

Phosphorpentachlorid zunächst ein labiles Kondensationsprodukt von 2 Mol. Amidchlorid, aus dem dann entweder unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure die Chloralkenyl-amidinbase hervorgeht, oder bei dem dann, unter Verlust von 3 Mol. Chlorwasserstoff, Ringschluß zum Chinolin-Derivat eintritt.

Die auch von anderer Seite⁷⁾ vertretene Ansicht, daß die Chloralkenyl-amidinbasen nicht aus Imid-, sondern bereits aus Amidchlorid-Molekülen gebildet werden, ließ sich dadurch zugunsten der nach II formulierten Bildungsweise widerlegen, daß auch eine reine Imidchlorid-Lösung, die wir unter den im Versuchs-Teil beschriebenen Bedingungen herstellten, beim Erwärmen in die Chloralkenylbase überging. Es blieb dann noch zu entscheiden, ob sich nun die Ringschlüsse vorher unter Kondensation von Amidchlorid-Molekülen vollziehen oder erst durch die weitere Veränderung der Chloralkenylbase zustande kommen.

Wir untersuchten zunächst die Umsetzung des Chlor-essigsäure-anilids, bei der besonders glatt Chinolinisierung zum 2-Chlormethyl-3-chlor-4-anilino-chinolin (I, R = Cl) eintritt. Bei raschem Erwärmen in starker Verdünnung war es möglich, die Reaktion so zu leiten, daß lediglich Chlor-acetanilid-imidchlorid gebildet wurde. Es zeigte sich, daß dieses sich nicht weiter veränderte und sich auch beim Erwärmen nicht in ein Chinolin-Derivat überführen ließ. Da aber beim Sättigen mit Salzsäuregas (in der Kälte) sehr bald das erwartete Chinolinsalz gebildet wurde, konnte dieses nur aus dem durch Chlorwasserstoff-Anlagerung⁸⁾ entstandenen Amidchlorid hervorgegangen sein.

Die Ansicht Backeberg's, daß auch die Bildung des Anilino-chinaldins aus Acetanilid in der gleichen Weise vor sich geht, hat sich indessen nicht bestätigt: der Ringschluß tritt hier, wie wir feststellten, erst dann ein, wenn die Bildung der Chlorvinyl-amidinbase beendet und eine weitere Veränderung derselben eingetreten ist. Ferner spricht gegen die Bildung aus Amidchlorid-Molekülen, daß die Ausbeute an Anilino-chinaldin vollkommen die gleiche ist, wenn die Komponenten erst nach mehrwöchigem Stehen bei Raum-Temperatur erhitzt werden oder die Umsetzung unter raschem Erwärmen vorgenommen wird.

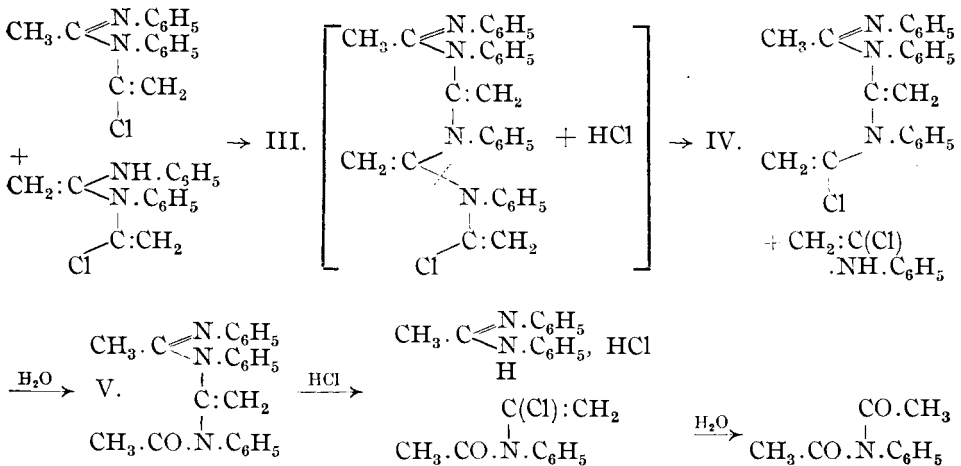
Der Versuch, den Chinolin-Ringschluß direkt durch Erwärmen der Chlorvinylbase in einer mit Salzsäuregas gesättigten Phosphoroxychlorid-Lösung zu erzielen, stieß indessen auf unerwartete Schwierigkeiten: es entstand dabei unter sehr starker Verharzung ein Gemisch von Verbindungen, in dem kein Anilino-chinaldin nachgewiesen werden konnte, und das, neben Acetanilid und Acet-diphenyl-amidin, eine geringe Menge einer Base $C_{24}H_{23}ON_3$ enthielt. Da diese Base auch regelmäßig als Nebenprodukt des Anilino-chinaldins bei der Umsetzung von Acetanilid mit Phosphorpentachlorid erhalten wurde, war zu vermuten, daß hier ein Zusammenhang besteht, doch erschien es aussichtslos, auf diesem Wege eine Klärung der Verhältnisse zu erreichen.

Wir suchten daher, zunächst die thermische Umformung der freien Chlorvinyl-amidinbase kennenzulernen, wobei uns auch interessierte, ob sich hier nicht auch Beziehungen zu den Umlagerungen ergeben, die der

⁷⁾ Stephen u. Bleloch, Journ. chem. Soc. London **1931**, 886.

⁸⁾ Stephen u. Bleloch, loc. cit.

eine von uns kürzlich⁹⁾ bei den am Stickstoff aliphatisch substituierten Chloralkenylbasen festgestellt hatte. Wird das Chlorvinyl-acet-diphenyl-amidin für sich erhitzt, so tritt, wie bereits von Wallach¹⁰⁾ beobachtet wurde, eine Selbstzersetzung unter Bildung von amorphen Produkten ein. Als wir die Chlorvinylbase in starker Verdünnung mit einem neutralen Lösungsmittel erwärmten, zerfiel diese in der Weise, daß aus 2 Mol. unter Abspaltung von 1 Mol. Acetanilid-imidchlorid eine Verbindung $C_{24}H_{22}N_3Cl$ entstand¹¹⁾. Diese Verbindung zeigte die Eigenschaften eines Imidchlorides und ging bei der Hydrolyse in die schwach basische Verbindung $C_{24}H_{23}ON_3$ über, die beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Acet-diphenyl-amidin, Anilin und Essigsäure zerfiel. Daraus ging hervor, daß ein Ringschluß mit einem Benzolkern nicht stattgefunden haben konnte. Als wir versuchten, aus dem Imidchlorid durch Behandlung mit Alkohol den Iminoäther darzustellen, zeigte sich, daß bereits in der Kälte ein vollkommener Zerfall des Moleküls in Acet-diphenyl-amidin, Acetanilid und Essigester eintritt, der nur durch die bei der Umsetzung gebildete Salzsäure bewirkt sein konnte. Diese unter so milden Bedingungen unerwartet glatt verlaufende Spaltung des Iminoäthers veranlaßte uns, auch die Verbindung $C_{24}H_{23}ON_3$ in neutraler Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas zu behandeln. In der Tat ließ sich auch hier leicht eine Aufspaltung erzielen, und wir erhielten neben Acet-diphenyl-amidin-Chlorhydrat als zweite Komponente ein sehr hygroskopisches Produkt, das bereits mit Spuren Feuchtigkeit in Diacetyl-anilin¹²⁾ überging. Mit dem Auffinden dieses Spaltstückes war die Konstitution der Verbindung $C_{24}H_{23}ON_3$ eindeutig festgelegt, wonach sich dann die durch folgende Formel dargestellten Zusammenhänge ergeben:



Die Umformung der Chlorvinylbase verläuft hier also sehr ähnlich, wie es bei den am N aliphatisch substituierten Chloralkenylbasen beobachtet

⁹⁾ A. Heymons, B. **65**, 320 [1932].

¹⁰⁾ A. **184**, 86 [1876].

¹¹⁾ Da das Imidchlorid im Lösungsmittel verblieb und bei genügender Verdünnung nicht wieder (nach II) die Chlorvinylbase nachbildete, konnte es quantitativ nachgewiesen werden.

¹²⁾ Kay, B. **26**, 2853 [1893].

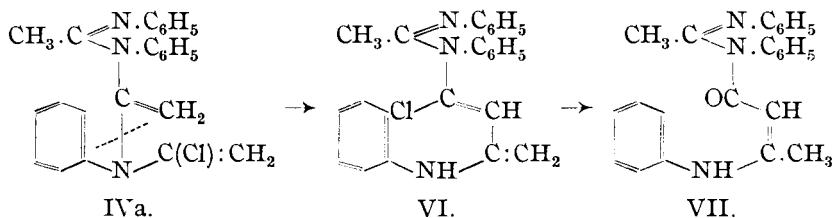
wurde. In beiden Fällen wird nach Wanderung des Wasserstoffs an den Stickstoff eine C-N-Bindung erzeugt, nur daß hier der Vorgang unter Verknüpfung zweier Moleküle und nicht intramolekular verläuft. Die entstehende Verbindung III wird dann durch den frei werdenden Chlorwasserstoff in Acetanilid-imidchlorid und in das Imidchlorid IV gespalten, das bei der Hydrolyse die Acetylverbindung V liefert. Diese kann dann durch Salzsäure-Gas weiter zerlegt werden, wobei wahrscheinlich zunächst eine labile Anlagerungsverbindung¹³⁾ gebildet wird, die dann in Acet-diphenyl-amidin-Chlorhydrat und in das Halbimidchlorid des Diacetyl-anilins zerfällt.

Das Endprodukt dieser Umformungen, die Verbindung V, ist mit der Base isomer, die beim Erwärmen der Chlorvinylbase in Phosphoroxychlorid entsteht. Es zeigte sich, daß zwischen diesen Verbindungen eine sehr nahe Beziehung besteht: Als wir versuchten, die Verbindung V mittels Phosphoroxychlorids in das Imidchlorid IV zurückzuverwandeln, entstand neben einer durch die Salzsäure bewirkten teilweisen Aufspaltung des Moleküles ein neues Imidchlorid, das bei der Hydrolyse die der Verbindung V isomere Base $C_{24}H_{23}ON_3$ lieferte. Da sich auch das Imidchlorid IV beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid in gleicher Weise veränderte, mußte der Bildung dieser Base eine Umlagerung des Imidchlorides IV vorangehen, das demnach die letzte gemeinsame Zwischenstufe der Veränderungen darstellt, die die Chlorvinylbase beim Erwärmen für sich und in saurem Medium erfährt.

Die Base $C_{24}H_{23}ON_3$ ließ sich zu der um 1 Mol. Wasserstoff reicheren Verbindung $C_{24}H_{25}ON_3$ hydrieren und konnte im Gegensatz zu der Verbindung V nicht durch Salzsäure-Gas aufgespalten werden. Auffallend war die intensiv gelbe Farbe des Chlorhydrates, die große Ähnlichkeit mit der der Chinolin-Derivate aufwies, doch zeigte die Verseifung mit konz. Salzsäure, die neben kleinen Mengen Acetanilid nur Anilin und Essigsäure ergab, daß auch hier ein Ringschluß mit einem Benzolkern nicht stattgefunden hatte. Bei der Destillation trat Abspaltung von Wasser ein, und es entstand, neben einer amorphen Verbindung, die berechnete Menge γ -Anilino-chinaldin. Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid dagegen trat kein Ringschluß ein, sondern es bildete sich eine Anlagerungsverbindung, die sich auch bei längerem Erhitzen nicht weiter veränderte. Aus dieser Anlagerungsverbindung, aus der sich mit kaltem Wasser die Base wieder regenerieren ließ, entstanden bei energischer Hydrolyse neben 1 Mol. Anilin die annähernd 1 Mol. entsprechende Menge Acetanilid, sowie Acetessigsäure-anilid. Aus dem Auftreten dieser Spaltstücke, sowie aus der Tatsache, daß bei der Destillation Anilino-chinaldin entstanden war, geht hervor, daß hier ein Anil des Acetessigsäure-anilides vorlag, das an einem der N-Atome noch den Rest $CH_3 \cdot C:N \cdot C_6H_5$ gebunden trägt. Da bei der Hydrolyse der Base, sowie der Anlagerungsverbindung nur Anilin und nicht das recht stabile Acet-diphenyl-amidin erhalten wurde, nehmen wir für die Base die Konstitution eines β -Anilino-crotonyl-acet-diphenyl-amidins (VII) an, dessen Imidchlorid VI durch eine Umlagerung des Imidchlorids IV (wie durch die Schreibweise IVa angedeutet ist) unter Bildung

¹³⁾ Wie wir feststellten, findet bei einer Reihe ähnlich gebauter Verbindungen sehr leicht eine Anlagerung von Chlorwasserstoff statt.

einer neuen C-C-Bindung und darauf folgende, durch die freiwerdende Salzsäure bewirkte, Aufspaltung zwischen C und N hervorgegangen ist:



Demnach stellt die letzte Stufe der Veränderungen, die die Chlorvinylbase beim Erwärmen in Phosphoroxchlorid-Lösung erfährt, das Imidchlorid IV dar, eine Verbindung, bei der bereits sehr weitgehend das Anilino-chinaldin vorgebildet ist. Wenn es nun auch unter Abänderung der Versuchsbedingungen, nicht gelungen ist, hier diesen Ringschluß zu erreichen, und wir nur durch Destillation der Base VII Anilino-chinaldin erhalten konnten, führen wir das Mißlingen dieser Versuche darauf zurück, daß es wegen der Löslichkeits-Eigenschaften der Chlorvinylbase nicht möglich war, genau die bei der Umsetzung von Acetanilid mit Phosphorpentachlorid vorliegenden Bedingungen einzuhalten. Wir glauben daher trotzdem, für die Entstehung des Anilino-chinaldins die Bildung aus der Chlorvinylbase über die hier beschriebenen Zwischenstufen annehmen zu können.

Die Ausnahme-Stellung des Acetanilides gegenüber den anderen Aniliden ist also letzten Endes nur darauf zurückzuführen, daß hier der Übergang vom Amid- zum Imidchlorid so rasch vor sich geht, daß eine Kondensation zum Chinolin-Derivat nicht eintreten kann, und ein Ringschluß erst bei extremeren Bedingungen über die Chlorvinylbase ermöglicht wird.

Hrn. Prof. v. Braun danken wir herzlichst für das Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte.

Beschreibung der Versuche.

I. Chlorvinyl-acet-diphenyl-amidin (II) aus Acetanilid-imidchlorid.

Die Umsetzung von Acetanilid mit Chlorphosphor läßt sich ohne Zusatz eines Lösungsmittels nicht auf der Imidchlorid-Stufe aufhalten: bei Temperaturen unterhalb 5° bleibt ein Teil unverändert, bei Raum-Temperatur findet bereits langsam Bildung der Amidinbase statt. Dagegen tritt in starker Verdünnung mit einem neutralen Lösungsmittel in der Wärme lediglich Imidchlorid-Bildung ein: 3 g Acetanilid wurden in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 4.65 g (1 Mol.) unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, und die freiwerdende Salzsäure unter Durchleiten eines N-Stromes aufgefangen. Da hierbei 1 Mol. Chlorwasserstoff (ber. 0.82 g, gef. 0.90 g) erhalten wurde, und eine Probe des Reaktionsgemisches bei der Hydrolyse Acetanilid ergab (aus 10 ccm der Lösg.: 0.35 g, ber. 0.43 g), konnte nur das Imidchlorid des Acetanilids entstanden sein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr rasch unter Rotfärbung Bildung der Chlorvinyl-amidinbase ein,

die nach der Hydrolyse mit Ammoniak gefällt und durch den Misch-Schmp. identifiziert wurde.

II. 2-Chloromethyl-3-chlor-4-anilino-chinolin (I, R = Cl). 10 g Chlor-acetanilid wurden mit 160 ccm Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade erwärmt und dazu rasch 12.5 g (1 Mol.) Chlorphosphor zugegeben, wobei eine anfänglich sehr stürmische Salzsäure-Entwicklung eintrat, die nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen beendet war (ber. für 1 Mol. 2.06 g, gef. 2.33 g). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hinterblieb eine Lösung von Chloracetanilid-imidchlorid in Phosphoroxychlorid, von der eine Probe hydrolysiert und in Chlor-acetanilid übergeführt wurde. (Das Imidchlorid blieb bei Zimmer-Temperatur, wie auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade unverändert, bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.) Beim Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas bei Raum-Temperatur erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei. Beim Verreiben mit Äther erhielten wir ein hellgelbes Pulver vom Zers.-Pkt. 215° , das nach dem Überführen in die Base (Schmp. $134-136^{\circ}$) durch den Misch-Schmp., wie auch durch das bei 139° schmelzende Pikrat mit Chloromethyl-4-anilino-chinolin identifiziert wurde. (Ausbeute an Chlorhydrat: 80% der Theorie.)

III. Umsetzung von Acetanilid mit Phosphorpentachlorid.

γ -Anilino-chinaldin: 20 g Acetanilid werden mit 30.8 g (1 Mol.) Chlorphosphor vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt¹⁴). Dabei entsteht unter starker Salzsäure-Entwicklung eine anfänglich hellrot gefärbte, bald unter Nachlassen der Salzsäure-Abspaltung dunkler und unter starker Verharzung dickflüssig werdende Lösung, die nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen hydrolysiert wird. Aus der dunkelbraunen Lösung scheiden sich langsam hellgelbe Krystalle von Anilino-chinaldin-Chlorhydrat ab, die durch Waschen mit Aceton von noch anhaftenden Schmierern befreit werden. Das in einer Ausbeute von 3.2 g (16% d. Th.) erhaltene Chlorhydrat zeigte bereits den richtigen¹⁵) Schmp. 252° (Erweich.-Pkt. 154°) und wurde nach dem Überführen in die Base (Schmp. 154°) durch den Misch-Schmp. mit Anilino-chinaldin¹⁶) identifiziert.

β -Anilino-crotonyl-acet-diphenyl-amidin (VII): Die nach Abtrennen des Anilino-chinaldin-Chlorhydrates verbleibende saure Lösung wird zunächst mit Tierkohle durchgeschüttelt, dann unter Eis-Kühlung alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Beim Trocknen mit Kaliumcarbonat scheiden sich aus der Lösung dunkle Verharzungsprodukte ab, so daß nach dem Filtrieren bereits ein ziemlich reines Gemisch von Basen vorliegt. Versetzt man die Lösung mit überschüssiger Pikrinsäure, so fallen die Pikrate nach Abtrennen der ersten, sich klebrig abscheidenden Anteile in fester Form aus und lassen sich durch Auskochen mit Alkohol trennen. Dabei gehen die Pikrate des Anilins und Acet-diphenyl-amidins, die sich wiederum in ihrer Löslichkeit in Chloroform unterscheiden, in Lösung,

¹⁴) Die von Backeberg (l. c.) angegebene Vorschrift, das Gemisch vor dem Erhitzen erst noch bei Zimmer-Temperatur sich selbst zu überlassen, ist überflüssig, da die Umsetzung dadurch in keiner Weise beeinflußt wird.

¹⁵) O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 69 [1925].

¹⁶) Conrad u. Limpach, B. **20**, 953 [1878].

und als Rückstand hinterbleibt das in Alkohol fast unlösliche Pikrat der Base VII, das nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton den Schmp. 158° zeigt. Das Pikrat wird dann durch gelindes Erwärmen mit 4-n. HCl zerlegt, und man erhält nach dem Ausäthern der Pikrinsäure durch Fällen mit Ammoniak die Base als schwach gelblich gefärbte Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 117° schmilzt (Ausbeute 10%). Die Base ist ziemlich schwer in Äther, leichter in Aceton und Alkohol und sehr leicht in Chloroform löslich.

Base: 38.2 mg Sbst.: 109.3 mg CO₂, 21.1 mg H₂O. — 5.610 mg Sbst.: 0.548 ccm N (18°, 76.4 mm).

C₂₄H₂₃ON₃. Ber. C 78.01, H 6.27, N 11.52. Gef. C 78.04, H 6.18, N 11.39.

Pikrat: C₃₀H₂₆O₈N₆. Ber. N 14.05. Gef. N 14.29.

Das orange-farbene Platinsalz schmilzt bei 201—203° unt. Zers.

1. Thermische Spaltung: 1.0 g Base wurden unter 0.2 mm Druck in einem Destillations-Kölbchen erhitzt: bei ca. 160° trat Abspaltung von Wasser ein, und es ging bei 170—180° ein farbloses Destillat über, das rasch erstarrte und sich als reines Anilino-chinaldin erwies (0.4 g). Eine zweite, unter geringer Zersetzung von 180—200° siedende Fraktion stellte ein bräunliches, sehr zähes Öl dar, das aus einem Gemisch von ca. 0.2 g Anilino-chinaldin und einer amorphen, nicht in krystalliner Form zu erhaltenden Verbindung bestand.

2. Anlagerungsverbindung mit Phosphoroxychlorid: 1.5 g Base wurden unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit mit 5 ccm Phosphoroxychlorid versetzt. Unter schwacher Erwärmung entstand zunächst eine klare Lösung, aus der sich bald weiße Krystalle abzuschneiden begannen, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade mit absol. Äther gefällt wurden. Die Krystalle zeigten den Schmp. 256° und ließen sich nur unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit unzersetzt aufbewahren. Ausbeute 2.2 g.

Das durch Fällen einer Lösung in Phosphoroxychlorid mit ätherischer Salzsäure gewonnene Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 184°. Über den Schmp. erhitzt, erstarrt es wieder und zeigt dann den Schmp. 265° der Anlagerungsverbindung.

3. Hydrolytische Spaltung der Anlagerungsverbindung: Löst man diese rasch unter schwachem Erwärmen in Wasser (oder verd. Salzsäure), so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, aus der mit Ammoniak die Base VII unverändert zurückerhalten wird. Wird die Lösung dagegen vorher kurz aufgeköcht, so tritt unter Verschwinden der gelben Farbe eine Spaltung der basischen Komponente ein: 2.2 g Anlagerungsverbindung wurden mit Wasser 10 Min. am Rückfluß gekocht und die schwach sauer reagierende, farblose Lösung mehrmals ausgeäthert. In der wäßrigen Lösung verblieben 0.33 g Anilin (ber. für 1 Mol.: 0.39 g), die nach dem Versetzen mit Alkali durch Ausäthern abgetrennt und als Pikrat gewogen wurden. Der Äther-Auszug der sauren Lösung wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei im Äther Acetanilid verblieb, während aus der wäßrigen Lösung durch Ansäuern und wiederholtes Ausäthern Acetessigsäure-anilid, neben Spuren von Essigsäure, erhalten wurden.

4. Hydrierung der Base VII: 2.9 g nahmen in Aceton-Lösung beim Schütteln mit Pd-Tierkohle innerhalb von 3 Tagen die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Abfiltrieren und Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein dickes Öl zurück, aus dem sich beim Versetzen mit Alkohol

2.2 g farblose Krystalle vom Schmp. 146⁰ abschieden. Aus der Mutterlauge, die noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial enthielt, wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol noch weitere 0.3 g der hydrierten Base (Schmp. 146⁰) gewonnen.

4.700 mg Sbst.: 13.365 mg CO₂, 2.825 mg H₂O. — 2.725 mg Sbst.: 0.282 ccm N (29⁰, 753 mm).

C₂₄H₂₅ON₃. Ber. C 77.58, H 6.80, N 11.32. Gef. C 77.55, H 6.73, N 11.32.

IV. Umformung des Chlorvinyl-acet-diphenyl-amidins in POCl₃-Lösung.

Das Chlorvinyl-acet-diphenyl-amidin wurde nach der von J. v. Braun und Mitarbeitern angegebenen Vorschrift¹⁷⁾ durch kurzes Erwärmen von Acetanilid mit Phosphorpentachlorid dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt, Schmp. 119⁰.

Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid, das in mehreren Versuchen unter wiederholter Änderung der Konzentration, unter Einleiten und auch bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff vorgenommen wurde, fand immer eine sehr starke Verharzung statt. Bei der Aufarbeitung, die, wie unter I beschrieben ist, vorgenommen wurde, erhielten wir neben Anilin, Acet-diphenyl-amidin und kleinen Mengen Acetanilid, 4–5 % der Base VII, doch gelang es uns nicht, Anilino-chinaldin nachzuweisen.

V. Thermische Umformung des Chlorvinyl-acet-diphenyl-amidins.

1. Imidchlorid IV: 5 g Chlorvinyl-amidinbase wurden in 40 ccm Toluol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach etwa 2-stdg. Erhitzen begann eine Abscheidung von gelblichen Krystallen, die von Zeit zu Zeit abgetrennt werden mußten, da sie sich in der Wärme allmählich unter Dunkelfärbung zersetzten. Nach 12–16 Stdn. entstanden so 3.1 g (ber. für C₂₄H₂₂N₃Cl: 3.75 g) dieser sehr hygroskopischen Krystalle, die durch Waschen mit Äther von dem anhaftenden Toluol befreit wurden. Sie schmelzen bei ca. 190⁰ unt. Zers., sind unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol und konnten für die Analyse nicht weiter gereinigt werden (C₂₄H₂₂N₃Cl. Ber. Cl 9.15, gef. Cl 8.26).

Das in der Toluol-Lösung verbliebene Acetanilid-imidchlorid wurde qualitativ durch Hydrolyse zum Acetanilid und Überführung in die Chlorvinyl-amidinbase nachgewiesen, sowie quantitativ nach Umsetzen mit Anilin als Acet-diphenyl-amidin bestimmt.

2. Die Alkoholyse des Imidchlorides IV läßt sich am besten bei der Einwirkung von Butylalkohol verfolgen: Das Imidchlorid wurde in Butanol gelöst und mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Wird dann die Lösung unter Zusatz von Äther mit Wasser durchgeschüttelt, so erhält man aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Ammoniak die 1 Mol. entsprechende Menge Acet-diphenyl-amidin, während sich in der Butanol-Lösung nach vorsichtigem Entfernen des Äthers Essigsäure-butylester und nach dem Abdestillieren Acetanilid nachweisen lassen.

3. Acetylverbindung V: Löst man das Imidchlorid in kaltem Wasser, so erhält man nach dem Ausfällen mit Ammoniak eine weiße, in

¹⁷⁾ loc. cit., S. 96.

Wasser unlösliche Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139° schmilzt. Die Acetylverbindung besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften: das Chlorhydrat ist nur in salzsaurer Lösung beständig; ein Pikrat ließ sich nicht erhalten.

84.6 mg Sbst.: 8.3 ccm N (22.5°, 756 mm). — 125.7 mg Sbst.: 358.9 mg CO₂, 11.4 mg H₂O.

C₂₄H₂₃ON₃. Ber. C 78.01, H 6.27, N 11.52. Gef. C 77.86, H 6.35, N 11.27.

4. Verseifung der Acetylverbindung V: Bei 1/2-stdg. Erwärmen mit Wasser blieb die Acetylverbindung unverändert, und es trat erst bei 2-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure eine Aufspaltung ein. Dabei entstanden aus 0.9 g neben Essigsäure die für 1 Mol. sich berechnende Menge Amidin (ber. 488 mg, gef. 470 mg) und Acetanilid (ber. 314 mg, gef. 200 mg).

5. Aufspaltung der Verbindung V mit Chlorwasserstoff: 2 g wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit ätherischer Salzsäure versetzt. Dabei schied sich ein Öl ab, das nach dem Dekantieren der Lösung beim Verreiben mit Äther fest wurde und mit einer Spur Acetanilid verunreinigtes Amidin-Chlorhydrat darstellte. Die Chloroform-Äther-Lösung lieferte nach dem Abdestillieren ein dickes Öl, aus dem sich bei mehrmaligem Verreiben mit Petroläther Krystalle abschieden, die sich nach dem Umlösen aus Alkohol als reines Acetanilid erwiesen. Aus der Petroläther-Lösung schieden sich beim Eindunsten nach 2 Tagen langsam große, farblose Krystalle vom Schmp. 35–37° ab, die durch Analyse und Misch-Schmp. mit Diacetyl-anilin¹⁸⁾ identifiziert wurden.

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.6, H 6.25. Gef. C 67.45, H 6.03.

6. Umlagerung der Acetylverbindung: 2 g wurden in 4 g (ca. 5 Mol.) Phosphoroxychlorid unter Erwärmen gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Hydrolyse mit Eiswasser fiel aus der roten Lösung eine gelblich gefärbte, klebrige Base aus, die ausgeäthert und mit Pikrinsäure gefällt wurde. Beim Erwärmen mit Alkohol ging das durch Aufspaltung entstandene Amidin-Pikrat in Lösung, und es blieben 0.7 g eines schwer löslichen Pikrates zurück, das nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton den Schmp. 156–158° zeigte. Dieses Pikrat war mit dem des β-Anilino-crotonyl-acet-diphenyl-amidins (VII) identisch und wurde durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zerlegt und dann in diese Base übergeführt. Auch das Imidchlorid IV ließ sich in der gleichen Weise in die Base VII umwandeln, doch erhält man hier wegen gleichzeitiger starker Verharzung geringere Ausbeuten.

¹⁸⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von Blacher, B. 28, 2356 [1895].