

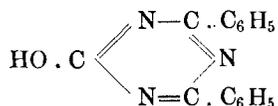
somit erwiesen, dass diejenigen aromatischen Cyanide, bei denen das zum Cyan orthoständige Kohlenstoffatom ebenfalls mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht fähig sind, in Imidoäther übergeführt zu werden, und dass die Orthodicyanide nur zur Hälfte in Imidoäther sich umwandeln lassen.

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.

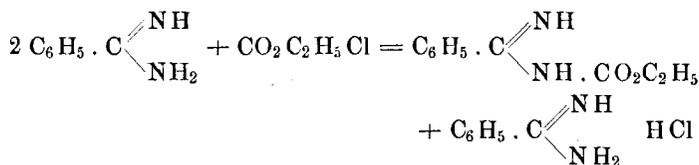
(Eingegangen am 13. August.)

Bei der Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin entsteht, wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe¹⁾, 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 wässerigen 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:



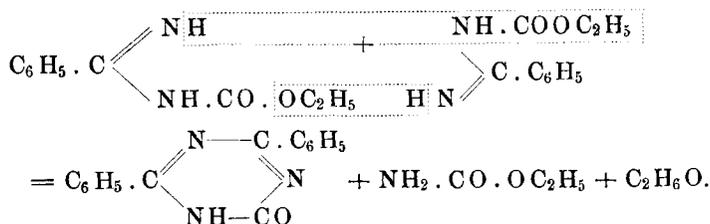
Aus dem Filtrat kann man deshalb eine weitere Menge des so entstehenden Benzamidinurethans erhalten, wenn nochmals etwa 1 Molekül Natronlauge und $\frac{1}{2}$ Molekül Chlorkohlensäureäther hinzu-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 161.

gefügt wird. Das erhaltene Rohproduct wird am besten aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt und scheidet sich beim Erkalten der Lösung je nach der Temperatur entweder ölförmig oder in weissen dicken Prismen ab. Es ist kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei 57—58°.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_5 \cdot C$	$\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot CO_2 C_2H_5 \end{array}$	
C	62.50	62.18 pCt.
H	6.25	7.15 »
N	14.58	14.76 »

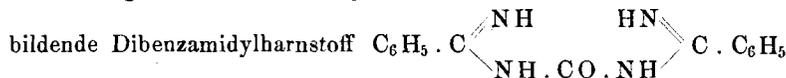
Erhitzt man das Urethan über seinen Schmelzpunkt, so beginnt es bei ca. 150° sich zu zersetzen, indem 2 Moleküle in glatter Weise unter Abspaltung von Alkohol und Urethan zu Diphenyloxykyanidin sich condensiren:



Man kann leicht durch vorsichtiges Erhitzen im Oelbade in einem kleinen Apparate, welcher das Auffangen der überdestillirenden Producte gestattet, die Zersetzung so leiten, dass sowohl die Natur wie die Menge der Zersetzungsproducte zu bestimmen ist. Das Urethan wurde durch seinen Schmelzpunkt, das Diphenyloxykyanidin ausser durch seinen Schmelzpunkt (289°) und durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel (es ist nur in Pyridin leicht löslich) auch durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Gefunden:	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O$
N 17.5	16.8 pCt.

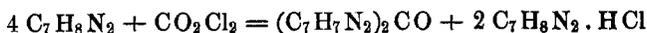
Leichter entsteht dasselbe Diphenyloxykyanidin bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzamidin. Der zunächst sich bildende Dibenzamidylharnstoff



ist so leicht unter Abspaltung von Ammoniak zu dem Diphenyloxykyanidin zersetzbar, dass es nicht gelungen ist, den Harnstoff in reinem Zustande zu erhalten. Die Operation wurde in folgender Weise geleitet:

Zu einer mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzten wässerigen Lösung von salzsaurem Benzamidin wurde in kleinen An-

theilen und unter gutem Umschütteln eine 20procentige Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol so lange hinzugefügt, bis die alkalische Reaction verschwunden und beim Umschütteln des mit dem Daumen verschlossenen Kolbens ein Druck (von freier Kohlensäure) zu beobachten war. Hierzu sollte nach der Reaction



auf je 4 Moleküle des Amidins 1 Molekül Chlorkohlenoxyd verbraucht werden, thatsächlich aber war stets mehr Chlorkohlenoxyd erforderlich. Dies kam daher, dass der grösste Theil des entstandenen Harnstoffs trotz der niederen Reactionstemperatur bereits Ammoniak abspaltete und in das Oxykyanidin überging. Bei der Reaction entsteht sofort ein feinkrystallinischer Niederschlag, der mit dem Toluol zunächst eine weiche Masse bildet, gleichwohl aber bequem abfiltrirt und durch Waschen mit verdünntem Alkohol vom Toluol befreit werden kann. Das Filtrat liefert, nachdem es durch Natronlauge alkalisch gemacht ist, mit Chlorkohlenoxyd wiederum denselben Niederschlag. Beim Umlösen aus Alkohol scheiden sich zuerst feine Nadeln, später derbe Prismen ab. Die feinen Nadeln sind reines Diphenyloxykyanidin, die Prismen zum grösseren Theil der Harnstoff.

Diese Prismen, welche etwas leichter löslich sind in Alkohol als das Oxykyanidin, haben wie gesagt noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden können. Sie schmelzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei 229° , werden dann nach kurzer Zeit bei weiterem Erhitzen wieder fest, um nun erst bei 289° zu schmelzen, d. h. sie spalten bei 229° Ammoniak ab und gehen in das Diphenyloxykyanidin über.

Bei der Analyse wurden für Kohlenstoff und Wasserstoff zwar gut stimmende Zahlen erhalten, die Stickstoffbestimmung lieferte aber bedeutend zu wenig Stickstoff, so dass die analysirte Substanz jedenfalls ein Gemenge von Benzamidinharnstoff und Diphenyloxykyanidin war, trotzdem aber dürfte die Schmelzpunktsbestimmung die richtige Zahl ergeben haben, weil die geringe dazu verwendbare Substanzmenge leicht durch Auslesen in reinem Zustande zu erhalten war und oft mit demselben Erfolge wiederholt werden konnte.

Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{CO}$	Gefunden:
C 67.7	67.6 pCt.
H 5.3	5.5 »
N 21.1	18.5 »

Der Harnstoff ist schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und löst sich auch in Natronlauge ziemlich leicht auf.

Das aus dem Harnstoff durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt oder direct bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzamidin erhaltene Diphenyloxykyanidin zeigte sich in allen Punkten identisch

mit dem früher von mir beschriebenen, aus Benzamidin und Acetylmalonsäureäther erhaltenen Körper:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3$	Gefunden:
C	72.2	71.04 pCt.
H	4.4	4.90 »
N	16.8	16.98 »

Das Diphenyloxykyanidin ist leicht in verdünnter, schwer in concentrirter Natronlauge löslich und liefert beim Auflosen in heisser nicht zu verdünnter Natronlauge beim Erkalten ein sehr schönes, in glänzenden Prismen krystallisirendes Natronsalz.

Beiläufig sei erwähnt, dass es nicht gelingt, im oben erwähnten Benzamidinurethan $C_6H_5 \cdot C(NH)NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ die Aethoxylgruppe durch Amid zu ersetzen und so den Monobenzamidinharnstoff zu gewinnen. Beim Erhitzen des Benzamidinurethans mit alkoholischem Ammoniak wird ersteres in Benzamidin und gewöhnliches Urethan, beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in Benzamid und Urethan bezw. dessen Zersetzungsproduct Harnstoff und Alkohol zerlegt. Es wird also die Benzamidylgruppe vor der Oxäthylgruppe vom Carbonyl abgespalten.

Selbstverständlich wurde auch versucht, mit Amidinen der aliphatischen Reihe Oxykyanidine darzustellen, aber ohne positives Resultat. Bei Anwendung von Propionamidin konnte keine analysirbare Substanz gewonnen werden, beim Capronamidin $C_5H_{11}C \begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ wurde zwar eine schön krystallisirende Verbindung gewonnen, dieselbe erwies sich jedoch als ein Biuretderivat.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetztem salzsaurem Capronamidin mit Phosgen, welches in Toluol gelöst ist, so scheidet sich kein fester Körper aus. Beim Eindampfen der Flüssigkeit, theilweise auch bei längerem Stehen scheiden sich in nicht unerheblicher Menge Krystalle ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt weisse feine verfilzte Nadeln bilden und bei 236° schmelzen. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{27}N_5O_2$ und sind Dicapronamidinbiuret

$$C_6H_{11} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_{11}$$

	Berechnet für $C_{14}H_{27}N_5O_2$	Gefunden:
C	56.56	56.1 56.7 pCt.
H	9.09	9.1 9.1 »
N	23.57	23.4 23.1 »

Es ist deshalb die weitere Untersuchung aufgegeben worden.

Bei diesen Untersuchungen bin ich von Hrn. Wolfenstein in dankenswerther Weise unterstützt worden.