

365. Philipp Flatow: Ueber Cumenylimidoäther¹⁾.

(Eingegangen am 11. August.)

Aus Cuminol, welches von Gebr. Schimmel in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung gestellt worden war, wurde nach den Angaben von Westenberger (diese Berichte 6, 2994) das bei 52° schmelzende Aldoxim dargestellt, und dieses durch zweitägiges Stehenlassen mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid und nachheriges Erwärmen in das Nitril übergeführt. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt, das Nitril mit Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Es siedet bei 299°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.65.

Gef. » » 9.50.

Mit der äquimolekularen Menge abs. Alkohols versetzt, verwandelt es sich durch Einleiten von etwas mehr, als 1 Mol. Salzsäuregas in einen rothbraunen dicken Syrup, der einige Tage verschlossen stehen gelassen wurde, und da er nicht erstarrte, im Trockenraum über Schwefelsäure und Natriumhydrat in offener Schale sich selbst überlassen wurde. Nach etwa 8 Tagen bildeten sich Krystalldrusen, die allmählich die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelten.

Die abgepressten Krystalle sind der salzsaure Cumenylimidoäthyläther, $C_9H_{11} \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array} \cdot HCl$. Derselbe ist leicht in

Alkohol, kaum in Aether und Benzol löslich, schmilzt unter Aufschäumen bei 98°, indem er sich in Chloräthyl und Cuminamid zersetzt, erstarrt dann wieder, um nun erst bei 150° zu schmelzen. Er ist ohne weitere Reinigung analysirt worden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}NOCl$.

Procente: N 6.15, Cl 15.61.

Gef. » » 6.74, » 15.12.

Ein Versuch, den freien Imidoäther aus diesem Salz durch Zusatz von Kaliumcarbonat zu erhalten, hatte keinen Erfolg; es wurde lediglich Cuminamid gewonnen.

¹⁾ Bereits vor mehreren Jahren wurden von Hrn. Ph. Flatow aus dem Cuminonitril der Imidoäther und aus letzterem eine Anzahl Derivate dargestellt, welche ich jetzt mittheile, weil neuerdings von Hrn. J. Colman das Hydrazidin aus dem Imidoäther bereitet wurde und die freilich noch unvollständigen Resultate im Anschluss an meine nun beendete Untersuchung über die Producte, welche aus Hydrazin und Imidoäthern theils unmittelbar, theils mittelbar sich bilden, bekannt gegeben werden sollen. A. Pinner.

In gleicher Weise wie der Aethyläther wurde auch der salzsaure Cumenylimidopropyläther, $C_9H_{11} \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array} \cdot \text{HCl}$ in feinen, gelblichen, bei 108° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Die nicht gereinigte Substanz lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}NOCl$.

Procente: N 5.80, Cl 14.99.

Gef. » » 6.73, » 14.33.

Wie aus den Analysen zu erkennen, haben beide Imidoäther jedenfalls noch etwas unverändertes Nitril enthalten.

Cumenylamidin, $C_9H_{11} \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Das salzsaure Salz,

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot \text{HCl}$, entsteht beim Eintragen des salzsauren Imidoäthers in alkoholisches Ammoniak und mehrtägiges Stehenlassen des Reactionsproductes. Man filtrirt die Lösung von etwas Salmiak, verdampft den Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heissem Aceton um. Es bildet farblose Tafeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol, schwer in Aceton löslich sind und bei 190° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_2Cl$.

Procente: N 14.11, Cl 17.88.

Gef. » » 14.38, » 17.69.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, fällt in gelben, bei 210° schmelzenden, in Alkohol löslichen Blättchen nieder.

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.46.

Gef. » » 26.48.

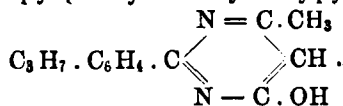
Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 195° schmelzenden, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslichen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: N 17.90.

Gef. » » 17.50.

Aus dem Amidin wurden hauptsächlich Oxypyrimidine bereitet.

p-Isopropylphenyl-methyl-oxypyrimidin,



Setzt man zur Lösung des salzsauren Cumenylamidins etwas überschüssigen Acetessigester und die zum Freimachen des Amidins berechnete Menge 10-proc. Natronlauge, ausserdem so viel Spiritus, dass die Flüssigkeit eben klar wird, so beginnen nach einigen Tagen kleine Nadeln sich auszuschcheiden. Nach etwa 8-tägigem Stehen säuert

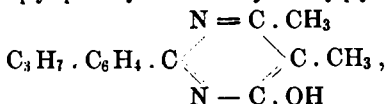
man mit Essigsäure schwach an und krystallisirt die ausgeschiedenen Nadeln aus verdünntem Weingeist um.

Farblose, bei 165° schmelzende, leicht in heissem Alkohol, in Aceton, Benzol, in Aetzkalkalien und in Mineralsäuren, kaum in Wasser und Aether lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$.

Procente: C 73.68, H 7.02, N 12.28.
Gef. » » 74.05, » 7.32, » 12.11.

p-Isopropylphenyl-dimethyl-oxypyrimidin,

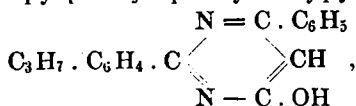


in gleicher Weise mit Hilfe von Methylacetessigester dargestellt, krystallisirt in langen, seidenglänzenden, bei 208° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O$.

Procente: C 74.38, H 7.44, N 11.57.
Gef. » » 74.21, » 7.91, » 11.87.

p-Isopropylphenyl-phenyl-oxypyrimidin,

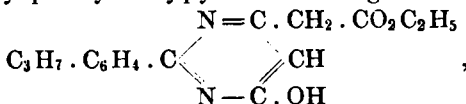


mit Hilfe von Benzoylessigester dargestellt, bildet dünne, seidenglänzende, bei 227° schmelzende Nadeln, die kaum in kaltem, ziemlich schwer in heissem Alkohol, kaum in Benzol, aber in Mineralsäuren und in Alkalien löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$.

Procente: C 78.62, H 6.21, N 9.65.
Gef. » » 78.82, » 6.61, » 9.88.

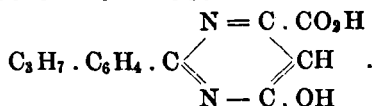
p-Isopropylphenyl-oxypyrimidinessigsäureäthylester,



durch Stehenlassen einer Mischung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Cumenylamidin, Kaliumcarbonat, Acetondicarbonester und so viel Spiritus, dass die Flüssigkeit klar wurde, bereitet. Nach mehreren Tagen wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Lange, dünne, seidenglänzende, bei 128° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_3$.

Procente: C 68.00, H 6.67, N 9.33.
Gef. » » 67.89, » 7.19, » 9.63.

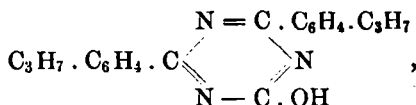
p-Isopropylphenyl-oxy-pyrimidincarbonensäure,

Beim Vermischen äquivalenter Mengen salzsauren Cumenylamidins, Natronlauge und Oxalessigesters entsteht eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich ein blaues Oel abscheidet. Nach mehreren Tagen setzt man Natronlauge bis zur völligen Lösung des Oels hinzu, lässt etwa 2 Tage stehen, filtrirt wenn nöthig von etwas ausgeschiedenem Amid und fällt aus dem Filtrat die Säure mit Essigsäure. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung kleine Schuppen, die bei 266° unter Zersetzung (Kohlensäureabspaltung) schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure sich lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 65.12, H 5.43, N 10.85.

Gef. » » 65.49, » 5.92, » 10.94.

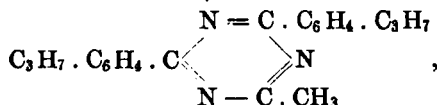
Di-*p*-isopropylphenyl-oxykyanidin,

entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das Amidin. Man fügt zu einer Lösung von salzsaurem Cumenylamidin in 4 Mol. Natronlauge so lange eine Lösung von Kohlenoxychlorid in Toluol, bis nach kräftigem Umschütteln ein kleiner Ueberdruck im Gefäss sich zeigt, saugt den Niederschlag gut ab, wäscht ihn mit 50-proc. Alkohol und krystallisirt ihn aus Spiritus um. Die Verbindung bildet gelbliche atlasglänzende Blättchen, schmilzt bei 253°, ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 75.68, H 6.91, N 12.61.

Gef. » » 75.35, » 7.09, » 13.16.

Di-*p*-isopropylphenyl-methyl-kyanidin,

entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Amidin.

Man vermischt salzsaures Cumenylamidin mit etwas überschüssigem trockenem Natriumacetat, fügt Essigsäureanhydrid bis zur Bildung eines dicken Breis hinzu, kocht etwa eine Stunde am Rückflusskühler, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und macht mit Natronlauge

alkalisch. Die abgeschiedene Krystallmasse krystallisirt man aus etwa 70-proc. Spiritus um. Die Substanz bildet feine, bei 68° schmelzende Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{25}N_3$.

Procente: C 79.76, H 7.55, N 12.69.

Gef. » » 80.12, » 7.93, » 12.88.

366. J. Colman: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Cumenylimidoäther.

[Mitgetheilt von A. Pinner.]

(Eingegangen am 11. August.)

Zu mit Kalilauge aus dem Sulfat in Freiheit gesetztem Hydrazin (etwa 2 Mol.) wurden syrpförmiger salzsaurer Cumenylimidoäther und die berechnete Menge Kaliumcarbonat gesetzt, die Masse 24 Std. sich selbst überlassen, alsdann von dem Niederschlage abfiltrirt. Das

Filtrat, welches das Cumenylhydrazidin, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$,

in reichlicher Menge enthielt, wurde durch Zusatz von Natriumnitrit in *p*-Isopropylphenyl-tetrazol, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH-N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$, über-

geführt. Aus der alkalischen Lösung wurde das Tetrazol durch Salpetersäure gefällt, der Niederschlag in Kaliumcarbonatlösung wieder gelöst, filtrirt und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Aus Alkohol krystallisirt das Tetrazol in langen Nadeln oder breiten Platten, die leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser löslich sind und bei 189° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_4$.

Procente: C 63.83, H 6.38, N 29.79.

Gef. » » 63.83, » 6.79, » 29.84.

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_{11}N_4 \cdot NH_4$, durch Lösen des Tetrazols in heissem Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim Erkalten in farblosen breiten Platten.

Analyse: Ber. Procente: N 34.31.

Gef. » » 33.64.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}N_4)_2 \cdot Ba + 3H_2O$, wurde durch Zusatz von Barytwasser zur alkoholischen Lösung des Tetrazols, Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats in farblosen Tafeln erhalten.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.55, Ba 26.81.

Gef. » » 10.00, » 26.01.