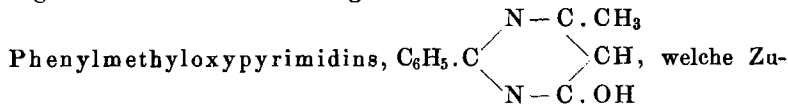


629. A. Pinner: Notizen über Imidoäther und deren Derivate.

(Eingegangen am 29. December.)

Da ich voraussichtlich für längere Zeit die weitere Untersuchung der Imidoäther und ihrer Derivate zu unterbrechen genöthigt bin, so möchte ich noch einige nachträgliche Beobachtungen und Berichtigungen hier mittheilen.

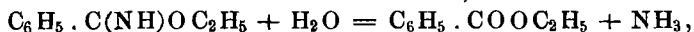
I. Einwirkung von Acetessigäther auf die Imidoäther. In der Hoffnung, in gleicher Weise wie aus den Amidinen und Acetessigäther auch aus den Imidoäthern Condensationsproducte zu erhalten, welche zu neuen Körperklassen zu führen geeignet waren, habe ich auf freien Benzimidäther, $C_6H_5 \cdot C(NH)OC_2H_5$, Acetessigäther einwirken lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet auch nach acht-tägigem Stehen keine Veränderung statt, erwärmt man aber das Gemisch im Wasserbade, so beginnt nach etwa 10 Stunden eine krystallisirte Substanz sich abzuscheiden, die beim Erkalten der Flüssigkeit sich vermehrt, während gleichzeitig in der Kühlröhre etwas Ammoniumcarbonat, welches nebenher gehende tiefgreifende Zersetzung anzeigt, sich absetzt. Der ausgeschiedene feste Körper besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt (216^0) und die übrigen Eigenschaften des aus Acetessigäther und Benzamidin sich bildenden



sammensetzung auch durch zwei Stickstoffbestimmungen bestätigt wurde:

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$	Gefunden	
N	15.05	14.84	14.69 pCt.

Dieses sehr bemerkenswerthe Resultat beweist die ausserordentlich leichte Bildung von Oxyypyrimidinen und kann wohl nur so gedeutet werden, dass ein Theil des Imidoäthers in Benzoësäureäther, welcher thatsächlich bei der Reaction entsteht, und Ammoniak zerfällt:



dass dieses Ammoniak einen anderen Theil des Imidoäthers in Alkohol und Amidin umsetzt, und letzteres endlich mit dem Acetessigäther zu Oxyypyrimidin sich condensirt.

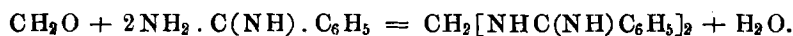
II. Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin. In meiner kurzen Mittheilung über die Einwirkung von Aldehyden auf Benzamidin im diesjährigen Ferienheft der Berichte (XXIII, 2924) habe ich auch des Formaldehyds Erwähnung gethan, ohne damals irgend welche näheren Angaben über den Verlauf der Reaction zu machen. Die Erkennung des Verlaufs der Reaction ist anfangs auf Schwierigkeiten gestossen, weil das zunächst entstehende Reactionsproduct harzig

ist und durch verdünnte Salzsäure allmählich in den krystallinischen Zustand übergeht, dadurch aber gleichzeitig zersetzt wird.

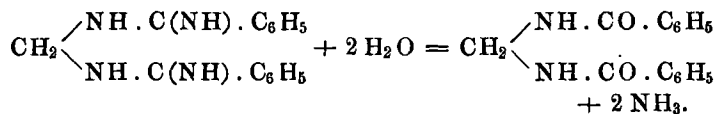
Setzt man zu einer Lösung von freiem Benzamidin in Aether-Alkohol eine concentrirte Formaldehydlösung, so verschwindet der charakteristische Aldehydgeruch sofort und die Amidinlösung erwärmt sich erheblich. Fügt man so lange Formaldehyd hinzu, bis der Geruch desselben wahrnehmbar ist, so findet nach kurzem Stehen eine sehr geringe Ausscheidung verfilzter Nadelchen statt, welche die Eigenschaften des Kyanphenins zeigten, obwohl sie schon bei 228° schmolzen (reines Kyanphenin schmilzt bei 231°), dann aber bleibt die Flüssigkeit auch nach wochenlangem Stehen klar. Setzt man zu derselben Wasser, so scheidet sich eine zähe Flüssigkeit aus, die in verdünnter Salzsäure zunächst sich löst, sehr bald aber in schönen Prismen sich abscheidet. Gleichzeitig bemerkt man das Auftreten des Formaldehydgeruchs. Dieselben Krystalle erhält man, wenn man das Amidin mit dem Formaldehyd statt bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, im Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt. Die Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren scharf bei 219.5°, sind sehr wenig auch in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Alkohol löslich, ebenso schwer oder kaum löslich in Aceton, Chloroform. Sie sind das Zersetzungsproduct des zunächst entstandenen Amidinderivats, besitzen die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_2O_2$ und sind nichts anderes als Methylendibenzamid, $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden				
C	70.87	70.02	70.34	70.79	70.70	70.99 pCt.
H	5.51	5.40	5.13	6.51	5.72	5.50 »
N	11.02	11.22	11.64	10.97	—	— »

Es ist, obwohl das ursprüngliche Reactionsproduct zwischen Formaldehyd und Benzamidin nicht hat analysirt werden können, mehr als wahrscheinlich, dass zunächst 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Benzamidin unter Abspaltung von Wasser sich mit einander verbinden:



Diese Verbindung ist die zähe, durch Wasserzusatz zu der Reactionsflüssigkeit sich ausscheidende Masse, welche bei der leichten Beweglichkeit der Imidogruppe durch verdünnte Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Wasser beim Erwärmen sich zersetzt in Ammoniak und Methylendibenzamid:



Es hatte für mich kein Interesse, diese Reaction zu verfolgen.

III. Ueber die Aetherificirung der Oxyppyrimidine. Im Jahre 1885¹⁾ habe ich den Aethyläther des Phenylmethoxyppyrimidins aus dem Phenylmethylchloropyrimidin dargestellt und demselben die

Constitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N} - \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}$ zugeschrieben. Im ver-

gangenen Jahre habe ich dann aus dem Dimethoxyppyrimidin mittels Kaliumhydrat und Bromäthyl einen Aethyläther dargestellt²⁾, dem ich

in gleicher Weise die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N} - \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}$ beilegte.

Kurz darauf hatte E. v. Meyer in einer brieflichen Mittheilung mich darauf aufmerksam gemacht, dass der letztere Aether wegen seines hohen Siedepunkts (260°) wahrscheinlich die Constitution

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N} - \text{CO} \end{array}$ besitzt, dass also bei ihm das Alkyl

nicht am Sauerstoff, sondern am Stickstoff sich befinde, und dass die Sache leicht sich entscheiden lasse, indem beim Erhitzen mit Salzsäure der Aether sich zersetzen würde, falls er eine Oxäthylgruppe enthielte, anderenfalls aber nicht. Denn Hr. E. v. Meyer hatte, wie mir damals entgangen war, aus der »Oxybase« des Kyanäthins, welche bekanntlich, wie er später nachgewiesen hat, Diäthylmethoxyppyrimidin ist, zwei isomere Aethyläther erhalten, von denen der eine aus dem chlorirten Pyrimidin mittels alkoholischer Kalilauge gewonnen³⁾, ein bei 229—231° siedendes Oel ist und durch Salzsäure bei 200° unter Abspaltung von Chloräthyl und Bildung von Oxyppyri-

midin sich zersetzt, so dass derselbe $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} - \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ zu-

sammengesetzt sein muss, während der andere, durch Erhitzen der »Oxybase« mit Bromäthyl auf 160° dargestellt, ein bei 42° schmelzender, bei 267—268° siedender Körper ist, welcher bei 200° durch Salzsäure nicht zersetzt wird und Oxydationsproducte liefert, welche

seine Constitution als $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} - \text{CO} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ unzweifelhaft

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2851.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1616.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 22, 277.

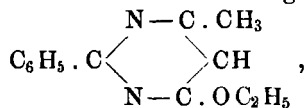
machen ¹⁾. Ich freue mich, hier mittheilen zu können, dass thatsächlich es so gut wie sicher ist, dass der von mir beschriebene Aethyläther des Dimethyloxyppyrimidins in seiner Constitution verschieden ist von dem Aethyläther des Phenylmethyloxyppyrimidins. Beide lassen sich leicht bereiten durch Erhitzen des betreffenden Oxyppyrimidins mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und überschüssigem Bromäthyl auf 100° (wenn kein Ueberschuss von Bromäthyl vorhanden ist, entstehen kaum Spuren des Aethers). In beiden Fällen erhält man hierbei das bromwasserstoffsaurer Salz des Aethers zum bei weitem grössten Theil auskrystallisirt und kann es durch einige Krystallisationen aus Alkohol reinigen. Das Salz des Dimethyloxyppyrimidinäthers ist bereits beschrieben ²⁾, das des Phenylmethyloxyppyrimidinäthers, $C_{11}H_9N_2O(C_2H_5) \cdot HBr$, enthält, wie das salzsaure Salz ³⁾, 2 H_2O als Krystallwasser, welche es schon unter 100° verliert.

Das analysirte Salz enthielt geringe Mengen von Bromnatrium als Verunreinigung.

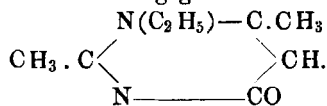
	Berechnet	Gefunden
für $C_{11}H_9N_2O(C_2H_5) \cdot HBr + 2H_2O$		
H_2O	10.9	9.55 pCt.
Br	27.1	28.10 »

Der daraus dargestellte freie Aether zeigte sich identisch mit dem früher beschriebenen, bei 30° schmelzenden.

Werden die wasserfreien bromwasserstoffsaurer Salze des Dimethyloxyppyrimidinäthers und des Phenylmethyloxyppyrimidinäthers neben einander erhitzt, so zeigen sie auffallende Unterschiede. Während das Salz der phenylirten Base schon bei ca. 150° (gerade so wie das salzsaure Salz) zu Bromäthyl und dem bei 216° schmelzenden Phenylmethyloxyppyrimidin sich zersetzt, bleibt das Salz des Dimethyloxyppyrimidinäthers bis über 200° vollkommen unverändert, erst oberhalb 250° beginnt es sich zu bräunen und erst in weit höherer Temperatur zersetzt es sich unter völliger Verkohlung (das Dimethyloxyppyrimidin schmilzt unzersetzt bei 192°). Demnach besitzt der Phenylmethyloxyppyrimidinäther thatsächlich die früher ihm beigelegte Constitution:



der Dimethyloxyppyrimidinäther dagegen die Constitution:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 26, 350 und 39, 270.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1616.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2851.

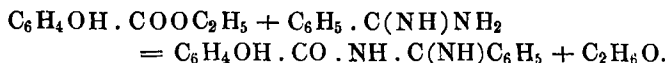
IV. Ueber die aus aromatischen Orthooxysäureäthern und Amidinen entstehenden Producte. Vor mehreren Monaten habe ich die Producte beschrieben¹⁾, welche durch Einwirkung von Salicylsäureäther bezw. den drei Kresotinsäureäthern auf Benzamidin entstehen. Es ist dort mitgetheilt worden, dass die Reaction beispielsweise zwischen Salicylsäureäther und Benzamidin im Sinne der Gleichung:



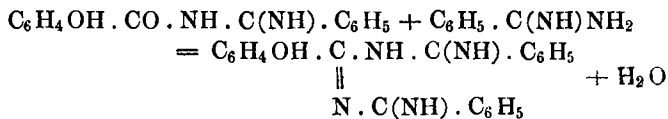
verläuft, und es ist damals unentschieden geblieben, ob das Phenolhydroxyl bei dieser Reaction sich theiligt oder nicht. Denn die Reaction war in der Absicht studirt worden, um zu erfahren, ob die Aether der aromatischen Orthooxysäuren sich ähnlich verhalten den β -Ketonsäureäthern, und mit den Amidinen die von Weddige entdeckten Chinazoline liefern. Bei der weiteren Untersuchung der gewonnenen neuen, sehr stabilen Verbindungen hat sich, wie von vornherein zu erwarten war, herausgestellt, dass der Phenolsauerstoff nicht durch Stickstoff ausgetauscht wird. Erhitzt man nämlich die erwähnte Verbindung $C_{21}H_{15}N_3O$ mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf $130-150^\circ$, so wird sie zersetzt, und zwar zunächst wohl in Benzamidin und Salicylsäure; diese beiden Stoffe aber erleiden durch die Salzsäure weitere Zersetzung, und zwar das Benzamidin in Ammoniak und Benzamid bezw. Benzoësäure; die Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure. Thatsächlich sind Ammoniak, Benzamid, Benzoësäure, Phenol und Kohlensäure als Zersetzungsproducte aufgefunden worden.

Der Verlauf der recht bemerkenswerthen Reaction, die später wohl wieder aufgenommen werden wird, könnte der folgende sein:

Beim Stehenlassen, besser beim mässigen Erwärmen von freiem Benzamidin mit Salicylsäureäther (oder Kresotinsäureäther) findet zum grösseren Theile einfach eine Verseifung des Salicylsäureäthers statt und es entsteht als Hauptproduct salicylsaures Benzamidin. Nebenher aber bildet sich das Amidid der Salicylsäure:

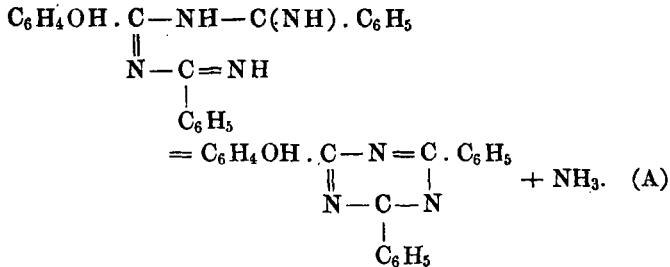


Dieses Amidid verbindet sich mit noch einem Molekül Benzamidin

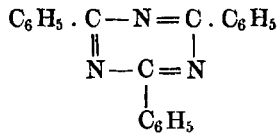


¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2934.

und aus der nun entstandenen Verbindung spaltet sich sofort Ammoniak ab:

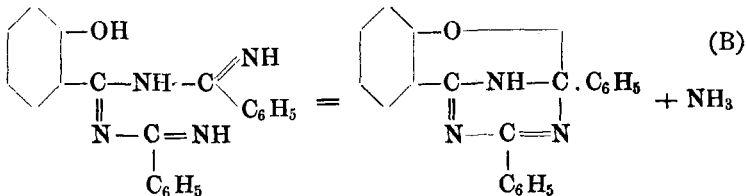


Es würde sich also Oxykyanphenin bilden und deshalb sich auch leicht die grosse Beständigkeit der neuen Verbindungen erklären, da sie dem Kyanphenin:



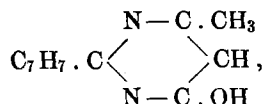
analog constituirt wären, nur dass bei ihnen in einem Phenyl noch ein Hydroxyl sich befände.

Dieser Annahme steht jedoch die Unlöslichkeit der Verbindungen selbst in kochender Natronlauge entgegen, während bei einem hydroxylierten Kyanphenin Leichtlöslichkeit in Natronlauge vorauszusetzen wäre. Es ist deshalb nicht gerade wahrscheinlich, dass das Hydroxyl der Salicylsäure u. s. w. in diesen Verbindungen völlig unverändert vorhanden ist, vielmehr dürfte die bei Orthoverbindungen so leichte Ringschliessung auf Kosten des Hydroxylwasserstoffs vor sich gehen und die durch Gleichung A ausgedrückte Condensation vielmehr in folgender Weise verlaufen:

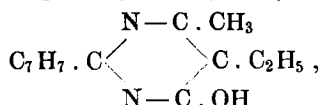


Ob die Condensation im Sinne der Gleichung (A) oder (B) erfolgt, dürfte dadurch zu entscheiden sein, dass im ersteren Falle auch die Aether der Meta- und Paraoxybenzoësäure mit Benzamidin isomere Condensationsproducte liefern müssten, im zweiten Falle aber nicht, weil hier die Orthostellung des Hydroxyls von wesentlichem Einflusse ist. Ich behalte mir vor, später in diesem Sinne einige Versuche anzustellen.

V. Ueber einige Pyrimidine des Tolenylamidins. Da ich in letzterer Zeit wiederholt Paratolunitril in den Imidoäther überzuführen Gelegenheit gehabt habe, so habe ich das vorhandene Material zur Darstellung einiger Pyrimidine benutzt. Das aus dem Tolenylamidin und Acetessigäther erhältliche *p*-Tolylmethyloxyypyrimidin,



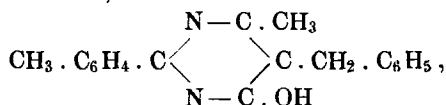
ist bereits früher von Glock in meinem Laboratorium dargestellt und in diesen Berichten XXI, 2658 beschrieben worden. Die Pyrimidine entstehen sehr leicht, wenn man die Lösung des salzsauren Tolenylamidins in 50procentigem Alkohol mit dem entsprechenden β -Keton säureäther etwa 14 Tage zusammen stehen lässt. Das mittels Aethylacetessigäther erhaltene *p*-Tolylmethyläthyloxyypyrimidin,



bildet haarförmige, bei 218° schmelzende Nadeln, die nicht in Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich lösen.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 12.28	12.03 pCt.

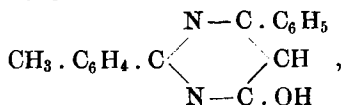
Das mittels Benzylacetessigäther zu gewinnende *p*-Tolylmethylbenzyloxyypyrimidin,



bildet feine Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, kaum löslich auch in kochendem Alkohol, dagegen ziemlich leicht löslich in Pyridin, woraus sie umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen bei 240°.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 9.59	9.50 pCt.

Mittels Benzoylessigäther erhält man ein in feinen Nadeln sich abscheidendes *p*-Tolylphenyloxyypyrimidin,



welches ebenfalls nicht in Wasser, sehr wenig auch in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Pyridin sich löst und oberhalb 290° schmilzt.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 10.76	10.68 pCt.