

Zur Kenntnis der Diacylamine

I. Mitteilung

Von

Karl Brunner, Walfried Seeger und Stephanie Dittrich

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

Seit einer Reihe von Jahren hierorts durchgeführte Untersuchungen mit Diacylaminen ergaben, daß sie mit Semikarbazid 1, 2, 4-Triazole, mit primären aromatischen Hydrazinen 1-Aryl-, 2, 4-Triazole bilden.¹

War hierbei das Verhalten der Diacylamine gegen monosubstituierte Hydrazine Gegenstand der Untersuchung, so drängte sich bei systematischer Prüfung des Verhaltens der Diacylamine die Frage auf, wie etwa sich Diacylamine gegen disubstituierte, sogenannte sekundäre Hydrazine verhalten.

Ein mit Diacetamid und asymmetrischem Methylphenylhydrazin ausgeführter Versuch ließ erkennen, daß sich hierbei kein Triazol-derivat bildete, wie schon aus theoretischen Gründen vorauszusehen war, daß aber doch nach der Destillation unter vermindertem Druck neben Acetylmethylphenylhydrazin eine neue, gegen Lackmus kräftig alkalisch reagierende Base nachweisbar war.

Mit der Untersuchung und der Aufklärung der Natur dieser Base wurde Herr Walfried Seeger betraut, der hierüber im folgenden Abschnitt berichtet.

Endlich sollte noch untersucht werden, wie sich Diacylamine gegen primäre und sekundäre aromatische Amine verhalten.

Die zweite angeschlossene Arbeit, die Frl. Stephanie Dittrich ausführte, bringt diesbezüglich zunächst die Resultate der Einwirkung von Dibenzamid auf Anilin, auf Methylanilin und Diphenylamin. Untersuchungen über die Einwirkung von Diacetamid auf aromatische Amine wurden schon in Angriff genommen, sind aber bisher noch nicht abgeschlossen.

Diese und die vorher angeführten Untersuchungen ergaben, daß Diacylamine mit primären Hydrazinen Triazol-derivate, mit

¹ K. Brunner, Monatshefte für Chemie, 36, 509 (1915).

W. Miller, Dibutyramid und Dipropyltriazol, Monatshefte für Chemie, 36, 929 (1915).

H. Wolchowe, Triazole aus Dibenzamid und Diparatoluyramid, Monatshefte für Chemie, 37, 473 (1916).

Außerdem wurden hier Untersuchungen über die Bildung von Triazolen aus Dipropionamid, aus Diisobutyramid und von Aryltriazolen aus Diacetamid mit *o*, *m*, *p*-Tolylhydrazin, mit Alpha- und Beta-Naphthylhydrazin abgeschlossen, aber noch nicht veröffentlicht.

sekundären unsymmetrischen Hydrazinen Hydrazidine, mit aromatischen Aminen Amidine liefern.

Demnach scheinen Diacylamine ebenso wie Nitrile zu reagieren, von denen durch die vor zwanzig Jahren im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden von R. Walther¹ begonnenen, von A. Lottermoser² und R. Engelhardt³ fortgesetzten Untersuchungen bekannt ist, daß Nitrile der aromatischen Reihe, allerdings nicht auch solche der aliphatischen, bei Gegenwart von Natriummetall in der Wärme mit primären Hydrazinen Triazole, mit sekundären Hydrazinen Hydrazidine, mit aromatischen Aminen Amidine bilden, deren Entstehen aus Nitrilen August Bernthsen⁴ fast zwanzig Jahre vorher unter anderen Versuchsbedingungen festgestellt hatte.

Zufolge dieses analogen Verhaltens der Diacylamine und der Nitrile könnte man im Hinblick auf die beim Erhitzen der Diacylamine beobachtete Spaltung in Nitril und Säure vermuten, daß die mit den Diacylaminen hier erreichten Bildungen von Triazolen, Hydrazidinen und Amidinen überhaupt nur den daraus entstandenen Nitrilen zuzuschreiben wären.

Diese Vermutung wird durch folgende Beobachtungen widerlegt.

Die Bildung von Dimethyltriazol aus Diacetamid und Semikarbazidsalz konnte schon in wässriger Lösung nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden.

Auch Dimethylphenyltriazol entsteht schon in wässriger Lösung beim Erwärmen von Diacetamid mit essigsauerm Phenylhydrazin im Wasserbade.

Die Bildung von Benzenylphenylamidin aus Dibenzamid und Anilin erfolgte unter anderen Versuchsbedingungen. Sie konnte nach dem Verfahren von Walther und Lottermoser, nämlich durch Kochen der Benzollösung mit Natrium nicht erzielt werden, sondern nur nach Bernthsens Verfahren durch Erhitzen von Dibenzamid mit salzsaurem Anilin, dabei aber schon im offenen Gefäß und bei so niedriger Temperatur, daß, wie ein Kontrollversuch erkennen ließ, aus Benzonitril und salzsaurem Anilin eine Amidinbildung noch nicht nachweisbar war.

Die in den eingangs zitierten Arbeiten nachgewiesene Bildung von Triazolen, der im folgenden experimentell erbrachte Nachweis der Bildung von Methylphenyläthylenhydrazidin, von Benzenylphenylamidin ist somit den Diacylaminen als solchen zuzuschreiben und ihnen eigentümlich.

¹ Journal f. prakt. Chem., 50, 91 (1894).

² Journal f. prakt. Chem., 54, 113 (1896).

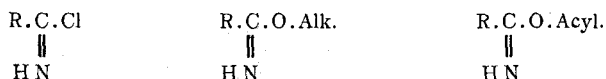
³ Journal f. prakt. Chem., 54, 143 (1896).

⁴ Liebigs Ann., 184, 348 und 358 (1877)

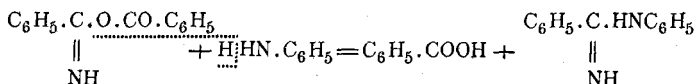
Liebigs Ann., 192, 1 (1878).

Wenn immerhin bei der Einwirkung der Diacylamine auf die hier herangezogenen primären und sekundären Basen mitunter das Auftreten der acylierten Basen gegenüber der Menge des entstandenen Hydrazidins und Amidins vorherrscht, so läßt sich doch diese eigentümliche Wirkung der Diacylamine mit der seit den Forschungen von O. Wallach¹ bekannten Amidinbildung aus Imidchloriden und der von A. Pinner² zuerst nachgewiesenen Bildung von Amidinen aus den salzsauren Imidoäthern, ferner mit dem Entstehen von Hydrazidinen und 1, 2, 4-Triazolderivaten bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther³ in Parallele stellen.

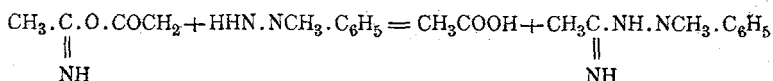
Faßt man das Diacylamin nicht, wie üblich, als N-acyl-Verbindung, sondern mit Mumm⁴ als O-acyl-Verbindung auf, so kann man beim Überblicken folgender Zusammenstellung die Übereinstimmung des Verhaltens der Imidchloride, der Imidoäther und der Diacylamine gegen Basen erwarten.



Für die Bildung des Amidins aus Dibenzamid und Anilin wäre dann folgende Auffassung zulässig:



Für die im folgenden untersuchte Einwirkung von Diacetamid auf asymmetrischen Methylphenylhydrazin, die zu einem Hydrazidin führte, wäre der Vorgang, wie folgt, zu deuten:



Endlich könnte die Bildung eines Triazolderivates aus Diacetamid und Phenylhydrazin, entgegen der früheren Erklärung,⁵ als das Resultat zweier aufeinander folgender Prozesse angenommen werden. Zunächst erfolgt, wie oben, unter Austritt von Essigsäure die Bildung eines Hydrazidins, auf das dann noch ein zweites

¹ Liebigs Ann., 184, 121 (1877).

² A. Pinner und Fr. Klein, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 10, 1889 (1877).

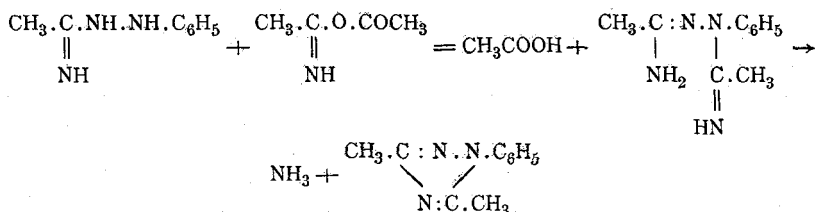
³ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 26, 2126 (1893); 27, 984 (1894).

⁴ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 43, 886 (1910) und

Otto Mumm, Hugo Hesse, Hans Volquartz, ibid. 48, 379 (1915).

⁵ K. Brunner, Monatshefte f. Chem., 36, 516 (1915).

Molekül Diacetamid einwirkt, wodurch unter Austritt von Essigsäure, wie folgende Formeln erläutern:



eine Verbindung¹ entsteht, die unter Abspaltung von Ammoniak sich zum Triazolring schließt, ähnlich wie A. Pinner die Bildung von Diphenyltriazol aus Dibenzonylhydrazidin erklärte.²

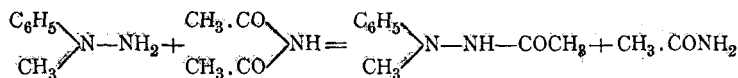
I. Über die Einwirkung von asymmetrischem Methylphenylhydrazin auf Diacetamid

von Walfried Seeger.

Ein Gemisch molekularer Mengen von asymmetrischem Methylphenylhydrazin, Diacetamid und zehnpromentiger Essigsäure wurde 24 Stunden hindurch auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch dann einer fraktionierten Destillation bei 13 bis 17 *mm* Druck unterworfen, wobei drei Fraktionen aufgefangen wurden, die erste von 18° bis 115°, die zweite von 115 bis 160°, die dritte von 160° bis 185°.

Das Destillat von 160° bis 185°, das allein in Betracht kam, bildete eine gelbbraune, zähflüssige Masse, welche stark alkalisch reagierte und deren wässrige Lösung mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag gab. Sie besteht im wesentlichen, wie die spätere Untersuchung zeigte, aus Acetylmethylphenylhydrazin, neben wenig der gesuchten Base.

Das Acetylmethylphenylhydrazin bildet sich neben Monacetamid nach folgender Reaktion aus Methylphenylhydrazin und Diacetamid:



Oxalat der Base.

Als einziger geeigneter Ausgangsstoff zur Gewinnung der freien Base erwies sich das Oxalat, dessen Darstellung im folgenden beschrieben sei.

Die ätherische Lösung der Fraktion III (welche zweckmäßig durch Auskrystallisierenlassen bei niedriger Temperatur von der

¹ Eine derartige Verbindung konnte allerdings nicht aufgefunden werden.

² Ber. d. Deutschen chem. Ges., 27, 988 (1894).

Hauptmenge des Acetylmethylphenylhydrazins befreit wurde) wird mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in trockenem Äther versetzt, wobei sich das Oxalat der Base sofort, und zwar zunächst in öligor Form abscheidet. Erst nach mehrtägigem Stehen wird die Masse fest. Das noch unreine Oxalat wird durch nochmalige Fällung mit Äther aus alkoholischer Lösung gereinigt. Schmelzpunkt 129 bis 130°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0·2053 g gaben 0·3905 g CO₂ und 0·1076 g H₂O.

0·1785 g > 26·6 cm³ N (7°, 710 mm).

Ber. für C₁₁H₁₅N₃O₄: C 52·17, H 5·97, N 16·6;

gef. C 51·89, H 5·86, N 16·78%.

Dieses Oxalat stellt ein schwach rötlich-weißes krystallinisches Pulver dar, welches saure Reaktion zeigt und in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich ist.

Darstellung der freien Base aus dem Oxalat.

Das reine Oxalat wird in wenig Wasser gelöst und mit Baryhydrat versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und im Filtrat die Base mit Äther ausgeschüttelt. Das durch Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene braungelb aussehende, noch unreine Produkt wird aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Die Base wird auf diese Weise in Form farbloser durchsichtiger Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83 bis 84° erhalten. Das so dargestellte Produkt ist ein luftbeständiger, nicht wasseranziehender Körper von stark alkalischer Reaktion, der in Wasser ziemlich, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich ist.

Die schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Kaliumpermanganat sehr rasch unter Kohlendioxydentwicklung. Auch die freie Base wird von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda sofort unter Abscheidung von Braunstein oxydiert. Bei längerem Stehen der Base in Berührung mit starken Säuren tritt tiefe Violettfärbung ein. Die freie Base sowie auch ihr Pikrat und Oxalat geben mit konzentrierter Chromsäure eine stark blutrote, einige Minuten anhaltende Färbung, welche Reaktion auch das Acetylmethylphenylhydrazin, nicht aber freies Methylphenylhydrazin zeigt. Bemerkenswert erscheint die außerordentliche Beständigkeit der Base sowohl gegen die Einwirkung konzentrierter heißer Salzsäure als auch gegen kochende Fehling'sche Lösung.

Die Mikroanalyse nach Pregl ergab folgende Werte:

4·900 mg gaben 1·109 cm³ N (20° 730 mm).

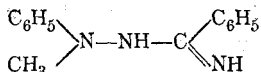
4·339 mg > 3·140 mg H₂O, 10·540 mg CO₂.

Ber. für C₉H₁₃N₃: N 25·77, C 66·28, H 8·04;

gef. N 25·33, C 66·25, H 8·10%.

Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß es gelang, diesen Körper auch noch auf anderen Wegen herzustellen, die vollen Einblick in seine Struktur ermöglichten.

R. Engelhardt¹ hat bereits im Jahre 1896 solche Hydrazine durch Einwirkung von asymmetrischen disubstituierten Hydrazinen auf aromatische Nitrile unter dem Einflusse von Natrium dargestellt. Er beschreibt in der oben genannten Arbeit die Gewinnung der Methylphenylbenzenylhydrazidins aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Benzonnitril und nimmt für das erhaltene Reaktionsprodukt foldenden inneren Bau an:



Die Annahme nun, daß sich das Methylderivat durch Einwirkung von Acetonitril auf Methylphenylhydrazin müßte gewinnen lassen und daß es mit dem aus Diacetamid und Methylphenylhydrazin hergestellten basischen Körper identisch sein könnte, hatte große Wahrscheinlichkeit für sich, zumal eine unter Umständen gleiche Wirkungsweise von sekundären Säureamiden und Nitrilen dadurch bewiesen erscheint, daß die Einwirkung monosubstituierter Hydrazine sowohl auf sekundäre Säureamide wie auch auf die entsprechenden Nitrile zur Bildung von Triazolabkömmlingen führt.

Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch den Versuch in überraschender Weise bestätigt. Wegen Raummangels muß von der Beschreibung der Versuchsanordnung abgesehen werden. Erwähnt sei lediglich, daß die Identität des gewonnenen Körpers mit der aus Diacetamid hergestellten Base durch verschiedene Reaktionen, wie Bestimmung des Schmelzpunktes des Pikrats (Mischprobe), des Schmelzpunktes der freien Base u. a. einwandfrei festgestellt wurde.

Engelhardt sagt zwar in einer Anmerkung p. 175 l. c., daß ein von ihm unternommener Versuch mit Acetonitril zu keinem faßbaren Ergebnis geführt hätte. Allerdings läßt sich die gesuchte Base auf dem von ihm eingeschlagenen Weg — Ausziehen mit Äther — nicht abscheiden, wohl aber bei Anwendung fraktionierter Destillation.

Noch ein zweiter Weg zur Darstellung der Base wurde gefunden, und zwar in der Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Acetimidoäthyläther. Es wurde hier im wesentlichen nach den Angaben von Hugo Voswinkel² gearbeitet, der aus Phenylhydrazin und Acetimidoäther das Phenyläthenylhydrazidin gewann.

¹ Journal f. prakt. Chem., 1896, Bd. 54, p. 167 ff. R. Engelhardt: »Über die Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.«

² Ber. d. Deutschen chem. Ges., 35, 3272 (1902).

Die Ausbeute an Base beträgt bei Verwendung von Diacetamid etwa 7% der theoretischen; auch mit Acetonitril oder Acetimidoäther gelang es nicht, eine reichlichere Ausbeute zu erzielen. Ebenso waren zu diesem Zwecke vorgenommene Abänderungen der Versuchsbedingungen ergebnislos.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß durch Einwirkung eines asymmetrischen disubstituierten Hydrazins auf ein aliphatisches sekundäres Säureamid ein substituiertes Hydrazidin entsteht. Aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Diacetamid entsteht, also das Methylphenyläthylenhydrazidin.

Als neue Körper wurden in reinem Zustande dargestellt die Base selbst, ferner ihr Pikrat und Oxalat, das Dibenzoylmethylphenyläthylenhydrazidin und das Jodmethylanlagerungsprodukt der Base.

II. Einwirkung von Dibenzamid auf aromatische Amine

von Stephanie Dittrich.

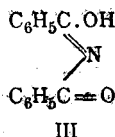
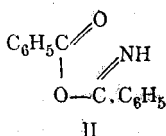
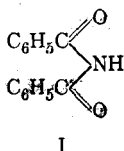
In der voranstehenden Arbeit des Herrn Seeger wurde erwiesen, daß Diacetamid mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin ein Hydrazidin liefert, daß also Diacylamine nicht bloß bezüglich der Bildung von Triazolderivaten, sondern auch bezüglich der Hydrazidinbildung ein den Nitrilen ähnliches Verhalten zeigen.

Es schien demnach von vornherein wahrscheinlich, daß Diacylamine auch im Verhalten gegen aromatische Amine mit den Nitrilen übereinstimmen, daß sie also wie Nitrile mit aromatischen Aminen Amidine bilden.

Da in der Literatur hauptsächlich die Darstellung von Amidinen aus aromatischen Nitrilen behandelt wurde und daher zum Vergleich die etwa resultierenden Basen gegeben waren, wurde die Einwirkung von Aminen auf ein aromatisches Diacylamin, und zwar auf das erste und auch am leichtesten darstellbare Glied dieser Säureamide, auf Dibenzamid untersucht.

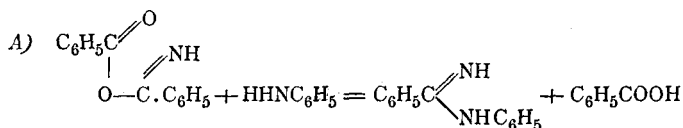
a) Synthese des Benzenylphenylamidins aus Dibenzamid und Anilin.

Beim Dibenzamid sind drei tautomere Formen möglich:

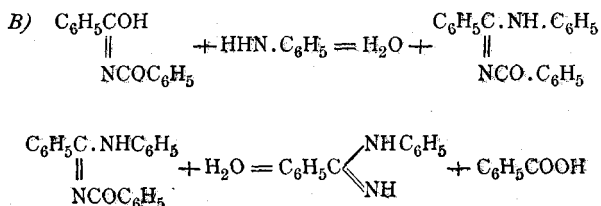


Die Formel I läßt die Bildung von Benzenylphenylamidin nicht ohne weiteres erklären.

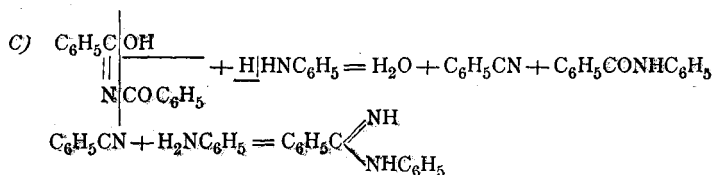
Nach Formel II könnte die Bildung von Benzenylphenylamidin durch die Einwirkung von Anilin folgendermaßen stattfinden:



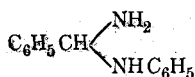
Aber auch nach der dritten Form läßt sich der Vorgang erklären:



Nach der dritten Form besteht noch eine zweite Möglichkeit die Bildung des Benzenylamidins und des Benzanilids, das ebenfalls nachgewiesen wurde, zu erklären:



Benzenylphenylamidin wurde zuerst von Bernthsen¹ aus Benzothiamid und Benzonitril und dann aus Benzonitril und salzsaurem Anilin durch zwei- bis dreitägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre dargestellt. Er erhielt auch bereits eine Reihe von Salzen und untersuchte das Verhalten der Base gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.² Bernthsen gelang auch die Reduktion der Base zu



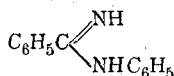
durch Natriumamalgam.³

¹ Liebigs Ann., 184, 350 (1877).

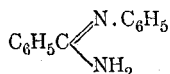
² Liebigs Ann., 192, 31 (1878).

³ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 13, 918 (1880).

Auf Grund der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Monophenylbenzenylamidin bevorzugte Bernthsen die Formel



gegenüber der zweiten



die er ursprünglich angenommen hatte.

Später beschäftigte sich Lossen¹ mit der Untersuchung der Amidine und richtete sein Augenmerk hauptsächlich auf ihr Verhalten zur salpetrigen Säure.

Einer seiner Schüler, Kobbert,² stellte Benzenylphenylamidin auf zwei neue Arten dar. Er erhielt die Base durch die Einwirkung von Anilin auf salzsauren Benzimidoäther und nach einer zweiten Methode durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Benzanilidimidchlorids.

R. Walther³ stellte durch langdauerndes Erwärmen von 1 Mol Anilin mit 2 Mol Benzonitril und 2 Mol Natrium Benzenylphenylamidin her. Er fand den Schmelzpunkt der Base zu 114° und erhielt ein gut krystallisierendes Diacetylprodukt.

Walthers Versuche nahm Lottermoser⁴ auf. Er ließ mehrere Tage lang Natrium auf Benzonitril und Anilin im gleichen Mengenverhältnis wie Walther in benzolischer Lösung am Wasserbad einwirken.

H. v. Pechmann,⁵ der sich eingehend mit der Aufklärung der Frage über die Tautomerie der Amidine befaßte, empfiehlt zur bequemen Darstellung von Benzenylphenylamidin die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid und die nachträgliche Umsetzung des Reaktionsproduktes mit konzentriertem Ammoniak.

Das für die Versuche der Amidinbildung verwendete Dibenzamid wurde nach Krafft⁶ aus Benzonitril und stark rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Um Dibenzamid mit Anilin unter Bildung eines Benzenylamidins in Reaktion zu bringen, habe ich zuerst das bei Benzonitril und Anilin erfolgreiche Verfahren von Walther und Lottermoser anzuwenden versucht. Zu diesem Zwecke wurden Dibenzamid und frisch destilliertes Anilin in äquivalenten Mengen in Benzol, das mit CaCl₂ getrocknet war, unter Erwärmen gelöst und metallisches Natrium dazugegeben. Nach neunstündigem Erhitzen des Reaktionsgemenges am

¹ Liebigs Ann., 265, p. 129 (1891).

² Liebigs Ann., 265, p. 136 (1891).

³ Journal f. prakt. Chem., 50, 91 (1894).

⁴ Journal f. prakt. Chem., 54, 118 (1896).

⁵ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 30, 1782 (1897).

⁶ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 23, 2390 (1890).

Rückflußkühler auf dem Wasserbade war das Natrium größtenteils in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten wurde das Benzol abgesaugt, der Niederschlag mit Alkohol übergossen, um noch unzersetztes Natrium zu beseitigen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die salzsaure wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, um die Benzoessäure zu entfernen. Dann versetzte ich die salzsaure Lösung, der im Vakuum der Äther vollends entzogen war, mit Ammoniak und erhielt einen geringen Niederschlag. Diesen nahm ich mit Äther auf, trocknete die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumkarbonat und destillierte den Äther ab. Um den Rückstand vom Anilin zu trennen, destillierte ich ihn im Vakuum. Das im Kolben zurückgebliebene Produkt wurde mit Petroläther behandelt, in dem es sich zum Teil löste. Die geringe Menge Niederschlag, die sich beim Erkalten aus dem Petroläther abschied, reichte gerade für eine Schmelzpunktbestimmung. Die Substanz schmolz bei 106° .

Der in Salzsäure nicht lösliche Teil des Reaktionsproduktes wurde mit verdünntem Alkohol behandelt und bestand zum größten Teil aus Monobenzamid (Schmelzpunkt 127°).

Nachdem Dibenzamid und Anilin unter dem Einfluß von Natrium in neutraler Lösung nicht in der beabsichtigten Weise zur Reaktion zu bringen waren, versuchte ich sie in saurer Lösung aufeinander einwirken zu lassen.

2 g Dibenzamid, 1 g Anilin wurden mit 5 cm³ Eisessig und 15 cm³ Wasser 24 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, wobei aber nicht alles in Lösung ging, sondern ein gelbes Öl am Boden blieb. Beim Abkühlen schied sich eine reichliche Menge von Krystallen ab, die abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz war 160° und ließ sie als Benzanilid erkennen. Das Filtrat wurde im Vakuum destilliert, um die Essigsäure zu entfernen. Den Rückstand nahm ich mit Wasser auf, versetzte ihn mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und schüttelte die Lösung mit Äther aus. Nach dem Entfernen des Äthers destillierte ich in Vakuum bei 30 mm Druck und 91° , um das Anilin wegzubringen. Den Rückstand versetzte ich mit verdünnter Salzsäure, wobei nur ein geringer Teil in Lösung ging. Mit Ammoniak entstand nur eine geringe Trübung.

Nach diesen vergeblichen Versuchen ließ ich nun Dibenzamid und Anilin ohne Verdünnungsmittel aufeinander einwirken. Ich wendete dazu aber nicht freies Anilin an, sondern das salzsaure Salz, denn schon Bernthsen¹ bemerkt, daß Benzonitril und freies Anilin sehr schwer miteinander in Reaktion zu bringen sind, Benzonitril und salzsaures Anilin aber leicht Benzenylphenylamidin geben. Daher war auch zu erwarten, daß Dibenzamid leichter mit salzsaurem als mit freiem Anilin reagiere.

Dibenzamid (2 g) und salzsaures Anilin (1·2 g) — aus konzentrierter Salzsäure und Anilin dargestellt — wurden in äquivalenten Mengen gemischt und in einer Reibschale innig verrieben. Das Gemisch wurde dann in einem Kölbchen mit langem Hals im Paraffinbad erhitzt. Im Kolben befand sich ein Thermometer, ebenso im Paraffinbad. Bei 137° Innentemperatur schmolz das Gemisch.

Nun wurde bei einer Temperatur von 140 bis 145° eine Stunde lang erhitzt. Während des Erhitzens entwich Chlorwasserstoff. Dann wurde erkalten gelassen und das Gemisch mit Äther ausgezogen, um die Benzoessäure, die nach der Gleichung A), p. 9 entstehen würde, zu trennen.

¹ Liebigs Ann., 184, 349, Anmerkung (1877).

Dabei blieb ein großer Teil der Schmelze ungelöst. Die ätherische Lösung wurde mit doppelkohlensaurem Natron versetzt, um ihr die Benzoesäure zu entziehen. Beim Übersättigen mit Salzsäure fiel tatsächlich eine schwer lösliche Säure heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser durch den Schmelzpunkt, der bei 120° lag, als Benzoesäure erkannt wurde. Der Äther, dem die Benzoesäure entzogen war, wurde abdestilliert. Es blieb ein Rückstand zurück, der mit Petroläther gewaschen wurde; aus Benzol umkrystallisiert, zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 127° , was auf Monobenzamid hinwies.

Der vom Äther nicht gelöste Teil der Schmelze wurde mit kaltem Wasser mehrmals ausgezogen. Die vereinigten Auszüge, die sauer reagierten, zeigten eine schwach rötliche Färbung. Durch Übersättigen mit Ammoniak fiel daraus eine schwer lösliche Base, zunächst als milchige Trübung, die sich nach kurzem Schütteln als weißer Niederschlag abschied, heraus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kalk getrocknet. Die Base schmolz bei $113\frac{1}{2}^{\circ}$.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt kaum um ein halbes Grad. Das Gewicht der erhaltenen Base betrug 0.15 g , also nahezu 10% der theoretisch berechneten Menge, wenn man die Gleichung A dem Vorgange zugrunde legt. Daß die Reaktion aber nicht ausschließlich nach dieser Gleichung vor sich geht, zeigt das Vorhandensein des Monobenzamids und des Benzanilids.

Wurde der vom kalten Wasser nicht gelöste Teil mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und die Auszüge wieder mit Ammoniak versetzt, so entstand kein Niederschlag. Es konnte somit bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dibenzamid Diphenylbenzenylamidin, das Bernthsen¹ aus salzsaurem Anilin und Benzotrifl. neben Monophenylbenzenylamidin erhalten hatte, nicht nachgewiesen werden.

Der Rückstand, der im Wasser nicht löslich war, bestand aus Monobenzamid und Benzanilid. Diese beiden Verbindungen wurden durch verdünnten Alkohol getrennt, in dem Benzamid, nicht aber Benzanilid löslich ist. Das Benzamid wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 127° .

Das im verdünnten Alkohol unlösliche Benzanilid wurde in heißem 96prozentigem Alkohol gelöst und krystallisierte daraus in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 161° . Um die Identität des Benzanilids zu beweisen, wurde es mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und hierauf sowohl Benzoesäure durch ihre Schwerlöslichkeit und den Schmelzpunkt als auch Anilin nachgewiesen.

¹ Liebigs Ann., 184, p. 352 (1877).

Um die Ausbeute an Base zu erhöhen, wurden verschiedene Änderungen vorgenommen:

1. bezüglich der Schmelzdauer.

Läßt man die Mengen von Dibenzamid und salzsaurem Anilin gleich und ändert unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur die Zeit der Schmelzdauer, so erhält man folgende Ergebnisse:

Schmilzt man nur eine halbe Stunde lang, so erhält man aus 2 g Dibenzamid und 1.2 g salzsaurem Anilin nur 0.055 g Benzenylphenylamidin. In der wässrigen Lösung, aus der die Base mit Ammoniak gefällt wurde, konnte noch freies Anilin nachgewiesen werden. Die alkalische Flüssigkeit wurde zu diesem Zwecke mit Äther ausgeschüttelt, der Äther dann abdestilliert und freies Anilin erhalten, erkennbar durch seinen Geruch und dadurch, daß es mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Salz und mit Kaliumbichromat eine schwarzviolette Färbung gibt.

Erhöht man die Schmelzdauer auf 3 Stunden und läßt die Temperatur bei 145° und die Reaktionsmengen gleich, so erhält man 0.15 g Base, also ungefähr gleichviel, als wenn man eine Stunde erhitzt.

2. bezüglich der Temperatur.

Nun wurde die Temperatur, bei der die Schmelze vorgenommen wurde, abgeändert. Da Dibenzamid und salzsaures Anilin in molekularen Mengen gemischt, bei ungefähr 137° schmelzen, und die Reaktion erst, wenn eine homogene Schmelze entstanden ist, vor sich geht, so wurde die Temperatur erhöht.

Erhitzt man 2 g Dibenzamid mit 1.2 g salzsaurem Anilin eine Stunde lang auf 160°, so erhöht sich die Ausbeute der Base auf 0.26 g.

Läßt man molekulare Mengen von Dibenzamid (2 g) und salzsaurem Anilin 2 Stunden bei 160° aufeinander einwirken, so ergeben sich 0.254 g Base. Erhöht man die Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen auf 180°, so erhält man 0.25 g Base.

In der, wie beim eben angegebenen Versuch auf 180° erhitzten Schmelze bemerkt man einen schwachen Geruch nach Benzonnitril. Durch die Bildung von Benzonnitril lag die Vermutung nahe, es gehe die Reaktion so vor sich, daß aus dem Dibenzamid zunächst Benzonnitril und erst aus diesem Benzenylphenylamidin entstehen könnte. Um die Verhältnisse in dieser Beziehung klarzulegen, wurden 2 g Benzonnitril mit 2 g salzsaurem Anilin bei einer Temperatur von 180° eine Stunde lang erhitzt und daraus 0.9 g Benzenylphenylamidin erhalten. Läßt man aber Benzonnitril und salzsaures Anilin bei 140°, einer Temperatur, bei der durch Einwirkung von Dibenzamid und salzsaurem Anilin die Base bereits erhalten wurde, aufeinander einwirken, so schmilzt das Gemisch nicht und man erhält keine Base. Durch diesen letzten Versuch ist nachgewiesen, daß die Synthese des Benzenylamidins aus Dibenzamid nicht auf der primären Bildung von Benzonnitril beruht.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Dibenzamid auf freies Anilin unter Einleiten von HCl-Gas untersucht. In einem Kolben wurden 2 g Dibenzamid und 1.66 g Anilin auf dem Xylobad bei 137° unter Einleiten von HCl eine Stunde lang erhitzt. Beim Ausschütteln mit Äther konnte in diesem keine Benzoesäure nachgewiesen werden. In der wässrigen Lösung fiel mit Ammoniak ein geringer Niederschlag. Er war flockig und hatte ein anderes Aussehen als die Base der vorher angegebenen Versuche. Der Schmelzpunkt lag bei 142 bis 143°. Doch war eine nur so geringe Menge vorhanden, daß eine weitere Untersuchung nicht möglich war.

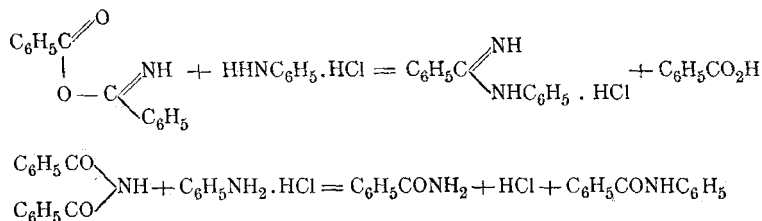
Um eine bessere Einsicht in die Vorgänge, die sich bei der Einwirkung von Dibenzamid auf salzsaures Anilin ergeben, zu gewinnen, wurden noch folgende Nebenversuche vorgenommen:

1. 0.4 g Benzoesäure wurden mit 0.4 g salzsaurem Anilin auf 140° eine halbe Stunde lang erhitzt. Dann wurde die Schmelze mit Äther ausgezogen und in der ätherischen Lösung Benzoesäure nachgewiesen. Der in Äther unlösliche Rest wurde in Wasser gelöst. Mit Ammoniak fiel kein Niederschlag heraus. Dieser Versuch weist darauf hin, daß die bei obiger Annahme A entstehende Benzoesäure sich mit Anilin nicht zu Benzanilid verbindet, sondern daß die überwiegende Bildung von Benzanilid auf die tautomere Form I zurückzuführen ist.

2. 2 Mol Monobenzamid (1 g) wurden mit 1 Mol salzsaurem Anilin (0.6 g) eine Stunde lang auf 140° erhitzt. Das Gemisch schmolz bei 112°. Es entwichen weder HCl- noch NH₃-Dämpfe. Das Monobenzamid wurde durch Kochen mit Benzol entfernt. Der Rest, der sich in Benzol nicht löste, wurde mit Wasser versetzt. Es ging alles in Lösung. Durch Ammoniak fiel kein Phenylbenzylamidin. Die beiden Substanzen hatten also nicht aufeinander eingewirkt. Daraus kann man schließen, daß Monobenzamid, das bei der Aufarbeitung der Schmelze nachgewiesen wurde, nicht zur Bildung der Amidinbase beiträgt.

3. Monobenzamid und Benzanilid wurden in molekularen Verhältnissen gemischt und auf dem Xyloilbad bei 137° unter Einleiten von HCl-Gas eine Stunde lang erhitzt. Bei 134° entstand ein homogenes Gemisch beider Substanzen. Im Ätherauszug der Schmelze konnte keine Benzoesäure nachgewiesen werden. Auch mit Ammoniak gab die wässrige Lösung der Schmelze keinen Niederschlag. Es hatte sich also kein Benzenylphenylamidin gebildet.

Diese Ergebnisse meiner Untersuchungen deuten auf folgenden Verlauf der Reaktion:



Benzenylphenylamidin aus Dibenzamid und salzsaurem Anilin schmilzt bei 113 $\frac{1}{2}$ ° unkorrekt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Schmelzpunkt nur um einige Zehntel Grade geändert.

Bernthsen,¹ der die Base zuerst dargestellt hat, gibt als Schmelzpunkt 111 bis 112° an. Lossen,² der Benzenylphenylamidin aus Anilin und salzsaurem Imidoäther darstellte, gibt 112° an. Walther,³ der zuerst die Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Anilin untersuchte, fand 114°, während Lottermoser,⁴ der im gleichen Laboratorium die Untersuchungen Walthers fortsetzte, als Schmelzpunkt 112° angibt. Von Pechmann⁵ endlich, der die bequemste Darstellungsmethode aus Benzanilid, PCl₅ und Ammoniak fand, wird der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Base zu 112° angegeben.

¹ Liebigs Ann., 184, p. 351 (1877).

² Liebigs Ann., 265, p. 138 (1891).

³ Journal f. prakt. Chem., 50, p. 92 (1894).

⁴ Journal f. prakt. Chem., 54, p. 115 (1896).

⁵ Ber., 30, p. 1782 (1897).

Die Base ist rein weiß und stimmt in den Löslichkeitsverhältnissen mit den Angaben der früheren Darsteller überein.

Die Verbrennung der Base ergab folgendes Resultat:

8·379 mg Substanz gaben nach Pregl 24·54 mg CO₂ und 4·76 mg H₂O.
 4·244 mg » » » Pregls Dumasverfahren nach Abzug von 2%
 des Volumens 0·549 cm³ N bei 17° und 712 mm Druck.

Ber. für C₁₃H₁₂N₂: C 79·57%, H 6·12%, N 14·29%;
 gef. C 79·90%, H 6·36%, N 14·30%.

Da von den früheren Darstellern des Phenylbenzylamidins niemals eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt worden war, so bestimmte ich das Molekulargewicht wie folgt:

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Base wurde das Mikroverfahren von Karl Rast angewendet.¹ Diese Mikromolekulargewichtsbestimmung beruht auf der erheblichen Gefrierpunktsdepression des Kampfers, die für 1 Mol in 1000 g 40° beträgt.

Schmelzpunkt des Kampfers 178½°. E = 40°. Δ = 10°.

9·432 mg Substanz in 188·6 mg Kampfer bewirkten eine Gefrierpunktsniedrigung von 10°.

Molekulargewicht von C₁₃H₁₂N₂.

Ber.: 196; gef.: 200·1.

Salzsaures Benzenylphenylamidin.

Benzenylphenylamidin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und im Vakuum eingedunstet. Es entstand eine sirupähnliche dicke Flüssigkeit, die durch Reiben mit einem Glasstab zu Krystallen erstarrte. Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 221° unkor. Kobbert² gibt für dieses Salz als Schmelzpunkt 224° an.

0·3047 g Substanz gaben 0·190 g AgCl.

Ber. für C₁₃H₁₂N₂HCl: Cl 15·2%; gef. Cl 15·4%.

Das Platinsalz der Base krystallisierte aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Base nach Zugabe von Platinchloridlösung allmählich in Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

0·1350 g Platinsalz gaben 0·033 g Platin.

Ber. für (C₁₃H₁₂N₂·HCl)₂ Pt Cl₄: Pt 24·34%;
 gef. Pt 24·44%.

Wenn auch bei der Darstellung des Benzenylphenylamidins aus Dibenzamid und salzsaurem Anilin Benzanilid das Hauptprodukt ist und Amidin unter den günstigsten Verhältnissen, wie vorhin

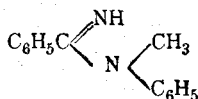
¹ Ber., 55, p. 1051 (1922).

² Liebigs Ann., 265, 139 (1891).

erwähnt, mit ungefähr nur 15% der berechneten Ausbeute entsteht, so ist bei diesem Verfahren der Vorteil, daß die Base in viel kürzerer Zeit als nach allen früheren Verfahren gewonnen wird und daß sie von vornherein weiß ausfällt und den richtigen Schmelzpunkt zeigt, während die früheren Darstellungsmethoden erst nach Umkrystallisieren eine reine Base lieferten.

b) Einwirkung von Methylanilin auf Dibenzamid.

Pechmann¹ erhielt aus Benzenylphenylamidin durch Stehenlassen mit Jodmethyl Benzenylmethylphenylamidin



vom Schmelzpunkt 85°.

Ich versuchte nun diese Base durch direkte Einwirkung von Methylanilin auf Dibenzamid darzustellen. Wieder erhitzte ich molekulare Mengen von Dibenzamid und salzsaurem Methylanilin eine Stunde lang auf 140 bis 150°. Dann wurde die Schmelze mit Wasser versetzt und die wässrige saure Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um etwa in Lösung gegangenes Monobenzamid zu entfernen. Nach dem Abscheiden der ätherischen Lösung wurde die saure Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und durch Wasserdampfdestillation das unveränderte Methylanilin entfernt. Die zurückgebliebene alkalische Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein geringer Rückstand, der sich in Salzsäure nicht vollständig löste. Die Lösung gab aber mit Ammoniak nur eine unbedeutende Trübung, die vielleicht von der zu erwartenden Base herrühren konnte, aber nicht zu identifizieren war, so daß trotz mehrfach wiederholter Versuche die Darstellung von Benzenylphenylmethylamidin auf diesem Wege nicht gelang.

c) Synthese von Diphenylbenzenylamidin aus Dibenzamid und Diphenylamin.

Bernthsen² erhielt bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzotrinitril neben Monophenylbenzenylamidin auch eine zweite Base, das Diphenylbenzenylamidin. Ihr salzsaures Salz ist in kaltem Wasser nur schwer löslich und konnte erst durch mehrmaliges Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser der Schmelze entzogen werden. Der Schmelzpunkt dieser Diphenylbase liegt bei 144°.

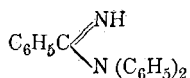
Die Darstellung des isomeren Diphenylamidins gelang Bernthsen³ durch die Einwirkung von salzsaurem Diphenylamin auf Benzotrinitril. Er erhitzte ein Gemisch von äquivalenten Mengen Benzotrinitril und salzsaurem Diphenylamin im zugeschmolzenen Rohre 5 bis 6 Tage lang auf 180 bis 190°. Bernthsen³ untersuchte diese von ihm als Benzenylisodiphenylamidin bezeichnete Base vom Schmelzpunkt 111 bis 112° eingehend und stellte auf

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 30, 1782 (1897).

² Liebigs Ann., 184, 352 (1877).

³ Liebigs Ann., 192, 4 (1878).

Grund der Einwirkung von angesäuertem Wasser unter Druck bei 180° auf sie fest, daß die Base beide Phenylgruppen an nur einem N Atom gebunden hat und daher die Strukturformel



besitzt.

Das Gelingen der Synthese des Monophenylbenzenylamidins aus Dibenzamid und Anilin legte die Vermutung nahe, daß auch die Synthese des Isodiphenylbenzenylamidins aus Dibenzamid und Diphenylamin möglich sei. Wenn auch beim früher erwähnten Versuch mit Methylanilin eine methylierte Benzenylamidinbase nicht erhalten werden konnte, so hielt ich doch die Darstellung der Isodiphenylbase auf diesem Wege für möglich, weil Diphenylamin als schwächere Base nicht sofort, wie das stärker basische Methylanilin, das Dibenzamid durch Bildung einer Benzoylverbindung der beabsichtigten Reaktion entzieht.

Wie früher ließ ich salzsaures Diphenylamin (3·6 g) auf Dibenzamid (4 g) einwirken. Das Gemisch wurde 1½ Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Schmelzen entwichen reichlich Dämpfe von Chlorwasserstoff. Die Schmelze, die eine intensive Grünfärbung zeigte, wurde noch heiß in Wasser gegossen, in dem sich das salzsaure Salz der Diphenylbase auflösen sollte. Bernthsen erhielt bei der Fällung mit Ammoniak eine braune, gummiartige Masse, die erst durch wiederholtes Umkrystallisieren in reinem Zustand erhalten werden konnte. Ich aber bekam bei der Darstellung der Diphenylbase aus Dibenzamid beim Versetzen mit Ammoniak eine weiße Emulsion, die durch Schütteln einen flockigen weißen Niederschlag gab. Dieser war anfangs rein weiß, erst an der Luft und selbst im Vakuumexsikkator färbte er sich oberflächlich gelb. Da die saure Lösung der Base eine auffällige gelbe Färbung besaß, so wäre es möglich, daß die Salze der Base gelb gefärbt sind, während die Base selbst farblos ist. Das Gelbwerden der Base an der Luft ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, daß die Base mit der Kohlensäure der Luft oberflächlich ein Salz bildet. Schon Bernthsen bemerkt, daß Diphenylbenzenylamidin eine starke Base ist, die, wie ich zur Bestätigung fand, in verdünntem Alkohol Lackmuspapier blau färbt und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Der Schmelzpunkt der rohen Base lag bei 109°. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhöhte er sich auf 112°.

Die Analyse der Substanz ergab nach Pregl:

7.676 mg Substanz gaben 23·62 mg CO₂ und 4·26 mg H₂O.

6·585 mg » » 0·625 cm³ N bei 16° C und 713 mm Druck.

Ber. für C₁₉H₁₆N₂: C 83·80%, H 5·88%, N 10·32%;

gef. C 83·90%, H 6·23%, N 10·50%.

Der Rückblick auf die gefundenen Resultate läßt erkennen, daß Dibenzamid ebenso wie Diacetamid zunächst auf aromatische Amine vorwiegend unter Bildung von Benzoyl-, beziehungsweise Acetylprodukten einwirkt, daß aber nebenher wahrscheinlich durch die Wirkung der tautomeren Form Amidine entstehen. Wenn auch diese Amidine von Bernthsen und Lottermoser in mehreren Fällen mit besserer Ausbeute aus Nitrilen und Aminen erhalten wurden, so scheint doch die Bildung der Amidine aus den Diacylamiden eine davon unabhängige Reaktion zu sein, die nicht auf die vorübergehende Bildung von Nitrilen zurückzuführen ist. Es wäre sonst unbegreiflich, warum bei den Diacylamiden die Reaktion schon bei niedrigerer Temperatur einsetzt und sofort zu reineren Produkten führt als bei den Nitrilen. Außerdem wäre es unerklärlich, warum bei den Diacylamiden die Reaktion unter der Einwirkung von Natrium nach dem Verfahren von Lottermoser nicht zustande kommt.
