

erst bei der Verdünnung = 0,000001866 pCt. verschwindet, während bei gewöhnlichem Fluorescein bei der Verdünnung = 0,000001866 pCt. die Fluorescenz auf schwarzem Hintergrunde noch sichtbar ist.

Die Ursachen der hier auftretenden Fluorescenz kann ich bisher nicht erklären, das werden erst weitere experimentelle Untersuchungen thun können.

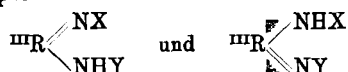
L e m b e r g. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

470. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine und Tautomerie¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Als »virtuelle Tautomerie« habe ich diejenigen Fälle der Tautomerie bezeichnet, in welchen die tautomeren Verbindungsformen der nämlichen Körperklasse angehören und daher identisch functioniren, während bei der häufiger beobachteten »functionellen Tautomerie« die desmotropen Formen in verschiedene Körperklassen fallen, wie früher ausführlich auseinandergesetzt wurde.

Die virtuelle Tautomerie ist bisher in der Gruppe der Diazoamidoverbindungen, der Amidine und der Formazylderivate am eingehendsten studirt worden, d. h. in Fällen, welche sich durch die allgemeinen Typen



veranschaulichen lassen, worin R = N (Diazoamidokörper), = CH (Amidine), = N:CH.N (Formazylderivate) ist und X und Y zwei verschiedene einwerthige Kohlenwasserstoffradicale repräsentiren. Verbindungs-paare, welche nach diesen Formeln zusammengesetzt sind, zeigen übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften und existiren demnach nur in einer einzigen Form, während ihre Entstehung und obige Formeln je zwei verschiedene Substanzen erwarten lassen.

Zur Feststellung, ob eine der bezeichneten Verbindungen nach einer fixirten Structurformel zusammengesetzt oder ob sie tautomer ist, kann weder ihre Bildungsreaction — wie unten gezeigt wird —, noch die Natur ihrer Spaltungsproducte herangezogen werden. Die angewendete Methode besteht in der Substitution des labilen Wasser-

¹⁾ Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 28, 869.

stoffatomes durch Alkylierung oder Acylierung. Entsteht dabei ein einziges Substitutionsproduct, so wird man dem entsprechenden Körper eine bestimmte Formel ertheilen können, erhält man dagegen gleichzeitig zwei isomere Substitutionsproducte, so wird er als tautomer betrachtet werden können.

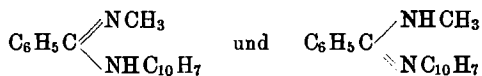
Die Tautomerie der Diazoamidverbindungen ist nach dieser Methode von Meldola und Streatfeild¹⁾ durch mehrere Versuchsreihen nachgewiesen worden. Durch Alkylierung einer grösseren Anzahl gemischter Diazoamidverbindungen gewannen sie immer ein Gemenge derjenigen zwei Alkylderivate, welche sie auch auf dem Wege der directen Synthese erhalten hatten. Dieser einfachen Interpretation der Meldola-Streatfeild'schen Versuche gegenüber scheint mir die von diesen Chemikern selbst vertretene Auffassung unhaltbar. Zu dem nämlichen Schluss führte die von mir studirte Benzoylierung eines gemischten Diazoamidkörpers.

Die Tautomerie der gemischten Amidine ist von mir ebenfalls durch Alkylierung²⁾ bewiesen worden, die der gemischten Formazylderivate folgt aus der von Pechmann und Runge studirten Acetylierung³⁾ dieser Körper.

Charakteristisch für die bisher beobachteten Fälle der Tautomerie ist nun, dass in denselben — vergl. die obigen Formeln — X und Y immer chemisch ähnlich functionirende Radicale, wie z. B. C_6H_5 , $C_6H_4 \cdot CH_3$, C_6H_4Br , $C_6H_4NO_2$, repräsentiren. Die vorliegende Untersuchung wurde angestellt, um zu prüfen, ob Tautomerie auch dann nachweisbar ist, wenn X und Y in ihren Eigenschaften weiter auseinandergehen. Sie führte zu dem früher schon vermutheten Resultat, dass keine Tautomerie stattfindet, wenn X und Y chemisch ungleich functionirende Radicale repräsentiren. Dies wurde durch die Untersuchung folgender Fälle bewiesen:

1. X = CH_3 , Y = $\beta-C_{10}H_7$: Benzenyl-methyl- β -naphtylamidin.

Für dieses gemischte Amidin giebt es zwei Möglichkeiten:

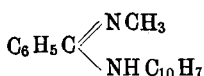


Aus Benznaphtalidimidchlorid und Methylamin einerseits und aus dem Imidchlorid des Methylbenzamids und Naphtylamin andererseits erhält man zwei Verbindungen, welche physikalisch, krystallographisch und chemisch identisch sind. Soweit herrscht vollkommene Analogie mit den früher beschriebenen Phenyltolylamidinen. Während aber letztere tautomer sind, indem sie durch Methyliren ein Gemenge der

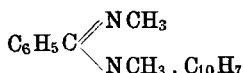
¹⁾ Chem. Soc. Journ. 51, 102, 434; 53, 664; 55, 412; 57, 785.

²⁾ Diese Berichte 28, 869. ³⁾ Diese Berichte 27, 1679, 1693.

beiden möglichen Methylderivate liefern, kommt dem erhaltenen Methylnaphtylamidin eine bestimmte Formel und zwar

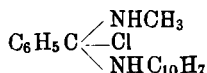


zu, weil es durch Methylierung nur in ein einziges Product, nämlich in

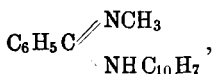


übergeht. Der Beweis dafür wurde durch Vergleich des Reactionsproductes mit den beiden möglichen dimethylierten Naphtylamidinen geführt.

Sieht man zur Erklärung der Bildung des nämlichen Amidins von bestimmter Structur nach den beiden Reactionen von immerhin nicht unmöglichen Umlagerungen ab, so liegt folgende Annahme über die Amidinbildung am nächsten. Zuerst wird die Base an das Imidchlorid addirt, wodurch in beiden Fällen natürlich das nämliche Additionsproduct



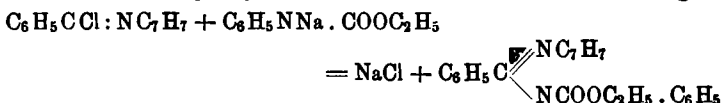
entstehen muss. Dieses zerfällt dann in einerlei Weise in Salzsäure und das gemischte Amidin:



indem das Chloratom mit dem Wasserstoffatom des Methylaminrestes, d. h. dem basischeren der beiden substituirten Ammoniakreste, austritt. Diese Annahme lässt es als selbstverständlich erscheinen, dass bei chemisch ähnlicheren X und Y, wie z. B. bei den Phenyltolylamidinen, der Salzsäureaustritt in zweierlei Sinn erfolgen kann und drängt zu der früher schon erwähnten Anschauung, dass die virtuelle Tautomerie hervorgerufen wird durch die gleichzeitige Entstehung zweier nicht trennbarer, desmotroper Isomeren, welche in einer gewissermaassen racemischen Verbindungsform auftreten. Die Thatsache, dass virtuell tautomere Körper bei der kryoskopischen Untersuchung monomolekulare Zahlen¹⁾ geben, spricht ebensowenig gegen diese Anschauung, wie das analoge Verhalten der Traubensäure gegen die übliche Auffassung dieser Verbindung. Dagegen muss es Bedenken erregen, dass die »Racemie« der Amidine nach Substitution des Imidwasserstoffes nicht mehr zu beobachten ist und noch mehr, dass unter

¹⁾ Benzenylphenyltolylamidin, Mol.-Gew. 197, gab in Benzol im Mittel 192. Vergl. auch die Molekulargewichtsbestimmung gemischter Diazoamidoverbindungen von Meldola und Streatfeild, Journ. of the chem. Soc. 57, 804.

Bedingungen, unter welchen nur ein Amidin von bestimmter Structur entstehen sollte, ebenfalls tautomere Körper auftreten. Letzteres folgt aus einer noch nicht publicirten Beobachtung über das Benzenylphenyltolylamidin. Durch Einwirkung von Benz-*p*-toluidimidchlorid auf Natriumphenylurethan entstehen nach der Gleichung:



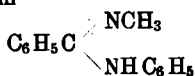
Kochsalz und ein am Stickstoff carbäthoxylirtes Amidin, welches leider nicht krystallisirte und sich von den bekannten Amidinen durch seine Unlöslichkeit in Säuren unterschied. Durch Verseifung mit Kali geht es nicht in das structuranaloge Amidin, in welchem sich an Stelle der Carbäthoxylgruppe ein Wasserstoffatom befindet, sondern in das früher beschriebene tautomere Benzenylphenyltolylamidin vom Schmp. 132° über.

Analyse: Ber. Proc.: N 9.8.

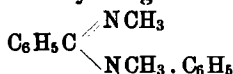
Gef. » » 9.8.

2. X = CH₃, Y = C₆H₅: Benzenyl-methylphenylamidin.

Darstellung und Untersuchung erfolgten nach den bei der Naphtylverbindung angewandten Methoden und führten zu analogen Resultaten. Es wurde nur ein Amidin



erhalten, welches bei der Methylierung ebenfalls nur ein Product,

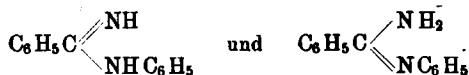


lieferte. Nimmt man auch hier an, dass der Amidinbildung eine Additionsreaction vorausgeht, so kann die Salzsäureabspaltung wieder nur unter Austritt des in dem stärker basischen Rest befindlichen Wasserstoffatoms erfolgt sein.

Sind die vorstehenden aus den Resultaten der Methylierung auf die Constitution der ursprünglichen Amidine gezogenen Schlüsse auch nicht ganz einwandfrei, so folgt aus ihnen doch mit Bestimmtheit, dass das Auftreten der Tautomerie bei den Amidinen von der relativen Natur der Substituenten abhängig ist.

3. X = H, Y = C₆H₅: Benzenylphenylamidin.

Die Untersuchung, ob diese Verbindung in den beiden möglichen Formen

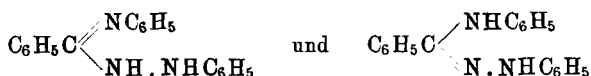


existirt oder ob diese tautomer sind und welche Formel eventuell dem bereits bekannten Amidin zu ertheilen ist, konnte noch nicht abge-

geschlossen werden. Die bisherigen Ergebnisse der systematischen Methylierung machen es aber höchst wahrscheinlich, dass die Verbindung keine Tautomerie zeigt und das bekannte Benzenylphenylamidin, wie auch Bernthsen annimmt, nach der ersteren der beiden obigen Formeln zusammengesetzt ist.

4. $X = C_6H_5$, $Y = NHC_6H_5$: Benzenyl-phenylanilamidin.

Bei der Untersuchung dieses Amidins konnte von der Alkylierungsmethode Umgang genommen werden, weil dasselbe bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid gleichzeitig in den beiden distincten Formen:



entsteht. Beide Körper sind stabil und konnten bisher nicht in einander umgelagert werden. Auch hier liegt die Annahme am nächsten, dass zuerst Addition, dann aber Salzsäureabspaltung in zweierlei Richtung stattfindet. An die Stelle der functionellen Tautomerie tritt hier Isomerie.

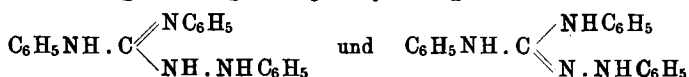
Die Trennung der beiden Amidine konnte leicht bewerkstelligt werden, weil das eine — farblose Nadeln, Schmp. 174—175° — eine schwächere Basis als das andere — gelbliche Prismen, Schmp. 119° — ist. Nach dem Verhalten gegen Quecksilberoxyd, wodurch das erstere leicht oxydirt wird, während das letztere beständig ist, wäre der bei 174—175° schmelzenden Verbindung die erstere, d. h. die Hydrazidformel, der bei 119° schmelzenden Verbindung die zweite, die Hydrazonformel, zu ertheilen. Die von Strache und Iritzer¹⁾ ausgearbeitete, auf dem ungleichen Verhalten von Phenylhydraziden und Phenylhydrazonen gegen kochende Fehling'sche Lösung beruhende Methode zur Unterscheidung dieser Körper führte in dem vorliegenden Fall zu keinem Resultat, weil beide Basen durch jenes Reagens angegriffen wurden.

Gegen diese Auffassung über die Constitution der beiden Amidine scheint zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Anilin auf das Imidchlorid des Benzoylhydrazids nur ein einziges Amidin und zwar das bei 174—175° schmelzende, durch Quecksilberoxyd leicht angreifbare entsteht — während die gleichzeitige Entstehung der beiden Isomeren oder wenigstens die des gegen Quecksilberoxyd beständigen Hydrazons zu erwarten gewesen wäre. Es kann indessen nicht befremden, dass die Reaction in diesem Falle etwas anders verläuft. Während sonst die Umsetzung zwischen Imidchlorid und Base in ätherischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen

¹⁾ Monatshefte 14, 33.

Minuten stattfindet, musste wegen der Schwerlöslichkeit und relativ geringen Reactionsfähigkeit des Benzoylphenylhydrazid-imidchlorids 8—10 Stunden in Benzollösung gekocht werden, so dass die Reactionen eigentlich nicht mehr vergleichbar sind.

Es möge daher noch unentschieden bleiben, in welcher Weise die beiden Amidine zu formuliren sind. Jedenfalls geht aus den vorliegenden Beobachtungen hervor, dass in diesem Falle Tautomerie ausgeschlossen ist. Dadurch verliert aber auch die von Marckwald und Wolff¹⁾ vertretene Anschauung, dass die beiden, den vorstehenden Verbindungen analogen Diphenylanilguanidine



tautomer sind, an Wahrscheinlichkeit.

5. Versuche, den Fall $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{NHC}_6\text{H}_5$ zu verwirklichen, führten zu keinem Resultat in der gewünschten Richtung. Weder aus Methylamin und Benzoylhydrazid-imidchlorid, noch aus Phenylhydrazin und Methylbenzamid-imidchlorid konnte ein anderes definirbares Product erhalten werden als Formazylobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Dieses ist wahrscheinlich durch Verdrängung des Methylaminrestes aus einem zuerst gebildeten Amidin, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NCH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$,

durch Phenylhydrazin und darauf folgender, schon früher beobachteter spontaner Oxydation des Zwischenproductes zu Formazylobenzol entstanden.

1. Benzenyl-methyl- β -naphtylamidin.

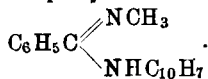
Imidchlorid des Methylbenzamids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl} : \text{NCH}_3$.

Diese für die Synthese des Amidins nothwendige, noch nicht beschriebene Verbindung wird erhalten, wenn man 2 Th. reines Methylbenzamid mit etwas mehr als 3 Th. Phosphorpentachlorid im Fractionirkolben auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Schliesslich sublimiren dabei weisse glänzende Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und nicht untersucht wurden. Der Rückstand wird im Vacuum über freier Flamme abdestillirt. Man erhält das Imidchlorid als ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von stechendem Geruch. Es siedet unter 30 mm Druck bei 112°, unter 60 mm bei 124° nicht ganz ohne Zersetzung. Unter 720 mm geht ein kleiner Antheil bei 200—205° über, die Hauptmenge zerfällt

¹⁾ Diese Berichte 25, 3116 und Ann. d. Chem. 286, 346.

in Salzsäure und einen chlorfreien, hochsiedenden Körper, der aus Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 230° krystallisirt. Er ist bisher nicht untersucht worden. Da auch das im Vacuum rectificirte Imidchlorid durch diesen chlorfreien Körper verunreinigt ist, konnten stimmende Analysenzahlen nicht dafür erhalten werden. Dass aber thatsächlich jene Verbindung vorliegt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Wasser, wodurch sie in Salzsäure und bei 78° schmelzendes Methylbenzamid verwandelt wird.

Benzenyl- β -naphtylamid-methylimidin,



Diese Verbindung entsteht ohne wesentliche Nebenproducte auf zwei Wegen:

1. Aus Methylbenzamid-imidchlorid und β -Naphtylamin. Zu 20 g Chlorid in 60 g Aether tropft man allmählich eine Auflösung von 18 g Naphtylamin in 180 g Aether und erwärmt schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad. Das sofort ausfallende Chlorid der neuen Base wird in Wasser aufgenommen und durch Natronlauge zerlegt. Die Base kann von eventuell mitgefälltem Naphtylamin durch Auskochen mit Wasser getrennt werden und wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 30 g.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Procente: C 83.1, H 6.1, N 10.8.

Gef. » » 83.6, » 6.3, » 10.7.

Diamantglänzende Krystalle aus 40 Th. kochendem Alkohol. In den üblichen Solventien schwer löslich. Schmp. 204°.

Pikrat. Löst man die Base in überschüssiger heisser alkoholischer Pikrinsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. Glänzende, schwefelgelbe Prismen, Schmp. 166.5°. — Jodid und Chlorid wurden nicht krystallisirt erhalten.

2. Aus β -Benznaphtalidimidchlorid und Methylamin. 20 g Chlorid in 100 g Aether wurden mit 20 g wässriger 33procentiger Methylaminlösung 24 Stunden lang unter zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur in Berührung gelassen. Dann wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und aus dem Filtrat die Base durch Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 18 g.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Procente: N 10.8.

Gef. » » 11.1.

Die Identität der Verbindung mit der vorher beschriebenen folgt aus dem absolut gleichen Verhalten und den Schmelzpunkten der

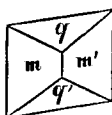
freien Base und des Pikrates und wird durch die kristallographische Untersuchung bestätigt, welche auf gefällige Veranlassung des Hrn. Prof. P. Groth Hr. Dr. Hutchinson aus Cambridge in dankenswerther Weise ausgeführt hat. Derselbe theilt darüber mit:

»Krystallsystem: monosymmetrisch (prismatische Kl.).

$$a : b : c = 1.8456 : 1 : 0.70848.$$

$$\beta = 81.39.$$

Beobachtete Formen: $a = (100) \infty P \infty$, $b = (010) \infty P \infty$, $m = (100) \infty P$, $q = (011) P \infty$.



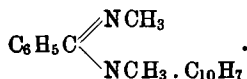
Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang und 1 mm dick; einige waren bis 5 mm lang. Von den Flächen der Prismenzone herrscht das Prisma m vor und wird sehr häufig von dem Orthopinakoid a abgestumpft, während das Klinopinakoid b nur selten und schmal zum Vorschein kommt. Das Prisma m ist parallel der Kante ma stark gestreift. Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid (100) vollkommen.

	Beobachtet	Berechnet
$c : q = (001) : (011)$	35.20	—
$a : m = (100) : (110)$	61.18	—
$a : q = (100) : (011)$	83.10	—
$a : c = (100) : (001)$	—	81.39
$m : q = (110) : (011)$	55.33	55.54
$m_1 : q = (110) : (011)$	63.36	63.28

Zwei Präparate, welche nach den beiden Methoden dargestellt worden waren, sind vollständig identisch.*

Die Base ist nicht tautomer, sondern durch obige Formel zu veranschaulichen, weil sie bei der Methylierung als einziges Product liefert:

Benzenyl- β -naphthylmethylamid-methylimidin,



Nach beiden Methoden erhaltene Präparate des Methylnaphthylamidins (je 5 g) wurden mit ca. 20 g Jodmethyl im Rohr 10 Stunden (2—3 Stunden genügen jedenfalls auch) auf 100° erhitzt. Aus dem in Wasser löslichen Theil des Reactionproductes wurde durch Natronlange eine ölige Base abgeschieden, welche, da weder sie selbst noch ihr Jodid Neigung zum Krystallisiren zeigten, sofort in das

Pikrat verwandelt wurde. Zu dem Zwecke wurde die salzsaure Lösung des Amidins mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch ein nach einiger Zeit erstarrendes Harz ausgefällt wird, welches aus viel kochendem Alkohol in orangegelben Tafeln krystallisirt. Schmp. 155.5°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{21}N_6O_7$.

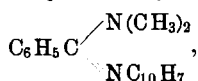
Procente: N 13.9.

Gef. » » 13.9.

Die Formel der Verbindung folgt aus ihrer Identität mit dem aus Methylbenzamid-imidchlorid und β -Methylnaphtylamin¹⁾ dargestellten Amidin. Dieses blieb ebenfalls ölig, sein Pikrat bildete orangegelbe, bei 155.5⁰ schmelzende Tafeln.

Das zur Controlle dargestellte, sich von dem vorhergehend beschriebenen durch die Stellung der Substituenten unterscheidende

Benzenyl-dimethylamid- β -naphtylimidin,



wurde durch zweitägiges Stehenlassen von 10 g Benznaphtalid-imidchlorid in 60 g Aether mit 10 g 33procentiger wässriger Dimethylaminlösung erhalten. Die aus dem salzsäurelöslichen Theil des Reactionsproductes durch Alkali abgeschiedene Base zeigte ebensowenig Neigung zum Krystallisiren wie ihr Isomeres. Sie wurde daher in ihr leicht krystallisirendes

Jodid verwandelt, indem die salzsaure Lösung durch Jodkalium ausgefällt wurde. Der langsam fest werdende Niederschlag krystallisirt aus Wasser oder aus seiner Lösung in wenig Alkohol auf Zusatz von Aether in farblosen Prismen vom Schmp. 215⁰.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2$, HJ.

Procente: N 7.0, J 31.6.

Gef. » » 7.1, » 31.9.

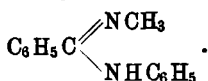
Das Pikrat krystallisirt aus viel kochendem Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmp. 150⁰.

2. Benzenyl-methylphenylamidin.

Durch Wechselwirkung 1. von Methylbenzamid-imidchlorid und Anilin und 2. von Benzanilidimidchlorid und Methylamin erhält man das

¹⁾ Das noch nicht beschriebene β -Methylnaphtylamin wurde durch Kochen von Naphtylamin mit Jodmethyl und Holzgeist gewonnen — wahrscheinlich ist es zweckmäßiger, im Einschlussrohr auf 100⁰ zu erhitzen. Aus dem noch viel unverändertes Amin enthaltenden Basengemenge wurde das Nitrosamin — farblose perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 90⁰ — dargestellt und durch Eintragen in eine Mischung von Stannochlorid, Salzsäure und Alkohol reducirt. Das fast unlösliche Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Ausbeute schlecht. Die Base, der Aethylverbindung äusserst ähnlich, bildet ein nicht erstarrendes, unter 715 mm Druck bei 296⁰ siedendes Oel.

Benzenyl-phenylamidmethylimidin,



1. Zu 10 g Methylbenzamidimidchlorid in 60 g Aether tropft man 12 g Anilin in 120 g Aether und erwärmt zuletzt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Der Niederschlag wird in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge versetzt, durch Wasserdampf vom Anilin befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadeln. Schmp. 134°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$.

Procente: N 13.3.

Gef. » » 13.5.

Pikrat. Aus der salzsauren Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Säulen, Schmp. 169°.

2. 10 g Benzanilidimidchlorid in 60 g Aether wurden mit 10 g 33 procentiger wässriger Methylaminlösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur zusammengestellt. Aus dem salzsäurelöslichen Theil des Reactionsproductes fällt Natronlauge die Base, die aus verdünntem Alkohol ebenfalls in bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$.

Procente: N 13.3.

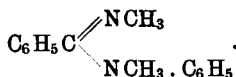
Gef. » » 13.3.

Pikrat. Gelbe Säulen, Schmp. 169°.

Jodid. Aus der salzsauren Lösung der Base durch Jodkalium gefällt. Farblose Nadeln aus Alkoholäther, Schmp. 190°.

Demnach sind die auf beiden Wegen erhaltenen Amidine identisch. Die obige Structurformel kommt der Base deshalb zu, weil sie bei der Methylierung nur ein einziges Product liefert, nämlich

Benzenyl-phenylmethylamidmethylimidin,



Präparate des nach beiden Methoden dargestellten Amidins wurden mit Jodmethyl auf 100° erhitzt. Sollte die Base keine Neigung zur Krystallisation zeigen, so ist sie durch ihr schön krystallisirendes Jodid zu reinigen. Die in allen Solventien, ausser Wasser, leicht lösliche Base krystallisirt aus heissem Ligroin in Prismen vom Schmp. 56°.

Jodid. Farblose Prismen, Schmp. 190°.

Pikrat. Gelbe Nadeln, Schmp. 174°.

Die Formel des vorstehenden dimethylirten Amidins folgt aus seiner Identität mit der aus Methylbenzamidimidchlorid und Methylanilin entstehenden Base, deren Darstellung ich Hrn. Dr. L. Vanino zu verdanken habe. Prismen aus Ligoïn, Schmp. 56°.

Jodid. Farblose Prismen, Schmp. 190°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$, HJ.

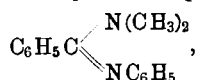
Procente: J 36.1.

Gef. » » 36.3.

Pikrat. Gelbe Nadeln, Schmp. 174°.

Die zur Controlle ebenfalls von Hrn. Dr. L. Vanino dargestellte isomere Base, das

Benzenyl-dimethylamidphenylimidin,



entsteht aus Benzanilidimidchlorid und Dimethylamin und besitzt ganz abweichende Eigenschaften. Es krystallisirt aus Ligoïn in derben Prismen vom Schmp. 73—74°.

Jodid. Glänzende Prismen, Schmp. 196°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$, HJ.

Procente: J 36.1.

Gef. » » 35.5.

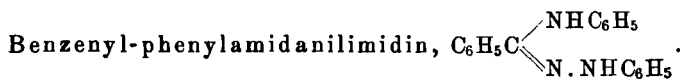
Pikrat. Gelbe Nadeln, Schmp. 126°.

3. Die Resultate und experimentellen Details über die Methylierung des Benzenylphenylamidins werden später mitgetheilt werden.

4. Benzenyl-phenylanilamidin.

Die beiden möglichen, unsymmetrisch substituirten Amidine dieser Zusammensetzung entstehen gleichzeitig in ungefähr gleichen Mengen verhältnissen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid.

Die ihnen vorläufig ertheilten Formeln werden durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd gerechtfertigt.



Benzanilidimidchlorid aus 30 g Benzanilid wurde in Ligoïn gelöst, vorsichtig mit 31.6 g Phenylhydrazin versetzt und schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Auslaugen mit Wasser wird dem Niederschlag das salzsaure Salz des obigen Amidins entzogen, während die isomere, unten beschriebene Base ungelöst zurückbleibt. Der wässrige Auszug wird mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$.

Procente: C 79.4, H 5.9, N 14.6.

Gef. » » 79.4, 79.5, » 5.3¹⁾, 6.2, » 14.6.

Gelbe, luftbeständige Prismen aus wenig heissem Alkohol. Schmp. 119°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid schön roth. In concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid keine, durch Kaliumdichromat eine rothe Färbung hervorgerufen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen langsam reducirt.

Das salzsaure Salz bildet relativ schwer lösliche Nadeln. Kupfersulfat ruft in seiner Lösung einen hellgrünen Niederschlag hervor, welcher beim Kochen nicht verändert wird.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen.

Benzenyl-anilamidphenylimidin, $C_6H_5C \begin{matrix} \nearrow N C_6H_5 \\ \searrow NH \cdot NH C_6H_5 \end{matrix}$,

wurde 1. neben der vorstehenden Base, 2. aus Benzphenylhydrazidimidchlorid und Anilin ohne weiteres Nebenproduct erhalten.

1. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes (siehe oben) wird in warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Aceton oder viel kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$.

Procente: C 79.4, H 5.9, N 14.6.

Gef. » » 79.6, » 6.2, » 14.7.

Weisse glänzende, beim Liegen an der Luft sich bräunende Nadeln aus viel kochendem Alkohol. Schmp. 174—175°. Leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol löslich. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd und wird dadurch braun. Die alkoholische Lösung durch Ferrichlorid braun. In conc. Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid eine violette Färbung hervorgerufen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reducirt.

Das salzsaure Salz bildet leicht lösliche Nadeln. Kupfervitriol fällt seine Lösung nicht, beim Kochen scheidet sich ein dunkles Oel ab.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen von der Farbe des Kaliumdichromates. Schmp. 175° unter lebhafter Zersetzung.

2. 10 g Benzphenylhydrazidimidchlorid wurden in wenig heissem Benzol gelöst und mit 8 g Anilin 10 Stunden auf dem Wasserbad

¹⁾ Nachweisbarer Verlust an Wasser.

erhitzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wurde in warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$.

Procente: N 14.6.

Gef. » » 14.5.

Glänzende Nadeln vom Schmp. 175—176°, welche von den nach der 1. Methode erhaltenen nicht zu unterscheiden sind. Ihr Pikrat schmilzt ebenfalls bei 175°.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Franz Coblitz für seine treffliche Unterstützung wiederum bestens zu danken.

471. H. v. Pechmann und Ph. Manck: Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethan-disulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Während schweflige Säure und Cyanwasserstoff in freiem Zustand ohne Einwirkung auf einander sind, vereinigen sie sich in Gegenwart von Alkalien mit grösster Leichtigkeit zu einer Verbindung, welche durch Addition von 2 Mol. primärem Alkalisulfid an 1 Mol. Blausäure entstanden gedacht werden muss. Wir betrachten den Körper als das secundäre Salz einer zweibasischen Sulfonsäure, welche in freiem Zustand nicht existenzfähig zu sein scheint. Zur Untersuchung erwiesen sich ihre charakteristischen Kaliumsalze am geeignetsten, von welchen das secundäre, HCN , $2SO_3KH$, H_2O , durch seine Krystallisationsfähigkeit, das primäre HCN , SO_3KH , SO_3H_2 durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist.

Die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium ist schon von Étard¹⁾ untersucht worden. Nach dem kurz gefassten Bericht über seine Beobachtungen scheint es, als ob er die nämlichen zwei Salze wie wir unter Händen gehabt hätte, obwohl er denselben eine ganz andere Zusammensetzung, nämlich HCN , SO_3KH und $2HCN$, SO_3KH , SO_3H_2 , H_2O zuschreibt. Étard's Angaben entziehen sich leider einer näheren Controlle, da er die Körper wenig charakterisirt und keine analytischen Belege für ihre Zusammensetzung veröffentlicht. Wir führen deshalb nur an, dass wir Verbindungen mit den von Étard angenommenen Formeln niemals erhalten haben. Nach

¹⁾ Compt. rend. 88, 649.