

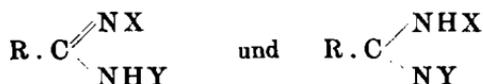
wird Zucker durch die Hefe vergärrt. Ebenso hindert eine gesättigte Bouillonlösung der Säure das Wachsthum von Typhusbacillen und Erysipelkokken nicht. Für den Thierkörper ist die Säure, selbst in grösseren Dosen, ungiftig und wird, innerlich einverleibt, von den Pflanzenfressern unverändert ausgeschieden. Ein Kaninchen, 1.6 kg schwer, erhielt mittels der Schlundsonde 2 g des Natriumsalzes in den Magen injicirt und am nächsten Tage die gleiche Dosis ohne jede Intoxicationserscheinung. Der mittels Katheter entnommene Harn wurde auf dem Wasserbade verdunstet, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers gelblich gefärbte Krystalle, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid sich kirschroth färbte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, war die Substanz rein. Die Krystalle nach dem Trocknen waren stickstofffrei, schmolzen bei 210° und gaben bei der Verbrennung mit der Formel der Acetsalicylsäure übereinstimmende Zahlen. Gef. 60.3 pCt. C und 4.57 pCt. H.

### 316. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

In früheren Mittheilungen ist ausgeführt worden, dass die bekannten Methoden zur Darstellung der beiden stellungsisomeren Amidine



immer zu einem einzigen Product führen, obwohl Bildungsweisen und Formeln je zwei verschiedene Verbindungen erwarten lassen. Es wurde dies nachgewiesen für:

I.	II.
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	X = H, Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>3)</sup>
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>2)</sup>	X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>4)</sup>
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>4)</sup>
	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = NH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>4)</sup>
	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>2)</sup>

Diese Körper zeigen gegen Jodalkyl ein verschiedenes Verhalten. Die unter I angeführten Verbindungen, in welchen X und Y aroma-

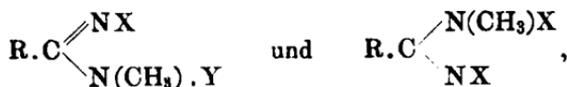
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 869.

<sup>3)</sup> Vergl. weiter unten.

<sup>2)</sup> Vergl. die nächste Mittheilung.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2362.

tisch sind und sich chemisch ausserordentlich nahe stehen, liefern gleichzeitig die beiden Alkylderivate



so dass sie entweder tautomer oder — was noch nicht bewiesen — ein Gemenge zweier isomerer, sehr ähnlicher Amidine sind, und jedenfalls aus ihrem Verhalten eine bestimmte Formel nicht abgeleitet werden kann.

Die unter II genannten Körper, in welchem X und Y chemisch verschieden functioniren, liefern dagegen nur ein einziges Alkylderivat, woraus folgt, dass den ursprünglichen Amidinen eine bestimmte Formel ertheilt werden kann. Bemerkenswerther Weise tritt bei der Alkylierung der Alkylrest an das Stickstoffatom, welches mit dem Substituenten mit dem grösseren Atomgewicht verbunden ist, so dass daraus dieselbe Stellung für das Imidwasserstoffatom des ursprünglichen Amidins folgt. Eine Ausnahme in dieser Beziehung bildet das Phenylbenzylamidin (siehe die nächste Mittheilung), welchem die

Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  zukommt, was wahrscheinlich durch den

überwiegend aliphatischen Charakter des Benzylrestes verursacht wird.

Aus den geschilderten Erscheinungen wurde der Schluss gezogen, dass gemischte Amidine von der oben angeführten allgemeinen Formel, trotz der Verschiedenheit ihrer Bildungsweisen und der daraus abgeleiteten Formeln, nur in einer einzigen Form existiren, und dass allgemein solche Amidine bei ähnlichen Substituenten X und Y tautomer sind und bei sehr verschiedenen Substituenten eine einzige, eindeutige Formel besitzen.

Es ist ja nicht zu leugnen, dass die Annahme der Tautomerie bei den gemischten Amidinen und überhaupt bei Verbindungen vom

Typus  $\text{R} \begin{array}{l} \text{=NX} \\ \text{NHY} \end{array}$  und  $\text{R} \begin{array}{l} \text{NHX} \\ \text{=NY} \end{array}$  etwas Gezwungenes hat. Doch dürfte

diese Auffassung die zweckmässigste sein, so lange keine den bisherigen Erfahrungen widersprechenden Beobachtungen vorliegen, welche vielleicht nicht ausbleiben. Bisher scheint dies indessen noch nicht der Fall zu sein. Die Angaben von R. Walther<sup>1)</sup> über die Existenz von nicht weniger, als vier verschiedenen symmetrischen Phenyltolylamidinen mussten auf Grund meiner Erfahrungen entschieden Zweifel erregen, und in der That gelang W. H. Wheeler<sup>2)</sup> durch eine sorgfältige Wiederholung der Walther'schen Versuche der

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 55, 41.

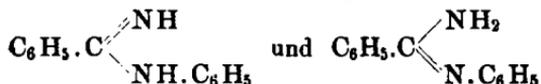
<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 19, 367.

Nachweis, dass dabei nicht vier, sondern nur ein einziges, nämlich das bekannte Phenyltolylamidin entsteht.

Ferner hat im letzten Heft dieser Berichte (S. 1394) Hantzsch einige Substanzen beschrieben, welche er als die labilen Structur-isomeren einiger, bisher nur in einer einzigen Form bekannter, gemischter Diazoamidverbindungen betrachtet; diese Auffassung scheint mir bei dem von Hantzsch selbst betonten, vollkommen gleichartigen, chemischen Verhalten der beiden Verbindungsreihen noch nicht hinreichend begründet. —

Zur Ergänzung des schon früher publicirten Versuchsmaterials über die gemischten Amidine wird nachfolgend über das Benzenylphenylamidin und im nächsten Artikel über einige noch nicht beschriebene, gemischte Amidine berichtet werden. Die dort niedergelegten Beobachtungen bilden eine weitere Bestätigung der bisherigen Schlüsse.

Die Constitution des von Bernthsen entdeckten Benzenylphenylamidins, welches als gemischtes Amidin —  $X = H$ ,  $Y = C_6H_5$  — betrachtet werden kann, war bis vor Kurzem noch immer zweifelhaft. Von den beiden möglichen Formeln



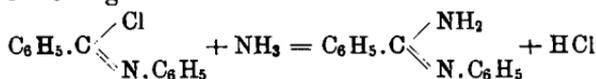
bevorzugt Bernthsen<sup>1)</sup> die erstere, während Lossen und Mierau<sup>2)</sup> die zweite für wahrscheinlicher halten. Es wurde daher versucht, die Frage mittels der Alkyrirungsmethode zu entscheiden, sowie zu ermitteln, ob das isomere Amidin existirt, oder ob beide Formeln tautomer sind.

Mit Jodmethyl liefert die Verbindung in der Kälte nur ein einziges Product von der Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$ , was daraus folgt,

dass bei der Spaltung nur Methylanilin, aber kein Anilin nachgewiesen werden konnte. Damit ist aber bewiesen, dass das Benzenylphenylamidin keine Tautomerie zeigt und ihm — wie auch anderen gemischten Amidinen mit verschiedenen functionirenden Substituenten —

eine bestimmte Formel und zwar  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  zukommt.

Bemerkenswerth ist noch, dass durch Wechselwirkung von Benzimididichlorid und Ammoniak nicht das unbekannte isomere Amidin nach der Gleichung:

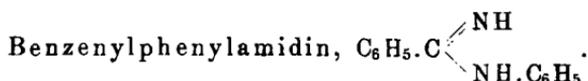


entsteht, sondern ebenfalls die schon bekannte Base. Zu demselben

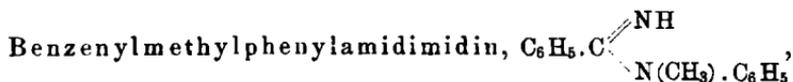
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 192, 18.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1250.

Resultat über die Constitution derselben ist kürzlich auch Lottermoser<sup>1)</sup> gelangt. —



Eine bequeme Darstellungsmethode dieser Verbindung ist die folgende. Man erhitzt 50 g Benzanilid mit 55 g Phosphorpentachlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, destillirt im Vacuum bei 100° alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in Ligroin auf, filtrirt und destillirt das Lösungsmittel wieder ab. Hierauf mischt man mit 200—250 g Aether, versetzt mit 100 g 25—30-procentigem Ammoniak und lässt unter zeitweisem Umschütteln 2 bis 3 Tage stehen. Dann wird der Aether abgehoben, mit Wasser ammoniakfrei gewaschen, getrocknet und abdestillirt. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und zur Ausfällung\* des als Nebenproduct entstandenen Diphenylamidins mit mehr Salzsäure und Kochsalzlösung versetzt. Am nächsten Tag wird abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Ammoniak reines Benzenylphenylamidin gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt besitzt es den Schmelzpunkt 112°. Wie alle Amidine bildet es ein charakteristisches Jodhydrat, welches aus Alkohol-Aether in glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 160° erweichen und bei 169—170° schmelzen.



wurde durch 10—12-stündiges Stehenlassen des Phenylamidins mit der fünffachen Menge Jodmethyl erhalten. Anfangs geht alles in Lösung, später scheidet sich das Jodhydrat der neuen Base zuerst ölig, dann fest ab. Dieses wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und daraus mit Natronlauge das Amidin als langsam erstarrendes Oel gefällt. Farblose Nadeln oder Prismen aus kochendem Ligroin, Schmp. 85°.

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

Procente: C 80.0, H 6.7.

Gef. » » 79.6, » 6.8.

Das Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in farblosen, jodkaliumähnlichen Prismen vom Schmp. 214°.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 114. Bezüglich der von Lottermoser in derselben Arbeit so entschieden vertheidigten Formel des von mir beschriebenen (diese Berichte 28, 2366) Benzenylphenylanilamidins vom Schmp. 174° möchte ich nur bemerken, dass ich zu meiner »vorläufigen« Auffassung durch das Verhalten der Verbindung geführt wurde, welches mir für ihre Constitution maassgebender erscheint, als ihre Bildungsweise.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, Schmp. 184°.

Durch Erhitzen mit Jodmethyl entsteht das früher<sup>1)</sup> beschriebene Dimethylphenylamidin vom Schmp. 56°.

Die Spaltung wird durch kochende Säuren oder rascher und bequemer durch 20-procentige Natronlauge bewerkstelligt. Dabei entstehen Methylanilin, Ammoniak und Benzoësäure. Methylamin oder Anilin wurden nicht nachgewiesen. Das Methylanilin wurde durch Nitrosoverbindung und Acetylderivat (glänzende Nadeln, Schmp. 100°) identificirt.

Hrn. Dr. F. Coblitz, welcher diese Versuche in München begonnen, und Hr. Dr. O. Unger, der sie im December 1895 in Tübingen zu Ende geführt hat, danke ich vielmals.

### 317. H. v. Pechmann und Berthold Heinze: Ueber einige gemischte Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die folgenden Zeilen enthalten das experimentelle Material über einige neue, gemischte Benzenylamidine, welche im Anschluss an frühere Arbeiten über diesen Gegenstand (siehe vorstehende Mittheilung) dargestellt und untersucht wurden.

#### Benzenylphenyl- $\beta$ -naphthylamidin.

Während aus Benzanilidimidchlorid und  $\beta$ -Naphthylamin das Amidin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{=} \text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$  und umgekehrt aus Benznaphtalid-

imidchlorid und Anilin das Amidin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{=} \text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$  entstehen sollte, erhält man auf beiden Wegen — in Uebereinstimmung mit ähnlichen früheren Beobachtungen — die nämliche Verbindung. Da diese beim Methyliren ein Gemenge zweier Methylivate liefert, kann ihr keine bestimmte Formel ertheilt werden.

Zur Darstellung des Amidins werden die oben genannten Componenten in äquimolekularen Mengen in ätherischer Lösung gemischt und erwärmt, worauf in beiden Fällen das salzsaure Amidin — im ersten Falle eventuell durch Naphthylamin, welches durch kochendes Wasser entfernt wird, verunreinigt — ausfällt. Der Niederschlag wird,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2371.