

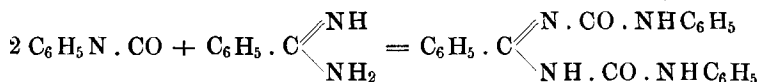
471. A. Pinner: Ueber Amidine.

(Eingegangen am 13. August.)

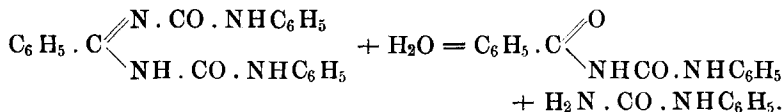
In Gemeinschaft mit Hrn. J. Fränkel habe ich einige in meinen früheren Mittheilungen kurz erwähnte Thatsachen etwas eingehender studirt und gebe in Folgendem die zum Theil nicht uninteressanten Resultate, welche wir erhalten haben.

1. Einwirkung von Phenylcyanat auf Amidine.

In diesen Berichten (XXII, 1607) ist mitgetheilt worden, dass das Phenylcyanat mit Benzamidin ein Diureid liefert, d. h. dass 2 Moleküle Cyanat und 1 Molekül Amidin sich zusammenlagern:

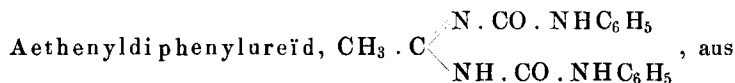


und dass dieses Diureid beim Erwärmen mit Eisessig leicht zu Monophenylharnstoff oder dessen Zersetzungsproducten und Benzoylphenylharnstoff sich zerlegt:



Wir haben nun nachgewiesen, dass diese Reaction für die Amidine allgemein ist. Unter geeigneten Bedingungen vereinigen sich mit grosser Energie je 2 Moleküle Phenylcyanat mit 1 Molekül Amidin, und die so entstandene Verbindung zersetzt sich sehr leicht unter Abspaltung des einen Harnstoffrestes und Ersatz desselben durch Sauerstoff.

Die Darstellung des Diureids geschieht bequem in folgender Weise. Man setzt zu der wässrigen Lösung des salzsauren Amidins die berechnete Menge Natronlauge und lässt etwas weniger als die berechnete Menge (ca. $1\frac{1}{2}$ Molekül) Phenylcyanat aus einem Scheidetrichter unter stetem Umschütteln der Lösung langsam zutropfeln. Jeder Tropfen bringt einen voluminösen weissen Niederschlag hervor, der nach beendeter Reaction abfiltrirt und aus einem geeigneten Lösungsmittel, Alkohol oder Aceton, umkrystallisirt wird.



Acetamidin dargestellt, krystallisirt aus Aceton in feinen bei 169° schmelzenden Nadelchen. Ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether und in Aceton löslich, lässt es sich von etwas beigemengtem

Diphenylharnstoff am besten durch Aceton befreien, wobei die Verunreinigung in den Mutterlaugen bleibt.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$		Gefunden
C	64.86	64.52 pCt.
H	5.41	5.35 »
N	18.92	18.77 »

Kocht man die Substanz mit etwa der 6—8fachen Menge 50procentiger Essigsäure, so löst sie sich auf, und beim Erkalten krystallisiert Acetylphenylharnstoff $CH_3CO \cdot NHCONH \cdot C_6H_5$ in feinen bei 183° schmelzenden Nadelchen aus:

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$		Gefunden
N	15.73	15.83 pCt.

Die Verbindung besitzt alle Eigenschaften, die ihr von den Forschern, welche sie auf andere Weise dargestellt haben, zugeschrieben worden sind (vergl. diese Berichte VIII, 1181; XVII, 2882).

Propenyldiphenylureid, $C_2H_5C \begin{matrix} // \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} N \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$, aus Propionamidin in oben beschriebener Weise dargestellt, krystallisiert aus Aceton in feinen weissen Nadelchen, die bei $169—170^\circ$ schmelzen, ziemlich leicht in Alkohol und Aether sich lösen und schon beim Kochen mit Alkohol langsam sich zu zersetzen scheinen. Erhitzt man das Diureid im Kölbchen, so destillirt bei 234° schmelzender Diphenylharnstoff über.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_2$		Gefunden
C	65.80	65.20 pCt.
H	5.81	5.79 »
N	18.07	18.45 »

Durch einmaliges Aufkochen in 50procentiger Essigsäure geht das Diureid glatt in Propionylphenylharnstoff, $C_2H_5CONH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, über, welcher aus sehr verdünnter Essigsäure in sehr feinen bei $136—137^\circ$ schmelzenden Nadeln krystallisiert (vergl. diese Berichte XVII, 2882).

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	62.50	62.71 pCt.
H	6.25	6.28 »
N	14.58	15.16 »

Beiläufig sei noch erwähnt, dass es uns nicht gelungen ist, den bei der Zersetzung der Diureide zu Säureharnstoff sich bildenden Monophenylharnstoff zu isoliren. Er scheint bei der Zersetzung seinerseits zu zerfallen.

2. Einwirkung von Aldehyden auf Benzamidin.

Wie bereits erwähnt (diese Berichte XXII, 1610), erhält man beim längeren Zusammenstehenlassen von mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachtem salzsaurem Benzamidin mit Benzaldehyd eine krystalli-

sirende Verbindung, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kyanphenin übergeht. Wegen der relativ grossen Menge Kyanphenins, welche hierbei entsteht, haben wir gemeinschaftlich auch diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt. Es erwies sich vortheilhafter, das Benzamidin zunächst in freiem Zustande darzustellen und mit Benzaldehyd versetzt stehen zu lassen. Die Krystallisation des aus beiden entstehenden Stoffes erfolgt sehr allmählich, weshalb etwa 3—4 Wochen das Gemisch vor der Weiterverarbeitung stehen blieb. Das Reaktionsgemisch haben wir nicht, wie es früher geschehen ist, nur mit Aether gewaschen und analysirt, sondern wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, um es von etwas harziger Substanz zu befreien. Hierbei zeigte sich, dass bei der Reaction in sehr geringer Menge Lophin entstanden war. Denn aus der ersten alkoholischen Mutterlauge wurde beim Verdampfen derselben ein in bei 270° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der die Eigenschaften des Lophins zeigte. (Eine Stickstoffbestimmung ergab 9.92 pCt., während Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ 9.46 pCt. Stickstoff enthält.) Die Entstehung von geringen Mengen von Lophin ist nicht auffällig, wenn man berücksichtigt, dass aus Benzamidin sehr leicht etwas Ammoniak sich abspaltet und dieses mit Benzaldehyd zu Hydrobenzamid und im Laufe der Zeit zu Lophin sich vereinigt.

Das Hauptproduct der Reaction, welches in recht guter Ausbeute entsteht, bildet in reinem Zustande gut ausgebildete, stark glänzende Prismen, die bei 175° schmelzen (nicht 152° , wie früher beobachtet worden ist) und sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol sich lösen. Die Substanz bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Sie ist auf Grund einer Analyse früher als Benzyliden-Benz-

amidin angesprochen worden, $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N=CH \cdot C_6H_5 \end{array}$

und ihre Entstehung aus Benzaldehyd und Benzamidin analog der aus Benzaldehyd und anderen Aminbasen angenommen worden. Freilich war die ganze Untersuchung, wie a. a. O. schon erwähnt ist, wieder aufgenommen worden, weil es auffällig war, dass die Substanz fast vollständig in Kyanphenin, $C_{21}H_{15}N_3$, sich umwandelt. Hierbei hätte aber entweder Wasserstoff sich entwickeln, oder ein Reductionsproduct entstehen müssen. Aber eine Reihe neuer mit grosser Sorgfalt ausgeführter Analysen machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die schwer verbrennliche Substanz nicht $C_{14}H_{12}N_2$, sondern $C_{14}H_{10}N_2$ zusammengesetzt ist:

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$
C	81.55	80.46	81.42	81.52	80.77 pCt.
H	4.85	5.31	5.80	5.49	5.77 »
N	13.60	13.36	13.41	—	13.46 »

Erwägt man, dass die Bildung dieser Substanz sehr langsam erfolgt, dass mit ihr gleichzeitig harzige Stoffe entstehen, welche genauere Erforschung sich entziehen und welche vielleicht Reductionsproducte darstellen, so bietet die freiwillige Oxydation des jedenfalls zunächst sich bildenden $C_{14}H_{12}N_2$ zu $C_{14}H_{10}N_2$ nichts Auffallendes.

Sollte unsere Annahme, dass das beschriebene Product die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2$ besitzt, sich bestätigen, so würde es das

normale Dicyanid $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} C \cdot C_6H_5$ sein und als solches erhöhtes

Interesse darbieten. Alsdann ist aber auch der fast vollständige Uebergang in Kyanphenin $C_{21}H_{15}N_3$ leicht erklärlich. Freilich entstehen bei diesem Uebergange auch Nebenproducte; so treten Benzonitril und Ammoniak auf, gleichwohl erhält man mehr als 60 pCt. der angewandten Menge in Form von umkrystallisirtem Kyanphenin. Die Ueberführung des dimolecularen Benzonitrils in das trimoleculare geschieht durch etwa halbstündiges Erhitzen im Oelbade auf ca. 260° bis 270° und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Toluol, worin, wie bereits früher mitgetheilt worden ist, das Kyanphenin am bequemsten löslich ist. Auch hierbei ist eine sehr geringe Menge Lophin gefunden worden, ob aber dieses Lophin in der Reaction entstanden ist, oder bereits als geringe Verunreinigung in dem zur Zersetzung verwendeten dimolecularen Cyanphenyl enthalten gewesen ist, liess sich nicht mehr mit Sicherheit feststellen.

Wegen des unerwarteten Resultats, welches die Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzamidin geliefert hatte, wurde auch die Reaction zwischen Acetaldehyd bezw. Formaldehyd und Benzamidin untersucht.

Setzt man frisch destillirten reinen Acetaldehyd zu freiem in Aether-Alkohol gelösten Benzamidin, so tritt eine so erhebliche Wärmeentwicklung ein, dass der Aldehyd ins Sieden kommt. Es ist deshalb gute Kühlung beim Vermischen der beiden Stoffe nothwendig. Nach mehrtägigem Stehen wurden der überschüssige Aldehyd, der Alkohol und Aether abdestillirt. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten zu einer glasigen, bernsteinähnlichen, schwach gelblichen Masse, die auf dem Wasserbade schmolz, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin sich erwies und in keiner Weise krystallisirt zu erhalten war. Es wurde deshalb von dem rohen amorphen Product nur der Stickstoffgehalt bestimmt und zu 11.83 pCt. gefunden. Wie aus der Zusammensetzung der gleich zu erwähnenden Platinsalze hervorgeht, ist das Product selbst $C_{13}H_{18}N_2O_2$ zusammengesetzt, wonach ein Stickstoffgehalt von 11.97 pCt. gefordert wird, so dass also das Rohmaterial schon als rein betrachtet werden kann. Die Umsetzung zwischen Benzamidin und Acetaldehyd erfolgt nach der Gleichung:



und kann leicht dadurch erklärt werden, dass der Acetaldehyd zunächst in Paraldehyd übergeführt wird und dieser alsdann unter Wasserabspaltung mit dem Benzamidin sich vereinigt. Beim Erhitzen auf 130—150° beginnt das Harz unter Abspaltung von Aldehyd sich zu zersetzen. In Salzsäure ist es wenigstens zum Theil löslich. Die Lösung giebt mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag, der bei 68° sintert und bei ca. 108° schmilzt. Wird dagegen das Product erst einige Zeit auf 130° erhitzt, dann der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so erhält man ein wie das vorhergehende Platinsalz (a) zusammengesetztes Doppelsalz (b), welches jedoch nicht bei 108° schmilzt, sondern bei 170° sich dunkler färbt und bei 183° unter Zersetzung schmilzt. Beide Salze sind $(C_{13}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden	
		(a)	(b)
C	35.53	35.85	35.91 pCt.
H	4.32	4.33	4.39 »
N	6.38	—	6.75 »
Pt	22.21	22.77	22.39 »

Beide Salze scheinen identisch, das letztere etwas reiner zu sein. Da sie aber beide nicht krystallisirt zu erhalten sind, wurden sie nicht weiter untersucht.

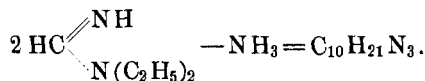
Die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin, bei welcher eine schön krystallisirende Substanz entsteht, soll später besprochen werden.

472. A. Pinner: Ueber die eigenthümliche Einwirkung secundärer Aminbasen auf manche Imidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich der ausführlichen Untersuchung der Umwandlungsproducte der Formimidoäther wurde auch die Einwirkung von Diäthylamin auf diese Aether studirt und neben dem erwarteten asymmetrischen Diäthylformamidin, $CH \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$, eine Basis erhalten, die

durch Abspaltung von Ammoniak aus zwei Molekülen Diäthylformamidin entstanden war¹⁾:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1651; XVII, 179.