

Über die katalytische Hydrierung des NN'-Di-m-tolyl-benzamidins

(1. Mitteilung)

Von

G. KUBICZEK

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

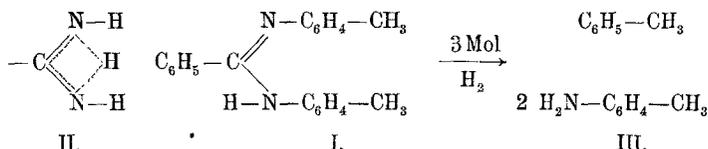
(Eingegangen am 20. 11. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 11. 1941)

Bei Versuchen über das Verhalten verschiedener Amidine, über das ich später noch berichten werde, wurde das NN'-Di-m-tolyl-benzamidin der katalytischen Hydrierung unterworfen. In einer Arbeit¹ bemerken J. v. BRAUN, F. JOSTES und A. HEYMONS, daß sich Amidine mit Palladium-Tierkohle in saurer Lösung bei Zimmertemperatur und geringem Wasserstoffüberdruck nicht hydrieren lassen. Die Angabe dieser Autoren trifft zumindest nicht für alle Amidine zu, doch ist die Wasserstoffaufnahme tatsächlich recht langsam, so daß sie u. U. übersehen werden kann. Ich habe das NN'-Di-m-tolyl-benzamidin in Eisessig bei 17—18° und einem Wasserstoffüberdruck von 10 mm Hg mit Hilfe von Pd-Mohr (nach WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ²) hydriert und dabei gefunden, daß das Amidin ungefähr 11 bis 13 cm³/Stde Wasserstoff aufnimmt. Nach 3 Mol H₂ wurde die Aufnahme derart gering (ca. 0,5 cm³/Stde), daß eine gleichzeitige Hydrierung der Tolyl- bzw. des Phenylrestes der ursprünglichen Verbindung nur in sehr untergeordnetem Maßstabe in Betracht kommt. Es ist interessant, daß die Aufnahme recht genau 3 Mol H₂ betrug und daß der Wasserstoffverbrauch während der Gesamtdauer der Hydrierung völlig gleichmäßig erfolgte, so daß eine Differentiation der einzelnen Bindungen nicht gegeben ist. Diese Feststellung steht in Einklang mit dem Entstehen von Isomeren bei der Alkylierung von zyklischen und azyklischen substituierten Amidinen, wo der Substituent die Alkylierung selektiv beeinflusst, während nichtsubstituierte ein

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927) 92.

² Ber. dtsch. chem. Ges. 54 (1921) 123.

einheitliches Reaktionsprodukt geben. Im Jahre 1930 stellte G. ODDO³ u. a. für nichtsubstituierte Amidine eine mesohydrische Formulierung (II) auf, die dieses Ausbleiben von Isomeren erklärlich macht. Er nimmt hierbei eine Aufteilung



der Valenzen zwischen den beiden C—N-Bindungen an und erhält so ein symmetrisch aufgebautes Molekül, in dem zwar jedes der beiden N-Atome alkyliert werden kann, das Reaktionsprodukt aber stets gleich ist.

Ich möchte auf diese theoretischen Erwägungen nicht näher eingehen, doch ist im Zusammenhang damit eine Arbeit von L. KELLNER⁴ von Interesse, in der die Schwingungen und die Molekularstruktur des Harnstoffs und des Guanidoniums (C+(NH₂)₃) untersucht werden. In beiden Molekülen tritt Resonanz auf: im Guanidonium vollständige, wobei jede C—N-Bindung $\frac{1}{3}$ Doppelbindungscharakter aufweist, im Harnstoff besitzt die C—N-Bindung ungefähr 28% Doppelbindungscharakter.

Als Reaktionsprodukte der Hydrierung wurden gefunden (III): 2 Mol m-Toluidin, die über das Benztoluidid und den Siedepunkt gesichert wurden, und 1 Mol Toluol, das nach G. JOACHIMOGLU⁵ bzw. S. KURODA⁶ als 2,4-Dinitrotoluol charakterisiert wurde. Die Hydrierung bewirkte also einen Totalzerfall der Amidinmolekel, wobei die zur Darstellung des Ausgangsmaterials verwendete Benzoesäure zum C-gleichzahligen aromatischen Kohlenwasserstoff reduziert wurde.

Ich habe das NN'-Di-m-tolyl-benzamidin (I), das bereits von S. P. JOSHI, A. P. KHANOLKAR und T. S. WHEELER⁷ aus Benzotrichlorid und m-Toluidin dargestellt wurde, durch Kondensation von Benz-m-toluidid (aus Benzoesäure und m-Toluidin) und m-Toluidin mit PCl₅ erhalten. Ausbeute befriedigend.

³ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48 (1929) 875.

⁴ Chem. Zbl. 1941 II, 2071.

⁵ Biochem. Z. 70 (1915) 93.

⁶ Biochem. Z. 144 (1924) 287.

⁷ J. Chem. Soc. London 1936, 793.

Experimenteller Teil.

Benz-m-toluidid: 1 g Benzoesäure und 1·5 cm³ m-Toluidin wurden im Sublimationsröhrchen im Laufe einer Stunde auf 300° erhitzt und eine Stunde bei dieser Temp. gehalten. Nach Verjagen des überschüssigen Toluidins bei 10 Torr wurde der Rückstand bei 1 Torr und etwa 180° (Luftbad) als fast farbloses, kristallisierendes Öl (1·86 g) übergetrieben. Schmp. nach Umlösen aus Äther 125—126°.

NN'-Di-m-tolyl-benzamidin: 0·5 g Toluidid, 0·5 g PCl₅ und 0·8 cm³ m-Toluidin wurden am Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit Eis versetzt und 1-mal mit Äther ausgeschüttelt. Dieser wurde verworfen, die wäßrige Lösung wurde mit verd. Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und intensiv mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, das überschüssige Toluidin bei 10 Torr entfernt und der Rückstand bei 1 Torr und 200 bis 220° (Luftbad) als gelbes, kristallisierendes Öl (0·61 g) übergetrieben. Nach Umlösen aus Äther-Petroläther schmolz die Verbindung bei 133—134°.

Hydrierung: 1·5 g reines Amidin wurden in 30 cm³ Eisessig mit 0·20 g Pd-Mohr bei 17—18° und 10 mm Hg Überdruck hydriert. Es wurden 377 cm³ Wasserstoff (11—13 cm³/Stde) aufgenommen. Die weitere Aufnahme betrug 0·5 cm³/Stde. Für Versuchsbedingungen und 3 Mol H₂ berechnet: rund 370 cm³. Nun wurde von Katalysator abfiltriert, die Eisessiglösung, die deutlich nach Toluol roch, mit 350 cm³ Wasser versetzt und davon am Drahtnetz etwa 130 cm³ abdestilliert. Das Destillat, das das entstandene Toluol enthält, wurde 3-mal mit je 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und die CCl₄-Lösung nach JOACHIMOGLU bzw. KURODA weiterbehandelt: das hierbei anfallende 2,4-Dinitrotoluol (0·74 g) wurde zur Reinigung im Hochvakuum bei etwa 130° (Luftbad) destilliert, schmolz nach Umlösen aus Äther bei 68—69°, gab in der Mischprobe mit aus reinem Toluol dargestelltem 2,4-Dinitrotoluol keine Depression und lieferte — gelöst in etwas Äthanol — mit verd. wäßr. NaOH die charakteristische Blaufärbung.

Die im Destillationskolben verbliebene Eisessig-Wasserlösung (enthaltend das bei der Hydrierung entstandene m-Toluidin) wurde mit Soda alkalisch gemacht, mit Äther ausgezogen und dieser verjagt. Das zurückbleibende, etwas gefärbte Öl (1·05 g)

wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert: kein nennenswerter Rückstand. Destillat farblos, Siedepunkt bei 755 *mm* Hg 197 bis 199°. 0.2 *g* des Destillats wurden mit Benzoylchlorid am Wasserbad erhitzt und das Reaktionsprodukt, nach Behandeln mit Äther und Sodalösung, bei 180—190° (Luftbad) und 1 Torr destilliert: sofort kristallisierendes Öl, Schmp. nach Umlösen aus Äther 122—123°. In der Mischprobe mit Benzoesäure und mit NN'-Di-*m*-tolyl-benzamidin starke Schmelzpunktserniedrigung, mit Benz-*m*-toluidid keine Depression.