

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.

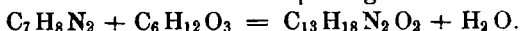
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1901).

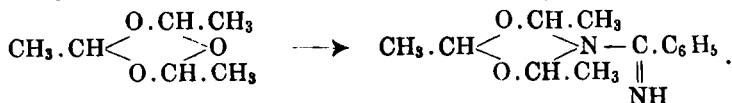
Vor mehreren Jahren hat Pinner¹⁾ die Einwirkung einiger Aldehyde auf Benzamidin studirt. Er fand, dass die Reaction der verschiedenen Aldehyde auf Benzamidin verschiedenartig sei und sagt: Während man bei der stark basischen Natur der Amidine eine leicht und glatt verlaufende Reaction im Sinne der Gleichung:



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.



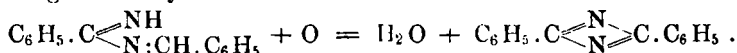
Der Aldehyd geht bei dieser Reaction zunächst in den trimolekularen Zustand über und der entstandene Paraldehyd vereinigt sich mit dem Amidin unter Wasserabspaltung, sodass der Verbindung folgende Constitution zukommt:



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

Formaldehyd aber wirkt in anderer Weise ein. Hierbei wird fast nur Methylendibenzamid, $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, erhalten. Bei der Reaction von Benzaldehyd auf Benzamidin, erhielt Pinner zwei Substanzen, eine bei 175° und eine bei 231° schmelzende.

Die niedrig schmelzende Verbindung hält er für ein dimolekulares Benzonitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entstanden aus Benzal-benzamidin in Folge von Oxydation durch den Luftsauerstoff:



Die bei 231° schmelzende Substanz ist trimolekulares Benzonitril (Kyaphenin).

Da uns die vorstehende Abhandlung zeigte, dass Dibromketone der Zusammensetzung $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$ leicht unter Austritt zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure und Bildung von Phenacal- resp. Tolacal-Amidinen einwirken, wiederholten wir die Reaction Pinner's mit geringer Abänderung. Es gelang uns so leicht, wie im experimentellen Theil beschrieben ist, unter genauer Einhaltung der Vorschrift Benzal-Benzamidin in reichlicher Menge zu erhalten.

Dass hier nur die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vorliegen kann und nicht ein dimolekulares Benzonitril, wird einestheils durch die Bildung eines salzsauren Salzes und anderentheils durch die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Silber bewiesen.

Experimenteller Theil.

10 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig Wasser gelöst, durch Versetzen mit Natronlauge das Benzamidin in Freiheit gesetzt und dieses mit ungefähr 25 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Zu dieser Lösung wurden 2 g frisch destillirter Benzaldehyd, ebenfalls in Chloroform gelöst, gegeben und die Mischung 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Ein beim Vermischen der Lösungen entstehender Niederschlag muss abfiltrirt werden. Der Beginn der Reaction macht sich durch Gelbfärben der Lösung bemerklich. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt und das zurückbleibende gelbe Oel mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Es erstarrt dann beim Reiben mit dem Glasstab. Zum Entfernen der letzten Spuren von Benzaldehyd wurde die Masse längere Zeit mit Wasser ausgekocht, alsdann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Aus Alkohol erhält man das Benzal-Benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in kleinen Nadelchen. Aus Benzol scheiden sich wasserhelle Nadeln aus, die bei 175° schmelzen.

0.1295 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1397 g Sbst. (nach Messinger verbrannt): 0.4138 g CO₂. — 0.1484 g Sbst.: 18.4 ccm N (22°, 745 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. C 80.78, H 5.75, N 13.48.

Gef. » 81.12, 80.78 (nach M.), » 5.83, » 13.77.

Zum Gelingen dieser Reaction ist es unbedingt erforderlich, nie Benzaldehyd im Ueberschuss zu verwenden. Es scheidet sich sonst ein gallertartiger, weisser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser bei 235° schmilzt.

Dass der bei 175° schmelzende Körper nur Benzal-Benzamidin sein kann, beweist die Bildung eines Silbersalzes; denn wäre, wie Pinner annimmt, eine Oxydation des Benzal-Benzamidins eingetreten, so würde die Substanz kein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten.

Zur Darstellung des Silbersalzes, C₆H₅.C(:N Ag).N:CH.C₆H₅, bringt man zu einer Lösung von 1 g der bei 175° schmelzenden Substanz in Alkohol eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber. Es scheidet sich sofort ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der zuerst mit destillirtem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

0.2166 g Sbst.: 0.0735 g Ag.

C₁₄H₁₁N₂Ag. Ber. Ag 34.28. Gef. Ag 33.93.

Durch Einwirkung von Benzalchlorid in Chloroformlösung auf Benzamidin erhält man ebenfalls das bei 175° schmelzende Benzal-Benzamidin.

Das Benzal-Benzamidin liefert als schwache Base mit Salzsäure in ätherischer Lösung ein salzsaures Salz. Dasselbe schmilzt bei 274° und krystallisirt aus Alkohol (mit Salzsäure angesäuert) in kleinen Nadelchen.

0.0992 g Sbst.: 0.0572 g AgCl.

C₁₄H₁₃N₂Cl. Ber. Cl 14.54. Gef. Cl 14.21.

Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzamidin.

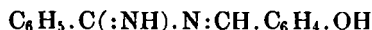
Zu einem Mol.-Gew. in Chloroform gelöstem Benzamidin giebt man die molekulare Menge frisch destillirten Salicylaldehyds, erwärmt 4 Stdn. auf dem Wasserbade und verjagt dann das Chloroform. Nach dem Verdunsten blieb eine feste krystallinische Masse, die in Benzol gelöst wurde. Aus diesem Lösungsmittel schieden sich kleine, weisse Kryställchen ab, die sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und garnicht in Wasser lösen. Schmp. 185°.

0.1300 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1084 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 761 mm).

C₁₁H₁₂N₂O. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » 74.88, 74.90, » 5.39, 5.77, » 12.67.

Nach diesen Analysen ist die Verbindung



entstanden.

Diese Constitution wird durch die Bildung eines Silbersalzes bewiesen. Das Silbersalz bildet sich auf schon angegebene Weise als weisser flockiger Niederschlag, der mit Alkohol und Wasser ausgewaschen werden muss:

0.1333 g Sbst.: 0.0428 g Ag.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OAg}$. Ber. Ag 32.62. Gef. Ag 32.1.

Auch das *o*-Oxybenzal-Benzamidin ist eine schwache Base. Es bildet ein bei 155° schmelzendes salzsaures Salz, das sich in Alkohol leicht löst. Zur Darstellung des Salzes muss die Base in wasserfreiem Benzol gelöst und diese Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt werden.

0.3000 g Sbst.: 0.1689 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. Cl 13.72. Gef. Cl 13.92.

Das entsprechende Platindoppelsalz bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die bei 215° schmelzen.

0.1070 g Sbst.: 0.0236 g Pt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 22.64. Gef. Pt 22.1.

Leichter als Benzaldehyd und Salicylaldehyd wirkt Benzoyl-Formaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$, auf Benzamidin ein. Es scheint demnach, dass eine elektronegative Gruppe, mit der Aldehydgruppe in Bindung stehend, die Reaction fördert. Den Benzoyl-Formaldehyd erhielten wir aus Acetophenon ¹⁾ nach von Pechmann.

Eine aus 5 g salzsaurem Benzamidin nach Zusatz von Alkali durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnene Lösung des freien Benzamidins wurde mit 1.5 g Benzoyl-Formaldehyd versetzt. Sofort trat die Reaction ein, und unter Erwärmen schied sich ein gelbes Oel ab, dass nach kurzer Zeit fest wurde. Auch hier wird durch längeres Erhitzen die Reaction vollendet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde die zurückbleibende feste Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Das entstandene Product scheidet sich in weissen Krystallen ab und schmilzt bei 224° . Es hatte sich mithin das

Phenacal-Benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NH})\text{:N:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gebildet, welches wir schon durch Einwirkung von Dibromacetophenon auf Benzamidin erhalten hatten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2904 [1887].