 \,\mathrm{g}$ = $14.30 \,\mathrm{pCt}$.

0.1424 g gaben 0.3777 g Kohlensäure = 72.34 pCt. Kohlenstoff und 0.0896 g Wasser = 6.99 pCt. Wasserstoff.

	Bere I.	echnet II.	Gefunden
C_{12}	144	72.00	72.34 pCt.
$\mathbf{H_{12}}$	12	6.00	6.99 »
N_2	28	14.00	14.30 »

In Wasser löst sich der Körper nicht, wohl aber, wie alle Oxypyrimidine, in säure- oder basehaltigem Wasser, indem es salzartige Verbindungen eingeht. Die Ausbeute an Pyrimidin entspricht genau der Theorie. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

Das Platindoppelsalz krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 241° schmelzen.

 $0.1516 \,\mathrm{g}$ verloren bei $140^{\,\mathrm{o}} \,\, 0.0070 \,\mathrm{g} \,\, \mathrm{Wasser} \, = \, 4.61 \,\mathrm{pCt}.$

 $0.1208 \,\mathrm{g}$ des wasserhaltigen Salzes hinterliessen beim Glühen $0.0278 \,\mathrm{g}$ Platin = $23.08 \,\mathrm{pCt}$.

für (C ₁₂ H ₁	Gefunden	
H_2O	4.27	4.61 pCt.
\mathbf{Pt}	23.01	23.08

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 196° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind.

 $0.1652\,\mathrm{g}$ gaben bei $12^{\,\mathrm{0}}$ und $750\,\mathrm{mm}$ Druck 22.3 ccm Stickstoff = 0.02612 g = 15.81 pCt.

$$\begin{array}{ccc} & & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{für C_{12}H}_{12} \, \text{N}_2\text{O} \, . \, C_6 \, \text{H}_2 \, (\text{NO}_2)_3 \, \text{OH} \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

Das Bichromat, $(C_{12} H_{12} N_2 O)_2 H_2 Cr_2 O_7 + 7 H_1 Cl$, bildet gelbe, glänzende Blätter, die an der Luft unter Dunkelwerden verwittern. Erst bei 150° verlieren sie unter Schwärzung alles Wasser. Der Schmelzpunkt lässt sich wegen der tief dunkeln Farbe, welche die Substanz annimmt, schwer bestimmen, er liegt ungefähr bei 170°.

 $0.2566 \,\mathrm{g}$ gaben bei $150^{\circ} \,0.0411 \,\mathrm{g}$ Wasser ab = $16.02 \,\mathrm{pCt}$.

 $0.1728\,\mathrm{g}$ der wasserhaltigen Substanz hinterliessen beim Glühen $0.0350\,\mathrm{g}$ $\mathrm{Cr}_2\,\mathrm{O}_3\,=\,20.26\,\mathrm{pCt}.$

	Berechnet	$\operatorname{Gefunden}$
H_2O	16.53	16.02 pCt.
$\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$	20.53	20.26 »

490. G. Glock: Ueber Phenylen-p-diacetimidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

In ähnlicher Weise wie das p-Tolunitril habe ich auch das p-Xylylencyanid $C_6H_4(CH_2CN)_2$ in den ihm entsprechenden Imidoäther übergeführt und aus diesem einige weitere Derivate dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente mir reines p-Xylol, das ich nach der Angabe von J. Schramm¹) durch Bromiren im direkten Sonnenlicht in p-Xylylenbromid überführte. Zur Dartsellung des p-Xylylencyanids wurde reines Bromid fein zerrieben in kleinen Portionen in eine warme Lösung von Cyankalium in 80 proc. Alkohol eingetragen. Dabei schied sich sofort ein amorpher Körper aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löste, gegen Säuren und Basen ausserordentlich beständig war und bei 270 onoch nicht schmolz²). Derselbe ist bromfrei und stickstoffhaltig und scheint ein Condensationsproduct zu sein, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung C₁₈ H₁₄N₂ besitzt und welches durch Bromwasserstoffabspaltung aus Xylylenbromid oder vielleicht dem Zwischenproduct zwischen Xylylenbromid und dem Xylylencyanid entstanden ist, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\;C_6\,H_4{<}^{\rm CH_2\,CN}_{\rm CH_2\,Br}=2\,H\,Br+C_{18}\,H_{14}\,N_2.$$

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 350, 606, 1272.

²⁾ Denselben Körper erhielt St. Kipping, diese Berichte XXI, 44.