

des Bunsen-Matthiessen-Verfahrens günstigere Resultate ergeben kann als unser Verfahren; denn in den Apparaten von Bunsen und Matthiessen, also auch von Ruff und Plato, befindet sich während der Elektrolyse Calcium oberhalb seines Schmelzpunktes mit einem so grossen Ueberschuss von Calciumchlorid in Berührung, dass eine dauernde schnelle Chlorütbildung unvermeidlich ist.

Aachen, den 22. November 1902.

5. H. Ley und E. Holzweissig: Ueber Oxyamidine.

(Fünfte Mittheilung über Acylhydroxylamine.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. December 1902.)

Die vorliegende Untersuchung, eine Fortsetzung früherer Arbeiten über Oxyamidine¹⁾, beschäftigt sich

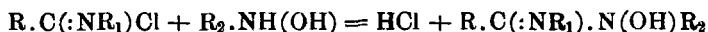
1. mit der Frage, ob die beiden Oxyamidine: $R.C(:\overset{\alpha}{NR}_1).N(OH)R_2$ und $R.C(:\overset{\beta}{NR}_2).N(OH)R_1$ isomere oder tautomere Verbindungen darstellen;

2. mit der Reduction der als isomer erkannten Oxyamidine.

I. Ueber die isomeren Oxyamidine:

$R.C(:NR_1).N(OH)R_2$ und $R.C(:NR_2).N(OH)R_1$.

Wie angedeutet, ist die erste Frage eindeutig dahin entschieden worden, dass die beiden Reactionen:



und



zu vollständig von einander verschiedenen Producten führen. Durch dieses wohl vorauszusehende Resultat ist bewiesen, dass eine Beweglichkeit, und zwar leichte Beweglichkeit, der Hydroxylgruppen, welche an ein dreiwertiges Stickstoffatom gebunden sind, ausgeschlossen ist. Eine leichte Beweglichkeit scheint der Hydroxylgruppe nur dann zuzukommen, wenn diese als Ion vorhanden ist, d. h. wenn ein fünfwerthiges Stickstoffatom vorliegt, wie die Versuche von Hantzsch und Kalb²⁾ über das Verhalten der echten Basen und Pseudobasen gezeigt haben. Der Nichtbeweglichkeit der Hydroxylgruppe in den

¹⁾ Diese Berichte 31, 240 [1898]; 34, 2620 [1901]; 35, 1452 [1902].

²⁾ Diese Berichte 32, 3131 [1899]; 33, 2201 [1900].

Oxyamidinen steht die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in den Amidinen charakteristisch gegenüber, wie im zweiten Theil dargelegt werden wird.

Wir haben zuerst versucht, zu dem 1-Benzyl-2.3-Phenylxyamidin, dem Isomeren des schon von H. Ley¹⁾ dargestellten 1.2-Phenyl-3-Benzylxyamidins zu gelangen, indem wir in bekannter Weise das Imidchlorid des Benzylbenzamids mit Phenylhydroxylamin in Reaction brachten.

Benzylbenzamid, das schon von Beckmann²⁾ dargestellt worden ist, wird am besten nach dem zur Bereitung des Benzamilids dienenden Verfahren³⁾ gewonnen. Wie Beckmann fanden wir den Schmelzpunkt bei 105°.

Bei der Darstellung des Benzylbenzimidchlorids wurden wir auf eine interessante Dissociationserscheinung dieses Körpers aufmerksam, welche anscheinend von v. Pechmann⁴⁾ übersehen wurde, und welche uns veranlasst, diesen Körper etwas genauer zu beschreiben: Ein Gemisch gleicher Moleküle von Benzylbenzamid und Phosphorpentachlorid wurde gelinde erwärmt, und nach eingetretener Reaction wurden die gebildeten Producte bei 20 mm Druck abdestillirt. Nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen, wurde der Rückstand in eine zwischen 120—180° und eine zweite, zwischen 180° und 200° siedende Fraction zerlegt. Letztere ist das gesuchte Imidchlorid, ein gelblich gefärbtes, dickliches Oel, welches mit Wasser bezw. wässrigem Alkohol Benzylbenzamid zurückbildet. Beim Destilliren unter höherem Druck zersetzt sich dieses Chlorid im Sinne der Gleichung:



Bei 80 mm Druck lag der Siedepunkt bei etwa 110°, und das Uebergegangene bestand fast ausschliesslich aus den Dissociationsproducten neben sehr wenig unverändertem Chlorid. Bei gewöhnlichem Druck, wo das Gemisch bei etwa 175° siedet, ist die Dissociation so gut wie vollständig. Auch der erwähnte, bei 120—180° siedende Antheil stellt im Wesentlichen ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorid dar. Die Dissociationsproducte wurden durch wiederholtes Fractioniren getrennt, Benzylchlorid durch den Siedepunkt, Benzonitril durch Ueberführen in den salzsauren Imidoäther identificirt.

Das beschriebene Chlorid zeigt demnach eine ähnliche Tendenz zum Zerfall wie das Imidchlorid des Methylbenzamids, bei welchem

¹⁾ Diese Berichte 34, 2624 [1901].

²⁾ Diese Berichte 23, 3332 [1890]; 26, 2273 [1893].

³⁾ Vergl. V. Meyer und Jacobson, Lehrb. II, 554.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 611 [1900].

v. Pechmann¹⁾ eine Spaltung in Benzonitril und Chlormethyl in der Hitze nachwies, und hiermit ist ein weiteres Beispiel für die Regel gegeben, dass die Imidchloride: $C_6H_5.C(:NR)Cl$ bei höherer Temperatur und gewöhnlichem Druck in $C_6H_5.CN + RCl$ dissociiren, falls R ein aliphatisches Radical darstellt, während die aromatisch substituirten Verbindungen selbst unter atmosphärischem Druck unzersetzt destillirbar sind²⁾). Wasserstoff macht das Molekül des Imidchlorids noch leichter zum Zerfall geneigt als Alkyle.

1-Benzyl-2.3-Phenyl oxyamidin.

Zu der absolut-ätherischen Lösung des vorigen Imidchlorids (2.0 g) wurde allmählich unter Kühlung mit Wasser eine eben solche Lösung von Phenylhydroxylamin (0.9 g) zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich ein hellbraunes Oel ab, das beim Reiben mit dem Glasstab erstarrte und in alkoholischer Lösung blaue Eisenreaction zeigte. Das Ausgeschiedene ist das Chlorhydrat des 1-Benzyl-2.3-Phenyl oxyamidins; zur Reinigung wurde es aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt und in Form von glänzenden, lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 195° gewonnen.

0.2036 g Sbst.: 0.0850 g AgCl. — 0.1940 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N_2OCl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.31, 10.36.

Der Versuch, die freie Base darzustellen, führte zu keinem befriedigenden Resultat. Das Oxyamidin schied sich stets als leicht zersetzliches Oel ab, welches beim Erhitzen mit Wasser deutlich den Geruch nach Nitrosobenzol erkennen liess und schon aus diesem Grunde nicht mit dem 1.2-Phenyl-3-Benzyl oxyamidin identisch sein konnte. Die Versuche wurden abgebrochen, da in dem 1.2 Phenyl-3-*p*-tolyl oxyamidin und 1-*p*-Tolyl-2.3-Phenyl oxyamidin das gesuchte Paar der Isomeren verhältnissmässig leicht zugänglich war.

Da sich bei der Einwirkung der Imidchloride auf die Hydroxylamine die Chlorhydrate der Basen als sehr schwer lösliche Körper abscheiden, wurden abweichend von der Darstellung der früher beschriebenen Oxyamide⁴⁾ gleiche Moleküle der genannten Stoffe in Reaction gebracht.

1.2-Phenyl-3-*p*-Tolyl oxyamidin.

Zu 12 g nach Bamberger's Angaben⁵⁾ dargestelltem *p*-Tolylhydroxylamin wurden 21.5 g Benzanilidimidchlorid, beides in absolutem

¹⁾ Diese Berichte 28, 2367 [1895].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 184, 79.

³⁾ Diese hier beschriebene Dissociationerscheinung erinnert an die kürzlich von v. Braun (diese Berichte 35, 3373 [1902]) studirte Dissociation der Dithiourethane in Senföl und Mercaptane.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2624 [1901]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 316, 280 [1901].

Aether gelöst, hinzugegeben. Das zuerst ölig ausfallende Chlorhydrat wird beim Reiben mit dem Glasstabe bald krystallinisch. Nach halbstündigem Stehen wird verdünnte Salzsäure (etwa 50 ccm) zugesetzt und gut geschüttelt, bis sich das Salz als farbloser, fein krystallisirter Körper abgesetzt hat. Nach weiterem halbstündigem Stehen wird das Rohproduct filtrirt, mit Aether gewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 15—16 g. Das Chlorhydrat bildet farblose, prismatische Nadeln, die bei 186° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser löslich sind, in Letzterem unter theilweiser, hydrolytischer Spaltung.

0.1762 g Sbst.: 0.0732 g AgCl. — 0.1964 g Sbst.: 0.0818 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N_2OCl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.27, 10.35.

Zur Darstellung der freien Base wurde das rohe Chlorhydrat in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und nach dem Filtriren mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, worauf die Base als gelber Niederschlag ausfiel. Zur Reinigung wird der Körper am besten in heissem Essigester gelöst und bis zur Trübung mit Ligroin versetzt. (Weiteres s. u.).

0.1514 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{20}H_{18}N_2O$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.3.

Das charakteristische Kupfersalz¹⁾ bildet einen voluminösen Niederschlag von kupferrother Farbe.

0.1678 g Sbst.: 0.0150 g Cu.

$(C_{20}H_{17}N_2O)_2Cu$. Ber. N 9.56. Gef. N 8.95.

1-*p*-Tolyl-2.3-Phenylloxyamidin

stellten wir in ganz analoger Weise aus Phenylhydroxylamin und dem Imidchlorid des Benzoyl-*p*-toluidins dar. Das Chlorid wurde im Wesentlichen nach der Angabe von Just²⁾ bereitet mit dem Unterschiede, dass der Körper durch Vacuumdestillation vom Phosphoroxychlorid getrennt wurde³⁾. Aus 10 g Chlorid und 5 g Phenylhydroxylamin wurden 12 g freie Base erhalten.

0.1635 g Sbst.: 0.4756 g CO₂, 0.0932 g H₂O.

$C_{20}H_{18}N_2O$. Ber. C 79.47, H 5.96.

Gef. » 79.33, » 6.32.

Die wichtigsten Eigenschaften der beiden Isomeren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ H. Ley, diese Berichte 31, 244 [1898]; 34, 2630 [1901].

²⁾ Diese Berichte 19, 980 [1886].

³⁾ Vergl. diese Berichte 34, 2624 [1901].

	1,2-Phenyl-3- <i>p</i> -Tolyloxy- amidin	1- <i>p</i> -Tolyl-2,3-Phenyl- oxy- amidin
Schmp.:	175° unscharf	191°
Aussehen:	hellgrünliche, verfilzte Nadeln	dunkler grünliche, verfilzte Nadeln
Löslichkeit:	leicht löslich in Alkohol, Benzol, etwas schwerer lös- lich in Aether und Essigester	in den genannten Medien schwerer löslich als das Isomere
Cu-Salz:	kupferrothe, krystallinische Masse	etwas dunkler als das Isomere
Fluorescenz- reaction ¹⁾	schwach, aber deutlich erkennbar	
Chlorhydrat:	Nadeln, bei 185° schmelzend	Nadeln, bei 201—202° unter Violett-färbung schmelzend

II. Die Reduction der isomeren Oxyamidine,

welche zu nur einem Amidin führt, liefert einen weiteren Beitrag zu dem Tautomerieproblem dieser Körperklasse. Alle bisherigen Autoren, besonders Marckwald ²⁾, v. Pechmaun ³⁾, Wheeler ⁴⁾, haben bei ihren Versuchen, die isomeren Amidine $R.C(NR_1).NHR_2$ und $R.C(NR_2).NHR_1$ darzustellen, die für diese Körper charakteristische Atomgruppierung $C \begin{matrix} \text{N} - \\ \text{NH} - \end{matrix}$ aus den beiden Theilen $C=N-$ und $-NH-$ zusammengesetzt, indem sie meistens zwei Imidchloride mit den entsprechenden Aminen reagieren liessen. Dass sie hierbei nur ein Amidin entstehen sahen, lässt sich, ohne dass man eine Wanderung des Wasserstoffatoms anzunehmen braucht, auch dadurch erklären ⁵⁾, dass sich aus den genannten Körpern ein und dasselbe Additionsproduct bildet, aus welchem unter Salzsäureabspaltung das Amidin hervorgeht, etwa im Sinne der Formulirung:



Gelang es nun, die Hydroxylgruppe der beiden Oxyamidine, bei denen die für die Amidine charakteristische Atomgruppierung präformirt ist, in glatter Reaction durch Wasserstoff zu ersetzen, so

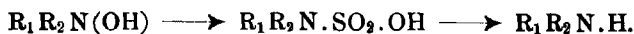
¹⁾ Diese Berichte 34, 2623 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 286, 356 [1895].

³⁾ Diese Berichte 28, 869, 2362 [1895].

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1897, II, 284; 1899, I, 345.

⁵⁾ Marckwald, Ann. d. Chem. 286, 353 [1895]; s. a. W. Wislicenus, Tautomerie (Ahrens).

schien es möglich, dass auch bei den Amidinen die Isomerie erhalten bleiben würde. Die Reduction der secundären Hydroxylaminygruppe der Oxyamidine zur Imidogruppe liess sich nun in wünschenswerther Weise über die Sulfaminsäuren bewerkstelligen, da letztere Körper schon beim Behandeln mit sehr verdünntem Alkali Schwefelsäure abspalten:



Die nach dieser Reaction erhaltenen Amidine wiesen nun keine Verschiedenheiten auf, und dieses Resultat macht es sehr wahrscheinlich, dass lediglich in Folge der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffatoms nur die eine der beiden Formen stabil ist.

Reduction des 1.2-Phenyl-3-*p*-Tolyloxyamidins.

Die Anwendung metallischer Reduktionsmittel führte nicht, oder doch nur sehr unvollkommen, zum Ziele. Sowohl mit Natrium- als auch Aluminium-Amalgam trat fast völlige Spaltung des Amidincomplexes ein.

In eine absolut-alkoholische Lösung von 7 g Oxyamidin (ca. 40 g Alkohol) wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Hierbei erwärmt sich die Lösung schwach und nimmt eine gelbliche Färbung an. Nach 2-stündigem Stehen wurde der Alkohol bei 40° zum grössten Theile abgedunstet, der ölige Rückstand etwa 1 Minute lang mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und das Ausfallende in Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels krystallisirt das Amidin in fast farblosen Nadelchen aus.

0.1642 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. N 9.82. Gef. N 9.76.

Das Chlorhydrat bildet warzenförmig gruppirte Nadeln und schmilzt bei 243—244°; nach Marckwald bei 237°. Das Platindoppelsalz wurde in Form eines hellgelben, flockigen Niederschlages gewonnen.

0.1350 g Sbst.: 0.0264 g Pt; 0.0830 g Sbst.: 0.0166 g Pt.

$(C_{20}H_{19}N_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.85. Gef. Pt 19.56, 20.00.

Die Reduction des 3-*p*-Tolyl-1.2-Phenylloxyamidins verlief unter denselben äusseren Erscheinungen.

Man erhält auf die angegebene Weise die Amidine ohne Weiteres in fast reinem Zustande und in quantitativer Ausbeute. Die Schmelzpunkte der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Rohbasen differirten kaum um $\frac{3}{4}$ Grade und wurden bei etwa 133—134° gefunden. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich der Schmelzpunkt auf 135—136° heraufbringen (nach Marckwald 133°).

Bei dieser Gelegenheit machten wir auch die von Marckwald beschriebene Beobachtung, dass etwa $1\frac{1}{2}$ Grade vor der eigentlichen Verflüssigung eine Sinterung eintritt.

Die Versuche der Reduction isomerer Oxyamidine werden fortgesetzt.

Schliesslich haben wir das 1.2-Phenyl-3-*p*-Tolyloxyamidin und sein Reductionsproduct hinsichtlich ihrer Stärke verglichen, was angenähert durch eine Leitfähigkeitsbestimmung der Chlorhydrate geschehen kann. Die μ -Werthe sind in reciproken S.-E. ausgedrückt und beziehen sich auf 25°.

Leitfähigkeit des salzsauren 1.2-Phenyl-3-*p*-Tolyloxyamidins:

ν	μ
512	144.5
1024	171.5.

Leitfähigkeit des salzsauren 1.2-Phenyl-3-*p*-Tolylamidins:

ν	μ
128	84.1
256	87.2
512	91.0
1024	92.2.

Die für das salzsaure Oxyamidin erhaltenen Werthe sind fast identisch mit den früher für das salzsaure 1.2-Phenyl-3-Benzoyloxyamidin erhaltenen und zeigen die starke Hydrolyse des Salzes und mithin die schwach basischen Eigenschaften des Oxyamidins an; das salzsaure Amidin, dessen wässrige Lösung deutliche, wenn auch schwache, saure Reaction giebt, ist weit weniger hydrolysiert. Bei dem acidificirenden Einfluss der Hydroxylgruppe im Oxyamidin war dieses Resultat zu erwarten.

6. Emil Fischer und Hermann Leuchs: Synthese des *d*-Glucosamins.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. December 1902.)

Vor Kurzem theilten wir mit¹⁾, dass die natürliche *l*-Arabinose durch Behandlung mit Ammoniak und Blausäure in *l*-Glucosaminsäure, d. h. den optischen Antipoden derjenigen Oxyaminosäure, die aus Glucosamin durch Oxydation mit Brom und Wasser entsteht, verwandelt werden kann. Denselben Versuch haben wir jetzt mit der *d*-Arabinose ausgeführt und, wie zu erwarten war, die *d*-Glucosaminsäure

¹⁾ Diese Berichte 35, 3787 [1902].