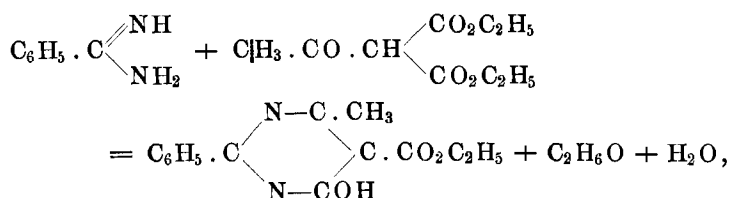


26. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Benzamidin  
auf Acetylmalonsäureäther.

(Eingegangen am 28. Januar.)

In der letzten Abhandlung<sup>1)</sup> »über Pyrimidine« habe ich der Gesellschaft mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin die Reaction nicht in normaler Weise im Sinne der Gleichung verläuft:



dass also nicht der erwartete Phenylmethoxyypyrimidin- $\beta$ -carbon-säureäther entsteht, sondern dass unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol das aus Acetessigäther und Benzamidin zu erhaltende Phenylmethoxyypyrimidin sich bildet. Gleichzeitig ist a. a. O. mitgeteilt worden, dass unter veränderten Bedingungen ein anderer Körper noch zu entstehen scheint. Mit Hülfe des Hrn. Dr. Wolfenstein habe ich diese Reaction weiter verfolgt und bin dabei zu nicht uninteressanten eigenthümlichen Reactionen gelangt.

Bei der Darstellung der Pyrimidine wird im Allgemeinen der Weg eingeschlagen, dass eine Lösung von salzsaurem Benzamidin mit der äquivalenten Menge Natronlauge und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge des substituirten Acetessigäthers versetzt längere Zeit, gewöhnlich mehrere Wochen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird. Nun war bereits früher die Beobachtung gemacht worden, dass es in vielen Fällen vortheilhaft ist, nicht Natronlauge, sondern Kaliumcarbonat zum Freimachen des Benzamidins zu verwenden. In der That zeigte sich auch beim Acetylmalonsäureäther, dass das Benzamidin dann mit ihm nur das seit langer Zeit bekannte Phenylmethoxyypyrimidin bildet, wenn Natronlauge zum Freimachen des Amidins verwendet wird. Wenn man dagegen das Benzamidinsalz mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung und dann mit Acetylmalonsäureäther versetzt und stehen lässt, so scheiden sich allmählich statt der breiten langen Nadeln des oben erwähnten Pyrimidins körnige

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2617.



Ammoniak, etwas Kohlensäure, dann eine Flüssigkeit, schliesslich ein fester Körper, und es bleibt ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper zurück, der entweder aus Alkohol oder besser aus Pyridin, worin er leicht löslich ist, umkrystallisirt, kleine, weisse Nadelbüscheln bildet und bei 289° schmilzt. Durch die Analyse wurde für diesen Körper die Zusammensetzung  $C_{15}H_{11}N_3O$  festgestellt:

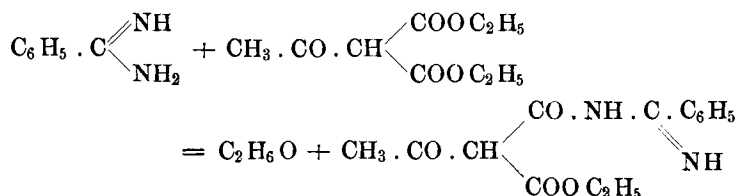
	Berechnet	Gefunden	
C	72.2	71.66	72.3 pCt.
H	4.4	4.5	4.6 »
N	16.8	16.3	16.5 »

Folglich ist dieser Körper aus dem Vorhergehenden im Sinne folgender Gleichung entstanden:

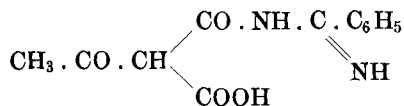


Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass der nach dieser Gleichung sich berechnende Gewichtsverlust von 32.3 pCt. hauptsächlich beim Erhitzen der Substanz eintritt, denn 4.6 g Substanz verloren 1.4 g = 30.4 pCt.

Die Entstehung dieses Körpers ist leicht zu erklären und völlig entsprechend der Bildung des gewöhnlichen Phenylmethyloxypyrimidins. Bei Gegenwart von Natronlauge nämlich zersetzt sich, wie aus den oben mitgetheilten Thatsachen erhellt, der Acetylmalonsäureäther nach vorhergehender theilweiser Verseifung in Kohlensäure und das Derivat des Acetessigäthers, das Phenylmethyloxypyrimidin. Nehmen wir auch hier an, wie ich früher auseinandergesetzt habe, dass die erste Einwirkung der Amidine auf Acetessigäther und dessen Substitutionsproducte das Amidid ist, so würde sich in erster Phase aus dem Acetylmalonsäureäther folgendes Amidid bilden:

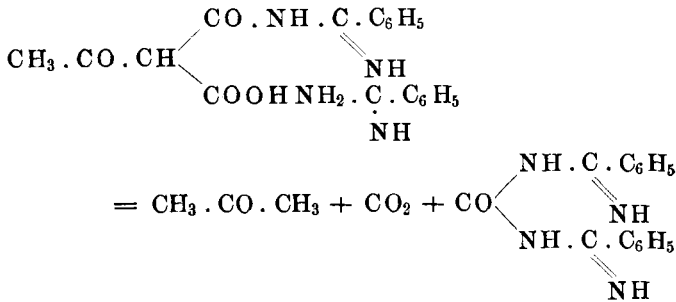


dieses Amidid würde in zweiter Phase durch die alkalisch reagirende Flüssigkeit verseift werden, so dass aus dem Halbäther die freie Säure entsteht:

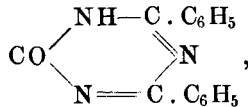




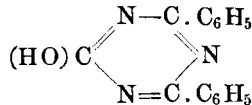
mit dem Carbonyl verbunden, welches mit dem zweiten Benzamidinmolekül sich zu Benzamidylharnstoff vereinigt:



Der Benzamidylharnstoff spaltet aber gleichzeitig Ammoniak ab und nun entsteht der Körper:



welcher wahrscheinlich sofort zu



sich umlagert. Es entsteht demnach eine Substanz, welche zwischen den eigenthümlichen trimolecularen Cyanalkylen und der Cyanursäure steht und als Diphenyloxycyanidin bezeichnet werden mag.

Thatsächlich löst sich die Substanz ziemlich leicht in verdünnter Natronlauge und wird durch concentrirtere Natronlauge sowohl wie durch Salzsäure daraus gefällt, löst sich zwar auch in concentrirter Salzsäure, scheidet sich aber aus dieser Lösung schon bei Zusatz von verhältnissmässig wenig Wasser aus. Dass die Substanz nicht nur die erwähnte Zusammensetzung besitzt, sondern dass sie aus vorher entstandenem Harnstoff sich bildet, wurde dadurch nachgewiesen, dass der Benzamidylharnstoff aus Chlorkohlenoxyd und Benzamidin dargestellt wurde. Hierbei wurde die mit der hier beschriebenen identische, bei 289° schmelzende Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$  erhalten. Doch soll darüber erst in einer späteren Mittheilung Genaueres angegeben werden.

Wie erwähnt, destillirt beim Erhitzen der Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$  ausser Ammoniak und Kohlensäure auch eine Flüssigkeit über. In dieser Flüssigkeit konnte Aceton durch die Jodoformreaction mittelst Ammoniak nachgewiesen werden, sie bestand aber keineswegs aus reinem Aceton. Erwägt man jedoch, dass auch abgesehen davon, dass verhältnissmässig geringe Substanzmengen jedesmal zur Ver-

fügung standen, hier gleichzeitig Ammoniak und Aceton sich bilden, so versteht man leicht, wie neben kleinen unveränderten Acetonmengen die grosse Zahl von Producten, welche Ammoniak aus Aceton erzeugt, entstehen und die Untersuchung der im Destillate enthaltenen einzelnen Verbindungen vereiteln musste.

Ich freue mich, am Schluss dieser Abhandlung Hrn. Dr. Wolfenstein für die Ausdauer, mit welcher er mich bei dieser Untersuchung unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen zu können.

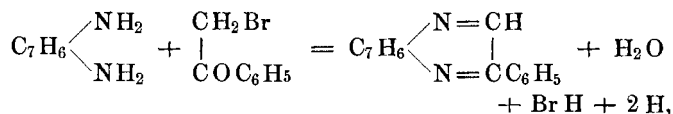
Berlin, im Januar 1890.

**27. Eug. Lellmann und A. Donner: Ueber die Constitution der aus 1-3-4-Toluyldiamin und Bromacetophenon entstehenden Chinoxaline.**

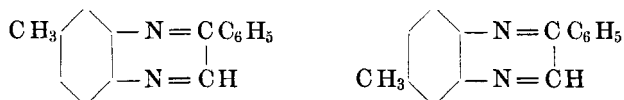
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns (Donner) hat in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Städel im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Darmstadt bisher nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromacetophenon auf 1-3-4-Toluyldiamin ( $\text{CH}_3 = 1$ ) ausgeführt und gefunden, dass, wie schon Hinsberg<sup>1)</sup> beobachtet hatte, hierbei folgender Vorgang statthat:



d. h. es entsteht unter Austritt von Wasserstoff, welcher ein anderes Molekül Bromacetophenon zu Acetophenon reducirt, Phenyltoluchinoxalin. Ferner wurde nachgewiesen, dass in Uebereinstimmung mit der Theorie bei dieser Reaction zwei isomere Phenyltoluchinoxaline vom Schmelzpunkt  $136^\circ$  resp.  $79^\circ$  sich bilden, es blieb jedoch unentschieden, durch welche der beiden möglichen Constitutionsformeln:



jede dieser Isomeren dargestellt wird.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 370.