

fürhten Heucke zu der Ansicht, dass er kein einfaches Diimin, sondern eine Verbindung von höherem Molekulargewicht erhalten habe.

Behandelt man *p*-Phenylendiamin in ätherischer Lösung mit Brom, so erhält man ein dunkelblaues Bromhydrat, welches zu unserer grössten Ueberraschung bei der Einwirkung von Alkalien eine bromfreie, bräunlich rothe Base ergab. Es gelang uns bisher noch nicht, das blaue Salz zu reinigen; doch gaben einige vorläufige Analysen Resultate, welche mit unserer Ansicht, dass die Verbindung  $C_6H_4(NH)_2.HBr$  vorliegt, recht gut übereinstimmen.

*o*-Phenylendiamin lieferte bei gleicher Behandlung ähnliche, jedoch noch unbeständigere Producte, während *m*-Phenylendiamin einen weissen Niederschlag ergab, welcher unzweifelhaft ein Substitutionsproduct darstellt.

Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung auch auf andere Diamine auszudehnen; da das eingehendere Studium so wenig beständiger Substanzen jedoch voraussichtlich eine recht zeitraubende Aufgabe sein wird, so veröffentlichen wir diese vorläufige Notiz schon jetzt und bitten, uns dieses Arbeitsfeld für einige Zeit überlassen zu wollen.

Harvard University, 15. Mai 1902.

#### 408. F. B. Dains: Ueber die Darstellung und Reactionen von Formamidinderivaten.

(Eingegangen am 4. Juni 1902.)

Wenn man trocknen Chlorwasserstoff und Blausäure in wasserfreies Benzol einleitet, erhält man ein Salz, welches die Zusammensetzung  $2HCN, 3HCl$  hat<sup>1)</sup>. Dieses Sesquichlorid wird von Wasser, Alkalien und Alkohol leicht zersetzt und liefert dabei Ammoniak, Ameisensäure und Ameisensäurederivate. Gattermann und Schnitzspahn<sup>2)</sup> haben dieser Verbindung die Formel  $HN:CH.NH.CHCl_2.HCl$  ertheilt, weil sie mit Benzol unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid reagirt und Benzhydrylformamidin,  $HN:CH.NH.CH(C_6H_5)_2$ , giebt. Man kann das Sesquichlorid auch mit Natriummalonsäureester zu Dioxynicotinsäureester condensiren<sup>3)</sup>.

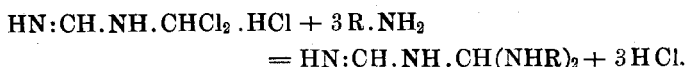
Eine weitere Untersuchung zeigte, dass dieses Blausäuresesquichlorid sehr leicht auf primäre Amine einwirkt. Ich untersuchte diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 310 [1883]; Ann. d. Chem. 287, 341.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1770 [1898].

<sup>3)</sup> Aladar Skita, Inaug.-Diss., Heidelberg 1900.

Reaction, in der Hoffnung, durch sie Derivate des Triamidomethans nach folgender Gleichung zu erhalten:

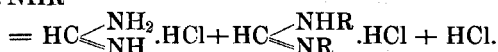
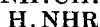


Obgleich es mir nicht gelungen ist, diese Triamidoderivate zu erhalten, verfolgte ich doch diese Reaction, da sie zu der Auffindung einer neuen, recht interessanten Synthese von Formamidinen,  $\text{R.NH.CH:NR}$ , führte.

Diese Formamide sind bisher schon auf verschiedenen Wegen erhalten worden; von ihnen sind die wichtigsten:

- a) Einwirkung von Orthoameisensäureester auf primäre Amine,
- b) Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Formanilid und Amin,
- c) Kochen von Formaniliden,
- d) Einwirkung von Aminen auf die Isoäther der Formanilide.

Die folgenden Untersuchungen haben bewiesen, dass Dichlormethylformamidin leicht und glatt mit primären Aminen folgenderweise reagirt: ein Molekül Blausäuresesquichlorid und zwei Moleküle Amin geben ein Molekül substituirtes Formamidin und ein Molekül Formamidin selbst. Dieser Vorgang lässt sich folgendermaassen formuliren:



Das Zwischenproduct (Gleichung I) konnte nicht isolirt werden, da es sich sofort mit einem zweiten Molekül des Amins (Gleichung II) verbindet.

Dass die Reaction in der angenommenen Weise vor sich geht, kann man aus Folgendem schliessen. Wenn man das Amin zu dem in trockenem Benzol suspendirten Sesquichlorid hinzugiebt und erwärmt, erhält man einen unlöslichen Rückstand eines salzsauren Salzes. Wird dieser Rückstand durch Natronlauge zersetzt, so erhält man als Hauptproduct das substituirtes Amidin; seine Menge entspricht immer der durch obige Gleichungen verlangten. Bei der Verseifung des Formamidin-Hydrochlorides wird viel Ammoniak entwickelt, während man in der Lösung Ameisensäure nachweisen kann. Wird diese alkalische Lösung mit Benzoylchlorid versetzt, so entstehen zwei Producte: Benzamid und eine geringe Menge Dibenzoylformamidin vom Schmp. 236°.

Die gleichen Producte hat Nef<sup>1)</sup> aus Formamidin-Hydrochlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten.

Dieses Dibenzoylformamidin muss aus Formamidin, das nach Gleichung II gebildet ist, entstanden sein, da ein Parallelversuch zeigte, dass Blausäuresesquichlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge nur Benzamid und kein Dibenzoylformamidin geben.

Dieses Resultat liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von Gattermann und Schnitzspahn aufgestellten Amidinformel des Blausäuresesquichlorides, denn wenn die Constitution desselben  $(\text{HN}:\text{CHCl})_2 \cdot \text{HCl}$ <sup>2)</sup> wäre, so müsste es doppelt so viel substituirtes Amidin liefern, wie in der That erhalten wurden:



### Experimenteller Theil.

#### *Blausäuresesquichlorid und Anilin.*

Wird Blausäuresesquichlorid mit Anilin zusammengebracht, so erwärmt sich das Gemisch und wird nach einiger Zeit fest. Besser ist es, das Anilin (in geringem Ueberschuss, etwas mehr als zwei Molekulargewichte) in dem fünffachen Volumen trocknen Benzols aufzulösen und dann das Sesquichlorid hinzuzufügen. Die Reaction geht unter diesen Bedingungen langsam in der Kälte vor sich, ist aber in kurzer Zeit beendet, wenn man eine Stunde auf dem Dampfbade erhitzt. Der in Benzol unlösliche Rückstand besteht aus einem Gemisch salzsaurer Salze; er löst sich in Wasser, aus welcher Lösung durch Alkalien eine Base vom Schmp. 143° ausgeschieden wird, deren Pikrat bei 193° schmilzt. Diese Base stellt das Diphenylformamidin dar.

0.2179 g Sbst.: 26 ccm N (9°, 754 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. N 14.28. Gef. N 14.22.

Platinsalz: 0.3450 g Sbst.: 0.0840 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2 \text{H}_2 \text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 24.27. Gef. Pt 24.35.

Diphenylformamidin lässt sich aus Alkohol nur mit grossen Verlusten umkrystallisiren, weil es dabei theilweise zu Anilin und Formanilid verseift wird. Besonders wenn die Lösung sauer ist, tritt diese Verseifung sehr leicht ein. Wenn man vorsichtig verfährt, kann man jedoch das salzsaure Salz aus Wasser umkrystallisiren. Ein so gereinigtes Präparat gab bei der Analyse Zahlen, welche dafür sprechen, dass das Salz drei Moleküle Krystallwasser enthält.

0.8164 g Sbst.: 0.3968 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cl 12.37. Gef. Cl 12.02.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 339.

<sup>2)</sup> ibid. 330.

Wendet man bei der Reaction zwischen dem Blausäuresesquichlorid und Anilin das Amin im Ueberschuss an, so hat dieser keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction, man erhält auch unter diesen Bedingungen nur Diphenylformamidin. Jedoch verwandelt sich in diesem Fall ein Theil des Anilins in sein salzsaures Salz, während der Rest neben etwas Amidin in der benzolischen Lösung verbleibt.

Will man das Amin vollständig verbrauchen, so kann man zur Bindung der Salzsäure Pyridin zufügen, ohne dass die Reaction anders verläuft.

Zur Isolirung der Amidine kann man das Benzol abdestilliren und den Rückstand durch Alkalien zersetzen oder, wenn die Amidine nicht zu unbeständig sind, direct Natronlauge zufügen und das Benzol durch Wasserdampf vertreiben. Das feste Amidin wird dann abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

*Blausäuresesquichlorid und m-Nitroanilin.*

Man löst 2 Moleküle *m*-Nitroanilin, 3 Moleküle Pyridin und ein Molekül Dichlormethylformamidin in Benzol und erwärmt. Die Reaction beginnt fast momentan. Nach der Zersetzung mit Natronlauge wurde etwas *m*-Nitroformanilid (Schmp. 135°, entstanden durch theilweise Verseifung des Formamidins) isolirt. Das Hauptproduct war Di-3-nitrophenyl-formamidin vom Schmp. 200°, welches früher von Walther aus *m*-Nitroanilin und *o*-Ameisensäureäthylester erhalten worden ist<sup>1)</sup>.

Die Stellung der negativen Nitrogruppe ist nicht ohne Einfluss auf die Reaction. So erhält man unter den gleichen Bedingungen mit *p*-Nitroanilin das Di-*p*-nitrophenylformamidin vom Schmp. 236° nur in geringer Ausbeute, während mit *o*-Nitroanilin die gesuchte Verbindung auf diesem Wege überhaupt nicht erhalten werden konnte.

*p-Chloranilin.*

Werden zwei Moleküle *p*-Chloranilin in Benzollösung mit einem Molekül Sesquichlorid erwärmt, so reagiren sie leicht und geben in guter Ausbeute Di-*p*-chlorphenyl-formamidin,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ . Dieses löst sich leicht in Benzol und krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 179°.

0.2424 g Sbst.: 21.8 cem N<sub>2</sub> (9°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. N 10.60. Gef. N 10.77.

Durch Alkohol wird das Formamidin bereits nach kurzem Stehen verseift. Bringt man molekulare Mengen des neuen Formamidins und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung<sup>2)</sup> zusammen, so scheidet sich das

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 52, 430; 53, 474. Amer. Chem. Journ. 13, 518.

sehr schwer lösliche Pikrat in feinen, gelben Nadeln ab, welche bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

0.1106 g Sbst.: 0.063 g AgCl.

$C_{13}H_{10}N_2Cl_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Ber. Cl 14.35. Gef. Cl 14.08.

*o-Toluidin.*

Mit *o*-Toluidin erhält man in guter Ausbeute in Benzollösung das Di-*o*-tolylformamidin (Schmp. 151°), welches Walther aus *o*-Toluidin und Ameisensäureester erhalten hat<sup>1)</sup>.

*m-Toluidin.*

Unter den gleichen Bedingungen erhält man mit *m*-Toluidin die entsprechende Verbindung, welche Niementowski durch Erhitzen von *m*-Formtoluid zum Sieden erhalten hat<sup>2)</sup>.

*p-Toluidin.*

Die *p*-Toluidinverbindung (Schmp. 141°) entsteht gleichfalls in ausgezeichneter Ausbeute; sie ist mit dem von Walther beschriebenen Präparat identisch<sup>3)</sup>.

*m-Xylidin.*

Molekulare Mengen von *m*-Xylidin und Sesquichlorid reagieren leicht und glatt in Benzollösung miteinander. Nachdem das Benzol abdestilliert ist, wird der Rückstand mit Wasser und Natronlauge versetzt, man erhält so die rohe Base. Man kann sie aus Benzol umkrystallisieren und bekommt feine, weisse Nadeln vom Schmp. 131° und der Zusammensetzung  $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CH : C_6H_3 (CH_3)_2$ .

0.1527 g Sbst.: 14.5 ccm N (40, 746 mm).

$C_{17}H_{20}N_2$ . Ber. N 11.14. Gef. N 11.44.

Das Di-*m*-xylilformamidin löst sich in siedender Salzsäure nur sehr schwer auf; leichter kann man ein salzsaures Salz erhalten, wenn man in seine Benzollösung trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Das Chlorhydrat scheidet sich alsdann als feiner, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 243° unter Zersetzung schmilzt.

0.1669 g Sbst. verbrauchten 5.75 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH.

$C_{17}H_{20}N_2 \cdot HCl$ . Ber. HCl 12.70. Gef. HCl 12.59.

Aus der verdünnt-alkoholischen Lösung der Base und Platinchlorid erhält man ein Chloroplatinat, welches gelb aussieht und bei 201° unter Zersetzung schmilzt.

0.2634 g Sbst.: 0.056 g Pt.

$C_{17}H_{20}N_2)_2 H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 21.31. Gef. Pt 21.36.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 53, 474.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1893 [1887].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 53, 474.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit einer eben-  
solchen Lösung von Pikrinsäure, so fällt ein Pikrat aus, welches in  
Alkohol sehr wenig löslich ist und bei 228° schmilzt.

0.1659 g Sbst.: 20.4 ccm N (5°, 734 mm).

$C_{23}H_{23}O_7N_5$ . Ber. N 14.50. Gef. N 14.51.

*Nitro-m-Xylidin.*

Nitro-*m*-xylidin ( $CH_3:CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:4:5$ ) reagirt nicht mit  
dem Blausäuresesquichlorid. Der Grund hierfür ist wohl in der Stel-  
lung der negativen Nitrogruppe zu suchen.

*Pseudocumidin.*

Pseudocumidin und Dichlormethylformamidin setzen sich bei Wasser-  
badtemperatur in Benzollösung leicht mit einander um. Man erhält  
aus 12 g Sesquichlorid 19.8 g Condensationsproduct, was einer Aus-  
beute von 96 pCt. entspricht. Die Base ist leicht löslich in heissem  
Benzol; man erhält sie daraus beim Abkühlen in feinen, weissen Na-  
deln, die bei 160° schmelzen.

0.1985 g Sbst.: 17.0 ccm N (4°, 744 mm).

$C_{19}H_{24}N_2$ . Ber. N 10.02. Gef. N 10.28.

Auch dieses Amidin löst sich sehr schwer in siedender Salz-  
säure, bildet aber gleichfalls ein Chlorhydrat, wenn man in seine  
benzolische Lösung Salzsäuregas einleitet. Es schmilzt bei 236°  
und löst sich in heissem Wasser sehr schwer auf.

0.2630 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{19}H_{24}N_2.HCl$ . Ber. HCl 11.51. Gef. HCl 11.78.

*$\alpha$ -Naphthylamin.*

Das durch Einwirkung von Blausäuresesquichlorid auf  $\alpha$ -Naphthyl-  
amin erhaltene Gemenge von salzsauren Salzen schmilzt merkwürdiger-  
weise stets bei 228°, trotzdem es nicht aus einer einheitlichen Ver-  
bindung besteht. Es löst sich leicht in heissem Alkohol auf, spaltet  
dabei aber leicht  $\alpha$ -Formnaphtalid ab (Schmp. 137°). Mit Natron-  
lauge erhält man Di- $\alpha$ -naphthyl-formamidin, das mit dem von  
Comstock und Wheeler aus Methylisoforno- $\alpha$ -naphtalid erhaltenen  
Präparat identisch ist<sup>1)</sup>.

*$\beta$ -Naphthylamin.*

Unter den gewöhnlichen Bedingungen erhält man das Di- $\beta$ -  
naphthyl-formamidin. Feine, weisse Nadeln aus Benzol, Schmp.  
186°, in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich.

0.1869 g Sbst.: 14.8 ccm N (4°, 744 mm).

$C_{21}H_{16}N_2$ . Ber. N 9.48. Gef. N 9.51.

<sup>1)</sup> Am. Chem. Journ. 13, 516.

Dasselbe Amidin konnte auch durch zweistündiges Erhitzen auf dem Dampfbade von je 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäureäthylester und  $\beta$ -Naphthylamin erhalten werden; die Ausbeute war auch hier gut.

*p*-Aminophenol.

*p*-Aminophenol reagirt selbst nicht mit dem Sesquichlorid; man erhält als Reactionsproduct nur salzsaures Aminophenol. Dagegen gelingt es, die Reaction in gewünschtem Sinne zu erzielen, wenn man die Hydroxylgruppe durch Radicale besetzt.

*Anisidin und Phenetidin.*

Durch Condensation mit *p*-Anisidin erhält man das Di-*p*-anisyl-formamidin, welches Goldschmidt aus Ameisensäureester und *p*-Anisidin bekam<sup>1)</sup>; ebenso reagiren *o*-Anisidin und *p*-Phenetidin unter Bildung der entsprechenden Verbindungen, welche gleichfalls schon beschrieben sind<sup>2)</sup>.

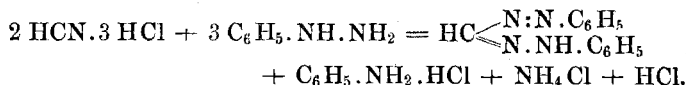
Endlich erhält man mittels Amidoazobenzol das von Walther beschriebene Formamidin des *p*-Amidoazobenzols,  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CH:N.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ <sup>3)</sup>, vom Schmp. 190°.

*Phenylhydrazin.*

Phenylhydrazin, in der fünffachen Menge Benzols gelöst, reagirt so heftig mit dem Sesquichlorid, dass das Benzol bald in's Sieden geräth; dabei wird die Lösung dunkelroth, während sich ein salzsaures Salz niederschlägt. Das Benzol enthält als Hauptproduct einen rothen Körper vom Schmp. 116°, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst. Es stellte sich heraus, dass diese Verbindung Formazylwasserstoff ( $\alpha$ -Phenylazo- $\alpha$ -phenylhydrazonmethan),



war; ausserdem konnte auch Anilin nachgewiesen werden. Die Reaction verläuft demnach in diesem Falle folgendermaassen:



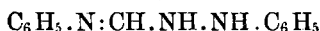
Intermediär ist wohl auch hier die Bildung eines Formamidinderivates des Phenylhydrazins anzunehmen; es wird jedoch durch ein weiteres Molekül Phenylhydrazin zum Formazylkörper oxydirt, während das Phenylhydrazin selbst zu Anilin und Ammoniak reducirt wird. Dass Phenylhydrazin oxydirend wirken kann, hat bereits

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1898, II, 523.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1899, II, 949; vergl. auch ibid. 1898, II, 523.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 53, 476.

Walther<sup>1)</sup> gezeigt, der durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ameisensäureester Formazylwasserstoff gewann<sup>2)</sup>. In dem Salzgemeuge konnte auch noch eine geringe Menge einer Base vom Schmp. 108° aufgefunden werden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin bei 114° zu einem rothen Oel schmolz. Sie bildet feine, weisse Blättchen, die in organischen Mitteln leicht löslich sind; in ihr dürfte die Verbindung vorliegen, welche Walther durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Benzollösung des Diphenylformamidins erhielt<sup>3)</sup>, und der er die Formel:



ertheilte. Die Bildung dieses Körpers ist in meinem Falle leicht erklärlich, da ja bei der Reaction, wie oben gezeigt wurde, Anilin entsteht; sie kann vermieden werden, wenn man durch gute Kühlung die Reactionstemperatur nicht über 15° steigen lässt.

#### *o-Phenylendiamin.*

*o*-Phenylendiamin und Blausäuresesquichlorid, in molekularen Mengen in Benzol gelöst, reagiren bei Wasserbadtemperatur in der Weise, dass in einer Ausbeute von 80 pCt. Benzimidazol,



gebildet wird (Schmp. 170°), welches sich in der Form seines salzsauren Salzes niederschlägt und aus der wässrigen Lösung desselben durch Ammoniak gefällt werden kann.

#### *Benzidin.*

In diesem Falle konnte kein Formamidinderivat isolirt, sondern nur salzsaures Benzidin zurückgewonnen werden.

Die bisher angeführten Versuche zeigen, dass primäre Amine im Allgemeinen mit Dichlormethylformamidin unter Bildung von Formamidinderivaten reagiren. Die Einwirkung des Chlorkörpers auf secundäre Amine wurde in der Hoffnung untersucht, hierbei Verbindungen vom Typus  $\text{HN} : \text{CH} \cdot \text{NH}(\text{NR}_2)_2$  zu erhalten. Doch verlief die Reaction beim Methylanilin und Diphenylamin anders, indem neben freier Blausäure nur das salzsaure Amin gebildet wurde. Ein negatives Ergebniss hatten auch Condensationsversuche mit tertiären Basen. Erwärmt man Pyridin mit dem Sesquichlorid, so

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 43; [2] 53, 472.

2) Vergl. Claisen, Ann. d. Chem. 287, 363.

3) Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 471.



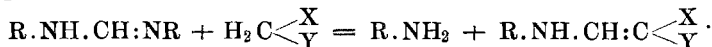
erhält man salzsaures Pyridin und Blausäure. Ein ähnliches Resultat hatte Nef, als er bei einem gleichen Versuche Chinolin verwandte<sup>1)</sup>.

### Reactionen der Formamide.

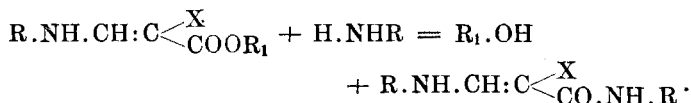
Die substituirten Formamide  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NR} \\ \text{NHR} \end{smallmatrix}$  sind viel weniger stabil und entsprechend reaktionsfähiger, als die analogen Amide vom Typus  $\text{R}_1\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NR} \\ \text{NHR} \end{smallmatrix}$ . Es wurde bereits gezeigt, dass sie sehr leicht zum Amin und Formylderivat verseift werden können:



Sehr auffallend ist ihre Einwirkung auf Verbindungen, welche Methylenwasserstoff enthalten, wie z. B. Acetessigester und Malonsäureester. Bei 150° wirken die Formamide auf solche Körper folgendermaassen ein:



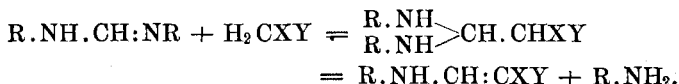
Sind gleichzeitig Carboxäthylgruppen im Molekül vorhanden, so findet häufig eine weitere Reaction statt, indem das frei gewordene Amin unter Alkohol-Abspaltung ein Säureamidderivat bildet:



Man kann demnach mittels der beschriebenen Reaction leicht Aminomethylenderivate vom Acetessigester, Acetylaceton u. s. w. erhalten.

Diese Reaction tritt, wie eine weitere Untersuchung zeigte, wahrscheinlich nur dann ein, wenn die Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{:N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CH}$  einerseits, andererseits eine freie Methylengruppe vorhanden ist. So reagiren Formamide glatt, z. B. mit Malonester bei 150°, während unter gleichen Bedingungen weder zwischen Acetdiphenylamidin und Malonester, noch Diphenylformamidin und Aethylmalonester Reaction erzielt werden konnte. Das Verhalten von Diphenylguanidin gegen Malonester beabsichtige ich noch zu untersuchen.

Wie diese Reaction verläuft, ist noch nicht genau festgestellt. Möglicherweise lagert sich der Malonester zunächst an die Doppelbindung an, um darauf ein Molekül Amin abzuspalten;



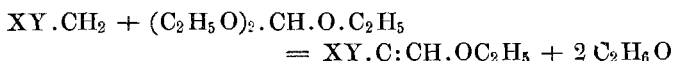
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 341.

Diese Anlagerung würde einer Reaction entsprechen, die Traube und Eyme<sup>1)</sup> beobachtet haben, als sie fanden, dass sich Acetessigester unter dem Einfluss von Natriumäthylat an Carbodiimide anzulagern vermag, unter Bildung von Körpern vom folgenden Typus:



Mir gelang es jedoch nicht, Formamidine mit Malonester mittels Natriumäthylat zu condensiren. Aehnlichkeit hat die beschriebene Reaction auch mit einer von Knövenagel angegebenen, bei der Verbindungen vom Typus R.CH:N.R mit Acetessigester u. s. w. reagiren, indem Körper R.CH:CXY gebildet werden, während Amin abgespalten wird.

Die Aminomethylenderivate von der allgemeinen Form R.NH.CH:CXY, die ich nach der angegebenen Reaction erhalten kann, sind von Claisen<sup>2)</sup>, Walther und Schickler<sup>3)</sup>, sowie von de Bollemont<sup>4)</sup> zum Theil bereits beschrieben worden; sie wurden bisher in der Weise dargestellt, dass Körper mit Methylenwasserstoff mit Orthoameisensäureester condensirt wurden:



und die erhaltenen Aethoxymethylenverbindungen mit Aminen umgesetzt wurden, wobei sich Aminomethylenverbindungen XY.CH:NH.R bildeten.

### Experimenteller Theil.

#### *Formamidine und Acetylaceton.*

Anilidomethylenacetylaceton,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH:C(CO.CH}_3)_2$ .

Je 2 g Diphenylformamidin und Acetylaceton werden im Oelbad auf 140—145° mehrere Stunden erhitzt. Aus den Reactionsproducten konnte neben Anilin das von Claisen beschriebene Anilidomethylenacetylaceton vom Schmp. 90° isolirt werden.

*p*-Toluidomethylenacetylaceton,  
 $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NH.CH:C(CO.CH}_3)_2$ .

Die Componenten wurden sechs Stunden auf 145° erhitzt. Aus dem öligen Reactionsproduct wurde nach dem Verreiben mit Salzsäure eine gelbrothe Masse erhalten, welche aus Alkohol in bei 140° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Auch diese Verbindung ist bereits von Claisen beschrieben worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 3178 [1898].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 33, 68. <sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **55**, 339.

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. **25**, 39. — Chem. Centralblatt 1901 I, 374.

*m*-Xylidomethylenacetylaceton,  
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

Unter den gleichen Bedingungen erhält man neben *m*-Xylidin, das durch sein Benzoylderivat (Schmp. 193°) identificirt wurde, die neue Methylenverbindung, die aus verdünntem Alkohol in langen, haarfeinen Nadeln vom Schmp. 146° krystallisirt, welche in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

0.1514 g Sbst.: 7.9 ccm N (6°, 748 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 6.07. Gef. N 6.24.

*Formamidine und Benzylcyanid.*

Anilidomethylenbenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Dieses von Walther und Schickler beschriebene Product erhält man durch Erhitzen von gleichen Mengen Diphenylformamidin und Benzylcyanid auf 140—150°. Es schmolz bei 155°.

*p*-Toluidomethylenbenzylcyanid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Molekulare Mengen von Di-*p*-tolylformamidin und Benzylcyanid wurden auf 160—170° fünf Stunden lang erhitzt. Aus dem schwarzen, halbfesten Product wurde durch Wasserdampf *p*-Toluidin entfernt, der Rückstand erst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so hellbraune Nadeln vom Schmp. 135°.

0.2030 g Sbst.: 21.5 ccm N (10°, 736 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. N 11.99. Gef. N 12.27.

*m*-Xylidomethylenbenzylcyanid,  
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

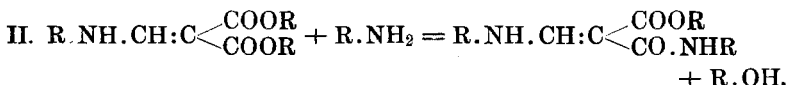
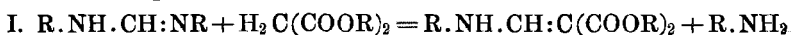
Unter denselben Bedingungen erhalten. Krystalle aus Eisessig, Schmp. 130°, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

0.1765 g Sbst.: 17.5 ccm N (10°, 732.5 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. N 11.31. Gef. N 11.42.

*Formamidine und Malonsäureester.*

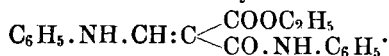
Bei 150° wirken Formamidine und Malonester im Sinne folgender Gleichungen ein:



Das Zwischenproduct, Aminomethylenmalonsäureester, wurde nicht isolirt, da diese Verbindung sofort mit dem frei werdenden Amin nach Gleichung II reagirte. Verbindungen der Form, wie sie Gleichung

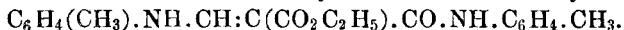
chung I verlangt, sind bekannt; so hat man den Anilidomethylenmalonsäureester aus Aethoxymethylenmalonester und Anilin, wie auch aus Dicarboxylglutaconsäureester und Anilin erhalten <sup>1)</sup>.

Monoanilid des Anilidomethylenmalonsäureesters,



Werden Diphenylformamidin und Malonsäureäthylester 3 Stdn. auf 150° im Bombenrohr erhitzt, so erhält man nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig das Condensationsproduct vom Schmp. 118°. Dieses hat Band <sup>2)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Dicarboxylglutaconsäureester und seine Derivate erhalten. Durch Verseifung bildet sich aus ihm das Anilid der  $\beta$ -Anilidoäthylen- $\alpha$ -dicarbonsäure. Auch diese Säure ist bereits von Band <sup>3)</sup> beschrieben.

*o*-Toluid des *o*-Toluidomethylenmalonsäureäthylesters,



Auf gleichem Wege erhalten. Krystalle aus Alkohol und Eisessig vom Schmp. 141°.

0.2358 g Sbst.: 0.6133 g CO<sub>2</sub>, 0.1380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.03, H 6.51.

Gef. » 70.93, » 6.46.

Das Toluid ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem, dagegen ziemlich leicht in heissem Eisessig. Die Ausbeute bei der Reaction ist gut. 2.5 g dieser Verbindung, 4,2 g Natriumhydroxyd, 10 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol wurden eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die entstandene Säure durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt und alsdann durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem die Substanz sehr schwer löslich ist, gereinigt. Das neue Toluid CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CH:C(COOH).CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub> bildet feine Nadeln, die bei 161° unter Verlust von Kohlensäure schmelzen.

0.1939 g Sbst.: 0.4944 g CO<sub>2</sub>, 0.1033 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.63, H 5.88.

Gef. » 69.53, » 6.18.

Frisch dargestellt löst sich die Verbindung leicht in Alkalien auf, später nur schwierig. Das Ammoniumsalz dieser Säure giebt mit Lösungen von Silber-, Calcium-, Baryum- etc. -Salzen weisse Niederschläge.

<sup>1)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 287, 77; Band u. Guthzeit, Ann. d. Chem. 285, 144; Ruhemann u. Morrel, diese Berichte 27, 2744 [1894].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 287, 123, 133, 144, 147; Ruhemann u. Morrel, l. c.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 287, 144.

Wurden 3.5 g dieser Säure solange auf 165° erhitzt, als noch Kohlensäure entwich, so erhielt man das *o*-Toluid der *o*-Toluid-acrylsäure,  $C_7H_7.NH.CH:CH.CO.NH.C_7H_7$ , doch gelang es bisher nicht, diese Verbindung völlig rein dazustellen.

*p*-Toluid des *p*-Toluidomethylenmalonsäureäthylester,  
 $C_7H_7.NH.CH:C(CO_2C_2H_5).CO.NH.C_7H_7$ .

Das krystallinische Reactionsproduct wurde mit Alkohol gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt bei 168°, durch Verseifung erhält man eine Säure vom Schmp. 187°.

0.1770 g Sbst.: 0.4617 g  $CO_2$ , 0.1080 g  $H_2O$ .  
 $C_{20}H_{22}O_3N_2$ . Ber. C 71.03, H 6.51.  
 Gef. » 71.13, » 6.77.

*m*-Xylylderivat,

$C_6H_3(CH_3)_2.NH.CH:C(CO_2C_2H_5).CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$ .

Löslich in Alkohol und Eisessig; krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 147°.

0.1649 g Sbst.: 0.4474 g  $CO_2$ , 0.1097 g  $H_2O$ .  
 $C_{22}H_{26}O_3N_2$ . Ber. C 72.07, H 7.15.  
 Gef. » 72.03, » 7.20.

Pseudocumylderivat,

$C_6H_2(CH_3)_3.NH.CH:C(CO_2C_2H_5).CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$ .

In guter Ausbeute durch siebenstündiges Erhitzen auf 150° erhältlich. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig. Schmp. 180°.

0.1746 g Sbst.: 0.4669 g  $CO_2$ , 0.1223 g  $H_2O$ .  
 $C_{24}H_{30}O_3N_2$ . Ber. C 73.05, H 7.67.  
 Gef. » 72.03, » 7.83.

*p*-Chlorpbenylderivat,

$C_6H_4Cl.NH.CH:C(CO_2C_2H_5).CO.NH.C_6H_4Cl$ .

Erhalten durch dreistündiges Erhitzen auf 150°; schwer löslich in heissem Alkohol und kaltem Eisessig, leichter in heissem; Schmp. 176°.

0.3146 g Sbst.: 0.2354 g AgCl.  
 $C_{19}H_{18}O_3N_2Cl_2$ . Ber. Cl 18.70. Gef. Cl 18.50.

*p*-Anisylderivat,

$CH_3.O.C_6H_4.NH.CH:C(CO_2C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$ .

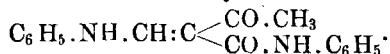
Schmp. 130°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

0.2326 g Sbst.: 16.1 cem N (11°, 733 mm).  
 $C_{20}H_{22}O_5N_2$ . Ber. N 7.58. Gef. N 7.94.

*Formamidine und Acetessigsäureäthylester.*

Die Reaction zwischen den Componenten erfolgt im Allgemeinen in derselben Weise, wie sie eben beim Malonester beschrieben worden ist, doch geht sie nicht so glatt vor sich; indem viel theerförmige Producte gebildet werden, erreicht die Ausbeute an Aniliden meist nur 20–40 pCt. der theoretischen.

Anilid des Anilidomethylenacetessigester,

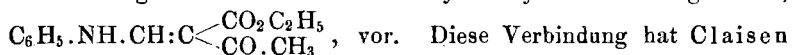


Diphenylformamidin (1 Mol.-Gew.) und Acetessigester ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) wurden  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst durch Bildung theeriger Producte die Ausbeute erheblich sinkt. Nach dem Erkalten wurde mit kaltem Alkohol verrieben; dabei schied sich eine Verbindung aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei  $156^\circ$  schmelzende Nadeln bildete.

0.1820 g Subst.: 16 ccm N ( $10^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 10.03. Gef. N 10.30.

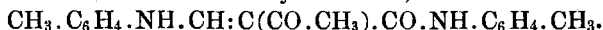
Aus dem in kaltem Alkohol löslichen Antheil des Reactionproductes liess sich eine geringe Menge einer Verbindung isoliren, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei  $45\text{--}46^\circ$  schmolz; in ihr liegt das Anilid des Oxymethylenacetessigesters,



Diese Verbindung hat Claisen aus Aethoxymethylenacetessigester und Anilin erhalten<sup>1)</sup>. Aus diesen Resultaten geht hervor, dass auch im Falle des Acetessigesters die Reaction so verläuft, wie beim Malonester oben gezeigt wurde, dass nämlich zunächst die Anilidomethylenverbindung des Esters gebildet wird, und erst in zweiter Phase durch das freiwerdende Anilin die Estergruppe in die Anilidogruppe verwandelt wird.

Dieselbe Verbindung konnte auch noch auf einem zweiten Wege in ziemlich guter Ausbeute erhalten werden, indem molekulare Mengen von Diphenylformamidin und Acetessigsäureanilid drei Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man das Anilid vom Schmp.  $156^\circ$ .

*o*-Tolylderivat,



Erhalten durch  $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen von  $150^\circ$ . Der in Alkohol schwerlösliche Theil des Reactionproductes krystallisirt aus Eisessig in Nadeln vom Schmp.  $172^\circ$ .

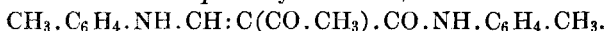
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 297, 33.

0.2021 g Sbst.: 15.6 ccm N (40, 746 mm).

$C_{19}H_{20}O_2N_2$ . Ber. N 9.11. Gef. N 9.34.

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte neben geringen Mengen von Acetessigester und *o*-Toluidin eine aus Ligroin in Krystallen vom Schmp. 71° krystallisierende Verbindung erhalten werden, in welcher der Toluidomethylenacetessigester vorliegen dürfte.

*p*-Tolylderivat,



Unter den gleichen Bedingungen wie vorher angegeben erhalten. Nadeln aus Eisessig, Schmp. 170°.

0.1900 g Sbst.: 15 ccm N (10°, 732 mm).

$C_{19}H_{20}O_2N_2$ . Ber. N 9.11. Gef. N 9.10.

Das entsprechende *p*-Xylylderivat schmilzt bei 188°.

*Formamidine und Cyanessigsäureäthylester.*

Die Reaction zwischen Formamidinen und Cyanessigester verläuft in der Weise, dass die Anilidomethylenverbindung des Esters entsteht: es findet hier also keine Einwirkung des Amins auf die Carboxäthylgruppe statt. So entsteht aus 5 g Diphenylformamidin und 3 g Cyanessigsäureäthylester durch 1½-stündiges Erhitzen auf 150° in guter Ausbeute und ohne Bildung von theerigen Producten neben Anilin der

Anilidomethylencyanessigester,  $C_8H_5.NH.CH:C(CN).CO_2C_2H_5$ , vom Schmp. 106—107°, der bereits von de Bollemont<sup>1)</sup> aus Aethoxymethylenacetessigester und Anilin erhalten wurde. Lässt man Brom (2 Mol.-Gew.) auf diesen Ester in Eisessiglösung einwirken, giesst die Lösung nach einigen Minuten in Wasser und krystallisirt wiederholt aus Alkohol um, so erhält man eine Verbindung vom Schmp. 148° welche nach der Analyse 27.22 pCt. Brom enthält. (0.1906 g Sbst.: 0.1220 g AgBr.) Demnach kann in diesem Körper nicht das erwartete Dibromid vorliegen, da für dieses 42.5 pCt. Brom berechnet sind; sie dürfte entweder ein Monobromderivat (Ber. 27.1 pCt. Br) oder ein Bromwasserstoffadditionsproduct (Ber. 26.9 pCt. Br) sein. Sie soll noch weiter untersucht werden.

*p*-Tolylderivat,  $CH_3.C_6H_4.NH.CH:C(CN).CO_2C_2H_5$ .

Durch zweistündiges Erhitzen auf 150° erhalten, Ausbeute quantitativ. Schmp. 137°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.2230 g Sbst.: 23.6 ccm N (10°, 745 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 12.20. Gef. N 12.42.

<sup>1)</sup> Chem. Centr.-Bl. 1901, I. 374.

Die *o*-Tolylverbindung schmilzt bei 137—138°, das Pseudocumylderivat bei 195°.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch Benzoylacetone und Desoxybenzoin mit Formamidinen reagiren, indem unter Abspaltung eines Moleküls des Amins die entsprechende Aminomethylenverbindung gebildet wird.

Die Untersuchung der Einwirkung von Verbindungen, welche Methylenwasserstoff enthalten auf Körper, die die Gruppe  $X.C \begin{smallmatrix} \text{NHR} \\ \text{N.R} \end{smallmatrix}$  oder  $X.C \begin{smallmatrix} \text{X.R} \\ \text{N.R} \end{smallmatrix}$  enthalten, soll fortgesetzt werden.

Hrn. Prof. Dr. L. Gattermann bin ich für seine Rathschläge bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Chemisches Laboratorium, Phil. Abth. Freiburg i./B.

#### 410. W. Scharwin: Ueber einige Ketone und Oxime mit einem Tetrahydronaphtalinkern.

(Eingegangen am 2. Juli 1902.)

Vor einigen Jahren ist durch die Arbeit von Victor Meyer und W. Scharwin<sup>1)</sup> das Verhalten des Hexahydrophenylradicals in Bezug auf das Auftreten von Isomerien bei seinen Ketoximen bekannt geworden. Im Anschluss an diese Arbeit habe ich jetzt die unten beschriebenen Ketone und Oxime mit einem Tetrahydronaphtalinkern dargestellt und untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass auch in diesem Falle die bekannte Isomerie auftreten kann, aber nur dann, wenn das zweite Radical des Ketons aromatischer Natur ist.

Die Darstellung der Ketone geschah mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction aus dem Tetrahydronaphtalin von Bamberger<sup>2)</sup> (1.2.3.4-Tetrahydronaphtalin), das man sehr leicht in vollkommener Reinheit bereiten kann, und den entsprechenden Säurechloriden. Auf diese Weise habe ich zwei Ketone dargestellt. Das eine enthält ausser dem Tetrahydronaphtalinkern ein aliphatisches, das andere ein aromatisches Radical.

Tetrahydronaphtyl-methylketon,  $C_{10}H_{11}.CO.CH_3$ .

Acetylchlorid<sup>3)</sup> wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Tetrahydronaphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ausserordentlich energisch ein. Dabei bildet sich aber soviel von schmiereartigen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1940, 2862 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1561 [1890].