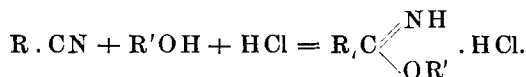


zugeschrieben werden muss. Die Verbindung erscheint danach als Benzalphtalimidin, in welchem fünf Wasserstoffatome substituirt sind. Sie könnte als Aethenylmethylenoxybenzalhemipinimidin bezeichnet werden. Zur Vermeidung dieses umständlichen Namens möchten wir die Verbindung »Hydrasphtalimidin« benennen. Eine derartige Verbindung sollte 2 Moleküle Brom aufzunehmen im Stande sein, während wir nur einen Körper  $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$  herzustellen vermochten. Weitere Versuche sollen lehren, an welcher Stelle die Addition erfolgt ist.

#### 469. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Im Laufe der ausgedehnten Untersuchungen über die Darstellung der Imidoäther aus den Nitrilen, welche entweder von mir selbst oder auf meine Veranlassung von jüngeren Fachgenossen ausgeführt worden sind, hat diese ausserordentlich einfache und so sehr allgemeine Reaction doch in einigen Fällen entweder ganz oder theilweise versagt. Bekanntlich liefert jedes Nitril, wenn es mit der äquivalenten Menge Alkohol vermischt wird, beim Einleiten von Salzsäuregas in die Mischung das salzsaure Salz des entsprechenden Imidoäthers:



Vor mehreren Jahren hat Hr. Glock in meinem Laboratorium versucht, den salzsauren Imidoäther aus dem Nitril der Homophtal säure darzustellen, weil es wahrscheinlich war, dass das aus dem Imidoäther zu gewinnende Amidin dasselbe eigenthümliche Verhalten zeigen würde, wie die aus dem Bernsteinsäurenitril,  $C_2H_4(CN)_2$  bereitete analoge Verbindung. Es wurde deshalb in das mit 2 Mol. Alkohol vermischte Nitril,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CN \cdot CN(1.3.4)$  Salzsäuregas geleitet, aber statt des erwarteten Imidoäthers,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot \left( C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array} \right)_2$

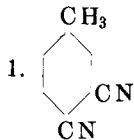
wurde das Salz  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CN \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array} \cdot HCl$  erhalten, d. h. nur eine der beiden Cyangruppen hatte sich an der Reaction betheiligt.

Es war dieser Verlauf der Reaction um so auffallender, als bereits vor 7 Jahren Hr. Luckenbach <sup>1)</sup> in meinem Laboratorium aus den Nitrilen der Isophthalsäure und der Terephtalsäure die erwarteten

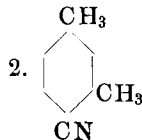
Imidoäther,  $C_6H_4 \cdot \left( C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow O C_2H_5 \end{array} HCl \right)_2$  etc. ohne Weiteres erhalten hatte.

Vor zwei Jahren hat Hr. Dietz bei mir das Nitril aus dem Metaxylydin,  $C_8H_8(CH_3)_2CN$  dargestellt und vergeblich versucht, dasselbe in den salzsauren Imidoäther überzuführen. In gleicher Weise misslang der wiederholt und unter den verschiedensten Bedingungen mit den verschiedensten Alkoholen unternommene Versuch, aus dem Nitril der  $\alpha$ -Naphthoesäure den Imidoäther darzustellen, obwohl das Nitril der  $\beta$ -Naphthoesäure mit Leichtigkeit in den Imidoäther übergeführt werden kann <sup>2)</sup>.

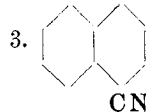
Vergleicht man die hier erwähnten Nitrile, welche sich nicht oder nicht vollständig in Imidoäther überführen lassen, so erkennt man sofort, dass in allen ein zum Cyan in der Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom nicht mit Wasserstoff, sondern mit Kohlenstoff verbunden ist:



Homophthalsäurenitril



Isoxylylinsäurenitril

 $\alpha$ -Cyannaphtalin

Um zu erfahren, ob thatsächlich solche aromatische Cyanide, welche in der Orthostellung zur Cyangruppe ihr Wasserstoffatom durch ein kohlenstoffhaltiges Radical ersetzt enthalten, unfähig sind, in Imidoäther überzugehen, habe ich Orthocyantoluol und Cyanparaxylyl in die Imidoäther überzuführen gesucht. Zum Vergleich wurde Paracyantoluol gleichzeitig in derselben Weise wie die beiden anderen Cyanide behandelt. Setzt man zu jedem der Nitrile etwas mehr als die berechnete Menge Alkohol und leitet Salzsäuregas hinein, so kann man leicht schon beim Einleiten des Gases beobachten, dass das *p*-Cyantoluol weit mehr Salzsäure aufzunehmen vermag, ohne dass die Flüssigkeit raucht, wie die beiden anderen Cyanide, welche neben der Cyangruppe ein Methyl in der Orthostellung besitzen. Nach 24 stündigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeiten war der Inhalt des das *p*-Cyantoluol enthaltenden Gefäßes zu einem Krystallkuchen erstarrt, während der Inhalt der beiden anderen Gefäße auch nach mehrwöchentlichem Stehen sich nicht verändert hatte. Es ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1428.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1435.

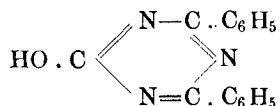
somit erwiesen, dass diejenigen aromatischen Cyanide, bei denen das zum Cyan orthoständige Kohlenstoffatom ebenfalls mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht fähig sind, in Imidoäther übergeführt zu werden, und dass die Orthodicyanide nur zur Hälfte in Imidoäther sich umwandeln lassen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl das Nitrocyantoluol, ( $\text{NO}_2 : \text{CN} : \text{CH}_3 = 1.2.5$ ) als auch das aus demselben dargestellte Amidocyantoluol nicht in Imidoäther übergeführt werden konnten.

#### 470. A. Pinner: Ueber Diphenyloxykyanidin.

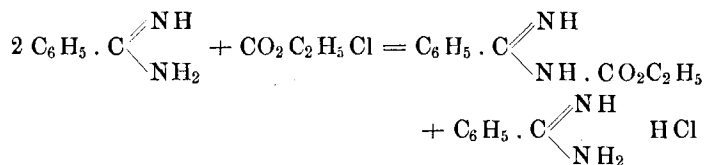
(Eingegangen am 13. August.)

Bei der Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin entsteht, wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, eine Verbindung Beider, welche beim Erhitzen in das Diphenyloxykyanidin



übergeht. Dieselbe Substanz erhält man leicht sowohl bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd als auch von Chlorkohlensäureäther auf Benzamidin.

Setzt man zu einer mit der äquivalenten Menge Natronlauge vermischten wässrigen Lösung von salzsaurem Benzamidin  $\frac{1}{2}$  Molekül Chlorkohlensäureäther und schüttelt gut durch, so erwärmt sich die Masse und die zunächst ölig getrübe Lösung scheidet nach kurzer Zeit eine krystallinische Substanz ab. Es findet hierbei in normaler Weise folgende Reaction statt:



Aus dem Filtrat kann man deshalb eine weitere Menge des so entstehenden Benzamidinurethans erhalten, wenn nochmals etwa 1 Molekül Natronlauge und  $\frac{1}{2}$  Molekül Chlorkohlensäureäther hinzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 161.