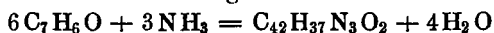


## 310. A. Pinner: Ueber Benzaldehyd.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor längerer Zeit schon habe ich einige Versuche zur Darstellung des Benzylidenimids,  $C_6H_5CHNH$ , unternommen und dabei auch die Reaction zwischen Benzaldehyd und Ammoniumacetat studirt. Zwar habe ich mein Ziel nicht erreicht und nur einmal unter nicht völlig geklärten Bedingungen eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung auf eine Acetylverbindung des Benzylidenimids hindeutet. Dagegen habe ich bei den oft wiederholten Versuchen stets eine andere Verbindung erhalten, welche unter den äusserst zahlreichen Abkömmlingen des Benzaldehyds noch nicht beschrieben zu sein scheint. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Ammoniumacetat, hergestellt durch Neutralisiren von Eisessig entweder mit Ammoniumcarbonat oder mit alkoholischem Ammoniak, mit etwa dem halben Gewicht Benzaldehyd versetzt und am Rückflusskühler 4—6 Stunden lang gekocht wurde. Dabei entweicht ununterbrochen Ammoniak und im Kolben scheidet sich allmählich in kleinen Prismen eine Substanz aus, welche nach dem Erkalten der Masse mit Alkohol so lange ausgewaschen wurde, bis sie rein weiss geworden war und jede spurharziger Verunreinigung verloren hatte. Die Verbindung ist fast unlöslich in der Kälte, sehr wenig löslich in der Hitze in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton u. s. w., schmilzt bei  $247^{\circ}$ , löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus wieder abgeschieden. Durch zahlreiche Analysen mit Material verschiedener Darstellung wurde die Zusammensetzung der Substanz zu  $C_{42}H_{37}N_3O_2$  ermittelt, so dass ihre Entstehung im Sinne der Gleichung



erfolgt. Folgende Zahlen wurden erhalten<sup>1)</sup>:

C	81.74	82.38	81.49	82.41	82.20	81.79	81.90
H	6.15	6.25	6.24	6.16	7.08	6.03	6.02
N	6.98	6.84					

- a) 0.3396 g Substanz gaben 1.0178 g Kohlensäure und 0.1879 g Wasser.
- b) 0.2126 g Substanz gaben 0.6531 g Kohlensäure und 0.1216 g Wasser.
- c) 0.2097 g Substanz gaben 0.6266 g Kohlensäure und 0.1179 g Wasser.
- d) 0.2080 g Substanz gaben 0.6286 g Kohlensäure und 0.1154 g Wasser.
- e) 0.2179 g Substanz gaben 0.6568 g Kohlensäure und 0.1389 g Wasser.
- f) 0.2186 g Substanz gaben 0.6556 g Kohlensäure und 0.1181 g Wasser.
- g) 0.2165 g Substanz gaben 0.6502 g Kohlensäure und 0.1174 g Wasser.
- h) 0.2454 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei  $25.5^{\circ}C$ . und 0.760 mm Barometerstand.
- i) 0.2630 g Substanz gaben 15.6 ccm Stickstoff bei  $16^{\circ}C$ . und 0.753 mm Barometerstand.



Schmelzpunkt sich unterschied. Sie schmilzt weit oberhalb 300°. Bei der Analyse wurden aus dieser aus Eisessig umkrystallisirten und sehr wahrscheinlich Benzalimid enthaltenden Verbindung keine scharf stimmenden Zahlen erhalten, immerhin deuten dieselben mit ziemlicher Sicherheit auf die Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot COCH_3$ :

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	74.39 pCt.
H	6.05	6.10 »
N	9.52	8.42 »

### 311. A. Pinner: Ueber Amidine und Pyrimidine.

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

Seit meiner in diesen Berichten (XX, 2361) vor etwa 2 Jahren erschienenen Mittheilung über die Pyrimidine habe ich wenn auch mit Unterbrechungen, diese grosse Körperklasse weiter studirt, aber erst in neuerer Zeit nach Abschluss der Untersuchung über die Einwirkung von Harnstoff auf die Cyanhydrine wieder zum ausschliesslichen Untersuchungsgegenstand gemacht. Dabei habe ich sowohl die Aufklärung einer Anzahl eigenthümlicher nicht völlig klarer Reactionen der Amidine als auch die Ausdehnung des gesammten Untersuchungsgebietes im Auge gehabt. Da aber selbst bis zum vorläufigen Abschluss die Untersuchung zu umfangreich werden dürfte, will ich die bis jetzt gemachten Beobachtungen im Folgenden vorläufig mittheilen, indem zunächst frühere Beobachtungen über Amidine ergänzt, alsdann weitere Thatsachen über dieselben erwähnt werden mögen. In einer nachfolgenden Mittheilung sollen dann die bisher gefundenen Thatsachen über Pyrimidine beschrieben werden.

1. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin. Wie in diesen Berichten (XVII, 173) mitgetheilt worden ist, ent-

stehen beim Kochen von salzsaurem Acetamidin,  $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array} \cdot HCl$

mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zwei Verbindungen, eine in heissem Wasser leicht lösliche, bei 185° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_8H_{11}N_3O$ , welche damals »Anhydrodiacetylacetamidin« genannt worden ist, und in geringerer Menge eine in Wasser unlösliche, bei 253° schmelzende Substanz  $C_8H_8N_2O$ , welcher der Name Anhydrodiacetylacetamidin beigelegt wurde. Bei