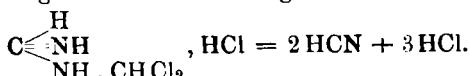


290. L. Gattermann und K. Schnitzspahn:
 Ueber die Constitution des Sesquichlorhydrates der Blausäure
 und dessen synthetische Verwendung.

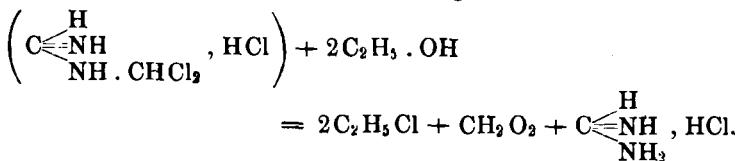
(Eingegangen am 29. Juni.)

Im weiteren Verfolg der mit Hülfe von Blausäure ausgeführten Aldehydsynthesen wurde unsere Aufmerksamkeit auf das von Claisen und Matthews¹⁾ entdeckte und durch Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reuem Essigester leicht in quantitativer Ausbeute erhältliche Sesquichlorhydrat der Blausäure [2 HCN + 3 HCl] gelenkt. Da dieses ein fester, geruchloser und kaum giftiger Körper ist, so erschien es uns als von praktischem Interesse, dasselbe eventuell an Stelle der giftigen Blausäure verwenden zu können. Als wir die ersten Versuche in dieser Richtung anstellten, war noch nicht mit Sicherheit festgestellt, dass aromatische Kohlenwasserstoffe die Blausäure-Synthese nicht eingehen. Wir arbeiteten deshalb zunächst mit Benzol, wobei in der That unter Entwicklung von Salzsäure eine lebhafte Reaction eintrat. Als wir das Reactionsproduct auf Eis gossen, erhielten wir einen festen Körper, den wir anfangs für das salzaure Salz des Benzaldimes hielten. Allein auf keine Weise wollte es uns gelingen, aus demselben Benzaldehyd abzuspalten, sodass wir bald zu der Einsicht gelangten, dass wir einen ganz anderen Körper unter Händen hatten. Wir wollen hier nicht die vielen Irrwege aufzählen, die wir einschlagen mussten, bis wir schliesslich die wahre Natur desselben erkannten, sondern gleich das Endergebniss unserer Versuche mittheilen. Beim Kochen des Reactionsproductes mit alkoholischem Kali erhielten wir nämlich als Endproduct eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, sehr starke Base, welche, wie noch näher ausgeführt werden wird, sich als Benzhydrylamin, $C_6H_5>CH \cdot NH_2$, erwies. Da die zwei Phenylgruppen dieses Körpers bei der Friedel-Crafts'schen Synthese an Stelle von zwei Chloratomen getreten sind, so folgt daraus, dass in dem Sesquichlorhydrat ein Rest der Verbindung $CHCl_2 \cdot NH_2$, d. h. des Formamidchlorides, vorkommen muss. Combinirt man diese Thatsache mit der von Claisen und Matthews aufgefundenen Zersetzung des Körpers durch Alkohol, wobei neben Chloräthyl und Ameisensäure Formamidin entsteht, so folgt, dass dem Sesquichlorerivat der Blausäure die folgende Constitution zugeschrieben werden muss:

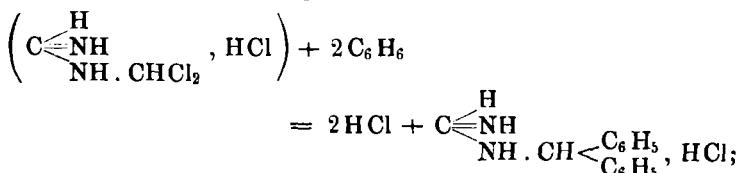


¹⁾ Diese Berichte 16, 308.

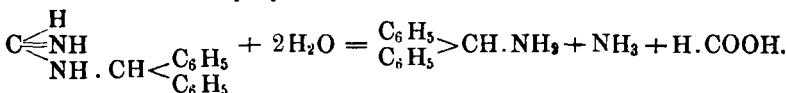
Dasselbe ist demnach als das salzsaure Salz eines Dichlor-methylformamidins aufzufassen; in der That erklärt diese Annahme alle Reactionen des Körpers. So verläuft die Zersetzung mit Alkohol nach der folgenden Gleichung:



Bei der Einwirkung auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich die folgende Reaction:



d. h. es bildet sich in erster Linie das Benzhydrylformamidin, aus dem dann bei der Verseifung schliesslich neben Ammoniak und Ameisensäure Benzhydrylamin entsteht:



Im Nachfolgenden mögen die Einzelheiten unserer Versuche kurz beschrieben werden.

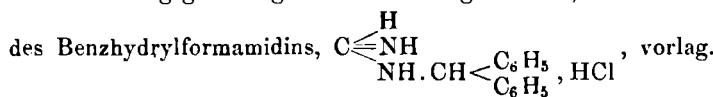
Sesquichlorhydrat der Blausäure.

Dasselbe wurde genau nach der Claisen'schen Vorschrift dargestellt. Die Mischung von Blausäure und Essigester befindet sich zweckmässig in einem möglichst dickwandigen Gefäss, da das Sesquichlorhydrat sich in Form so fester Krusten abscheidet, dass man dieselben nur mit Gewalt von den Wandungen des Gefäßes entfernen kann. Die Substanz ist ferner nicht so hygroskopisch, wie es nach den Claisen'schen Angaben den Anschein hat. Man braucht dieselbe durchaus nicht in Glaskröpfchen einzuschmelzen, sondern kann sie Monate lang ohne Veränderung in einem mit gut schliessendem Glasstopfen verschlossenen Glase im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahren. Die Ausbeute ist fast quantitativ, indem wir aus 200 g Blutlaungensalz 35 g reine Blausäure und daraus 95 g des Chlorhydrates erhielten, während die Theorie 100 g verlangt.

Einwirkung auf Benzol.

In eine Mischung von 11 g Benzol und 10 g Blausäuresesquichlorhydrat werden unter Kühlung mit Eiswasser allmäthlich 7 g Alumi-

niumchlorid eingetragen. Es findet hierbei eine äusserst lebhafte Salzsäure-Entwickelung statt, und das Reactionsgemisch geht schliesslich in eine dicke, zähflüssige Masse über. Letztere wird sodann vorsichtig in 150 ccm Eiswasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugefügt hat, gegossen, wobei zum grössten Theil Lösung eintritt. Fügt man nun zu der Lösung concentrirte Salzsäure, so scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, zur Reinigung in Wasser gelöst und mit einer entsprechenden Menge Salzsäure wiederum ausgefällt wurde. Die nähere Untersuchung ergab, dass in dem Körper, dessen Bildungsgleichung oben schon angeführt ist, das salzaure Salz



Ber. C 68.15, H 6.08, N 11.36, Cl 14.40.

Gef. » 67.61, » 6.27, » 11.49, » 14.15.

Die Reaction verläuft sehr glatt, indem aus der oben angewandten Quantität Sesquichlorhydrat 13 g Rohproduct = 87 pCt. der Theorie erhalten wurden.

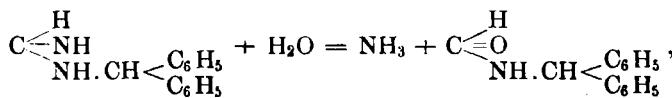
Versetzt man eine wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so fällt ein schwerlösliches Doppelsalz aus, welches aus verdünntem Alkohol (1:1) in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 210° kry stallisiert.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 23.68. Gef. Pt 23.51.

Das freie Benzhydrylformamidin fällt aus der wässrigen Lösung des salzauren Salzes auf Zusatz von Ammoniak in Form weisser Flocken aus, welche bald krystallinische Structur annehmen und bei 118—120° nicht ganz scharf schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. N 13.34. Gef. N 13.31.

Kocht man das Amidin längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird unter Entwickelung von Ammoniak die NH-Gruppe durch O ersetzt:



und man erhält einen aus Wasser in langen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 131—132°, welcher sich mit dem von Leuckart und Bach (diese Berichte 19, 2129) durch Erhitzen von Benzophenon mit ameisensaurem Ammonium erhaltenen Formylbenzhydrylamin identisch erwies.

Wird die Erhitzung des Amidins mit Natron längere Zeit fortgesetzt, oder erwärmt man dasselbe mit alkoholischem Kali, so erhält man eine Base, welche sich durch ihren Siedepunkt sowie alle sonstigen Eigenschaften als Benzhydrylamin erwies. Dieselbe zieht z. B.

aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an und bildet ein kohlensaures Salz, welches wie bekannt bei 91° schmilzt. Mit Phenylsenföl vereinigt sie sich zu dem Phenylbenzhydrylthioharnstoff, welcher, wie in der Literatur angegeben, einen Schmelzpunkt von 181° zeigte. Die Ausbeute an Benzhydrylamin beträgt etwa 80 pCt. der Theorie, sodass die neue Reaction sich wohl als Darstellungsmethode für diesen Körper eignen dürfte.

Einwirkung auf Toluol.

Die Einwirkung des Sesquichlorhydrates auf Toluol verläuft noch bei Weitem lebhafter, als die auf Benzol; man wendet daher zweckmässig einen Ueberschuss von Toluol als Verdünnungsmittel an und trägt das Aluminiumchlorid äusserst vorsichtig ein. Giesst man das Reactionsproduct auf wenig Eiswasser, so wird eine weisse, etwas klebrige Masse abgeschieden, welche man vom Wasser trennt und darauf unter Zusatz von wenig Salzsäure so lange mit Wasser erwärmt, bis das Toluol verdampft und das Reactionsproduct in Lösung gegangen ist. Fügt man jetzt concentrirte Salzsäure oder Kochsalz hinzu, so fällt das salzaure Tolhydrylformamidin meistens in geschmolzenem Zustande aus. Kocht man dasselbe längere Zeit mit wässrigem oder alkoholischem Kali, so erhält man eine Base, welche bei 317—318° (uncorr.) siedet, beim Abkühlen erstarrt und aus Ligroin in Form derber Nadeln vom Schmp. 92° krystallisiert. Dieselbe erwies sich mit dem von Goldschmidt und Stöcker (diese Berichte 24, 2798) durch Reduction des *p*-Tolylketoxims erhaltenen Tolhydrylamin, für welches der Schmp. 93° angegeben wird, identisch. Es ist dadurch erwiesen, dass bei der obigen Friedel-Crafts'schen Reaction das zur Methylgruppe des Toluols paraständige Wasserstoffatom in Reaction getreten ist.

$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$. Ber. C 85.31, H 8.05, N 6.64.
Gef. » 85.55, » 8.22, » 6.96.

Verarbeitet man das rohe Amidin direct auf die Base, so erhält man Letztere in einer Ausbeute, welche der theoretisch erforderlichen nicht weit nachsteht.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetyl-derivat, welches bei 157—158° schmilzt, während Goldschmidt und Stöcker für dasselbe den Schmp. 159° angeben.

Mit Benzaldehyd erhielten wir eine Benzylidenverbindung, welche nur schwer erstarrt. Als wir die Base jedoch mit *p*-Oxybenzaldehyd condensirten, erhielten wir ein aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 187—188° krystallisirendes Condensationsproduct.

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$. Ber. N 4.44.
Gef. » 4.51.

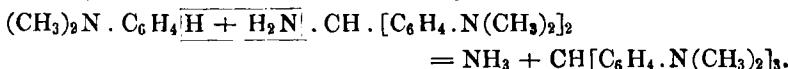
Durch Erwärmen mit Phenylsenföl erhält man den Phenyltolhydrylthioharnstoff, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 171° krystallisiert.

$C_{22}H_{22}N_2S$. Ber. S 9.25. Gef. S 9.15.

Einwirkung auf Dimethylanilin.

Wir untersuchten dieselbe in der Hoffnung, in letzter Linie zum Tetramethyldiamidobenzhydrylamin, d. h. zur Leukobase des Auramins zu gelangen. Die Versuche wurden Anfangs bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ausgeführt. Später erwies es sich jedoch als zweckmässig, letzteres fortzulassen, da, wie bei der Bildung des Michler'schen Ketons aus Phosgen und Dimethylanilin, so auch hier, die Condensation bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid bereits eintritt.

Es wurden 5 g Sesquichlorhydrat mit 15 ccm Dimethylanilin 3 Stunden im Oelbade auf 120–130° erhitzt, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgeblasen. Es hinterblieb hierbei im Kolben ein etwas harziger, schwarzer Körper, welchem durch Erwärmen mit wenig Alkohol die Verunreinigungen entzogen wurden, wobei ein in weissen, silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper ungelöst blieb. Derselbe krystallisierte aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in Form prächtiger, weisser Nadeln, welche bei 173° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmolzen. Eine nähere Untersuchung ergab, dass in demselben nicht die Leukobase des Auramins, sondern diejenige des Krystallviolets, d. h. das Hexamethyltriamidotriphenylmethan vorlag, dass demnach das primär entstandene Benzhydrylaminderivat noch mit einem dritten Molekül Dimethylanilin nach folgender Gleichung reagirt hatte:



$C_{25}H_{31}N_3$. Ber. N 11.26. Gef. N 11.27.

Die Ausbeute an Leukobase ist eine gute, indem aus den oben angewandten 5 g Sesquichlorhydrat 9.1 g von jener, d. i. ca. 80 pCt. der Theorie, erhalten wurden.

Die Synthese¹⁾ wird im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht, und wir haben bereits aus *o*- und *m*-Xylol, Anisol, Phenetol und anderen Körpern die analogen Reactionsproducte, meistens in recht guter Ausbeute, erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Dieselbe ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu Patent angemeldet.