

Zur Kenntnis der Diacylamine

IV. Mitteilung

Bildung von Nitrophenyläthanamidinen

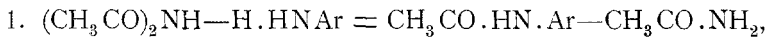
Von

Karl Brunner und Fritz Haslwanter

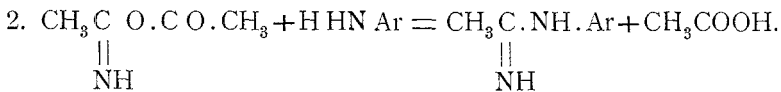
(Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck,
Vorstand Prof. Philippi)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

In der vorhergehenden Mitteilung, welche die Einwirkung von Diacetamid auf aromatische Amine zum Gegenstand hatte, wurde dargetan, daß dabei zwei Reaktionen nebeneinander vor sich gehen, nämlich die vorherrschende Bildung von Acetylverbindungen nach der Gleichung



dann die direkte Einwirkung von Diacetamid auf die salzsauren Salze der Amine, die unter Abspaltung von Essigsäure zu den Amidinen führt, wobei das Diacetamid nach einer tautomeren Form wie folgt reagiert:



Bei der Einwirkung von Diacetamid auf schwächere Basen als auf die von uns vorher verwendeten, hofften wir, daß die Reaktion der Gleichung (1.), der zufolge das Diacetamid größtenteils zur Bildung von Acetylverbindungen verbraucht wird, gegenüber der Reaktion der Gleichung (2.), welche die Entstehung von Amidinen zuläßt, zurücktreten werde. Geleitet von dieser Überlegung untersuchten wir die Einwirkung von Diacetamid auf Ortho- und Paranitraniline. Eine Erhöhung der Ausbeute an Amidinen konnten wir aber nicht feststellen. Immerhin führte die Untersuchung zu bisher nicht bekannten Nitrophenylamidinen, deren Herstellung wir im folgenden ausführen.

Von Amidinen, die eine Nitrogruppe enthalten, fanden wir in der chemischen Literatur, wenn wir von den Nitrobenzylamidinen absehen und zum Vergleich mit den uns erhältlichen nur die auswählen, welche in der Amidinogruppe einen nitrierten Phenylrest enthalten, nur das Benzenyl-*m*-nitrodiphenylamidin, das H. v. Pechmann und Berth. Heinze im Gange ihrer Untersuchung »Über einige gemischte

Amidine« (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 30, 1785 [1897]), aus Benzanilidimidchlorid und *m*-Nitranilin herstellen, und ein Benzenyl-*p*-Chlorphenyltrinitrophenylamidin, das v. Walthers (Journ. f. pr. Chemie, 67, 468 [1902]), durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Benzenylchlorphenylamidin mit Pikrylchlorid erhielt.

Versuchsteil.

Ausgeführt von Fritz Haslwanter.

a) Einwirkung von Diacetamid auf Orthonitranilin.

Zur Verwendung kamen äquimolekulare Mengen von Diacetamid und salzsaurem Orthonitranilin. Diacetamid war nach dem Verfahren von K. Brunner¹ durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf cyansaures Kalium; salzsaures Orthonitranilin durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von *o*-Nitranilin in Benzol hergestellt worden.

Die Versuche wurden immer mit geringen Mengen ausgeführt. Ein inniges Gemenge von Diacetamid (1.2 g) und salzsaurem *o*-Nitranilin (1.7 g) wurde in einem langhalsigen Kölbchen, in das ein Thermometer bis auf den Boden reichte, auf 140 bis 145° im Ölbad 4 Stunden hindurch erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit wenig Wasser und etwas Salzsäure mäßig erwärmt und so lange geschüttelt, bis sich das Ungelöste zerteilte. Beim Filtrieren der erkalteten Mischung blieben das in vorwiegender Menge entstandene Acetnitranilid und der größte Teil des noch vorhandenen *o*-Nitranilins auf dem Filter zurück, während das salzsaure Salz der Amidinbase und das wegen der Gegenwart von Salzsäure nicht hydrolysierte salzsaure Nitranilin in das Filtrat ging. Im Gegensatz zum Verhalten der Phenyläthanamide fiel nach dem Übersättigen mit Ammoniak im Filtrate die Nitrophenylamidinbase nicht. Um sie dem Filtrate zu entziehen, mußte das mit Ammoniak übersättigte Filtrat nach Zusatz von Kochsalz mehrmals mit Äther ausgeschüttelt werden. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden nach dem Konzentrieren mit geglühter Pottasche entwässert und mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Nach guter Kühlung mit kaltem Wasser schied sich das Pikrat der Amidinbase als gelber Niederschlag ab, während das Pikrat des *o*-Nitranilins in Lösung blieb. Das gefällte Pikrat wurde gesammelt, mit wenig Äther gewaschen und aus verdünntem Alkohol nach Zugabe von etwas Pikrinsäure umkrystallisiert.

Das Pikrat wurde mit verdünnter Salzsäure unter mäßigem Erwärmen zerlegt und die nach dem Erkalten abgeschiedene Pikrinsäure größtenteils durch Filtration, endlich vollständig durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entfernt. Zur Gewinnung der Amidinbase wurde dann die wässrige Lösung mit Ammoniak neutralisiert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein rotbraunes Öl zurück, das unmittelbar nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erst nach dem Kochen mit Petroläther, wobei ein Teil des Öles in Lösung ging, erschienen beim Abkühlen in der vom ungelösten Öl abgegossenen Lösung hellgelbe, längliche Krystallblättchen. Durch Impfen mit diesen konnte dann auch das noch ungelöst zurückgebliebene Öl zum Erstarren gebracht werden. Für die Analyse wurde die so gewonnene Base nochmals aus Petroläther umkrystallisiert.

Äthenyl-*o*-nitrophenylamidin.



Die Krystalle des Amidins schmelzen bei 62°, sie sind in Wasser schwer löslich. Die Lösung reagiert gegen Lackmus

¹ Monatshefte für Chemie, 36, 517 (1915).

alkalisch. In Alkohol, Äther, Chloroform ist die Base leicht, in Petroläther nur schwer löslich. Die Ausbeute an Base betrug bei der Verwendung der eingangs angegebenen geringen Mengen nur 12 bis 16⁰/₀ des angewandten Diacetamides.

1·856 mg¹ Base gaben 0·392 cm³ N, bei 726 mm und 21°.

Ber. für C₈H₉O₂N₃: 23·47⁰/₀ N;

gef.: 23·43⁰/₀ N.

Pikrat. Es bildet aus Alkohol kristallisiert gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 198°. Das Pikrat war das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der reinen Base. Seine Darstellung ist oben angegeben worden.

1·812 mg Pikrat gaben 0·339 cm³ N, bei 716 mm und 19°.

Ber. für C₈H₉O₂N₃·C₆H₃O₇N₃: 20·59⁰/₀ N;

gef.: 20·62⁰/₀ N.

Hydrochlorid. C₈H₉O₂N₃·HCl.

Dieses Salz wurde aus dem Pikrat durch Zerlegung mit Salzsäure und Eindampfen der von Pikrinsäure befreiten Lösung auf dem Wasserbade hergestellt. Es wurde nach dem Lösen in warmem Alkohol beim Verdunsten der Lösung im Vakuum in langen doppelseitigen Pyramiden kristallisiert erhalten. Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen zur Bestimmung des Schmelzpunktes trat bei 180 bis 190° unter Verkohlung Zersetzung ein.

0·0628 g Hydrochlorid gaben 0·0418 g Chlorsilber.

Ber. für C₈H₉O₂N₃·HCl: 16·45⁰/₀ Cl;

gef.: 16·47⁰/₀ Cl.

b) Einwirkung von Diacetamid auf Para-Nitranilin.

Vorversuche ergaben, daß die Einwirkung von Diacetamid auf Paranitranilin nicht ganz analog der auf Orthonitranilin verläuft. Durch Erhitzen der Komponenten auf 140° konnte beim *p*-Nitranilin die Bildung einer Amidinbase nicht erreicht werden. Erst nach dem Erhitzen auf 170° konnte im Reaktionsgemisch eine geringe Menge von Äthenyl-mono-para-nitophenylamidin durch die Fällung mit Pikrinsäure nachgewiesen werden. In der Hoffnung, daß durch die Steigerung der Temperatur eine bessere Ausbeute erzielt werde, wurde ein Versuch bei 200 bis 210° durchgeführt. Bei der Aufarbeitung konnte ermittelt werden, daß nun neben

¹ Diese und die folgenden Milligrammanalysen wurden nach Pregl ausgeführt.

einer geringen Menge des Äthenyl-mono-*p*-nitrophenylamidins sich ein Äthenyl-di-*p*-nitrophenylamidin gebildet hatte.

Wir geben im folgenden zunächst das Ergebnis der bei 170° durchgeführten Versuche an.

Das innig verriebene Gemisch äquimolekularer Mengen von Diacetamid und salzsaurem Paranitranilin wurde bei gleicher Versuchsanordnung, wie vorhin beim analogen Versuch mit Orthonitranilin angegeben wurde, auf 170° 6 Stunden hindurch erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde vor dem Erstarren in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das dabei Ungelöste bestand hauptsächlich aus Acetparanitranilid. Es zeigte nämlich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, den für Acetparanitranilid angegebenen¹ Schmelzpunkt bei 214°.

Die Lösung gab nach dem Übersättigen mit Ammoniak zunächst keine Auscheidung. Erst nach eintägigem Stehen hatten sich gelbe Krystallnadeln angesammelt, die den Schmelzpunkt des Paranitranilins zeigten. Von diesen Krystallen wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde nach Zugabe von Kochsalz mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete, konzentrierte ätherische Lösung versetzten wir mit ätherischer Pikrinsäurelösung. Da hiedurch nur eine Trübung entstand, gaben wir etwas Petroläther hinzu. Erst hiedurch entstand eine Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 170° ergab. Die Ausbeute war nur gering.

Pikrat des Äthenyl-mono-*p*-nitrophenylamidins. Es schmilzt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 170°.

2·669 mg Pikrat gaben 0·512 cm³ N, bei 708 mm und 23°.

Ber.: für C₈H₉O₂N₃·C₆H₃O₇N₃: 20·590/0 N;

gef.: 20·610/0 N.

Im Reaktionsprodukte, das durch Erhitzen des äquimolekularen Gemenges auf 170° erhalten wurde, konnten außer obigem Amidin kein anderes Amidin aufgefunden werden. Wurde aber das gleich zusammengesetzte Gemenge 6 Stunden hindurch auf 200 bis 210° erhitzt, so blieb bei der wie früher angegebenen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in dem beim kurzen Digerieren mit verdünnter Salzsäure unlöslich gebliebenen Teil neben Acetparanitranilid ein zweites Amidin zurück, das erst beim Kochen mit Wasser in Lösung ging. Die warm filtrierte Lösung schied beim Abkühlen zunächst noch etwas in der Wärme nicht ganz unlösliches Acetparanitranilid ab. Nach dessen Beseitigung ging nach Zugabe von Kochsalz beim Schüttein mit Äther eine Substanz in die ätherische Lösung, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther wegen des dabei gleichgebliebenen Schmelzpunktes einheitlich erschien. Die Analyse wies darauf hin, daß in der Substanz ein zweites Amidin vorlag, nämlich:

Äthenyl-di-*p*-nitrophenylamidin oder, genauer bezeichnet, Äthenyl-*p*-Nitrophenylimid-*p*-nitrophenylamid, dem die Formel CH₃C:(NC₆H₄NO₂).(NH.C₆H₄NO₂) zukommt.

¹ Holleman und Sluiter, Chem. Zentrbl., 1906, II., 773.

Dieses Amidin bildet gelbe Nadeln, die bei 131° schmelzen, es löst sich in heißem Wasser. Mit Säuren gibt es keine wasserbeständigen Salze. Beim Eindampfen mit Salzsäure erleidet es eine Zersetzung. Der danach gebliebene Rückstand zeigt nämlich nach dem Umkrystallisieren dann den Schmelzpunkt 147° , also den des Paranitranilins.

Durch diese Zersetzlichkeit wird offenbar die Ausbeute an diesem Amidin, die immerhin höher als die an Äthenyl-*p*-mononitrophenylamidin war, herabgesetzt.

3·171 mg Amidin gaben $0\cdot549\text{ cm}^3$ N, bei 707 mm und 20° .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$: $18\cdot67\%$ N;

gef.: $18\cdot76\%$ N.

Salze dieses Amidins rein herzustellen ist uns nicht gelungen.
