

- a) Aus 40-proc. Alkohol krystallisirt }
 b) Aus Wasser krystallisirt } im Vacuumexsiccator über
 Schwefelsäure bis zur Gewichts-
 constanz getrocknet.

a) 0.1574 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1053 g Sbst.:
 12.6 ccm N (28°, 756 mm).

b) 0.1913 g Sbst.: 0.3166 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.:
 18.61 ccm N (23.1°, 759.5 mm).

C₈H₈N₂O₅. Ber. C 45.28, H 3.77, N 13.20.

Gef. a) » 45.34, » 4.24, » 13.07.

» b) » 45.14, » 3.84, » 13.55.

Um mich zu überzeugen, dass nicht etwa die Behandlung mit Nitrobenzol die Spaltung herbeiführte oder vorbereitete, habe ich dieselbe mit dem direct ausgefallenen Producte mit demselben Erfolge wiederholt.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

461. F. Kunckell und R. Bauer: Ueber Phenacal-Benzamidin und einige Homologe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Der Erstere von uns berichtete zu Beginn dieses Jahres¹⁾ kurz über die Einwirkung von Dibromacetophenon (Br₂CH.CO.C₆H₅) auf Benzamidin. Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

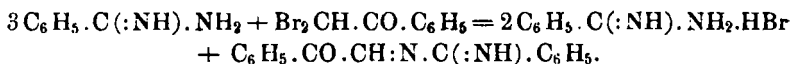
Phenacal-Benzamidin, C₆H₅.CO.CH:N.C(:NH).C₆H₅.

12 g salzsaures Benzamidin wurden in Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. In die mit Aetzkalk getrocknete Lösung wurden alsdann 4 g Dibromacetophenon gegeben. Nach kurzer Zeit machte sich eine ziemlich lebhaft Reaction bemerkbar, indem das Gemisch sich erwärmte und trübe wurde. Hierauf wurde die Lösung noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Während des Kochens schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Krystalle ab, und nach dem Erkalten war die Flüssigkeit mit einer dicken Krystallschicht bedeckt. Diese krystallinische Masse wurde von der bräunlichen Lösung abfiltrirt und mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Durch längeres Kochen der Substanz mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und öfteres Umkrystallisiren erhielten wir das Phenacal-Benzamidin in weissen derben

¹⁾ Diese Berichte 34, 641 [1901].

Krystallen. Schmp. 224°. Es muss bemerkt werden, dass die Abscheidung einer Krystallkruste nur in sehr concentrirter Chloroformlösung erfolgt. Hat man zuviel Chloroform in Anwendung genommen, so muss nach erfolgtem Kochen die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und dann der Rückstand mit Wasser ausgewaschen werden. Die Ausbeute ist beim Arbeiten mit concentrirter Lösung befriedigender.

Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:



Die Analysendaten sind schon früher angegeben¹⁾.

Das Phenacal-Benzamidin ist eine schwache Base; es löst sich weder in verdünnter noch in concentrirter Salzsäure.

Das salzsaure Phenacal-Benzamidin gewinnt man durch Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in eine alkoholisch-ätherische Lösung der Base. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 310° schmelzen, löst sich leicht in Alkohol und ist unlöslich in Wasser.

0.1230 g Sbst. verbrauchten zur Zersetzung: 4.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. Cl 13.34. Gef. Cl 13.1.

Löst man das salzsaure Salz in Alkohol und fügt Platinchloridlösung zu, so scheidet sich das Platindoppelsalz in gelben Kryställchen ab. Das Doppelsalz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen.

0.2463 g Sbst.: 0.0536 g Pt.
 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 22.02. Gef. Pt 21.76.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelchen. Schmp. 193°.

0.1850 g Sbst.: 0.1240 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_5$. Ber. S 9.58. Gef. S 9.32.

Lässt man Phenylhydrazin auf Phenacal-Benzamidin einwirken, so entsteht das Phenylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

2 g des bei 224° schmelzenden substituirten Benzanidins wurden mit 10 g Phenylhydrazin übergossen und bei gelinder Wärme eine Zeit lang der gegenseitigen Einwirkung überlassen.

Alsdann wurde das überschüssige Phenylhydrazin mit Essigsäure entfernt und das abgeschiedene Hydrazon aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 181°.

0.1160 g Sbst.: 17.3 ccm N (12°, 748 mm).
 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. N 17.21. Gef. N 17.17.

¹⁾ Diese Berichte 34, 642 [1901].

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe im Phenacal-Benzamidin ist leicht durch Silber zu ersetzen. Zur Darstellung des Silbersalzes löst man das Amidin in Alkohol und giebt dann ammoniakalische Silberlösung hinzu. Das Silbersalz scheidet sich sofort in weissen voluminösen Flocken aus, die sich nach längerem Stehen im Dunkeln zusammenballen. Das Salz muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es hat keinen Schmelzpunkt und ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

0.0822 g Sbst.: 0.0259 g Ag.

$C_{15}H_{11}N_2OAg$. Ber. Ag 31.85. Gef. Ag 31.5.

Erhitzt man Phenacal-Benzamidin ungefähr 4—5 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf ungefähr 100° , dampft dann die Lösung auf ein geringes Volumen ein und giesst den braunen, dickflüssigen Rückstand in viel Aether, so scheidet sich ein Jodäthylat in gelbweissen Flocken ab. Aus alkoholischer Lösung fällt auf Zusatz von Aether das Anlagerungsproduct in weissen Kryställchen aus, die sich bei 180° zersetzen.

0.1454 g Sbst.: 0.0862 g AgJ.

$C_{17}H_{17}N_2OJ$. Ber. J 32.4. Gef. J 32.03.

Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ist aber unlöslich in Wasser und Aether.

Löst man das Jodäthylat in Alkohol und versetzt diese Lösung mit halogenfreier Natronlauge, so scheidet sich nach längerem Stehen eine weisse, krystallinische, bei 228° schmelzende, halogenfreie Substanz aus. Der geringen Ausbeute wegen ist diese Verbindung noch nicht näher untersucht worden. Auch Chloressigsäureäthylester wird von Phenacal-Benzamidin addirt.

Eine homologe Verbindung des Phenacal-Benzamidins, das *p*-Tolacal-Benzamidin, $CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_5$, erhält man leicht und in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Dibrommethyl-Tolylketon¹⁾ auf Benzamidin. Die Reaction verläuft hier genau so wie schon oben angegeben. Das Einwirkungsproduct muss tüchtig mit Wasser zur Entfernung des entstandenen bromwasserstoffsäuren Benzamidins ausgewaschen und schliesslich zur vollkommenen Reinigung mit Kohle gekocht und öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultiren weisse Krystallblättchen, die bei 254° schmelzen.

0.1065 g Sbst.: 0.2996 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . — 0.1190 g Sbst.: 11.8 ccm N (15° , 755 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 76.8, H 5.6, N 11.2.

Gef. » 76.7, » 5.5, » 11.5.

¹⁾ Das erforderliche Dibrommethyl-Tolylketon wurde nach Michaelis, diese Berichte 15, 186 [1882], hergestellt.

Das chlorwasserstoffsäure *p*-Tolacal-Benzamidin schmilzt bei 316° und krystallisiert aus Alkohol in weissen Kryställchen. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether.

0.1224 g Sbst.: 0.0638 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2OCl$. Ber. Cl 13.08. Gef. Cl 12.9.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung des vorgenannten Salzes in absolutem Alkohol Platinchloridlösung, dampft dann auf dem Wasserbade ein und lässt noch einige Zeit stehen, so scheidet sich das Platindoppelsalz in kleinen Kryställchen aus. Das Doppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.0392 g Sbst.: 0.0080 g Pt.

$C_{32}H_{30}N_4O_9PtCl_6$. Ber. Pt 21.3. Gef. Pt 20.4.

Das Phenylhydrazon des *p*-Tolacal-Benzamidins entsteht durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Tolacal-Amidin. Es schmilzt bei 176° und löst sich leicht in Alkohol.

0.1294 g Sbst.: 18.0 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$. Ber. N 16.44. Gef. N 16.1.

Das Silbersalz fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Amidins mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ebenfalls in weissen Flocken aus. Durch öfteres Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol wird das Silbersalz rein erhalten.

0.1022 g Sbst.: 0.0303 g Ag.

$C_{16}H_{13}N_2OAg$. Ber. Ag 30.2. Gef. Ag 29.6.

Auch das Tolacalbenzamidin nimmt leicht ein Molekül Jodäthyl auf. Mehrere Versuche zeigten, dass man zur Anlagerung von Jodäthyl am besten wie folgt verfährt. Molekulare Mengen von Jodäthyl und der Tolacalverbindung wurden in absolutem Alkohol gelöst und im Einschmelzrohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit gelang es, das Jodäthylat auf Zusatz von wasserfreiem Aether abzuscheiden. Es wurde so eine gelbliche Krystallmasse erhalten, die nach nochmaligem Auflösen in wasserfreiem Alkohol und Fällen mit Aether weisse Nadeln lieferte. Schmp. 218°.

0.1079 g Sbst.: 0.0626 g AgJ. — 0.1080 g Sbst.: 7.2 ccm N (26°, 757 mm).

$C_{18}H_{19}N_2OJ$. Ber. J 31.3, N 6.9.

Gef. » 31.35, » 7.3.

Löst man das Jodäthylat in Alkohol, fügt zu dieser Lösung wässrige, halogenfreie Kalilauge und verdünnt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheiden sich nach einiger Zeit weisse Krystalle ab, die bei 257° schmelzen und halogenfrei sind.

0.1220 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.19.

Nach der Analyse war auf diese Weise ein Molekül Jodwasserstoffsäure abgespalten und so ein Aethylrest an die Stelle des Wasser-

stoffatoms der Imidgruppe getreten. Dass die Verbindung $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot N:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, vorliegt, ergab folgender Versuch, nach welchem wir zu derselben Substanz gelangten.

Aequimolekulare Mengen Jodäthyl und *p*-Tolacalbenzamidinsilber wurden in alkoholischer Lösung 2—3 Stdn. am Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich Jodsilber aus, und die Lösung färbt sich gelb. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers fällt man mit Wasser die Verbindung in Form weisser Krystalle aus. Derselbe Schmelzpunkt, das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel und die Analyse bewiesen die Identität der Körper.

0.1229 g Sbst.: 12.5 ccm N (27°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.11.

Da uns bisher nur wenig der Substanz zur Verfügung stand, haben wir dieselbe noch nicht näher untersucht, werden aber bald eingehender hierüber berichten.

Auch das Homologe des Benzamidins, das *p*-Tolenylamidin, wirkt leicht und in derselben Weise auf Dibrom- resp. Dichlor-Ketone ein.

Phenacal-*p*-Tolenylamidin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

5 g salzsaures *p*-Tolenylamidin wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge versetzt und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Zu der mit Aetzkalk getrockneten ätherischen Lösung wurden 2.8 g Dibromacetophenon gegeben. Sofort trat lebhafte Reaction ein; der Aether begann ohne Wärmezufuhr zu siedend und die Flüssigkeit trübte sich. Nachdem die Reaction gemässigt wurde, musste zur Beendigung derselben noch zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt werden. Alsdann wurde der Aether vertrieben, die Reaktionsmasse mit Chloroform aufgenommen und abermals kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Hierbei schied sich das gesuchte Derivat in weissen Krystallen ab. Nach dem Abfiltriren wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Phenacal-*p*-Tolenylamidin krystallisirt in weissen, derben Krystallen, die sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Benzol lösen, in Wasser aber unlöslich sind. Schmp. 220°.

0.1136 g Sbst.: 0.3199 g CO_2 , 0.0543 g H_2O . — 0.1170 g Sbst.: 12.0 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 77.12, H 5.22, N 11.24.

Gef. » 76.80, » 5.31, » 11.62.

Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt bei 111° und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelchen.

p-Tolacal-*p*-Tolenylamidin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, erhielten wir wie vorher angegeben. Man wendet auf 5 g salzsaures *p*-Tolenylamidin 3 g Dibrommethyltolylketon an. Auch

hier tritt die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr lebhaft ein. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in weissen Kryställchen, die bei 240° schmelzen.

0.1129 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.0822 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₇H₁₆N₂O. Ber. C 77.28, H 6.06, N 10.60.

Gef. » 77.54, » 6.27, » 10.4.

Phenylhydrazin wirkt leicht auf die letztgenannten Substanzen unter Bildung von Phenylhydrazonen ein. Verschiedene Versuche, aus dem Phenacal- resp. Tolacal-Benzamidin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Hydrazinhydrat ringförmige Verbindungen zu erhalten, ergaben bisher negative Resultate.

Mit eingehenden Versuchen in dieser Richtung sind wir jedoch noch beschäftigt.

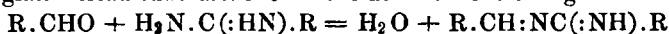
462. F. Kunckell und R. Bauer:

Einwirkung von Benzamidin auf einige aromatische Aldehyde.

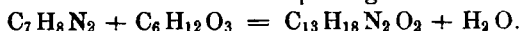
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1901).

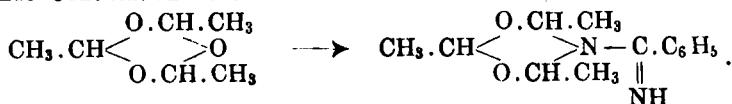
Vor mehreren Jahren hat Pinner¹⁾ die Einwirkung einiger Aldehyde auf Benzamidin studirt. Er fand, dass die Reaction der verschiedenen Aldehyde auf Benzamidin verschiedenartig sei und sagt: Während man bei der stark basischen Natur der Amidine eine leicht und glatt verlaufende Reaction im Sinne der Gleichung:



erwarten sollte, entstehen in Folge secundärer Reactionen meist andere Verbindungen. Durch Einwirkung von reinem, frisch destillirtem Acetaldehyd auf freies, in Alkohol-Aether gelöstes Benzamidin bildet sich nach Pinner unter starkem Erwärmen nach tagelangem Stehen des Gemisches eine Verbindung aus einem Molekül Paraldehyd und einem Molekül Benzamidin unter Abspaltung von Wasser.



Der Aldehyd geht bei dieser Reaction zunächst in den trimolekularen Zustand über und der entstandene Paraldehyd vereinigt sich mit dem Amidin unter Wasserabspaltung, sodass der Verbindung folgende Constitution zukommt:



¹⁾ Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, S. 170.