

239. A. Pinner: Ueber das sog. Dibenzimidin.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung vom 25. April von
Hrn. A. Pinner.)

Im Januarheft unserer Berichte vom Jahre 1878 habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Friedr. Klein eine Verbindung beschrieben,¹⁾ welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das damals eben entdeckte Benzamidin erhalten worden war. Diese Verbindung hatte in der Analyse folgende Zahlen ergeben:

$$C = 75.34 \text{ pCt.}, \quad H = 5.70 \text{ pCt.}, \quad N = 18.41 \text{ pCt.}$$

Aus diesen Zahlen liess sich nur die Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ berechnen, welche die Zusammensetzung besitzt:

$$C = 75.33 \text{ pCt.}, \quad H = 5.83 \text{ pCt.}, \quad N = 18.83 \text{ pCt.}$$

Auch die Entstehung der Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ liess sich sehr leicht dadurch erklären, dass durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Benzamidin aus zwei Molekülen des Letzteren ein Mol. Ammoniak abgespalten würde. Wir haben damals die Reaktionsgleichung aufgestellt:



und die Verbindung zuerst als Dibenzenyylimidoimid, später kürzer als Dibenzimidin bezeichnet.

Da bei der Zuverlässigkeit des Hrn. Klein, welcher die Analysen ausgeführt hat, nicht der geringste Zweifel an der Richtigkeit derselben aufkommen konnte, wurden nicht nur die Producte, welche man bei der ganz in gleicher Weise verlaufenden Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tolensylamidin und auf Naphtamidin erhielt als Ditolensylimidin, $C_{16}H_{17}N_3$,²⁾ und Dinaphtimidin, $C_{22}H_{17}N_3$,³⁾ aufgefasst, obwohl die Analysenresultate nicht mehr so gut auf die aufgestellte Formel stimmten, sondern es wurde auch das Dibenzimidin später⁴⁾ behufs Sicherstellung seiner Constitution in ein Bromid, ein Nitroproduct, eine Sulfonsäure übergeführt und bei den analysirten Verbindungen stets leidlich stimmende Zahlen erhalten. Freilich war eine Eigenschaft des vermeintlichen Dibenzimidins, welche mit der aufgestellten Formel nicht gut in Einklang zu bringen war, beobachtet worden, nämlich die ausserordentliche Festigkeit desselben. Während alle Imidoverbindungen, welche die Gruppe $C=NH$ besitzen und in sehr grosser Zahl allmählich bekannt geworden sind, die Imidogruppe sehr leicht durch Sauerstoff austauschen lassen, war beim Dibenzimidin eine Abspaltung des Stickstoffs nur bei sehr

¹⁾ Diese Berichte XI, 8.

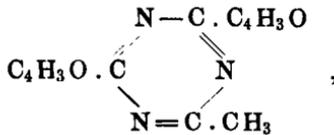
²⁾ Diese Berichte XXI, 2257.

³⁾ Diese Berichte XXV, 1437.

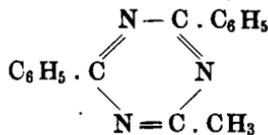
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2711.

heftigem Angriff durch starke Alkalien oder Säuren bei hoher Temperatur und nur unter völligem Zerfall des Moleküls möglich. Ausserdem war es in keiner Weise möglich, ein Silbersalz des Imidins zu erhalten, während z. B. das Succinimidin ein solches Salz mit grosser Leichtigkeit liefert. Jedoch die Analyse musste alle Bedenken zerstreuen.

Als ich aber neulich eine Anzahl von Derivaten des Furfurans darstellte¹⁾ und auf das Furfuramidin, welches in allen seinen Reactionen dem Benzamidin sich völlig gleich verhielt, unter Anderem auch Essigsäureanhydrid einwirken liess, erhielt ich nicht das erwartete Difurfurimidin $C_4H_3O \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C(NH) \cdot C_4H_3O$, sondern das Difurylmethylkyanidin oder Difurylmethyltricyamid



dessen Entstehung a. a. O. auseinandergesetzt ist. Dieses Kyanidin zeigte aber in auffallendem Maasse gleiche Eigenschaften wie das »Dibenzimidin«: Dieselbe Beständigkeit Angriffsmitteln gegenüber, dieselbe geringe basische Kraft u. s. f., so dass ich zu der Vermuthung kommen musste, das Dibenzimidin könnte vielleicht doch trotz der vorliegenden Analyse eine ganz andere, dem Difurylmethylkyanidin entsprechende Zusammensetzung besitzen und Diphenylmethylkyanidin



sein. Eine solche Verbindung ist vor mehreren Jahren von F. Krafft und A. von Hansen²⁾ durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Benzonitril und Acetylchlorid erhalten und als Methyldiphenyltricyanid beschrieben worden. Ein Vergleich der Eigenschaften der von Krafft und v. Hansen dargestellten Substanz mit dem Dibenzimidin ergab nun merkwürdige Aehnlichkeit. Beide bilden feine Nadeln, welche bei 110° schmelzen, beide besitzen nur sehr geringe basische Eigenschaften, beide sind sehr beständig gegen Alkalien und Säuren. Ich habe deshalb das Dibenzimidin jetzt nochmals wiederholt von Hrn. Dr. Röwer analysiren lassen und gefunden, dass thatsächlich das aus Benzamidin und

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1416.

²⁾ Diese Berichte XXII, 803.

Essigsäureanhydrid erhaltene Product nicht die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$, sondern $C_{16}H_{13}N_3$ besitzt, dass es nicht Dibenzimidin, sondern Diphenylmethylkyanidin ist.

0.1521 g Substanz gaben 23 ccm Stickstoff bei 20° C und 756 mm Barom.
 0.1596 g Substanz gaben 22.6 ccm Stickstoff bei 12° C und 753 mm Barom.
 0.1580 g Substanz gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 13° C und 753 mm Barom.
 0.1539 g Substanz gaben 0.4360 g Kohlensäure und 0.781 g Wasser.
 0.2450 g Substanz gaben 0.6940 g Kohlensäure und 0.1303 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$
N	17.00	17.21;	16.65,	16.67	18.83 pCt.
C	77.73	77.26,	77.25,	—	75.33 »
H	5.26	5.63,	5.90,	—	5.80 »

Vergegenwärtigt man sich, dass das Benzimidin sehr leicht durch rauchende Schwefelsäure in Benzoylbenzamidin, also in ein Benzamidinderivat übergeführt wird, so wird man es auch leicht verstehen, dass unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid das Benzimidin mit Acetylchlorid dieselbe Verbindung liefert wie das fertige Benzimidin für sich mit Essigsäureanhydrid.

Es ist also das Dibenzimidin und mit ihm das Ditolenylimidin, das β -Dinaphtimidin aus der chemischen Literatur zu streichen. Das Dibenzimidin ist Diphenylmethylkyanidin, das Ditolenylimidin ist Ditolylmethylkyanidin, $C_{18}H_{17}N_3$, das Dinaphtimidin ist Dinaphtylmethylkyanidin, $C_{24}H_{17}N_3$. Die früher für diese beiden Verbindungen gefundenen Zahlen stehen mit der neuen Formel besser im Einklang wie mit der zuerst aufgestellten Formel.

So sind früher¹⁾ gefunden worden für das vermeintliche Ditolenylimidin:

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}N_3$
C	78.54	77.63	76.50 pCt.
H	6.18	6.65	6.77 »
N	15.27	17.18	16.73 »

Für das vermeintliche Dinaphtimidin sind gefunden worden:

	Ber. für $C_{24}H_{17}O_3$	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$
C	82.99	82.18		81.73 pCt.
H	4.90	5.28		5.26 »
N	12.10	12.07	11.87	13.00 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2657.

Nur eine Verbindung, das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf das Isophthalamidin, $C_6H_4.(C.NH.NH_2)_2$, dessen Deutung bereits früher einige Schwierigkeit bereitete, lässt sich mit den damals gefundenen Zahlen nicht ohne Weiteres als ein Tricyanid deuten. Ueber diese Verbindung, deren nochmalige Darstellung ich beabsichtige, möchte ich weitere Mittheilung mir vorbehalten.

240. F. Kehrmann und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azonium-Verbindungen II.

[Mittheilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Verfolg unserer Beobachtung über die Einwirkung des Benzils auf Phenyl-*o*-phenylendiamin haben wir einige andere Diketone mit alkylirten *o*-Diaminen zusammengebracht und eine Anzahl von Basen erhalten, von denen wir einige hier kurz beschreiben wollen.

Diacetyl und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

Beide Componenten wirken lebhaft aufeinander ein, wenn man moleculare Mengen derselben in concentrirter alkoholischer Lösung unter Abkühlen zusammengiebt. Aus der gelb gewordenen Mischung fallen nach kurzer Zeit gut ausgebildete schwefelgelbe tafelförmige Krystalle aus, welche möglichst bald abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und sofort trocken gepresst werden müssen. Die Mutterlauge zersetzt sich auch im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur äusserst schnell unter Rothfärbung und Abscheidung eines in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen dunkelrothen Pulvers, welches sich bei zu langsamem Arbeiten den gelben Krystallen beimischt. Bei dem Versuche, die gelben Tafeln umzukrystallisiren, tritt dieselbe Zersetzung ein; getrocknet ist die Substanz ganz beständig.

Die Analyse des gepulverten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgendes Resultat:

- I. 0.2223 g gaben 0.6719 g Kohlensäure (nach Messinger),
 II. 0.1868 g gaben 0.5641 g Kohlensäure » »
 III. 0.2365 g gaben 0.1290 g Wasser und 24.7 ccm Stickstoff bei 23° und 765 mm.

	Ber. auf $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	82.05	82.42	82.46	—	—	
H	5.98	—	—	6.06	—	
N	11.95	—	—	—	11.60	
	99.98					100.08 pCt.