

474. A. Pinner: Ueber Imidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Schon seit längerer Zeit haben jüngere Fachgenossen in meinem Laboratorium verschiedene Imidoäther dargestellt und dieselben in Amidine etc. übergeführt. Da die Resultate dieser Untersuchungen zum Theil in Dissertationen niedergelegt sind, so soll hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden.

Ueber Imidoäther des Trimethylencyanids.

(Bearbeitet von R. Dietz.)

Das Trimethylencyanid wurde in folgender von der von Henry angegebenen etwas abweichenden Methode bereitet. Trimethylbromid wurde mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge 85 procentigen Alkohols vermischt, dazu etwas mehr als $\frac{2}{3}$ des Gewichtes möglichst fein zerriebenes Cyankalium zugesetzt, die Masse 5—6 Stunden am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt, dann filtrirt, aus dem Filtrat der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Obwohl das Trimethylencyanid in reinem Aether sehr wenig löslich ist, löst es sich bei Gegenwart von Alkohol doch sehr leicht darin auf, und es wurde auf diese Weise eine fast farblose ätherische Flüssigkeit erhalten, die von der dunkel gefärbten wässerigen Flüssigkeit leicht sich trennte. Die ätherische Lösung wurde direct destillirt und dabei ca. 85 pCt. der berechneten Menge bei 276^0 siedenden Trimethylencyanids gewonnen.

Das Cyanid geht leicht in Imidoäther über. Bei Darstellung des Methyl- und Aethyläthers durch Einleiten von Salzsäuregas in das mit Methyl- bezw. Aethylalkohol versetzte Cyanid ist die Reaction so heftig, dass eine Verdünnung des Cyanids mit wasserfreiem Aether nothwendig ist. Die salzsauren Salze beider Aether sind äusserst zersetzlich und haben deshalb bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen gegeben. Beständiger ist das Salz des Isobutyläthers, welches kleine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen bildet.

Die Zusammensetzung des als salzsaurer Glutarimidoisobutyläther zu bezeichnenden Salzes ist $C_3H_6(C.NH.OC_4H_9.HCl)_2$:

Ber. für $C_{13}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl$	Gefunden
C 49.52	49.22 — pCt.
H 8.88	9.20 — »
N 8.88	9.46 — »
Cl 22.54	22.74 22.68 »

Durch Wasser wird das Salz in kurzer Zeit zu Salmiak und Glutarsäureisobutyläther, $C_3H_6(CO_2C_4H_9)_2$, einem schwach riechenden, bei 270° siedenden Oel, zersetzt.

Ber. für $C_{13}H_{24}O_4$		Gefunden
C	63.93	64.15 pCt.
H	9.84	10.75 »

Beim Erwärmen erweicht der salzsaure Imidoäther bei circa 110° und zersetzt sich unter Rothfärbung ohne völlig zu schmelzen in Chlorisobutyl, Glutarimid und Ammoniak. Aber das Ammoniak wirkt auf die Hälfte des Chlorbutyls sofort weiter ein, da beide in statu nascente sind, und es entsteht ein Gemisch von salzsauren Isobutylaminen. Der Verlauf der Reaction ist quantitativ verfolgt worden. Das Glutarimid $C_5H_6O_2 \cdot NH$ bildet bei 151° schmelzende Blättchen, welche die von Bernheimer (diese Berichte XVI, 1683) angegebenen Eigenschaften besaßen.

	Gefunden	Berechnet
N	12.54	12.30 pCt.

Durch Zusammenstellen mit wässrigem Ammoniak werden die salzsauren Glutarimidoäther in Glutaramid $C_3H_6(CONH_2)_2$ übergeführt. Das Glutaramid kann auf diese Weise am besten erhalten werden; aus Glutarsäureäther und Ammoniak erhält man nur Gemische von Amid und Imid. Das Glutaramid ist eine in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, nicht in Aether lösliche Krystallmasse, welche bei 176° unter Ammoniakentwicklung schmilzt.

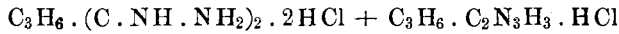
Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	46.15	46.74 pCt.
H	7.69	7.99 »
N	21.54	21.62 »

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die salzsauren Glutarimidoäther das salzsaure Glutaramidin $C_3H_6(C \cdot NH \cdot NH_2)_2 \cdot 2HCl$ in reinem Zustande zu gewinnen gelingt schwierig, hauptsächlich scheint eine constante Verbindung von Amidinsalz mit Imidinsalz zu entstehen.

Trägt man salzsauren Glutarimidoäther in kleinen Antheilen und unter Kühlung in alkoholisches Ammoniak ein, lässt mehrere Tage stehen, erwärmt dann die Flüssigkeit schwach und filtrirt vom Salmiak, so krystallisirt in zu Büscheln vereinigten derben Blättern ein Salz, welches folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

C	34.87	35.08	34.81 pCt.
H	7.41	7.13	7.15 »
N	28.22	—	— »
Cl	29.88	30.08	29.87 »

Die gefundenen Zahlen, welche aus nicht umzukrystallisirender Substanz erhalten worden sind, stimmen auf eine Verbindung:



d. h. eine Substanz, welche durch Abspaltung von 1 Molekül NH_4Cl aus 2 Molekülen Amidinsalz entstanden ist, und welche 34.43 pCt. Kohlenstoff, 6.89 pCt. Wasserstoff, 28.12 pCt. Stickstoff und 30.56 pCt. Chlor enthält. Beim Auflösen in Wasser spaltet diese Verbindung wiederum Salmiak ab, jedoch konnte das nun entstehende Imidin, $\text{C}_3\text{H}_6 < \begin{smallmatrix} \text{CNH} \\ \text{CNH} \end{smallmatrix} > \text{NH}$, nicht in reinem Zustande isolirt werden, da seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol sehr wenig von der des Salmiaks sich unterscheidet. Die nach Abscheidung der erwähnten Doppelverbindung erhaltene alkoholische Mutterlauge hinterlässt nach dem Verjagen des Alkohols einen Syrup, der mit einer Spur Wasser versetzt, nach Wochen zu grossen rhombischen Krystallen, welche das gesuchte Amidinsalz, $\text{C}_3\text{H}_6 < \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot 2\text{HCl}$, sind, erstarrt. Die Krystalle enthalten etwas Salmiak und können nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$	Gefunden
C	29.85	30.61 pCt.
H	6.97	7.27 »
Cl	35.32	34.18 »

In lufttrockenem Zustande enthalten die Krystalle $2\text{H}_2\text{O}$ (gefunden 8.74 pCt., berechnet 8.22 pCt. H_2O); sie schmelzen wasserhaltig bei 79° , wasserfrei bei 189° und sind äusserst leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Das Platindoppelsalz, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, bildet flache, gelbe, leicht in heissem Wasser lösliche, leicht zersetzliche Prismen, welche bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

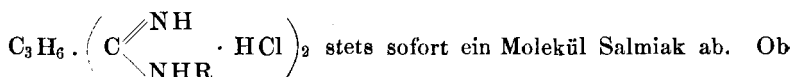
	Berechnet	Gefunden
Pt	36.19	36.20 pCt.
N	10.42	10.71 »

Erhitzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von salzsaurem Glutaramidin und Natriumacetat mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid zum Sieden und löst das Reactionsproduct nach dem Erkalten in Wasser, so erhält man kleine, glänzende, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln, welche bei $210-211^\circ$ schmelzen und Glutarimidoacetat, $\text{C}_5\text{H}_6 < \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} >$, sind.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	50.48	50.22 pCt.
H	6.54	6.67 »
N	13.08	13.47 »

Ein analoges Resultat hat Luckenbach aus Phenylacetamidin erhalten (vergl. diese Berichte XVII, 1425).

Primäre Aminbasen wirken auf die Chlorhydrate des Glutarimidoäthers unter Erzeugung von substituirtem Glutarimidin ein; es spaltet sich also aus dem zunächst entstehenden substituirten Glutaramidin



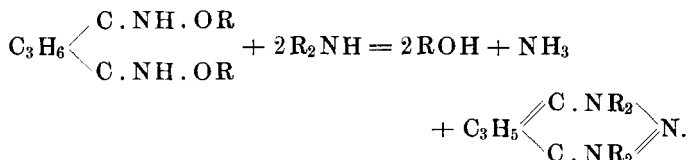
diesen substituirten Imidinen die Constitution $\text{C}_3\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{NR} \\ \text{C} \cdot \text{NR} \end{array} \right\rangle \text{NH}$,

oder, was wahrscheinlicher ist, $\text{C}_3\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{NHR} \\ \text{C} \cdot \text{NHR} \end{array} \right\rangle \text{N}$ zukommt, soll hier

nicht erörtert werden. Die salzsauren Salze dieser substituirten Imidine sind kaum zu isoliren, ihre Platinsalze, welche sich sehr leicht in Glutarsäure, Platinsalmiak und das Platinsalz der Aminbase zersetzen, schwer in reinem Zustande zu erhalten. Es gelang, das Platinsalz des Diäthylglutarimidins, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, in reinem Zustande darzustellen, indem die Lösung von salzsaurem Glutarimidoäther mit alkoholischem Aethylamin mehrere Tage stehen gelassen, dann verdunsten gelassen und nach Trennung von ausgeschiedenem Salz (etwas Aethylaminchlorhydrat und Salmiak) mit Platinchlorid versetzt und der Niederschlag sofort abfiltrirt und abgepresst wurde. Das Platinsalz bildet gelbrothe, in Wasser und Alkohol lösliche und in wässriger Lösung sich schnell zersetzende und bei 179° unter Aufschäumen schmelzende Krystalle.

Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
C 29.05	28.79 pCt.
H 4.84	4.98 »
N 11.30	11.47 »

Auch bei der Einwirkung secundärer Aminbasen auf die salzsauren Glutarimidoäther findet Abspaltung von Ammoniak statt:



Es ist diese eigenthümliche und höheres Interesse bietende Reaction in gleicher Weise bisher nur bei den Formimidoäthern und Succinimidoäthern beobachtet worden, während die bisher untersuchten anderen Imidoäther bei der Einwirkung von secundären Aminbasen in normaler Weise das asymmetrisch bisubstituirt Amidin gaben. Weder die freien Basen noch ihre einfachen Salze sind in reinem Zustande erhalten worden. Die salzsauren Salze sind Syrupe, welche

durchaus keine Neigung zum Krystallisiren besitzen. Leicht dagegen sind die Platindoppelsalze zu gewinnen. Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Der salzsaure Glutarimidoäther wird in ca. 3 Mol. der 33—50procentigen alkoholischen Lösung des Dimethyl- oder Diäthylamins etc. aufgelöst, die Lösung nach 8tägigem Stehen nach dem Filtriren verdampft, der Rückstand mit Aether und etwas Alkohol versetzt stark abgekühlt, um die salzsauren Salze der secundären Basen möglichst abzuschneiden, filtrirt und das Filtrat wieder verdampft. Der rückständige Syrup giebt mit Platinchlorid schwer lösliche und leicht aus heissem Wasser umzukrystallisirende Niederschläge.

Das Platinsalz des Tetramethylglutarimidins, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \diagdown \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \diagup \end{array} \right)_2 \text{N} \cdot \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$, bildet dunkelrothe, an einander hängende, würfelförmige Krystalle, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind, bei 190° sich dunkler färben und bei 210° unter völliger Zersetzung sich schwärzen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$		
C	29.05	28.73	— pCt.
H	4.84	5.11	— »
N	11.30	11.35	— »
Pt	26.16	26.50	26.32 »

Das Platinsalz des Tetraäthylglutarimidins, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \diagdown \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \diagup \end{array} \right)_2 \text{N} \cdot \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$, bildet lange, dunkelrothe, bei 141° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.74	23.07 pCt.

Das Platinsalz des Tetrapropylglutarimidins, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \diagdown \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \diagup \end{array} \text{N}$ bildet röthlich-gelbe, bei 178° schmelzende Krystalle.

	Berechnet	Gefunden
N	8.68	8.62 pCt.

Durch Brom wird in der Lösung der salzsauren Imidinbasen ein Niederschlag hervorgerufen, der das Perbromid des Bromhydrats ist. In grösserer Menge dargestellt wurde das Perbromid des Tetrapropylglutarimidins, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \diagdown \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \diagup \end{array} \text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$, welches in langen, röthlich-gelben Nadeln krystallisirt, bei 86° schmilzt und

sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich ist.

Ber. für $C_{17}H_{33}N_3 \cdot HBr_3$		Gefunden
C	39.23	38.77 pCt.
H	6.54	6.62 »
N	8.08	8.37 »
Br	46.15	46.70 »

Ueber Imidoäther des Milchsäure- und des Mandelsäurenitrils.

(Bearbeitet von Fr. Eschbaum.)

Die aus dem Milchsäurenitril zu erhaltenden Imidoäther entstehen sehr leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in das mit dem betreffenden Alkohol vermischte Aldehydeyanhydrin, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CN$, nur sind die Salze des Methyl- und Aethyläthers so zersetzlich, dass die ausgeführten Analysen keine brauchbaren Zahlen lieferten. Der salzsaure Lactimidopropyläther, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C \cdot NH \cdot OC_3H_7 \cdot HCl$, bildet lange, farblose, bei $68-69^\circ$ unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die auch in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Tage in Lactamid, Salmiak u. s. w. zerfallen.

	Gefunden	Berechnet
N	8.66	8.36 pCt.
Cl	20.43	21.19 »

Der salzsaure Lactimidoamyläther, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(NH) \cdot OC_5H_{11} \cdot HCl$, welcher etwas beständiger ist, bildet dünne Nadeln, die ebenfalls bei 69° unter Zerfall in Lactamid und Amylchlorid schmelzen. Aus dem Amyläther wurde mittelst alkoholischen Ammoniaks das salzsaure Lactamidin, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C(NH)NH_2 \cdot HCl$ dargestellt, welches durch Aether von beigemengtem Lactamid getrennt und durch wiederholtes Lösen in kaltem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung gereinigt, flache, bei 171° schmelzende, etwas hygroskopische Nadeln bildet.

Ber. für $C_3H_5N_2O \cdot HCl$		Gefunden	
N	22.49	22.23	22.57 pCt.
Cl	28.51	28.70	— »

Durch Platinchlorid wird es zersetzt und liefert damit Platinsalmiak. — Das aus dem Chlorhydrat durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhaltene Lactamidinnitrat, $C_3H_5N_2O \cdot HNO_3$, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, erweicht bei 78° und schmilzt bei 84° .

Ber. für $C_3H_5N_2O \cdot HNO_3$		Gefunden
C	23.84	23.32 pCt.
H	5.96	6.41 »
N	27.82	28.12 »

Durch Zusammenstellenlassen des salzsauren Imidoamyläthers mit Methylamin konnte das symmetrische Dimethylactamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NCH}_3 \\ \searrow \text{NHCH}_3 \end{array} \cdot \text{HCl}$, gewonnen werden. Aus der ursprünglich klaren Lösung scheidet sich das Salz allmählich aus. Es bildet wasserhelle, rhombische Krystalle, die bei 215° schmelzen und sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$
N	18.25	18.36 pCt.
Cl	23.47	23.28 »

Versuche, das asymmetrische Dimethylacetamidin mittelst Dimethylamin darzustellen, führten nicht zum Ziel, ebenso blieben die Versuche zur Bereitung von Pyrimidinen erfolglos.

Bessere Resultate konnten aus dem bereits von Beyer beschriebenen¹⁾ Imidoäther des Mandelsäurenitrils und dessen Amidin,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$, gewonnen werden. Es wurde deshalb in bekannter Weise aus dem Mandelsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CN}$, der Imidoäther und daraus das Amidin dargestellt.

Beim Erhitzen des salzsauren Amidins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot$

$\text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$, welche in der Weise isolirt wurde, dass das Reactionsproduct mit Alkohol übergossen filtrirt, das Filtrat verdunsten gelassen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie bildet bei 210° schmelzende Krystalle, ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, wenig in Aether und Ligroin löslich.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	61.54	61.05 pCt.
H	5.95	6.37 »
N	11.97	12.03 »

Mit Acetessigäther und dessen Derivaten giebt das Amidin leicht Pyrimidinverbindungen.

Oxybenzylmethoxyypyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{CCH}_3 \\ \searrow \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \text{CH}_2$

scheidet sich nach kurzer Zeit beim Zusammenstellenlassen von äquivalenten Mengen Phenylxyacetamidin, Natriumhydrat und Acetessig-

¹⁾ C. Beyer, Journ. für prakt. Chem. 31, 382.

äther in verfilzten Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol gereinigt bildet das Pyrimidin lange Nadeln, die bei 216° schmelzen und kaum in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Spiritus und heissem Amylalkohol, sehr leicht in Alkalien und Säuren sich lösen.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	Gefunden
C	66.67	66.60 pCt.
H	5.56	5.78 »
N	12.96	13.16 »

Das salzsaure Salz, C₁₂H₁₂N₂O₂ · HCl, wurde bei versuchter Darstellung des Chlorids erhalten und bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 212° weich werden und bei 217° unter völliger Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
HCl	14.10	14.15 pCt.

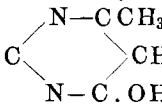
Das Pikrat, C₁₂H₁₂N₂O₂ · C₆H₂(NO₂)₃OH, bildet feine, gelbe, bei 175° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	15.60	15.73 pCt.

Das Silbersalz, C₁₂H₁₁N₂O₂Ag, durch Neutralisiren der mit Silbernitrat versetzten Pyrimidinlösung mit Ammoniak erhalten, ist ein in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslicher weisser Niederschlag.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₂ Ag	Gefunden
C	44.58	44.78 pCt.
H	3.40	3.59 »
Ag	33.44	33.23 »

In das Oxybenzylpyrimidin kann sehr leicht eine Acetylgruppe eingeführt werden, aber es wird lediglich das ausserhalb des Pyrimidinringes befindliche Hydroxyl acetyliert. Kocht man das Pyrimidin etwa 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid am Rückflussrohr und verdampft das mit Alkohol versetzte Reactionsproduct, so erhält man eine am besten aus Amylalkohol umzukrystallisirende Substanz, welche schwer in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform sich löst, bei 170° schmilzt und die Zusammensetzung des acetylierten Oxybenzylmethyloxy-

pyrimidins, C₆H₅ · CH(OC₂H₃O) · C , besitzt.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Gefunden
C	65.12	64.78 pCt.
H	5.43	5.48 »
N	10.85	10.89 »

Dass die Substanz thatsächlich die ihr hier zugeschriebene Constitution besitzt, zeigt die Existenz des Silbersalzes, welches als weisser, amorpher Niederschlag beim Neutralisiren einer mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung des Pyrimidins niederfällt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_2O_3Ag$
Ag	30.54	29.58 pCt.

Ausserdem ist die Leichtlöslichkeit des acetylrten Pyrimidins in Alkalien und die Leichtigkeit, mit welcher es auch mit Säuren Salze bildet, für die Stellung der Acetylgruppe in der Seitenkette beweisend.

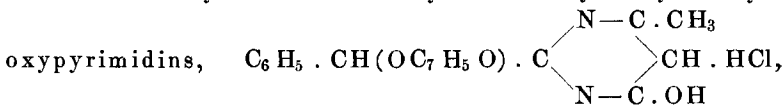
Das Pikrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet feine, gelbe, bei 160° unter Kohleabscheidung sich zersetzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	14.19	14.37 pCt.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$, wurde bei dem Versuch, eine Diacetylverbindung durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Pyrimidin zu erhalten, gewonnen. Es bildet bei 188° schmelzende Krystalle.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$	Gefunden
N	9.51	9.42 pCt.
Cl	12.05	11.94 »

Beim kurzen Erhitzen des Pyrimidins mit Benzoylchlorid erhält man das Chlorhydrat des benzoylrten Oxybenzylmethyl-

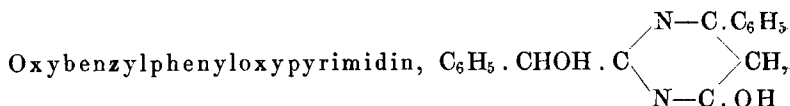


welches auf Zusatz von Alkohol zur Reactionsmasse zum grössten Theil sich abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet die Verbindung kleine, verfilzte Nadelchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind, bei 238° sich schwärzen und bei 240° schmelzen.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl$	Gefunden
N	7.85	8.51 pCt.
Cl	9.96	9.46 »

Die freie Base wurde durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge zu der alkoholischen Lösung des Salzes bereitet und ist eine bei $205-208^\circ$ schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether schwer lösliche Substanz.

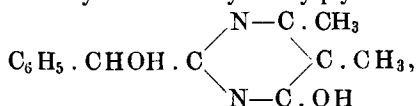
	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
C	67.46	67.66 pCt.
H	5.33	5.30 »



aus dem Amidin und Benzoylessigäther dargestellt bildet dünne, leicht verfilzende Nadeln, die kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol und heissem Eisessig, in Alkalien und in Säuren sich lösen und bei 212° erweichen, bei 218° schmelzen.

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 73.78	72.59 pCt.
H 5.04	5.20 »
N 10.07	10.21 »

Oxybenzyl dimethyl oxypyrimidin,



aus dem Amidin und Methylacetessigäther dargestellt, ist in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich und schmilzt bei 155° .

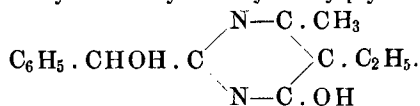
Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 67.83	67.15 pCt.
H 6.09	6.93 »
N 12.17	12.76 »

Das Silbersalz, $C_{13}H_{13}N_2O_2 Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

Gefunden	Berechnet
Ag 32.33	32.05 pCt.

Dieses Pyrimidin ist zuerst aus Eisessig umkrystallisirt und dadurch glänzende Nadelsterne erhalten worden, welche das Acetat des Pyrimidins darstellen (gefunden 9.95 pCt. N, berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O \cdot C_2H_4O_2$: 9.65 pCt. N), aber schon bei 100° sich zu dem freien Pyrimidin zersetzen.

Oxybenzyl methyläthyl oxypyrimidin,



Aus dem Amidin und Aethylacetessigäther dargestellt, bildet bei $148-152^\circ$ schmelzende kleine Nadeln.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 68.85	69.01 pCt.
H 6.56	6.85 »

Die Ausbeute an Pyrimidinen wird sehr beeinträchtigt durch die gleichzeitige Entstehung grösserer Mengen harziger Producte, von welchen die Pyrimidine nur schwer zu trennen sind.

III. Ueber Imidoäther aus Ortho- und Paraoxyäthylbenzonitril.

(Bearbeitet von Paul Eberhardt.)

Diese zu anderen Zwecken ausgeführten Versuche sind durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit des Hrn. Dr. Duisberg, welcher mir in grösseren Quantitäten Ortho- und Paraphenetidin, dargestellt in den Fabriken vorm. Fr. Beyer & Co. in Elberfeld, zur Verfügung stellte, in hohem Maasse gefördert worden. Zwar ist zum Theil vom Phenol ausgehend Ortho- und Paranitrophenetol und daraus Amidophenetol im Laboratorium bereitet worden, jedoch ist die Materialbeschaffung bei den bescheidenen Kräften eines kleinen Laboratoriums mit so bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, dass eine eingehende Untersuchung, namentlich der Paraverbindungen, ohne das Entgegenkommen des Hrn. Duisberg kaum möglich gewesen wäre. Ich spreche ihm deshalb auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Das Orthoäthoxybenzonitril, $C_6H_4(O C_2H_5).CN$ wurde aus selbstbereitetem *o*-Phenetidin dargestellt, indem Orthonitrophenol mit Kaliumhydrat und Bromäthyl äthylirt, dann amidirt und dann nach der Sandmeyer'schen Methode in das Cyanid übergeführt wurde. Das Cyanid ist ein gelbliches, bitter schmeckendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei 258° siedendes Oel, in Alkohol, Aether, Ligroin etc. leicht löslich.

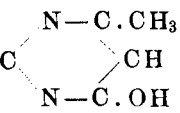
	Ber. für C_9H_9NO	Gefunden
C	73.47	73.24 pCt.
H	6.12	6.47 »
N	9.52	9.70 »

Die Ueberführung dieses Nitrils in den salzsauren Imidoäther ist mit Schwierigkeiten verknüpft und gelingt nur theilweise. Leitet man Salzsäuregas in das mit der berechneten Menge Alkohol vermischte Nitril, so bleibt die Masse im geschlossenen Gefäss flüssig; im Exsiccator in offener Schale stehend wird sie allmählich theilweise fest, indem ein Theil zu dem salzsauren Imidoäther erstarrt, ein anderer Theil Nitril bleibt und endlich ein dritter Theil in Folge Zersetzung des salzsauren Imidoäthers in *o*-Aethoxybenzamid übergeht. Es konnte deshalb der salzsaure Imidoäther nicht direct analysirt werden. Bei verschiedenen anderen Versuchen wurde neben dem Nitril nichts anderes als das Amid erhalten, als eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, aus zarten Nadeln bestehende Krystallmasse. (Der Stickstoffgehalt ist zu hoch gefunden worden.)

Ber. für $C_6H_4(O C_2H_5).CONH_2$	Gefunden	
	I.	II.
C	65.46	65.25 65.71 pCt.
H	6.66	6.78 6.57 »
N	8.45	9.93 — »

Daher wurde der rohe, Nitril und Amid enthaltende salzsaure Imidoäther durch alkoholisches Ammoniak in das salzsaure Amidin übergeführt und letzteres durch Waschen mit wenig Wasser von Salmiak, durch Ausziehen mit Aether von Nitril und Amid gereinigt. Das salzsaure *o*-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot C \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ bildet farblose, kurze, sechsseitige Säulen, die leicht in Wasser und Alkohol sich lösen und bei 218° schmelzen.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O \cdot HCl$	Gefunden
N 13.97	14.45 pCt.
Cl 17.70	16.88 »

Mit Hilfe von Acetessigäther wurde das *o*-Aethoxyphenyl-methoxyypyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot C$  als eine schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche, bei 146° schmelzende, in kurzen Säulen krystallisirende Substanz erhalten.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N 12.17	12.22 pCt.

Leichter gelang die Darstellung des Imidoäthers aus der Paraverbindung. Paraphenetidin, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot NH_2$ aus der Fabrik vorm. Fr. Beyer & Co. wurde nach der Sandmeyer'schen Methode in das Nitril übergeführt, welches trotz wiederholten Umkrystallisirens und mehrfachem Fractioniren mit einer kohlenstoffreicheren Verbindung verunreinigt blieb, so dass die physikalischen Eigenschaften des in unseren Händen befindlichen Nitrils für die reine Verbindung vielleicht nicht ganz maassgebend sein dürften. Unser Nitril stellte grosse, gut ausgebildete, gelbliche schiefrhombische Säulen dar von bitterem Geschmack, schmolz bei 69° , siedete unzersetzt und scharf bei 258° , liess sich mit Wasserdämpfen leicht übertreiben und zeigte sich leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Aceton.

Ber. für $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot CN$	Gefunden		
C 73.47	75.24	74.88	75.26 pCt.
H 6.12	7.15	6.76	6.22 »
N 9.52	10.01	9.97	10.09 »

Dagegen gelang es leicht, die Derivate des Nitrils in reinem Zustande zu gewinnen. Mit äquimolecularer Menge Alkohol vermischt und mit Salzsäure gesättigt bildeten sich, wenn das Reactionsproduct nach achttägigem Stehen in verschlossener Flasche noch einige Tage in offener Schale über Natriumhydrat und Schwefelsäure verweilte, neben den leicht erkennbaren grossen schiefen Säulen des auskrystallisirenden Nitrils weisse Nadeln des salzsauren Para-Aethoxybenzimidäthers, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot C \cdot NH \cdot OC_2H_5 \cdot HCl$, welcher zwar

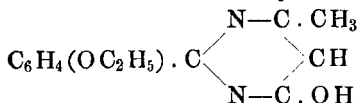
nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte, welcher aber beim Erhitzen in normaler Weise wie alle salzsauren Imidoäther in Chloralkyl und das *p*-Aethoxybenzamid, $C_6H_4(OC_2H_5).CONH_2$, sich zersetzte. Dasselbe Amid wurde auch aus dem salzsauren Amidin auf Zusatz von Natronlauge erhalten. Das Amid bildet bei 206° schmelzende Säulen und ist schwerer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich.

Ber. für $C_6H_4(OC_2H_5)CONH_2$		Gefunden	
C	65.46	65.15	65.69 pCt.
H	6.66	6.57	7.00 »
N	8.48	8.89	8.64 »

Der rohe salzsaure Imidoäther wurde mittelst alkoholischen Ammoniaks in das salzsaure *p*-Aethoxybenzamidin übergeführt und dieses nach Verjagen des Alkohols durch Waschen mit Aether von der grössten Menge des beigemengten Nitrils und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol völlig gereinigt. Es bildet sechsseitige Säulen von bitterem Geschmack, ist ziemlich schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich und schmilzt bei 260° .

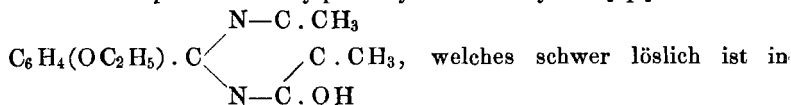
Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5).C.NH.NH_2.HCl$		Gefunden	
C	53.87	53.81	pCt.
H	6.48	6.03	»
N	13.97	14.31	»
Cl	17.70	17.66	»

Mit Natronlauge und Acetessigäther giebt dieses salzsaure Amidin bei mehrtägigem Stehen eine Harzmasse, welche aus Alkohol in kurzen weissen Prismen krystallisirt, die sehr schwer in Wasser, kaum in Aether, leichter in Alkohol sich lösen und bei 204° schmelzen. Sie sind das *p*-Aethoxyphenylmethoxyypyrimidin,



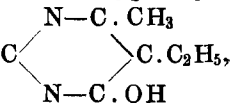
Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$		Gefunden	
C	67.83	67.47	pCt.
H	6.08	5.73	»
N	12.17	12.35	»

Mit Methylacetessigäther erhält man in gleicher Weise das *p*-Aethoxyphenyldimethoxyypyrimidin,



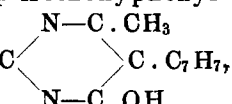
Alkohol und daraus in bei 216° schmelzenden kleinen Prismen krystallisirt.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 68.86	68.58 pCt.
H 6.55	6.10 »
N 11.47	11.21 »

Mit Aethylacetessigäther erhält man das *p*-Aethoxyphenylmethyläthoxyppyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot C$  $C \cdot C_2H_5$,

welches aus heissem Alkohol, worin es ziemlich leicht sich löst, in langen, bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C 69.77	69.62 pCt.
H 6.97	7.03 »
N 10.86	11.21 »

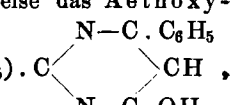
Mit Benzylacetessigäther erhält man das *p*-Aethoxyphenylmethylbenzyloxyppyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot C$  $C \cdot C_7H_7$,

welches auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in glänzenden, bei 242° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C 75.0	75.15 pCt.
H 6.25	6.60 »
N 8.75	9.05 »

Acetylmalonsäureäther liefert mit dem Aethoxybenzamidin unter Abspaltung von Kohlensäure dasselbe Aethoxyphenylmethoxyppyrimidin, wie der Acetessigäther selbst. Die Krystalle schmolzen bei 204° und ergaben in der Analyse mit den berechneten ziemlich übereinstimmende Zahlen:

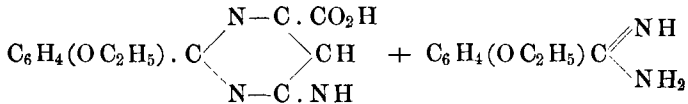
Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 67.83	68.32 pCt.
H 6.08	6.30 »
N 12.17	12.14 »

Benzoylessigäther giebt in normaler Weise das Aethoxyphenylphenyloxyppyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5) \cdot C$  CH ,

welches aus Alkohol in breiten, bei 274° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Ber. für C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	Gefunden
C 73.98	74.30 pCt.
H 5.47	5.95 »
N 9.59	9.62 »

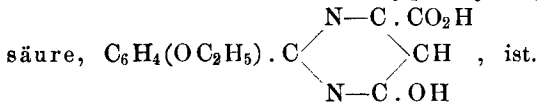
Dagegen liefert Oxalessigäther ähnlich wie mit Benzamidin selbst zunächst das Amidinsalz der zu erwartenden Pyrimidincarbon-säure (vergl. diese Berichte XXII, 2615). Das beim Stehenlassen von salzsaurem Aethoxybenzamidin, Natriumhydrat und Oxalessigäther in äquivalenten Mengenverhältnissen sich abscheidende Harz, in welchem zahlreiche Krystalle eingebettet sich befinden, wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und liefert weisse glänzende Säulen, welche bei 275° erweichen und bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Die Zusammensetzung der Verbindung ist C₂₂H₂₄N₄O₅ oder



sie ist demnach das Amidinsalz der Aethoxyphenyloxy-pyrimidincarbon-säure.

Ber. für C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₅	Gefunden
C 62.27	62.83 62.88 pCt.
H 5.66	5.70 5.57 »
N 13.20	12.79 13.46 »

Wird diese Verbindung in schwach erwärmter Natronlauge gelöst und dann zur Lösung Salzsäure hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag, der aus heissem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt kurze, bei 248° unter Zersetzung schmelzende Nadeln darstellt und die freie Aethoxyphenyloxy-pyrimidincarbon-säure, C₆H₄(OC₂H₅) · C



Ber. für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄	Gefunden
C 60.61	60.69 pCt.
H 4.61	5.32 »
N 10.77	10.98 »

Berlin. Laboratorium der thierärztl. Hochschule.