

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.

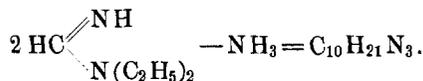
Die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin, bei welcher eine schön krystallisirende Substanz entsteht, soll später besprochen werden.

#### 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 war<sup>1)</sup>:

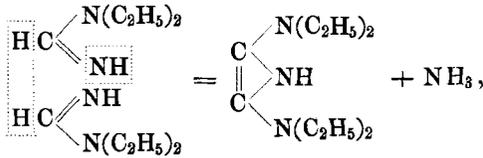


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1651; XVII, 179.

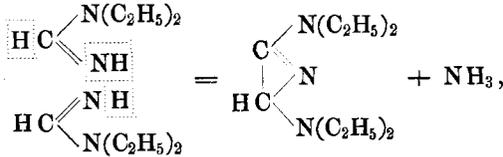
Da diese Base nur dadurch entstanden sein konnte, dass mit dem Imid aus einem der beiden Moleküle des Diäthylformamidins Wasserstoff aus dem CH selbst, dem Methin, ausgetreten sein musste, habe ich damals zwei Formeln als möglich hingestellt:



d. h. entweder sind die mit dem NH behufs Bildung von Ammoniak sich vereinigenden zwei Wasserstoffatome lediglich den Methingruppen entnommen:



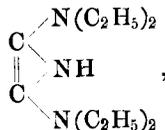
oder es vereinigen sich ein Methinwasserstoff und das Wasserstoffatom der zweiten Imidgruppe mit dem ersten Imid zu Ammoniak:



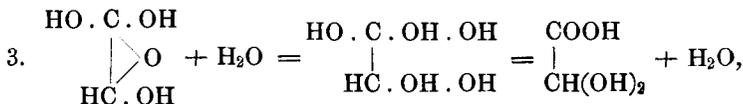
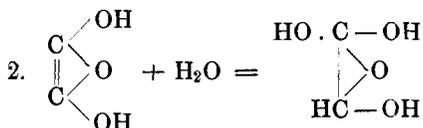
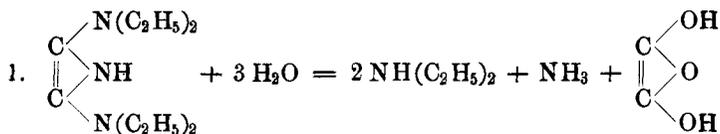
im ersten Falle würde ein Aethylenderivat vorliegen, dessen entsprechende Sauerstoffverbindungen nicht bekannt sind, in letzterem Falle dagegen ein Glyoxylsäurederivat. Nun hatte ich schon vorher in Gemeinschaft mit Hrn. Klein bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf mit überschüssigem Alkohol versetzte wasserfreie Blausäure, d. h. bei der Darstellung von Formimidoäther in Gegenwart überschüssigen Alkohols, nicht den Imidoäther, sondern thatsächlich Diäthylglyoxylsäureäthyläther,  $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ , und Diisobutylglyoxylsäureiso-

butyläther,  $\begin{array}{l} \text{COOC}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$ , erhalten. Ich nahm deshalb an, dass die

oben erwähnte zweite Formel mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe. Allein erwägt man, dass auch die erste Formel:

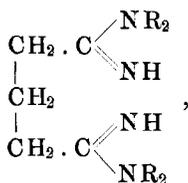


wenn wir die stickstoffhaltigen Radicale durch sauerstoffhaltige austauschen, schliesslich zur Glyoxylsäure führt:

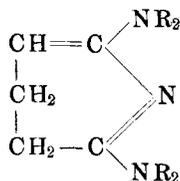


so haben beide Formeln gleiche Wahrscheinlichkeit für sich.

Vor einigen Jahren hat Hr. Dietz in meinem Laboratorium aus dem Trimethylcyanid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CN} \quad \quad \text{CN} \end{array}$ , den Imidoäther dargestellt und auf letzteren secundäre Aminbasen einwirken lassen und auch hier eine unter Ammoniakabspaltung erfolgende Condensation beobachtet. Statt der erwarteten Tetraalkylglutaramidine,



waren Basen erhalten worden, welchen unter Annahme der zweiten oben erwähnten, der »Nitrilformel« die Constitution

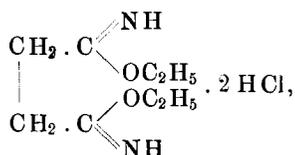


beigelegt wurde, so dass sie als Derivate des Dihydropyridins aufzufassen waren.

Um zu erfahren, wann etwa eine derartige Condensation eintritt, und um wo möglich über die Constitution dieser eigenthümlichen Pro-

ducte etwas Licht zu erhalten, habe ich das Studium derselben wieder aufgenommen. Ich liess Diäthyl- und Dipropylamin auf eine Reihe von salzsauren Imidoäthern einwirken, auf Acet-, Propion- und Butyrimidoäther, ferner auf Succinimidoäther, habe aber nur in dem letzten Fall die Abspaltung von Ammoniak wieder zu beobachten vermocht. Eine völlige Aufklärung der Constitution dieser Base ist mir bislang nicht gelungen; nach den erhaltenen negativen Resultaten scheint die »Nitrilformel« für die Constitution der Basen der Wahrheit näher zu kommen.

Trägt man salzsauren Succinimidoäther,

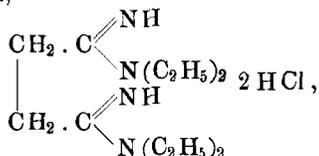


in mit dem gleichen Gewicht Alkohol verdünntes Diäthylamin oder Dipropylamin ein, so löst sich das Salz zunächst unter Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten scheiden sich grosse, dünne Krystallblätter aus, die salzsauren Salze des Diäthyl- beziehungsweise des Dipropylamins. Aber schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit, bei Anwendung von Diäthylamin nach etwa 2 Tagen, bei der von Dipropylamin fast unmittelbar nach der Auflösung, mischen sich den charakteristischen Blättern Salmiakkrystalle bei. Es findet also die Abspaltung von Ammoniak aus dem zunächst sich bildenden unsymmetrisch disubstituirten Amidin statt. Allmählich verschwinden die blätterigen Krystalle fast vollständig, während die Salmiakkrystalle fortdauernd sich vermehren. Durch Erwärmen der Masse auf etwa 50° kann die Umsetzung sehr beschleunigt werden. Es verdient bemerkt zu werden, dass beim Dipropylamin die Condensation unter Abspaltung von Ammoniak leichter erfolgt als beim Diäthylamin und bei diesem leichter als beim Dimethylamin. Schon beim Formimidoäther war beobachtet worden, dass durch Einwirkung von Dimethyl-

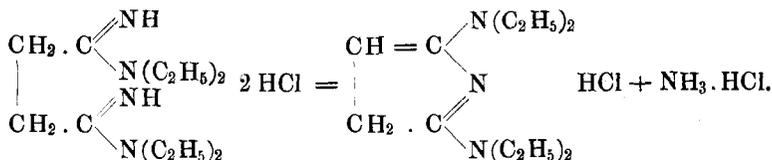
amin lediglich das Dimethylformamidin,  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , erhalten wurde,

durch Einwirkung von Diäthylamin aber neben dem Diäthylformamidin auch, und zwar in hervorragender Menge, das Condensationsproduct  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$ . Beim Succinimidoäther wurde nun bei Einwirkung von Diäthylamin nach achttägigem Stehen neben den Salmiakkrystallen auch das Auftreten glänzender, prismatischer Krystalle beobachtet, welche beim Erhitzen schmolzen, welche aber beim Umkrystallisiren unter Bildung von Salmiak und des Condensationsproductes sich zer-

setzten. Es ist kaum zu zweifeln, dass diese Krystalle das äthylirte Succinamidinsalz sind,



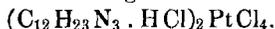
welche unter Bildung von Salmiak sich zersetzen zu salzsaurem Teträthylsuccinimidin:



In der aus Dipropylamin und Succinimidoäther erhaltenen Reaktionsmasse war ausser Salmiak Nichts auskrystallisirt.

Nach etwa 10—12tägigem Stehen wurde vom Salmiak abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade von Alkohol und freier Base befreit und der Rückstand, in welchem sich salzsaures Diäthyl- beziehungsweise Dipropylamin befand, mit Aether und wenig Alkohol, so dass eben klare Flüssigkeit entstand, versetzt, und in einer Kältemischung sehr stark gekühlt. Der grösste Theil der Chlorhydrate der beiden secundären Basen schied sich in den charakteristischen grossen, dünnen Blättern ab und wurde nach dem Abfiltriren mit alkoholhaltigem Aether gewaschen<sup>1)</sup>. Das Filtrat wurde verdunsten gelassen. Weder beim Stehen des Rückstandes an der Luft noch im Vacuum zeigte sich die geringste Neigung zur Bildung von Krystallen. Es wurden deshalb wie früher die schwer löslichen und schön krystallisirenden Platinsalze dargestellt.

Das Platinsalz des Teträthylsuccinimidins krystallisirt in gelbrothen, glänzenden, flachen, spitzen Prismen, welche sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser sich lösen und bei 202° schmelzen. Die Zusammensetzung des Salzes ist



	Berechnet	Gefunden
C	34.58	34.98 pCt.
H	5.57	5.95 »
Pt	23.42	23.29 »

Das Platinsalz des Tetrapropylsuccinimidins ist noch schwerer in Wasser löslich als das vorhergehende Salz, kann längere

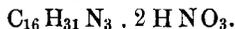
<sup>1)</sup> Zum Ueberfluss wurde in beiden Salzen durch Titration der Chlorgehalt bestimmt. Das Diäthylaminsalz zeigte 32.06 pCt. statt 32.33 pCt. Chlor, das Dipropylaminsalz 25.46 pCt. statt 25.81 pCt. Chlor.

Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, und krystallisirt aus Wasser in breiten, flachen, spießigen, hellgelben Krystallen, welche bei  $174^{\circ}$  schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist



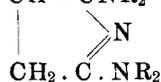
	Berechnet	Gefunden
C	40.9	41.3 pCt.
H	6.8	7.1 »
Pt	20.66	20.72 »

Fügt man zur concentrirten Lösung des salzsauren Tetrapropylsuccinimidins reine concentrirte Salpetersäure, so krystallisiren, indem zunächst eine ölige Trübung entsteht, nach kurzer Zeit prachtvolle, farblose, grosse Prismen, welche in reinem Wasser leicht, in Salpetersäure und in Salzlösungen schwer löslich sind, aus ihrer wässerigen Lösung durch Zusatz von Salpeter oder Kaliumnitrit zunächst ölförmig sich abscheiden, im ölförmigen Zustande mit Hilfe von alkoholhaltigem Aether aus der wässrigen Flüssigkeit ausgeschüttelt werden können und nach Verdunstung der ätherischen Lösung als allmählich erstarrendes Oel zurückbleiben. Die Krystalle schmelzen bei  $53^{\circ}$  und sind das Binitrat des Tetrapropylsuccinimidins,



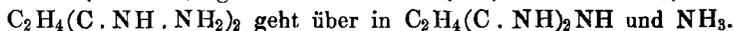
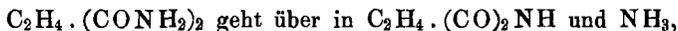
	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	Gefunden		
C	49.10	48.28	48.04	— pCt.
H	8.44	8.19	8.47	— »
N	18.16	17.83	18.49	18.02 »

Um die Constitution dieser Imidine zu erkennen, namentlich ob in ihnen das eine Stickstoffatom mit noch einem Wasserstoff verbunden ist oder nicht, habe ich eine Reihe von Versuchen gemacht, die jedoch zu keinem sicheren Resultat geführt haben. Es lag am nächsten zu versuchen, weitere Alkylgruppen in das Imidin einzuführen. Allein das Imidin ist in freiem Zustande äusserst unbeständig. Wird das salpetersaure Salz der tetrapropylirten Base, welches ja leicht in reinem Zustande zu erhalten ist, in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach wenigen Secunden schon intensiv nach Ammoniak zu riechen beginnt. Es wurde ferner versucht, das Nitrosamin sowohl durch Einleiten von salpetriger Säure bei möglichst niedriger Temperatur als auch durch Umsetzung des Binitrats mit Kaliumnitrit darzustellen, aber vergeblich, es wurde stets das unveränderte Salz erhalten. Allein gewisse bereits früher gemachte Erfahrungen sprechen dafür, dass bei diesen Imidinen das mittlere Stickstoffatom wasserstofflos ist, dass sie also die Constitution

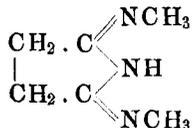


besitzen. Im Jahre 1883 habe ich in diesen Berichten

(XVI, 1657) mitgeteilt, dass das salzsaure Succinamidin beim Umkrystallisiren aus Wasser in Salmiak und das salzsaure Succinimidin,  $C_4H_4 \cdot N_3H_3$ , zerfällt. Dieser Uebergang des Amidins in das Imidin ist leicht erklärlich, wenn man den leichten Zerfall des Succinamids in Succinimid in Betracht zieht:



Das Succinimidin zeigt auch darin seine Aehnlichkeit mit dem Succinimid, dass es eine recht beständige Silberverbindung liefert (s. a. O. 1658), man wird deshalb nicht fehlgehen, wenn man ihm die hier gegebene Constitutionsformel ertheilt. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Methylamin auf Succinimidoäther nicht mehr das erwartete tetramethylirte Amidin,  $C_2H_4 \cdot (C \cdot NCH_3 \cdot NHCH_3)_2$ , sondern Dimethylsuccinimidin. Dieser Base ist vor sieben Jahren die Constitution:



zugeschrieben worden, also entsprechend dem nicht substituirten Succinimidin. Da nun das Succinimidin so leicht eine Silberverbindung liefert, so war auch von dem dimethylirten Succinimidin eine Silberverbindung zu erwarten; es gelang jedoch nicht, eine Silberverbindung daraus darzustellen.

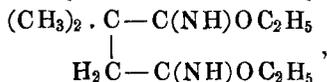
Es dürfte deshalb wahrscheinlicher sein, dass das dimethylirte



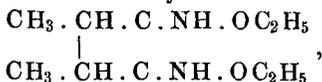
Succinimidin die Constitution  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NHCH}_3 \end{array} \end{array}$  besitzt. Auch aus

Teträthyl- und Tetrapropylsuccinimidin ist eine Silberverbindung nicht zu erhalten.

Vielleicht kann eine Entscheidung herbeigeführt werden dadurch, dass man einerseits asymmetrischen Dimethylsuccinimidoäther,



andererseits symmetrischen Dimethylsuccinimidoäther,



auf Diäthyl- beziehungsweise Dipropylamin reagiren lässt. Von mir in dieser Beziehung begonnene Versuche scheiterten bisher an der Schwierigkeit, die zugehörigen Cyanide zu beschaffen.