

Dieses Benzoat ist ebenso wie die Benzoyldextrose¹⁾ sehr beständig beim Erhitzen mit verdünnter Lauge oder Säure; leicht und vollständig wird es dagegen verseift, wenn man dazu nach dem Vorgange Kuenys Natriumäthylat benutzt:

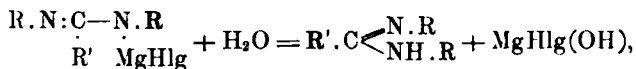
0.6 g Natrium wurden gelöst in 9 g absolutem Alkohol, dazu 3.4 g reinstes Benzoat, ferner noch 36 g absoluten Alkohols gegeben und die Mischung $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten entstand ein dicker Brei, von welchem sich eine Probe klar in Wasser löste; die Verseifung war also eine vollständige. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Tetrol zurückgewonnen, um festzustellen, ob dasselbe dann ebensowenig zum Krystallisieren zu bringen sei, wie das Rohprodukt. Zu diesem Zwecke wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol verdampft, dann mit Schwefelsäure angesäuert bis zur Tropäolinreaktion, die Benzoesäure mittels Äther entfernt, hierauf mit Natronlauge genau neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Letzterer hinterließ schließlich beim Verdunsten das Tetrol abermals als stark hygroskopischen Sirup. Bemerkenswert ist dessen ziemlich kräftiges Drehungsvermögen: $[\alpha]_D$ annähernd $+ 29^\circ$; die Muttersubstanz, das Pentantriolal, dagegen haben Naegell und später Loeffler als optisch-inaktiv gefunden.

609. M. Busch und Richard Hobein: Magnesiumhalogenalkyl und Carbodiimide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1907.)

Nach den bei Alkylidenbasen²⁾ und Oximen³⁾ gemachten Erfahrungen war es von Interesse, auch Carbodiimide, $R.N:C:N.R$, auf ihr Verhalten gegen Organomagnesiumverbindungen zu prüfen. Tatsächlich zeigte sich, daß auch diese vermöge ihrer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung Magnesiumhalogenalkyl addieren, und zwar verläuft die Reaktion in den meisten der von uns untersuchten Fälle auch ziemlich glatt. Die entstehenden Additionsprodukte zerfallen bei Gegenwart von Wasser in normaler Weise:



¹⁾ Kueny, Ztschr. für physiol. Chem. **14**, 340 [1890].

²⁾ Busch und Rinck, diese Berichte **38**, 1767 [1905].

³⁾ Busch und Hobein, diese Berichte **40**, 2096 [1907].

so daß hier eine neue allgemeine Darstellungsmethode für Amidine gegeben ist.

Versuche, durch Anwendung eines großen Überschusses an Grignards Reagens gleich beide C:N-Gruppen der Carbodiimide in Angriff zu nehmen, führten zu keinem positiven Resultat, und ebenso wenig scheinen die Amidine selbst trotz der in ihnen noch vorhandenen Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff mit Magnesiumhalogenalkyl zusammentreten zu können.

Carbodiphenylimid und Methylmagnesiumjodid.

In die Benzollösung des Carbodiimids, bereitet aus 10 g Thio-carbanilid, wurde die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid in geringem Überschuß (1.5 g Mg mit 9 g CH₃J) langsam eingegossen, die Solvenzien abdestilliert und der feste Rückstand behufs Zerlegung der Magnesiumverbindung unter Kühlung mit Wasser und Salzsäure behandelt. Wird die Flüssigkeit nun mit Ammoniak übersättigt, so fällt das Reaktionsprodukt in Form eines weißen Niederschlags aus. Rohausbeute 6 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man farblose Nadelchen, die bei 132° schmelzen und sich identisch erwiesen mit Diphenyl-äthenylamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Durch konzentrierte Schwefelsäure trat in bekannter Weise Spaltung in Essigsäure und Anilin, beziehungsweise Sulfanilsäure ein.

Carbodiphenylimid und Phenylmagnesiumbromid.

Die Lösungen des Diimids und der Magnesiumverbindung wurden, wie oben angegeben, vereinigt, Äther und Benzol abdestilliert und das Reaktionsprodukt in bekannter Weise zerlegt. Aus der sauren Lösung wird dann durch Ammoniak Diphenyl-benzenylamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, als weißer Niederschlag gefällt, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol das Amidin vollkommen rein in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 144° liefert. Ausbeute über 70 % der theoretischen. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab die erwarteten Zahlen:

0.1574 g Sbst.: 14.7 ccm N (23°, 744 mm).

C₁₉H₁₆N₂. Ber. N 10.27. Gef. N 10.32.

Aus Carbodiphenylimid und Benzylmagnesiumchlorid erhält man nach dem oben angegebenen Verfahren ohne Schwierigkeit das Triphenyl-äthenylamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Ausbeute ist jedoch weniger günstig, wie bei vorstehenden Versuchen, sie betrug ca. 40 % der theoretisch möglichen. Wendet man das Magnesiumhalogenalkyl im Überschuß an, so ist das Resultat kein besseres.

Diphenyl- α -naphthenyl-amidin, $C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich aus Carbodiphenylimid und α -Naphthylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von ca. 60% der theoretischen. Es fiel in Übereinstimmung mit den Angaben von Bössneck¹⁾ aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 184° aus. Die Base bildet ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, das bei 232° schmilzt, sich in Alkohol leicht löst, in Wasser aber zerfällt. Aus Alkohol-Äther setzt es sich in wasserhellen, spießigen Krystallen ab.

0.226 g Sbst.: 0.0903 g AgCl.

$C_{23}H_{18}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 9.90. Gef. Cl 9.88.

Phenylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid.

Die gut getrocknete Benzollösung von 5 g Phenylcyanamid wurde in die ätherische Lösung von 1.8 g Magnesium mit 13 g Brombenzol (1½ Mol. entsprechend) unter Kühlung langsam eingegossen, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Eiswasser behandelt. Nachdem die Flüssigkeit alsdann behufs Lösen der Magnesiumverbindung mit Ammoniak und Salmiak versetzt war, wurde sie mit Äther extrahiert. Der Auszug lieferte nur etwa 1 g festes Produkt; dasselbe fiel aus Alkohol in farblosen Nadeln aus, die bei 112° schmolzen und sich identisch erwiesen mit Phenyl-benzenylamidin²⁾, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$.

0.200 g Sbst.: 25.9 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.39.

Auch die Einwirkung von Naphthylmagnesiumbromid auf Phenylcyanamid verläuft wenig glatt. Zwar konnten wir das erwartete Phenyl- α -naphthenylamidin³⁾ vom Schmelzpunkt 128° isolieren, die entstandene Menge war aber eine geringe.

610. George Mc. Phail Smith: Erwiderung an Alfred Coehn.

(Eingegangen am 4. Oktober 1907.)

In bezug auf eine von mir über NH_4 -Amalgam angeführte Arbeit¹⁾ schreibt Alfred Coehn²⁾: »Ich kann nach dem oben Gesagten nicht zugeben, daß erst dies [Austausch zwischen dem NH_4 -Radikal des NH_4 -Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung] der endgültige Beweis [der metallischen Natur des Ammoniums] sein würde, und Hr. Smith hätte von

¹⁾ Diese Berichte **16**, 642 [1883].

²⁾ Beilstein IV, 841.

³⁾ ebenda 955.

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 2941 [1907].

⁵⁾ Ibid. **40**, 3192 [1907].