

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.)

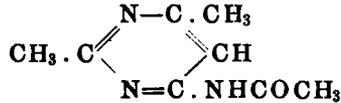
Seit meiner in diesen Berichten (XX, 2361) vor etwa 2 Jahren erschienenen Mittheilung über die Pyrimidine habe ich wenn auch mit Unterbrechungen, diese grosse Körperklasse weiter studirt, aber erst in neuerer Zeit nach Abschluss der Untersuchung über die Einwirkung von Harnstoff auf die Cyanhydrine wieder 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  $C_6H_8N_2O$ , welcher der Name Anhydrodiacetylacetamidin beigelegt wurde. Bei

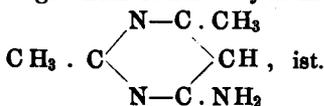
der Wiederholung des Versuchs habe ich bisher nur die erstere Verbindung in grösserer Menge zu erhalten und ihre Constitution völlig aufzuklären vermocht. Sie ist nämlich nichts anderes als die Acetylverbindung des Kyanmethins, d. h. nach der schönen Entdeckung von E. v. Meyer<sup>1)</sup> des Dimethylamidopyrimidins, also



Kocht man nämlich diese Verbindung mit Bariumhydratlösung, so beginnt nach kurzer Zeit Ammoniak sich zu entwickeln. Unterbricht man die Einwirkung nach einigem Kochen, entfernt den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, so liefert die vom Bariumcarbonat abfiltrirte Lösung mit Platinchlorid einen schwer löslichen Niederschlag. Die Isolirung der Base selbst bot anfangs Schwierigkeiten, weil sowohl beim Eindampfen der Lösung für sich bis zur Trockne als auch beim Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung eine organische Base sich nicht fassen liess. Im ersten Falle war fast ausschliesslich Bariumacetat, im letzteren Falle Bariumchlorid und Salmiak als Rückstand hinterblieben. Schliesslich wurde das Ziel dadurch erreicht, dass die vom Bariumcarbonat filtrirte Lösung, welche nur das in Alkohol unlösliche Bariumacetat und die freie organische Base enthalten konnte, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum abgedampft wurde, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung nochmals verdampft und nun der fest gewordene Rückstand aus Aceton umkrystallisirt wurde. Auf diesem Wege wurden stark lichtbrechende, glänzende, rhomboëderartige Krystalle gewonnen, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Aceton löslich sich erwiesen, bei 180—181° schmolzen und in der Analyse folgende Zahlen ergaben:

|   | Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> | Gefunden |         |
|---|--|----------|---------|
| C | 58.53  | 58.48    | — pCt.  |
| H | 7.32   | 7.46     | — „     |
| N | 34.14  | 33.98    | 33.51 „ |

Alle erwähnten Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass die Verbindung das lange bekannte und in neuerer Zeit von E. v. Meyer eingehender studirte Kyanmethin oder Amidodimethylpyrimidin,



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XXXIX, 156 und 265.

Das Platinsalz wurde durch Fällen der nicht eingedampften nach Abscheidung des überschüssigen Baryts als Carbonat erhaltenen Lösung mit Platinchlorid dargestellt. Es bildet lange, spitze, gelbe, ziemlich leicht in heissem angesäuerten Wasser lösliche Nadeln, die oberhalb  $250^{\circ}$  sich zersetzen. Seine Zusammensetzung ist  $(C_6H_8N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

|    | Berechnet | Gefunden |         |
|----|-----------|----------|---------|
| C  | 21.98     | 22.55    | — pCt.  |
| H  | 3.05      | 3.4      | — „     |
| N  | 12.83     | 12.72    | 12.57 „ |
| Pt | 29.62     | 29.70    | — „     |

Von der oben erwähnten zweiten Verbindung,  $C_6H_8N_2O$ , habe ich aus Mangel an Material die Constitution mit Sicherheit nicht feststellen können.

Gleichwohl ist es mehr als wahrscheinlich, dass auch sie eine Acetylverbindung ist. Erwärmt man sie nämlich kurze Zeit mit Barytwasser, so beginnt Ammoniak sich zu entwickeln, und unterbricht man nun das Erwärmen und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt der Aether eine weisse, feste Masse, die sehr leicht in Säuren sich löst, dabei aber sich zersetzt. Denn in der sauren Lösung entsteht durch Platinchlorid ein Niederschlag, der nichts anderes als Platinsalmiak ist. In der wässerigen Flüssigkeit findet sich nach Abscheidung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats etwas in Alkohol unlösliches Bariumacetat und eine in Alkohol lösliche Substanz. Aus Mangel an Material musste für jetzt die weitere Untersuchung abgebrochen werden.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die beiden Verbindungen  $C_6H_8N_2O$  und  $C_8H_{11}N_3O$  nicht die einzigen Producte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin sind, nur dass es ohne Anwendung sehr grosser Substanzmengen schwer gelingen dürfte, die anderen, leicht löslichen Substanzen in reinem Zustande zu isoliren.

Die Erklärung der Möglichkeit der Bildung des Acetylkyanmethins,  $C_8H_{11}N_3O$ , und der zweiten Verbindung  $C_6H_8N_2O$ , würde sehr einfach sein, wenn die Annahme gestattet wäre, dass das Acetamidin zunächst in Acetonitril und Ammoniak gespalten und dann das Acetonitril zu Kyanmethin polymerisirt, das Ammoniak aber zur Bildung von Acetamid aus dem Essigsäureanhydrid verwendet wird, während das Kyanmethin im weiteren Verlauf der Reaction acetylirt wird. Eine Stütze könnte für diesen Erklärungsversuch darin gefunden werden, dass beim Capronamidin, wie früher nachgewiesen worden ist<sup>1)</sup>, thatsächlich durch die Einwirkung von Essigsäureanhy-

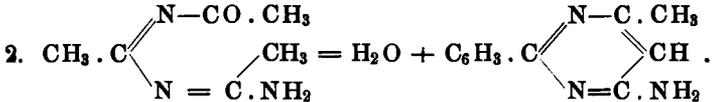
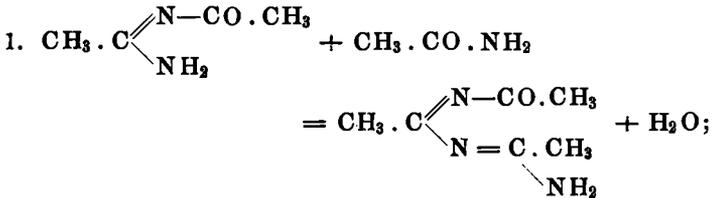
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XVII, 175.

drid Capronitril entsteht. Allein eigens angestellte Versuche, aus Acetonitril und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat und Acetamid das Acetylkyanmethin,  $C_8H_{11}N_3O$ , zu gewinnen, haben ein lediglich negatives Resultat geliefert.

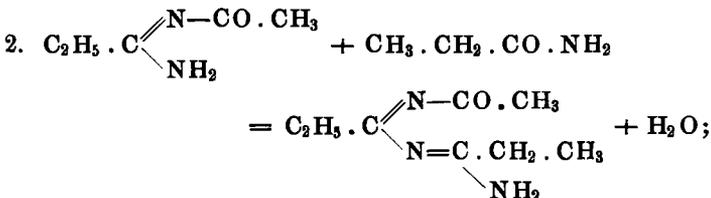
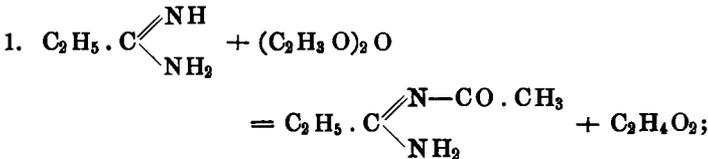
Es ist aber auch möglich, dass der Körper  $C_8H_{11}N_3O$  oder vielmehr das Kyanmethin in der Weise entsteht, dass aus einem Molekül Acetamidin und Essigsäureanhydrid zunächst das Acetylac-

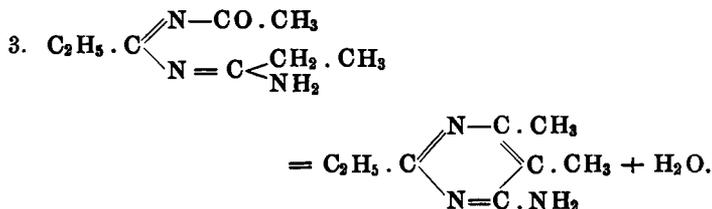
amidin,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{N-CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , sich bildet, dass ferner ein Theil

des Acetamidins zu Acetamid zersetzt wird und dieses alsdann mit dem Acetylacetylamidin Kyanmethin liefert:



Eine Stütze würde dieser Erklärungsversuch besitzen in der That-  
sache, dass beim Propionamidin neben Propionamid der Körper  $C_8H_{13}N_3$   
entsteht, hervorgegangen durch die Wechselwirkung von Propionamidin,  
Propionamid und Essigsäureanhydrid, wie folgende Gleichungen ver-  
anschaulichen:





Vorläufig muss freilich der Chemismus dieser Reaction als nicht aufgeklärt erachtet werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass bei der Verarbeitung des Reactionsprodukts zwischen Essigsäureanhydrid und Acetamidin ein etwas anderer Weg eingeschlagen worden ist. Es wurde nämlich das durch zwei- bis dreistündiges Kochen am Rückflussrohr erhaltene Product aus salzsaurem Acetamidin, welches mit der äquivalenten Menge trockenen Natriumacetats und etwa der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt worden war, nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation auf dem Wasserbad von dem entstandenen Essigäther befreit. Aus dem Rückstand schied sich nach dem Erkalten ein reichlicher Niederschlag ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ ) ab, aus dessen Mutterlauge nach dem Eindampfen mittelst Aether etwas unreine Substanz noch gewonnen werden konnte, die nach dem Verjagen des Aethers als Syrup zurückbleibend, auf Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction krystallisirte und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$  wurde hierbei nicht erhalten.

Bei der tiefgreifenden Umwandlung, welche die Amidine durch das Essigsäureanhydrid erfahren, ist es leicht begreiflich, dass die Ausbeute an den einzelnen Producten der Reaction sehr erheblich wechselt, und von den Mengenverhältnissen der auf einander reagirenden Stoffe, von der Dauer der Einwirkung, vielleicht auch von der Schnelligkeit des Erhitzens etc. abhängig ist. So habe ich aus dem salzsauren Propionamidin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ , bei gleicher Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nur in kleiner Menge den früher beschriebenen Körper  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$  erhalten, dagegen einen anderen leicht löslichen, welcher Acetylpropionamid,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , ist. Auch in diesem Falle wurde das Reactionsproduct nach zweistündiger Dauer des Erhitzens mit Alkohol versetzt, vom Kochsalz abfiltrirt, das Filtrat durch Destillation vom grössten Theil des Alkohols und der Essigsäure befreit und dann mit Aether wiederholt ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches nach langem Stehen fast völlig erstarrt und bei der Destillation zum grösseren Theil bei 230—240°

übergeht. Der Rückstand lieferte in wenig Wasser gelöst (er zeigte sich sehr leicht löslich) und mit Natronlauge alkalisch gemacht, bei 204° schmelzende Krystalle, welche sich als identisch erwiesen mit der früher beschriebenen Base  $C_8H_{13}N_3$ . Der leicht lösliche Rückstand bestand eben zum grössten Theil aus dem essigsäuren Salz dieser Base.

Der bei 230—240° destillirende Körper, welcher beim Erkalten erstarrte und bei 82° schmolz, wurde ohne weitere Reinigung analysirt und zeigte sich als unreines Acetylpropionamid,  $C_5H_9NO_2$ .

Gefunden: C = 52.15, H = 7.74, N = 13.67 pCt.

Berechnet: C = 53.07, H = 7.82, N = 12.17 »

Es war also das vielleicht zuerst gebildete Acetylpropionamidin in Acetylpropionamid, wahrscheinlich bei der Verarbeitung des Reactionsproducts, übergegangen. Ein derartiger Uebergang muss nach Analogie der gleich zu besprechenden Reaction äusserst leicht eintreten können.

2. Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Benzamidin. Durch diese Versuche wurde die Constitution des sogenannten Dibenzimidooxyds mit Sicherheit ermittelt. Wie ich in Gemeinschaft mit Klein nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, entsteht bei der gemässigten Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzotrinitril, indem zwei Moleküle des letzteren die Elemente von  $H_2O$  addiren, eine Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2O$ , welcher ich damals die Constitution  $C_6H_5 \cdot C(NH) > O$  zuschrieb und als Dibenzimidooxyd bezeichnete. Durch Säuren geht dasselbe leicht  $C_{14}H_{11}NO_2$ , damals als Benzimidobenzoat,  $C_6H_5 \cdot C(NH) > O$  bezeichnet, später<sup>2)</sup> aber als Dibenzamid,  $C_6H_5CO > NH$  erkannt, über. Es ist nun, wie ich jetzt gefunden habe, das Dibenzimidooxyd nichts anderes als Benzoylbenzamidin,  $C_6H_5 \cdot C < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \cdot COC_6H_5$ , d. h. nicht das Sauerstoffatom vereinigt zwei  $C_6H_5CNH$  unter einander, sondern dasselbe ist an ein Kohlenstoffatom gebunden, und die Brücke zwischen den beiden  $C_7$ -Radikalen bildet die Imidogruppe.

Ich habe das Benzoylbenzamidin aus Benzoësäureanhydrid und Benzamidin bereitet und es in jeder Beziehung identisch mit dem »Dibenzimidooxyd« gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 764.

<sup>2)</sup> Gumpert, Journ. f. prakt. Chem. 30, 90 und Pinner, diese Berichte XVII, 2006.

So leicht aber auch das Benzoylbenzamidin aus den erwähnten beiden Bestandtheilen sich bildet, so ist doch die Reindarstellung desselben mit Schwierigkeiten verknüpft, die erst nach wiederholten Versuchen überwunden werden konnten, denn nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien geht das Benzoylbenzamidin sehr leicht in Dibenzamid über, und es ist meist ein Gemisch dieser beiden Stoffe, welches man erhält und kaum ohne Zersetzung des Amidinderivates trennen kann. Schliesslich wurde folgendes Verfahren als das beste erkannt.

Salzsaures Benzamidin wird in etwa der fünffachen Menge Wasser gelöst, dazu etwa das Doppelte der berechneten Menge 10 procentige Natronlauge gesetzt und unter schwachem Erwärmen und starkem Schütteln Benzoësäureanhydrid hinzugefügt. Es bildet sich ein halbflüssiger Niederschlag, der beim Erkalten der Masse fest wird und sofort abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. So erhält man (neben etwas ungelöst bleibendem Kyanphenin) lange Prismen, die wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist sind, beim Erwärmen mit Wasser schmelzen, für sich allein aber den Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  zeigen. Bei der Analyse gab die Substanz 12.81 pCt. Stickstoff, statt der berechneten 13.2 pCt. Nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten Säuren gegenüber erwies sie sich völlig identisch mit dem früher beschriebenen Dibenzimidooxyd.

Da die Substanz aus verdünntem Alkohol stets zunächst in halbfestem Zustande sich abscheidet, wurde, ehe die oben erwähnten Beziehungen derselben zu dem Dibenzimidooxyd bekannt waren, zur weiteren Reinigung dieselbe in Salzsäure gelöst. Hieraus schied sie sich aber allmählich in sehr langen, sehr dünnen, biegsamen Nadeln aus, welche bei  $149^{\circ}$  schmelzen und die Zusammensetzung des Dibenzamids zeigen.

| Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$ | Gefunden   |
|-----------------------------|------------|
| C 74.76                     | 75.05 pCt. |
| H 4.89                      | 5.22 „     |
| N 6.22                      | 6.20 „     |

Nachdem das Dibenzimidooxyd als Benzoylbenzamidin erkannt war, habe ich einen Versuch gemacht, um die Constitution der bei  $230^{\circ}$  schmelzenden Substanz von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ , welche das Hauptproduct der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamidin ist (vergl. Berichte XVII, 2005), aufzuklären. Diese in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Substanz giebt nämlich mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, der nichts anderes als benzoësaures Silber ist <sup>1)</sup>, es erschien deshalb nicht unmöglich, dass

<sup>1)</sup> Die wässrige Lösung der Verbindung  $C_{14}H_{14}N_2O_2$  giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, während die Flüssigkeit

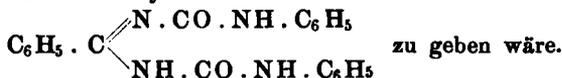
dieselbe das Ammoniumsalz des Dibenzamids ist  $(C_6H_5CO)_2 \cdot N \cdot NH_4 = C_{14}H_{14}N_2O_2$ . Ich habe deshalb das Ammoniumsalz des Dibenzamids darzustellen versucht. Da das Dibenzamid in kaltem Ammoniak wenig löslich ist, wurde es mit Ammoniak erwärmt und die beim Erkalten sich ausscheidenden seidenglänzenden Prismen, welche im Aeusseren einige Aehnlichkeit zeigten mit der Substanz  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ , weiter untersucht. Thatsächlich besaßen sie auch dieselbe Zusammensetzung wie jene (gefunden 11.61 pCt., berechnet 11.57 pCt. Stickstoff), aber es zeigte sich bald, dass sie nichts anderes waren als gewöhnliches Benzamid. Sie schmolzen bei  $129^{\circ}$  und zeigten in Bezug auf ihre Löslichkeit, ihr Vermögen, sich leicht zu verflüchtigen, absolut dasselbe Verhalten wie Benzamid. Also Dibenzamid geht schon beim Auflösen in warmem Ammoniak in Benzamid über. Obwohl die Lösung der Verbindung  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ , aus alkalischer Flüssigkeit, die wiederholt erwärmt und abgedampft wurde, gewonnen worden war, erschien es doch nicht unmöglich, sie als Dibenzamid-Ammonium aufzufassen, weil die Flüssigkeit, aus welcher sie erhalten wurde, nicht so stark ammoniakalisch war, wie bei dem jetzigen Versuch. Es wurde deshalb diese Verbindung mit starkem Ammoniak längere Zeit gekocht, aber nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte sie vollkommen unverändert in bei  $230^{\circ}$  schmelzenden Prismen wieder aus. Es muss deshalb die Annahme, in ihr das Ammoniumsalz des Dibenzamids zu sehen, fallen gelassen werden.

3. Einwirkung von Phenylecyanat und Phenylsenföf auf Amidine. Setzt man Phenylecyanat zu einer Lösung von salzsaurem Benzamidin und fügt alsdann Natronlauge hinzu, so erhält man nichts anderes als Diphenylharnstoff, das Benzamidin kommt bei dieser Anordnung des Versuchs überhaupt nicht zur Wirkung. Das erhaltene Product bildete sternenförmige gruppirte Prismen, schmolz bei  $235^{\circ}$  und lieferte 72.02 pCt. Kohlenstoff, 6.33 pCt. Wasserstoff und 13.96 pCt. Stickstoff, während für Diphenylharnstoff  $C_6H_5NHCONHC_6H_5$ , 73.6 pCt. Kohlenstoff, 5.66 pCt. Wasserstoff und 13.21 pCt. Stickstoff sich berechnen Wenn man hingegen salzsaures Benzamidin <sup>1)</sup> in wässeriger Lösung mit der

stark sauer wird und beim Neutralisiren mit Ammoniak weitere Mengen des Silbersalzes fallen lässt. Dieses Silbersalz zeigte sich stickstofffrei und gab bei einer Verbrennung 36.31 pCt., Kohlenstoff, 3.44 pCt. Wasserstoff und 46.71 pCt. Silber, während benzoësaures Silber 36.68 pCt. Kohlenstoff, 2.18 pCt. Wasserstoff und 47.16 pCt. Silber enthält.

<sup>1)</sup> An dieser Stelle möchte ich nachtragen, dass das salzsaure Benzamidin  $C_6H_5C(NH)NH_2HCl$ , aus Wasser und aus wässerigem Alkohol stets mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, dass es aber das Krystallwasser schon beim Liegen über Schwefelsäure allmählich verliert. Das wasserhaltige Salz bildet grosse,

äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und nun in kleinen Antheilen und unter stetem heftigen Schütteln weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat hinzugefügt, so verwandelt sich dieses momentan in eine kleinkrystallinische geruchlose Masse, welche völlig unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Alkohol ist und daraus in feinen wolligen Nadeln auskrystallisirt, leichter, aber unter Zersetzung, in heissem Eisessig sich löst. Sie schmilzt bei 172°. Wie die Analyse ergab addiren sich zwei Mol. Phenylcyanat zu einem Mol. Benzamidin zu einem Diureid, so dass die Verbindung als Benzenyldiureid zu benennen und ihr die Formel

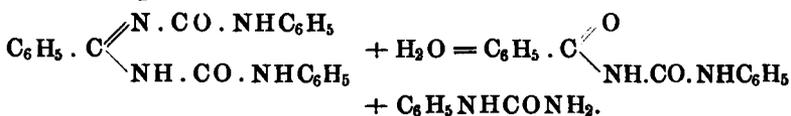


|   | Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ | Gefunden |         |
|---|---|----------|---------|
| C | 70.39   | 69.58    | — pCt.  |
| H | 5.03  | 5.15     | — „     |
| N | 15.64   | 15.46    | 15.43 „ |

Versucht man diese Verbindung aus heissem Eisessig, worin sie sich langsam aber reichlich löst, umzukrystallisiren, so erhält man feine Nadeln, welche bei 195—200° schmelzen und eine ganz andere Zusammensetzung besitzen: Gefunden 71.44 pCt. Kohlenstoff, 5.6 pCt. Wasser und 12.04 pCt. Stickstoff. Diese Zahlen passen am besten auf mit etwas Diphenylharnstoff verunreinigten Benzoylphenyl-



70.0 pCt., Wasserstoff = 5.0 pCt., Stickstoff = 11.76 pCt.). Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Diureid ist leicht erklärlich, wenn man die leichte Abspaltbarkeit der Imidogruppe in den Amidinen berücksichtigt:

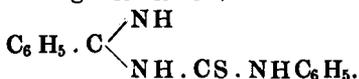


Es würde demnach Monophenylharnstoff als zweites Product entstehen. Thatsächlich findet sich in den Mutterlaugen eine durch Zusatz

durchsichtige, glasglänzende, leicht in zollgrossen Individuen zu erhaltende, anscheinend orthorhombische Prismen, die bei ungefähr 72° schmelzen, aber durch Verlust des Krystallwassers ihren Schmelzpunkt bis 169° erhöhen. Das wasserhaltige Salz lieferte bei der Titration mit Silbernitrat 18.5 und 18.4 pCt. Chlor, während für das Salz  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  sich 18.4 pCt. berechnen. Nach dem Trocknen zuerst bei 50°, schliesslich bei 100° verlor das Salz 18.69 pCt. Wasser (berechnet 18.70 pCt.) und sein Chlorgehalt zeigte sich nun gleich 22.6 pCt., genau gleich der für das wasserfreie Salz berechneten Menge.

von Wasser fällbare, in Alkohol leicht lösliche, leicht schmelzbare Substanz, zu deren Reindarstellung die zu Gebote stehende Menge zu gering war.

In bequemerer Weise lassen sich die Thioharnstoffe der Amidine gewinnen. Auch hier ist nur ein einziger Repräsentant der Körperklasse dargestellt worden. Phenylsenföl wurde zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Benzamidin gegeben, dann die Flüssigkeit mit so viel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entstand, darauf die berechnete Menge 10 procentige Natronlauge hinzugefügt. Nach kurzer Zeit begannen gelbe Prismen sich abzuscheiden, die nach 24 stündigem Stehen der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrten. Aus Alkohol umkrystallisirt bilden sie stark glänzende gelbliche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit leichter als das vorerwähnte Diureid lösliche, bei 125° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{13}N_3S$ , also Benzamidinthioharnstoff,



Die Substanz ist schwer verbrennbar.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 65.44     | 64.23 pCt. |
| H | 5.10      | 5.52 »     |
| N | 16.47     | 17.06 »    |

Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Amidine in einfachem Verhältniss zu gemischten Diazokörpern. Setzt man zu einer Lösung von Diazobenzolchlorid eine Lösung von salzsaurem Benzamidin, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der am besten aus Aceton sich umkrystallisiren lässt und stark glänzende gelbe Prismen bildet, die wenig löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Aceton sind, bei 181° schmelzen und bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Phenol sich zersetzen.

Ber. für Diazobenzolbenzamidin,

| Gefunden | $C_6H_5 \cdot C \begin{cases} \text{NH} \\ \text{NH} \cdot N = N \cdot C_6H_5 \end{cases}$ |
|----------|--|
| N 25.20  | 25.0 pCt.  |

Mit Chloral vereinigen sich die Amidine ohne Wasserabspaltung zu ziemlich stabilen Verbindungen. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Benzamidin die berechnete Menge Chloralhydrat und kohlen-saures Kalium, so scheidet sich allmählich ein dickes Oel aus, welches auf Zusatz von Salzsäure zu salzsaurem Benzamidin und Chloralhydrat, auf Zusatz von Natronlauge zu Chloroform

u. s. w. zersetzt wird, dagegen durch kohlensaure Alkalien auch nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird. Das Rohproduct musste analysirt werden und lieferte die für Benzamidinchloral,  $C_6H_5C(NH)NH_2 \cdot C_2HCl_3O$  <sup>1)</sup>, stimmenden Zahlen:

| Berechnet |      | Gefunden |         |
|-----------|------|----------|---------|
|           |      | I.       | II.     |
| Cl        | 39.9 | 39.89    | — pCt.  |
| N         | 10.5 | 10.98    | 11.15 » |

Versuche, Verbindungen von Amidinen mit anderen Aldehyden darzustellen, sind im Gange. Bisher ist nur aus Benzaldehyd und Benzamidin eine Verbindung in reinem Zustande gewonnen worden. Setzt man zu einem Gemisch von salzsaurem Benzamidin und Bittermandelöl etwas mehr als die berechnete Menge kohlensaures Kalium und so viel Alkohol, dass eine klare Lösung sich bildet, so scheidet sich nach etwa achttägigem Stehen der Mischung ein schweres, dickes Oel ab. Nach mehreren Wochen bilden sich auf und in dem Oel schön ausgebildete, glänzende, lange, durchsichtige Prismen, welche durch Waschen mit Aether von dem Oel befreit und ohne Weiteres analysirt wurden. Sie erwiesen sich als eine durch Wasserabspaltung aus Benzaldehyd und Benzamidin entstandene Verbindung, als Benzy-

liden-Benzamidin,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N = CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  In Wasser unlös-

lich, lösen sich die Krystalle schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr schwer in Aether, und schmelzen bei 152°. Durch verdünnte Salzsäure werden sie selbst beim Kochen kaum zersetzt. Dagegen zersetzen sie sich, wenn sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, sehr leicht zu Kyanphenin.

| Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$ |       | Gefunden   |
|----------------------------|-------|------------|
| C                          | 80.77 | 79.89 pCt. |
| H                          | 5.77  | 5.84 »     |
| N                          | 13.46 | 13.41 »    |

Wie eben erwähnt zersetzt sich das Benzylidenbenzamidin sehr leicht zu Kyanphenin. Die Menge des auf diesem Wege entstehenden Kyanphenins ist sehr gross, so dass die bisherigen Versuche, die ich freilich nur in kleinem Maassstabe und mit nicht gewogenen Mengen

<sup>1)</sup> Beiläufig sei hier erwähnt, dass auch Benzoxamidin oder Benzenylamidoxim in gleicher Weise mit Chloral sich ohne Wasserabspaltung vereinigt und dabei eine bei 132—133° schmelzende, in schönen Prismen sich abscheidende Verbindung liefert von der Zusammensetzung  $C_6H_5C(NO)NH_2 \cdot C_2HCl_3O$  (gefunden 10.09 pCt. Stickstoff und 37.93 pCt. Chlor, berechnet 9.8 pCt. Stickstoff und 37.5 pCt. Chlor).

ausgeführt habe, mir die Ueberzeugung aufgedrängt haben, dass hier vielleicht das gesammte Molekül in Kyanphenin übergeht. Es würde aber dieser Uebergang nur unter Entwicklung von Wasserstoff möglich sein. Andernfalls müsste das Molekül zerfallen in  $(C_6H_5CN)_n$  und  $NH \cdot CHC_6H_5$ , und es wäre vielleicht möglich, letztere Verbindung bezw. ihre Derivate aufzufinden.

Erhitzt man das Benzylidenbenzamidin vorsichtig über freier Flamme, so beginnt es nach dem Schmelzen lebhaft aufzukochen. Dabei entsteht, wenn die Substanz nicht ganz trocken war, schwacher Geruch nach Ammoniak, bei Verwendung ganz trockener Substanz schwacher Geruch nach Benzonitril. Hört man mit dem Erhitzen auf, sobald die Gasentwicklung zu Ende ist, so erstarrt die Masse in kürzester Zeit und zeigt sich nun wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Toluol, aus welchem sie umkrystallisirt wurde. Sie schmilzt bei  $230^\circ$  und ergab in der Analyse den für Kyanphenin stimmenden Stickstoffgehalt:

|   |          |                        |
|---|----------|------------------------|
|   | Gefunden | Ber. für $(C_7H_5N)_x$ |
| N | 13.64    | 1359 pCt.              |

Ich habe weitere Versuche bereits begonnen, welche Aufklärung über den Verlauf der Reaction verschaffen sollen <sup>1)</sup>.

Schliesslich seien einige Salze des Benzamidins erwähnt, die bei verschiedenen, zu anderen Zwecken angestellten Versuchen erhalten wurden.

Das brenztraubensaure Salz,  $C_7H_5N_2 \cdot C_3H_4O_3$ , scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von brenztraubensaurem Alkali und salzsaurem Benzamidin in seideglänzenden Blättchen aus. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich. Beim Kochen mit Wasser erhält man daraus Benzamid. Es schmilzt bei  $177^\circ$ .

Gefunden: 13.3 pCt. N, berechnet für  $C_7H_5N_2 \cdot C_3H_4O_3$  13.46 pCt. Stickstoff.

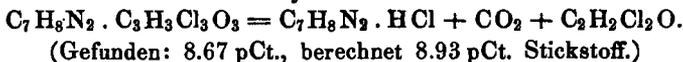
Monochloressigsäures Benzamidin,  $C_7H_5N_2 \cdot C_2H_3ClO_2$ , entsteht leicht beim Neutralisiren einer mit salzsaurem Benzamidin ver-

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass die bisherige beste Darstellungsmethode des Kyanphenins nicht die in Beilstein's Handbuch angegebene ist, sondern folgende. Wie früher bereits mitgetheilt, zersetzen sich die freien Benzimidoäther allmählich in Alkohol und Kyanphenin. Man erhält deshalb Kyanphenin am besten, wenn man Benzonitril mit absolutem Alkohol in äquimolecularen Mengen mischt, in die Mischung etwas mehr als 1 Molekül gut getrocknetes Salzsäuregas leitet, und das nach 24—48 Stunden zur prachtvollen Krystallmasse erstarrte Reactionsproduct in concentrirte Natronlauge einträgt. Das aufschwimmende, allenfalls mit Hülfe von Aether abgehobene Oel lässt beim Stehen das Kyanphenin in sehr schönen, stark lichtbrechenden, durchsichtigen, gut ausgebildeten, langen Prismen allmählich sich ausscheiden.

setzten Lösung von Monochloressigsäure mit Natronlauge und scheidet sich als ein sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser aber durch heisses Wasser allmählich zersetzbares, in weissen Blättchen krystallisirendes Salz aus.

|    | Berechnet | Gefunden.  |
|----|-----------|------------|
| C  | 50.35     | 49.00 pCt. |
| H  | 5.13      | 5.06 >     |
| N  | 13.05     | 12.69 >    |
| Cl | 16.55     | 16.66 >    |

Trichlormilchsaures Benzamidin,  $C_7H_8N_2 \cdot C_3H_3Cl_3O_3$ , in gleicher Weise durch Neutralisiren einer mit salzsaurem Benzamidin versetzten Lösung von Trichlormilchsäure als ein in weissen Blättchen sich abscheidender Niederschlag zu erhalten, ist äusserst schwer in kaltem Wasser löslich, löst sich in heissem Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser glatt in salzsaures Benzamidin, Kohlensäure und Dichloraldehyd:



Von den Zersetzungsproducten ist die Kohlensäure und der Dichloraldehyd nur qualitativ nachgewiesen worden, das salzsaure Benzamidin aber in reinem Zustande dargestellt und analysirt worden:

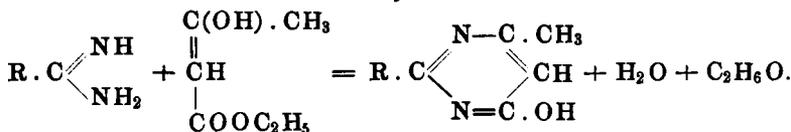
Gefunden: Cl = 18.53, 18.13 pCt., berechnet für  $C_6H_5C(NH)NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$ : Cl = 18.4 pCt.

### 312. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

[Fünfte Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In meinen bisherigen Mittheilungen <sup>1)</sup> über diese Körperklasse sind nur solche Verbindungen beschrieben worden, welche sich durch die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine bilden. Man sieht leicht, dass sich hierbei disubstituirte Oxypyrimidine bilden, bei deren das eine Radical stets Methyl ist:



<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759, 2845; XX, 2361.