

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

Durch Erhitzen mit Jodmethyl entsteht das früher¹⁾ 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- β -naphthylamidin.

Während aus Benzanilidimidchlorid und β -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 Methylderivate 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,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2371.

weil er auch in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich ist, mit alkoholischer Salzsäure aufgenommen, mit Wasser bis zur Trübung, dann mit Ammoniak versetzt und die ausfallende Base aus verdünnten Alkohol umkrystallisirt. In beiden Fällen erhält man hellgelbe Prismen, Schmp. 147°, leicht löslich in den meisten organischen Solventien.

Analyse der auf beiden Wagen dargestellten Base: Ber. für $C_{23}H_{18}N_2$.

Procente: C 85.8, H 5.6, N 8.7.

Gef. » » 85.4, 85.5 » 6.0, 5.9 » 9.0, 9.9.

Molekulargewicht: Ber. 322.

Gef. 315 (kryoskopisch), 310 (ebullioskopisch).

Methylierung.

Zwei auf verschiedenen Wagen dargestellte Präparate des Amidins lieferten durch 10-stündiges Einschliessen mit 5 Th. Jodmethyl bei 90–100° die nämliche Methylbase. Das vom überschüssigen Jodid befreite Reactionsproduct wird in Alkohol aufgenommen und mit Natronlauge und Wasser gefällt. Die Base zeigt zunächst keine Neigung zur Krystallisation und wird daher in verdünnter Salzsäure mit concentrirter Jodkaliumlösung versetzt. Das ausfallende Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in weissen Nadeln, Schmp. 218°. Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes durch verdünnte Natronlauge freigemacht krystallisirt die Methylbase allmählich aus verdünntem Alkohol in gelbstichigen Prismen, Schmp. 78°.

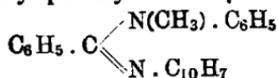
Analyse: Ber. für $C_{24}N_{20}N_2$.

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.4, 8.5.

Dieses Product ist zweifellos ein Gemenge der beiden folgenden Verbindungen, welche zum Vergleich dargestellt werden mussten.

Benzenylmethylphenylamid- β -naphthylimidin,



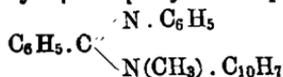
Aus β -Benznaphtalidimidchlorid und Monomethylanilin in Ligroinlösung. Durch das Jodhydrat — weisse Nadeln vom Schmp. 243° aus Alkoholäther — gereinigt. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbstichigen langen Prismen, Schmp. 84°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2$.

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.5, 8.6.

Benzenylmethyl- β -naphthylamidphenylimidin,



Aus Benzanilidimidchlorid und β -Methylnaphthylamin in ätherischer Lösung. Das Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in weissen

Nadeln, Schmp. 230.5°; die daraus gewonnene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen gelbstichigen Prismen, Schmp. 110°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2$.

Procente: N 8.3.
Gef. » » 8.4, 8.4.

Die Schmelzpunkte der beiden Methylbasen (84° und 110°) liegen höher, als der Schmelzpunkt des durch Methylierung des Phenyl-naphtylamidins erhaltenen Productes (78°), woraus folgt, dass letzteres ein Gemenge ist. Mischt man gleiche Gewichtstheile der beiden Basen, so liegt der Schmelzpunkt der Mischung ebenfalls bei ca. 78°

β -Methylnaphtylamin.

Diese obenerwähnte Base ist bisher nur flüchtig beschrieben worden¹⁾. Zu ihrer Darstellung wurden gleiche Gewichtsmengen β -Naphtylamin und Jodmethyl und die doppelte Menge Holzgeist im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde alkalisch gemacht und unverändertes Amin durch kochendes Wasser entfernt. Zur Reinigung wurde die Base in ihr Nitrosamin (s. u.) übergeführt und aus dem reinen Nitrosamin wieder regenerirt. Dazu wurde es in eine erwärmte Mischung aus 3½ Th. Stannochlorid, 4 Th. conc. Salzsäure und 7 Th. Alkohol eingetragen, wobei es sofort in Lösung geht. Das beim Erkalten auskrystallisirende Zinnsalz wird mit Schwefelwasserstoff entzint und die Base mit Aetznatron in Freiheit gesetzt. Farbloses, nicht erstarrendes, an der Luft nachdunkelndes Oel, Sdp. 296° unter 715 mm Druck. Die Ausbeute war nach dem geschilderten Verfahren sehr ungenügend.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N$.

Procente: N 8.9.
Gef. » » 9.0, 9.0.

β -Methylnaphtylnitrosamin.

Die rohe secundäre Base liefert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit einen röthlichen Niederschlag, welcher abgesaugt und zuerst aus heisser 50-procentiger Essigsäure und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 90°; giebt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$.

Procente: N 15.1.
Gef. » » 15.2, 15.3.

Benzenyl-*m*-nitrodiphenylamidin.

Sowohl aus Benzanilidimidchlorid und *m*-Nitranilin als aus Benz-*m*-nitranilidimidchlorid und Anilin entsteht das nämliche Amidin. Beim Methylieren verhält es sich wie das vor-

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 28, 2370, Anm.

stehend beschriebene Benzylnaphtylamidin und liefert gleichzeitig zwei Methylderivate.

Zur Darstellung werden äquivalente Mengen der Componenten in ätherischer Lösung gemischt und erwärmt, das als gelber Niederschlag ausfallende Chlorhydrat mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in alkoholischer Lösung durch verdünnte Natronlange zerlegt. Die ausfallende Base wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach beiden Methoden erhält man citronengelbe Prismen vom Schmp. 117.5°, resp. 118°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 71.9, H 4.7, N 13.2.

Gef. » » 71.8, » 5.2, » 13.4, 13.5.

Benz-*m*-nitranilidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl = N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Diese noch nicht beschriebene Verbindung wurde aus äquivalenten Mengen Benz-*m*-nitranilid und Phosphorpentachlorid in üblicher Weise dargestellt. Das Oxchlorid wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt. Farblose Blättchen oder Prismen, Schmp. 80°, leicht löslich in Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Wasser regenerirt das Anilid.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_2ClO_2$.

Procente: N 10.8, Cl 13.5,

Gef. » » 11.0, 10.8, » 13.2, 13.3.

Methylierung des Amidins.

Zwei nach den beiden Methoden gewonnene Präparate des Amidins wurden in der schon mehrmals beschriebenen Weise methylyrt und die zunächst nicht krystallisirbaren Rohmethylbasen in ihr Jodhydrat verwandelt, welches hellgelbe Nadeln vom Schmp. 224° bildet. Die daraus gewonnenen Basen krystallisirten aus verdünntem Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmp. 83°, resp. 84°.

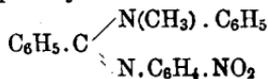
Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.8, 12.7.

Auch dieses Product ist zweifellos ein Gemenge der beiden folgenden, isomeren Methylbasen.

Benzenylmethylphenylamid-*m*-nitrophenylimidin,



Aus Benznitranilidimidchlorid und Methylanilin in ätherischer Lösung. Citronengelbe Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 107.5°.

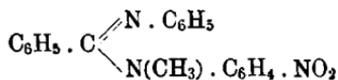
Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.9, 12.8.

Das Jodhydrat bildet hellgelbe Nadeln, aus Alkohol-Aether, Schmp. 235°.

Benzenylmethyl-*m*-nitrophenylamidphenylimidin,



Aus Benzanilidimidchlorid und *m*-Nitromethylanilin in Aether.

Das Jodhydrat des Amidins schmilzt bei 242°, die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in citronengelben Prismen, Schmp. 97.5°.

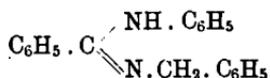
Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.8.

Die Schmelzpunkte der beiden Methylbasen (107.5° und 97.5°) liegen höher, als der Schmelzpunkt des durch Methylierung des Nitrodiphenylamidins erhaltenen Productes (83–84°), woraus folgt, dass letzteres ein Gemenge ist. Eine aus gleichen Theilen bestehende Mischung der beiden isomeren hochschmelzenden Basen schmilzt bei 84–85°.

Benzenylphenylbenzylamidin,



Es war zu erwarten, dass dieses Amidin, welches neben dem aromatischen Rest die ihrem Verhalten nach mehr aliphatische Benzylgruppe enthält, sich an die bekannten aliphatisch-aromatisch-substituirten Amidine, wie z. B. Methylphenylamidin u. s. w. anschliesst und nicht tautomer, sondern nach einer bestimmten Formel reagirt. Dass dies in der That der Fall ist, geht aus Versuchen, welche von anderen Gesichtspunkten ausgehend, schon früher von Beckmann und Fellrath¹⁾ beschrieben wurden, hervor. Diese haben aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin ein bei 100° schmelzendes Amidin erhalten. Da dieses durch Methylierung in ein Methylderivat übergeht, welches bei 90.5° schmilzt, also höher, als das ebenfalls von ihm aus Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylamin hergestellte Amidin von der

Constitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und dem Schmp. 67°, so

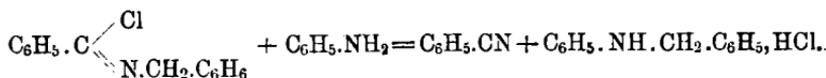
kann es kein Gemenge desselben mit dem isomeren Amidin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ sein, sondern nur dieses letztere selbst. Daraus

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 1.

folgt aber weiter, dass das Amidin aus Benzanilidimidechlorid und Benzylamin vom Schmp. 100° nach der Formel $C_6H_5.C \begin{matrix} \nearrow NH.C_6H_5 \\ \searrow N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$ constituirt sein muss. Wir glauben, dass die Schlüsse von Beckmann und Fellrath über diese Base, deren Natur lediglich aus ihrer Entstehung und ihren Spaltungsproducten ebensowenig wie die anderer Amidine ermittelt werden kann, danach zu corrigiren sind.

Das Phenylbenzenylamidin zeigt somit in der That das Verhalten der schon bekannten aliphatisch-aromatisch-gemischten Amidine, indem es nach einer bestimmten Formel reagirt und keine Tautomerie zeigt. Nur in einer Beziehung bietet es eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während in den früher beschriebenen, gemischten Amidinen der Substituent mit dem höheren Atomgewicht ein Wasserstoffatom der Amidogruppe vertritt, ist hier das Umgekehrte der Fall, woraus folgt, dass die Benzylgruppe, obwohl ihr Atomgewicht höher, als das der Phenylgruppe ist, dieser gegenüber doch das Verhalten des Methyls zeigt.

Zur weiteren Bestätigung der vorstehenden Schlussfolgerungen sollte nun das Beckmann-Fellrath'sche Amidin $C_6H_5.C \begin{matrix} \nearrow NH.C_6H_5 \\ \searrow N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$ mit dem Schmp. 100° auch aus dem Imidchlorid des Benzoylbenzylamids und die Beckmann-Fellrath'sche Methylbase vom Schmp. 90.5° aus jenem Imidchlorid und Methylanilin dargestellt werden. Unerwarteter Weise versagten aber die zu diesem Zweck angestellten Versuche. Die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Methan-kohlenstoff des Benzyls ist im Imidchlorid des Benzoylbenzylamins so sehr gelockert, dass sie unter der Einwirkung von Anilin oder Methylanilin gesprengt wird und statt des gesuchten Amidins Benzonitril und salzsaures Benzylanilin, resp. Methylbenzylanilin als Reactionsproducte auftreten z. B.



Imidchlorid des Benzoylbenzylamins.

Diese noch nicht beschriebene Verbindung entsteht aus Benzoylbenzylamin und Fünffachchlorphosphor nach dem üblichen Verfahren und unter den gewöhnlichen Erscheinungen. Sie bildet ein unter 80 mm Druck bei 110° , unter 60 mm bei 104° siedendes Oel, das an der Luft raucht und mit Wasser Benzoylbenzylamin regenerirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NCl$.

Procente: N 6.1, Cl 15.4.

Gef. » » 6.2, » 15.3.

Einwirkung von Anilin.

1 Mol. Imidchlorid und 2 Mol. Anilin wurden in ätherischer Lösung gemischt und schliesslich auf dem Wasserbad erwärmt. Der nach der Entfernung des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde mit sehr verd. Schwefelsäure digerirt. Das darin unlösliche Oel bestand aus Benzonitril, siedete bei 192° und lieferte mit Kali Benzoësäure. Aus der sauren Lösung wurde durch Jodkalium eine Jodverbindung gefällt, welche aus Alkoholäther umkrystallisirt bei 104° schmolz. Sie ist das Jodhydrat des Benzylanilins, denn durch Alkali konnte aus ihr eine Base gewonnen werden, welche aus verd. Alkohol in Prismen krystallisirte und durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Zusammensetzung als Benzylanilin identificirt wurde. Schmp. 34° (Fleischer 32° , Bernthsen und Trompeter 33°). Die Nitrosoverbindung bildet gelbliche Nadeln, Schmp. 56° (Antrick 58°).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N$.

Procente: C 85.2, H 7.1, N 7.6.

Gef. » » 85.0, » 6.7, » 7.7.

Einwirkung von Methylanilin.

Die Reaction verläuft unter denselben Bedingungen wie mit Anilin. Das Reactionsproduct wurde durch verdünnte Salzsäure in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Der letztere bestand aus Benzonitril, der erstere lieferte mit Alkali eine flüssige Base, die ein in grünen Tafeln krystallisirendes, bei 56° schmelzendes Nitrosoderivat (Böddinghaus 56°) lieferte und somit zweifellos Methylbenzylanilin war.

318. G. Ciamician und A. Piccinini: Ueber das *N*-Methylpyrrolidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die Untersuchungen, welche in den letzten Jahren über einige Pflanzenbasen gemacht wurden, haben dargethan, dass in manchen Fällen, wo man seit Langem die ausschliessliche Gegenwart hydrirter Pyridinkerne vermuthet hatte, das Vorhandensein des Pyrrolidinrings anzunehmen ist. Es ist hier zunächst an die wichtigen Untersuchungen über das Nicotin von A. Pinner¹⁾ zu erinnern, welche namentlich in letzterer Zeit durch die Beobachtungen von F. Blau²⁾ und A. Pictet³⁾

¹⁾ S. z. B. diese Berichte 26, 294; 27, 1053 u. 2861.

²⁾ Diese Berichte 27, 2535.

³⁾ A. Pictet u. Crépieux, *ibid.* 28, 1904.