

5. H. L. Wheeler und T. B. Johnson: Ueber Phenyl-*p*-Tolylformamidin und die Umlagerung von Imidoäthern.

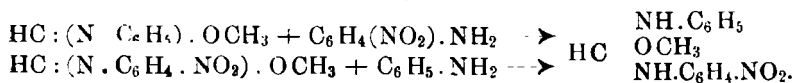
(Eingegangen am 2. December.)

Im vorigen Jahre beschrieb R. Walther¹⁾ die Darstellung von Methenylphenyl-*p*-tolylamidin nach vier Methoden. Jede Methode giebt nach ihm ein besonderes Amidin, und diese Amidine werden als isomer bezeichnet.

Obwohl theoretisch vier Amidine denkbar erscheinen, wenn man auch die Stereoisomerie-Möglichkeiten der Gruppierung $R.N:CR^1.R^2$ in Betracht zieht, so muss doch die Darstellung derselben nach den von Walther beschriebenen Methoden überraschend wirken, in Anbetracht der sorgfältigen, von v. Pechmann²⁾ und Marckwald³⁾ ausgeführten Untersuchungen über Amidine und deren Tautomerie.

Die Aufmerksamkeit des Einen von uns wurde auf die sogenannte Tautomerie der Amidine schon während der gemeinsam mit Hrn. W. J. Comstock⁴⁾ ausgeführten und bis zum Jahre 1891 zurückreichenden Untersuchungen über Isoanilide gelenkt. Zu jener Zeit stellten Comstock und Wheeler Phenyl-*m*-nitrophenylformamidin aus Phenylformimidomethyläther und *m*-Nitränilin und ebenso aus *m*-Nitrophenylformimidomethyläther und Anilin dar und fanden, dass die erhaltenen Producte identisch waren. Bei dieser Darstellung der Amidine aus Imidoäthern schien, da sie bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung auf ein Minimum beschränkt zu sein. Bei der Beschreibung des Phenyl-*m*-Nitrophenylformamidins war nur eine Darstellungsmethode angegeben, in der Absicht, das genauere Studium des Gegenstandes in späterer Zeit auszuführen. Gerade als wir die Untersuchung wieder aufnahmen, erschien die erste Arbeit von v. Pechmann und dann diejenige von Marckwald, worauf wir die weitere Beschäftigung mit diesem Gegenstande aufgaben.

Die Entstehung ein und desselben Amidins, einmal aus Phenylformimidomethyläther und *m*-Nitränilin, das andere Mal aus *m*-Nitrophenylformimidomethyläther und Anilin, kann leicht durch die Bildung eines intermediären Additionsproductes erklärt werden:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 55, 41.

²⁾ Diese Berichte 27, 1699; 28, 869, 2363; 30, 1779, 1783.

³⁾ Ann. d. Chem. 286, 348.

⁴⁾ Am. chem. Journ. 13, 517.

Die Vermuthung, dass das sogenannte tautomere Verhalten von Verbindungen in allen Fällen durch die Annahme additioneller Reactionen erklärt werden könne, wie es von Nef¹⁾ in seinen Untersuchungen über den zweiwerthigen Kohlenstoff und von Wheeler²⁾ bei Gelegenheit der Untersuchungen über Verbindungen mit der Gruppe $RC:NR^1$ geschehen ist, liessen den Verfassern das Studium der Amidine besonders interessant erscheinen.

Nach der Publication der ersten Walther'schen Arbeit wurden seine Versuche wiederholt; und als gefunden wurde, dass seine Schlüsse sich auf Experimente stützten, welche mit unreinen Substanzen ausgeführt waren, wurden die Ergebnisse in einer Abhandlung: „On the nonexistence of four Methenylphenyl-*p*-tolylamidines“³⁾ veröffentlicht.

Kürzlich ist nun eine neue Mittheilung von Zwingenberger und Walther⁴⁾ erschienen, in welcher wiederum dieselben Körper erwähnt werden und unter Anderem eine Beschreibung einiger Salze ihrer vermeintlichen vier, isomeren Amidine gegeben wird. Dies veranlasste uns zu einem eingehenderen Studium der Walther'schen Methoden und Verbindungen. Die von uns erhaltenen Resultate stehen in völligem Einklang mit den früheren Ergebnissen des Einen von uns (Wheeler).

So haben wir gefunden, dass Walther's sogenannte Phenyl-*p*-tolylformamidine vom Schmp. 132°, resp. 120°, 102° und 98° ohne Ausnahme Gemische sind.

Reines Phenyl-*p*-tolylformamidin, welches wir nach den beiden erwähnten Methoden aus Imidoäthern dargestellt haben, stimmt in seinen Eigenschaften mit keinem der Walther'schen Körper überein. Wir werden zeigen, dass nur ein gemischtes Amidin bei den Walther'schen Reactionen entsteht, und dass dieses mit unserem reinen Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 86° identisch ist.

Experimenteller Theil.

Phenyl-*p*-Tolylformamidin.

a) Aus Phenylformimidoäthyläther⁵⁾, $HC \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot C_6H_5 \\ \searrow O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$, und *p*-Toluidin. 3.65 g frisch bereiteter und destillirter Imidoäther, vom Sdp. 213—217° unter gewöhnlichem Drucke, wurden mit 2.6 g *p*-Toluidin, welches in wenigen cem Aether gelöst war, gemischt und

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 268—335; 280, 291—342; 287, 265—359; 298, 202.

²⁾ Am. chem. Journ. 18, 381; 19, 129, 217; 20, 64, 481.

³⁾ Am. chem. Journ. 19, 367.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 57, 209.

⁵⁾ Comstock, Am. chem. Journ. 12; 493.

die klare, gut verschlossene Lösung zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Masse feiner Nadeln erhalten. Sie wurde dreimal aus Petroläther umkrystallisirt und so in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche scharf und constant bei 86° schmolzen. Die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung sind unten gegeben.

b) Aus *p*-Tolylformimidoäthyläther, $\text{HC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \\ \searrow \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, und Anilin. Dieser Imidoäther, welcher durch Behandeln der in Aether suspendirten Silberverbindung des Ameisensäure-*p*-Toluidids mit Aethyljodid dargestellt war, wurde als ein bei $239-240^{\circ}$ siedendes Oel erhalten. Die Stickstoffbestimmung in dem bisher unbekannten Körper ergab:

0.3302 g Sbst.: 24.3 ccm N (19° , 767 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. N 8.58. Gef. N 8.56.

Als molekulare Mengen von dieser Verbindung und von Anilin in Aether vermischt wurden, wurde nach längerem Stehen ein Product erhalten, welches in seinem Aussehen mit dem oben beschriebenen übereinstimmte, nur zeigte es nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther einen etwas niedrigeren, aber constanten Schmelzpunkt von 85° . Es wurde jedoch beobachtet, dass die Substanz, wenn man sie aus absolutem Alkohol statt aus Petroläther umkrystallisirte, leicht wieder mit dem Schmp. 86° zu erhalten war.

Phenyl-*p*-tolylformamidin, nach diesen beiden Methoden dargestellt, ist in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften identisch. Es ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in kaltem Petroläther und Ligroin, leicht in warmem, sehr leicht löslich in Alkohol. Aus seinen Lösungen scheidet es sich in langen, dünnen, farblosen Nadeln ab.

0.3673 g Sbst.: 1.0751 g CO_2 , 0.2217 g H_2O .

0.2059 g Sbst.: 23.2 ccm N (21° , 767 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 80.0, H 6.6, N 13.3.

Gef. » 79.8, » 6.6, » 13.1.

Resultate der Nachprüfung der Producte von Zwingenberger und Walther. Bei 132° schmelzendes Product. Dasselbe wurde durch Erwärmen von Di-*p*-tolylformamidin, mit Anilin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt. Der Eine von uns krystallisirte dieses Product wiederholt aus Petroläther um und fand, dass es bei 140° schmelzendes Di-*p*-tolylformamidin gab.

Wir ermittelten dann ferner, dass durch einmaliges Umkrystallisiren einer Mischung von 3 Theilen Di-*p*-tolylformamidin (Schmp. 140°) und einem Theil von Walther's Phenyl-*p*-tolylformamidin (Schmp. 98—101°) aus Petroläther das sogenannte Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 132° erhalten werden kann. Das so erhaltene Gemisch stimmte in Krystallform, Löslichkeit und thatsächlich in jeder Hinsicht mit Walther's Product überein. Es schmolz bei 131—133°. Der Platinchlorid-Niederschlag schmolz bei 216°. (Z. u. W. geben 127° an, wohl irrthümlich anstatt 217°, da der von uns aus ihrem Material dargestellte Niederschlag bei ungefähr 216° schmolz.) Das Pikrat schmolz bei 209° (Z. u. W. gleichfalls 209°).

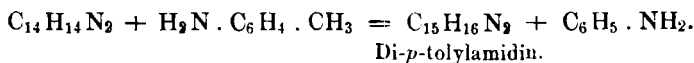
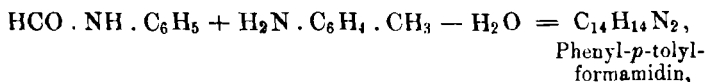
Bei 120° schmelzendes Product. Dieses wurde durch Zusammenschmelzen von Diphenylformamidin mit *p*-Toluidin erhalten.

Als der Eine von uns die Schmelze umkrystallisirte, ergab sich, dass das Product lediglich unreines, unangegriffenes Diphenylamidin war. Wir fanden dann, dass beim Vermischen von 8 Theilen Diphenylformamidin (Schmp. 135°) mit 5.5 Theilen von Walther's Phenyl-*p*-tolylformamidin (Schmp. 98—101°) und nach einmaligem Umkrystallisiren der Mischung aus Petroläther ein Product erhalten werden kann, welches in jeder Hinsicht mit dem sogenannten Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 120° identisch ist. Es schmolz bei 119—124°. Der Platinchlorid-Niederschlag schmolz bei 213° (nach Z. und W. bei 213°), das Pikrat bei 177—178° (nach Z. und W. bei 178°). Krystallform und Aussehen des Gemisches und seiner Salze waren vollständig identisch mit den nach Walther's Vorschrift hergestellten Producten.

Bei 102° schmelzendes Product. Es ist angegeben, dass beim Hinzufügen einer Mischung von Formanilid und *p*-Toluidin zu einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid ein Phenyl-*p*-tolylformamidin vom obigen Schmelzpunkt gebildet wird. Unsere Versuche zeigen, dass dieses Product nach dem Umkrystallisiren innerhalb der Grenzen 80—136°, gewöhnlich zwischen 98—105°, schmilzt. Bei einem unserer Versuche zur Darstellung dieses Productes erhielten wir Di-*p*-tolylformamidin. Wir fanden, dass jenes unscharf schmelzende Product entsteht, wenn *p*-Tolylformimidomethyläther, welcher Di-*p*-tolylformamidin enthält, mit Anilin gemischt wird. Vereinigt man Di-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 140° mit reinem Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 86° und krystallisirt die Mischung aus Petroläther um, so erhält man ein Product, welches ungefähr, aber nicht scharf, bei 102° schmilzt.

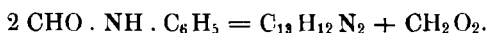
Die Versuche zeigen, wie unzuweckmässig diese Methode zur Aufklärung so delicater Fälle von Isomerie ist.

Die Thatsache, dass Walther's Product vom Schmp. 102° Di-*p*-tolylformamidin enthält, bedarf einer Erklärung. Die Entstehung desselben kann durch folgende Gleichungen erklärt werden:



D. h. zunächst entsteht aus einem Theil der Ausgangsmaterialien das gemischte Amidin, und dieses reagirt dann weiter (bei der überaus heftigen Reaction) mit freiem *p*-Toluidin unter Bildung von Di-*p*-tolylformamidin.

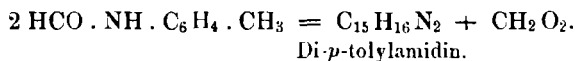
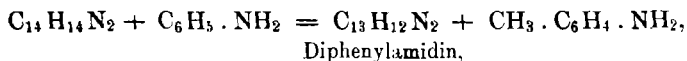
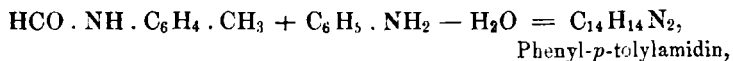
Als Nebenreaction wird ein Theil des Formanilids durch die auftretende Salzsäure in Diphenylformamidin übergeführt, wie es von Wallach¹⁾ angegeben ist:



Demnach, obgleich das bei 102° schmelzende Product hauptsächlich aus Di-*p*-tolylformamidin und Phenyl-*p*-tolylformamidin entsteht, enthält es wahrscheinlich auch Diphenylformamidin.

Bei 98° schmelzendes Product. Dasselbe wurde durch Vermischen von Form-*p*-toluidid und Anilin mit einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid dargestellt.

Wir haben nach dieser Methode Producte erhalten, welche, aus Petroläther umkrystallisirt, zwischen 80—136°, gewöhnlich zwischen 97—104° schmolzen. Dieses sogenannte Phenyl-*p*-tolylformamidin besteht hauptsächlich aus Diphenylamidin und Phenyl-*p*-tolylamidin mit etwas Di-*p*-tolylamidin.

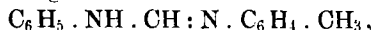


Da die bei 102° und 98° schmelzenden Producte dasselbe Gemisch der Amidine, nur in verschiedenen Mengenverhältnissen, enthalten, so ist die Angabe, dass der bei 98° schmelzende Körper durch Umkrystallisiren in den bei 102° schmelzenden übergeht, leicht verständlich.

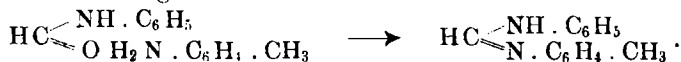
Dass die Structur gemischter Amidine nicht aus der Darstellungsmethode gefolgert werden kann, ist schon in einigen Fällen gezeigt

¹⁾ Diese Berichte 15, 208.

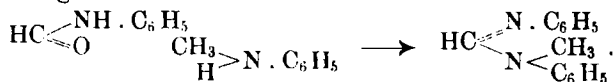
worden. Hierfür spricht auch die Entstehung ein und desselben Phenyl-*p*-tolylamidins nach unseren beiden Imidoäther-Methoden. Walther behauptet dagegen, dass aus Formanilid, *p*-Toluidin und Phosphortrichlorid folgendes Amidin entstehen müsse:



nach der Gleichung:



Dass die Reaction nicht in dieser Weise vor sich geht, ist auch durch die Thatsache bewiesen, dass Formanilid, Methylanilin und Phosphortrichlorid eine ausgezeichnete Ausbeute an Methyl-diphenylformamidin geben:



Die Reaction geht in diesem Falle glatter vor sich, als bei Anwendung primärer Amine. Das war zu erwarten nach dem, was wir über die Reactionen mit Phosphortrichlorid gesagt haben¹⁾.

Schlussfolgerungen.

Aus unseren Untersuchungen über die vorliegende Frage ergibt sich unzweifelhaft Folgendes:

Es ist bis jetzt nur ein Phenyl-*p*-tolylformamidin bekannt.

Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 86°.

Dieses Amidin ist das einzige gemischte Amidin, welches bei allen vier Versuchen von Zwingenberger und Walther entsteht, aber die Feststellung seiner Anwesenheit wird dadurch erschwert, dass ihm andere Amidine beigemischt sind. Diese Amidine sind Diphenylamidin und Di-*p*-tolylamidin.

Das vermeintliche Phenyl-*p*-tolylamidin vom Schmp. 132° ist lediglich unreines Di-*p*-tolylamidin, das vom Schmp. 120° ist unreines Diphenylamidin, während jene bei 102° und 98° schmelzenden Producte Gemische von Phenyl-*p*-tolylamidin, Diphenylamidin und Di-*p*-tolylamidin, in wechselnden Mengenverhältnissen, sind.

Die Structur gemischter Amidine kann nicht aus ihren Darstellungsmethoden abgeleitet werden, da die Substanzen in tautomeren Formen reagiren; mit anderen Worten, die Amidine entstehen durch Additionsprocesse, sicherlich nicht durch Substitutionsprocesse.

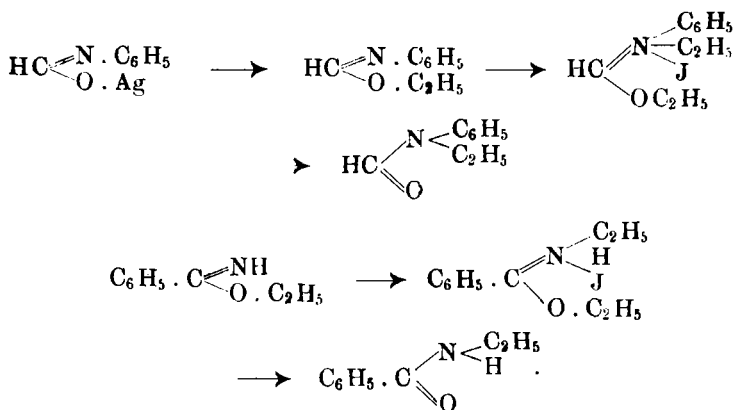
Notiz über die Umlagerung von Imidoäthern.

In der Absicht, den Phenylformimidoäthyläther darzustellen, erhitzen wir das Silbersalz des Formanilids mit einem Ueberschuss von Aethyljodid während 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°.

¹⁾ Am. chem. Journ. 20.

Es wurde ein Oel erhalten, welches nicht eine Spur des erwarteten Phenylimidoäthyläthers enthielt, sondern fast ganz aus *N*-Aethylformanilid bestand, von welchem wir zur Identificirung das salzsaure Salz und die Nitrosoverbindung des Aethylanilins darstellten.

In ähnlicher Weise wurde, als Pinner's Benzimidoäthyläther während 8 Stunden mit Aethyljodid auf 100° erhitzt wurde, nicht eine Spur unveränderten Imidoäthers wieder erhalten, sondern vielmehr als Hauptproduct Aethylbenzamid. Dies wurde durch Analyse und Vergleich mit einem nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellten Aethylbenzamid identificirt. Beide Körper waren identisch. Diese Reactionen können in folgender Weise erklärt werden:



Da aus den Arbeiten von Tafel und Enoch¹⁾, ferner von Comstock²⁾ bekannt ist, dass Silbersalze von Amidn beim Erhitzen mit Alkylhaloiden in ätherischer Lösung Imidoäther geben, so war die obige Reaction einigermaassen überraschend. Jedenfalls wandeln sich die Zwischenproducte der Reaction, d. h. bei Anwendung der Silbersalze die Imidoäther, bei 100° in Gegenwart von Aethyljodid in die entsprechenden, am Stickstoff substituirten Derivate um.

Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit, das Studium dieser Reaction auch auf andere Imidoäther zu übertragen. Die Resultate sollen ausführlich in dem American chemical Journal veröffentlicht werden. Die vorliegende Notiz veröffentlichen wir, um dieses Arbeitsgebiet für unser Laboratorium zu reserviren.

Sheffield, Laboratory of Yale University, New-Haven, Conn., U. S. A.

¹⁾ Diese Berichte 23, 103, 1550. ²⁾ Diese Berichte 23, 2274, Ref. 659.