meren Zuckerarten Trehalose und Mycose entdeckt, welche Berthelot¹⁾ als identisch betrachtet. Die optischen Untersuchungen der genannten Forscher führen aber zu der Molekularrotation beziehungsweise 36×19 und 30×19 , welche Werthe sich wie 6:5 verhalten. Beide Namen sind deshalb zu behalten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 20. Januar 1881.

38. O. Wallach und Iwan Kamenski: Ueber amidinartige Basen aus zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Wir haben vor einiger Zeit²⁾ mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf camphersaures Aethylamin in reichlicher Quantität eine flüssige, chlorfreie, sauerstoffhaltige, zwischen $284-286^{\circ}$ unzersetzt siedende Base entsteht. Das schön krystallisirende Platinsalz derselben gab bei der Analyse gut übereinstimmende Zahlen, aus denen sich für die Base die Formel $C_{14}H_{24}N_2O$ mit Sicherheit berechnen liess, während die Analyse der freien Base für diese Formel nicht ausreichend stimmende Werthe lieferte. Wir haben den Grund für die letztere Thatsache von vorn herein in einer der freien Base anhaftenden Verunreinigung gesucht und es gelang uns auch bald zu finden, dass diese Verunreinigung durch das Vorhandensein eines nichtbasischen Körpers bedingt werde, welcher einen der Base naheliegenden Siedepunkt hat.

Um diese Beimengung abzuscheiden, wurde die durch Rectification gereinigte Base in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Dadurch wird das chlorwasserstoffsäure Salz der Base als weisse, krystallinische Masse gefällt und der die Base begleitende Fremdkörper bleibt in Lösung.

Aus dem auf diese Weise abgeschiedenen Chlorhydrat wurde die Base wieder in Freiheit gesetzt. Die in üblicher Weise getrocknete und rectificirte Verbindung zeigte sich in ihrer physikalischen Beschaffenheit so gut wie unverändert, siedete constant zwischen $285-286^{\circ}$ und zeigte alle früher schon beschriebenen Eigenschaften: die Analyse dieses Produkts ergab aber nun völlig befriedigend stimmende Zahlen.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 12, p. 437.

²⁾ Diese Berichte XIII, 520.

Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O$		Gefunden	
C	71.19	70.84	71.00 pCt.
H	10.17	10.20	10.33 -
N	11.86	11.91	11.76 -
O	6.78	—	— -

Aus der ganz reinen Base wurden ausserdem noch folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

das salzsaure Salz; zerfliesslich, krystallinisch.

Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O.HCl$		Gefunden	
Cl	13.03	12.91	12.74 pCt.

das jodwasserstoffsäure Salz, gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Berechnet		Gefunden	
J	34.89	34.59	pCt.

das Jodäthyl-Additionsprodukt $C_{14}H_{24}N_2O.JC_2H_5$; lange, farblose, dünne Prismen. Es wird erhalten, wenn man ätherische Lösungen der Base mit Jodäthyl auf 100° erwärmt, ist in Aether sehr schwer löslich und schmilzt bei $244 - 245^\circ$ unter Zersetzung.

Berechnet		Gefunden	
J	32.40	32.64	pCt.

Nach diesen Analysen steht die Formel der Base völlig fest, ihre Bildung aus camphersaurem Aethylamin kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

und wandten wir uns nun, um die Constitution zu ermitteln, zu einem Studium ihrer Umsetzungen.

Bei der Destillation über erhitzten Aetzkalk wird die Base zerlegt, ohne dass besonders charakteristische Verbindungen dabei auftreten. Unter den Zersetzungsprodukten wurden Campherkohlenwasserstoffe, Aethylamin, geringe Mengen Pyrrol¹⁾ nachgewiesen.

Eine andere Beobachtung brachte uns schnell dahin die Struktur der Base klarzustellen.

Wird eine salzsaure Lösung derselben mit überschüssiger Salzsäure einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, so findet immer eine partielle Zersetzung statt, unter Bildung ölig, in Salzsäure unlöslicher Produkte. Es wurde daher die Base mit überschüssiger Salzsäure einige Stunden auf 200° erwärmt. In der Röhre war nach dem Oeffnen kein Druck. Der Röhreninhalt — eine farblose, dickliche Flüssigkeit — wurde in etwas Alkohol gelöst, dann mit Aether ver-

¹⁾ Pyrrol tritt bei der Pyrodestillation so vieler basischer Körper (z. B. auch des Coniin) auf, dass sein Auftreten in geringer Menge nicht als charakteristisch angesehen werden kann. W.

setzt und mit Wasser durchgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde verdampft und hinterliess reines salzsaures Aethylamin, die ätherische Lösung aber hinterliess nach dem Verdampfen ein zwischen 271 bis 273° siedendes Oel, welches in der Vorlage erstarrte. Die feste, aus Alkohol schön krystallisirende Masse schmolz bei 47—48°. Die Analyse ergab:

C 68.36 H 9.22 pCt.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass derselbe Körper, welcher durch künstliche Spaltung des salzsauren Salzes entsteht, schon als Verunreinigung in der rohen Base enthalten sein möchte. Um diesen Nachweis zu führen, wurde die ätherische Lösung verdampft, aus welcher — wie oben beschrieben wurde — zum Zweck der Reinigung das salzsaure Salz der Base durch einen Strom trockener Salzsäure gefällt worden war. Nach der Entfernung des Aethers hinterblieb ein Oel, welches, der Rektification unterworfen, unter Zurücklassung einer geringen Harzmenge bei 275—276° siedete.

Die übergegangene Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse, die, durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, uns schliesslich in Form schön ausgebildeter, weisser, dem Kieselzinkerz in der Formausbildung ähnelnder Krystalle in den Händen blieb. Dieselben schmolzen bei 49—50° und die Analyse liess keinen Zweifel darüber, dass dieser Körper mit dem durch direkte Spaltung des salzsauren Salzes der Base gewonnenen identisch sei.

Berechnet für $C_{12}H_{19}NO_3$	Gefunden für das Zersetzungsprodukt			
	Aus dem HCl-Salz der reinen Base	enthalten in der rohen Base		
C 68.90	68.36	68.87	68.15	68.34 pCt.
H 9.09	9.22	9.55	9.06	9.15 -
N 6.70	—	6.60	6.27	— -
O 15.31	—	—	—	— -

Diese Zahlen führen für den krystallisirenden nichtbasischen Körper zu der Formel $C_{12}H_{19}NO_3$. Dies ist aber die Formel, welche einem Camphersäureäthylimid

zukommt.

Ob dieser Körper wirklich vorlag, war am schnellsten durch eine Synthese zu entscheiden. Zu dem Zweck wurde primäres camphersaures Aethylamin der Destillation unterworfen. Es resultirte ein zwischen 274—275° siedender, fester Körper, der die Zusammensetzung des oben beschriebenen, aber den (wahrscheinlich infolge anhaftender Verunreinigungen) etwas niedrigeren Schmelzpunkt 43—44° zeigte, dessen ganzer Habitus indess dem an der obigen Verbindung

wahrgenommenen so ähnlich war, dass an einer Identität beider nicht gezweifelt werden kann.

Camphersäureäthylimid tritt demnach nicht nur in Begleitung der Base $C_{14}H_{24}N_2O$, sondern auch (neben Aethylamin) als Spaltungsprodukt ihres salzsauren Salzes mit Wasser auf.

Die erstere Thatsache ist ohne weiteres verständlich, die letztere aber findet ihre vollkommene Erklärung, wenn man für die Base die Constitutionsformel des eigenthümlichen Amidins

annimmt, denn dieser Körper kann mit Wasser in folgendem Sinne zerfallen:

Auch die Einsäurigkeit der Base und ihre sonstigen Eigenschaften stehen mit dieser Formel in Einklang. Ist es aber die richtige, so muss es möglich sein, dieselbe Base aus fertig gebildetem Campheräthylimid herzuleiten mit Hülfe der folgenden Reaktionen:

Um diesen Gedanken zu verwirklichen, wurde synthetisch dargestelltes Campheräthylimid mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid erwärmt und das dabei entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt. Es hinterblieb ein in der Kälte erstarrendes Chlorid, dass bei Wasserbadtemperatur geschmolzen und gleichzeitig der Einwirkung eines trockenen Stromes von gasförmigem Aethylamin ausgesetzt wurde. Nach Beendigung der heftig eintretenden Reaktion erstarrte die Masse und es gelang, aus ihr eine genügende Menge der Base $C_{14}H_{24}N_2O$ abzuscheiden, um dieselbe durch Bestimmung des Siedepunktes und Analyse des Platinsalzes zu identificiren.

Danach kann an der Richtigkeit der für die Base gegebenen Strukturformel nicht mehr gezweifelt werden. Betrachtet man diese Formel näher, so erscheint die Base als der erste Repräsentant einer ganz eigenthümlichen Art von Amidinen.

Für die einbasischen Säuren ist bekanntlich nur eine Art von Amidinen, nämlich die der allgemeinen Formel $R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ möglich.

Bei den zweibasischen Säuren compliciren sich die Verhältnisse.

Wie aus den folgenden Formeln ersichtlich ist (in denen $\overset{II}{R}$ ein beliebiges zweierwerthiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet), kann man aus zweibasischen Säuren mehrere Arten Amidine bilden, nämlich:

Von diesen Basen kann man, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, die eine Klasse von Säure-Amiden, die andere von Säure-Imiden herleiten und wird daher auf Grund der eingeführten Nomenklatur dieselben zweckmässig als Amidine und Imidine unterscheiden. Von beiden Gattungen Basen sind aber sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Repräsentanten möglich, von denen die ersteren als Zwischenglieder zwischen den Säureamiden und den eigentlichen sauerstofffreien Amidinen, beziehungsweise zwischen den Säureimiden und den eigentlichen sauerstofffreien Imidinen angesprochen werden können¹⁾ und welche man demnach unzweifelhaft als Amid-Amidine und als Imid-Imidine bezeichnen darf, denn in der

„Zwischenverbindung“ $\overset{II}{R} \begin{smallmatrix} \diagup CONH_2 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagup C \diagdown NH \end{smallmatrix}$, z. B. ist sowohl der Amidrest

(CONH₂) als auch der Amidinrest $\left(\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \right)$ unverkürzt enthalten.

¹⁾ Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 184, 122.

Wir nehmen zur völligen Klarstellung der Verhältnisse und der vorgeschlagenen Nomenklatur ein bestimmtes Beispiel.

Von der Bernsteinsäure lassen sich folgende Verbindungen herleiten:

Succin-Amid.

Succin-Imid.

Succin-Amid-amidin.

Succin-Imid-imidin.

Succin-Amidin.

Succin-Imidin.

Von den wahren Amidinen zweibasischer Säuren kennt man das

Repräsentant bekannt. Zur Klasse der Amid-amidine gehört unter anderen der früher im hiesigen Laboratorium von Klinger¹⁾ dar-

hört die oben beschriebene Base aus Camphersäure, welche man als Campher-(äthyl)imid-(äthyl)imidin zu bezeichnen hat.

Es ist nun zu erörtern, durch welchen Mechanismus sich dies Imid-Imidin bei der Wechselwirkung zwischen Phosphorpentachlorid und camphersaurem Aethylamin bildet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 280.

Der erste Reaktionsschritt ist unzweifelhaft in der Ueberführung des Aethylaminsalzes in Campheräthylamid $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CONHC}_2H_5 \\ \text{CONHC}_2H_5 \end{smallmatrix}$ zu suchen ¹⁾. Aus diesem würde dann durch den weiteren Einfluss des Phosphorpentachlorids, je nach dem das sauerstoffhaltige Bichlorid $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2\text{NHC}_2H_5 \\ \text{CONHC}_2H_5 \end{smallmatrix}$ oder das Tetrachlorid $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2\text{NHC}_2H_5 \\ \text{CCl}_2\text{NHC}_2H_5 \end{smallmatrix}$ entstehen. Das Bichlorid kann durch Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure direkt in unsere Base übergehen.

Das Tetrachlorid würde erst das sauerstofffreie Bichlorid

liefern, welches nach Art der Amid- (oder Imid-) Chloride einbasischer Säuren ²⁾ mit Wasser (oder Alkali) die beiden Chloratome gegen Sauerstoff eintauschen, d. h. das Imid-imidin bilden würde.

Welch' Reaktionsverlauf thatsächlich eintritt, dürfte zum Theil von der Menge des angewandten Phosphorpentachlorids und der bei dem Versuch eingehaltenen Temperatur abhängen. Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dass der Bildung der Base jedenfalls die eines der letzterwähnten, sauerstofffreien Chloride vorhergehen kann. Solche Chloride sind es nun aber, welche in der Oxalsäurereihe durch weitere Salzsäureabspaltung sich leicht in die gechlorten Oxaline verwandeln und es war die Frage, ob sich auch in diesem Fall nicht eine Verbindung $C_{14}H_{23}N_2Cl$ oder gar $C_{14}H_{22}N_2$, d. h. ein Metanitril würde gewinnen lassen. Zu diesem Zweck angestellte Versuche sind vorläufig ohne Erfolg gewesen. Weder bei Behandlung des camphersauren Aethylamins mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid, Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids und höheres Erhitzen

¹⁾ Dieser Reaktion parallel läuft eine durch die Bildung von Phosphoroxychlorid bedingte Nebenreaktion, welche das Auftreten von Campheräthylimid, $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \text{O} \\ \text{C} \text{O} \end{smallmatrix} \text{N} \text{C}_2H_5$, als die Base begleitende Verunreinigung erklärt. Phosphoroxychlorid wirkt nämlich, wie uns besondere Versuche gezeigt haben, auf camphersaures Aethylamin unter Bildung jenes Imid ein. Campheräthylimid wird nun durch einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid — wie oben gezeigt wurde — zwar auch in ein Chlorid verwandelt, das mit freiem Aethylamin gleichfalls das Imid-imidin liefert. Diese Bedingungen sind hier aber nicht gegeben, sondern bei dem Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser geht das Imidchlorid in Campheräthylimid zurück, das sich der mit Alkali freigemachten Base beimengt. So erklärt es sich, dass man aus camphersaurem Aethylamin und Phosphorpentachlorid nur etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Imidimidin erhält.

²⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 184, 83.

Imidin C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup C = NC_2H_5 \\ \diagdown \\ \diagup N C_2H_5 \\ \diagdown C = NC_2H_5 \end{matrix}$ darzustellen.

ersten Blick, dass sich aus einer Verbindung $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{NR} \\ \diagdown \text{C} = \text{O} \end{array}$ ableiten können u. A.:

Während das salzsaure Salz der Base sehr unbeständig ist, und dies eine Gruppe NC_2H_5 leicht abgibt, mussten wir nun die gegen-
theilige Erfahrung für das jodwasserstoffstoffsäure Salz machen. Diese
auffallend schwer lösliche Verbindung wurde beim Erhitzen mit
starker Jodwasserstoffsäure nicht zersetzt¹⁾.

$$\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{H}_4 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5,$$

1) Versuche in der zuletzt angedeuteten Richtung sollen fortgesetzt und variiert werden. So ist in der Phtalsäurereihe ein Körper des Typus $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{NR}$ ein „Phthalid“ schon bekannt; von ihm ausgehend kann man vielleicht zu einer Base $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$ gelangen.

Dass man zu Reduktionsversuchen statt der Amidine die zugehörigen Amid-

Wie früher bereits angekündigt, haben wir weiter eine ganze Reihe von Versuchen mit substituirten Amiden der verschiedensten zweibasischen Säuren angestellt, um ihre Fähigkeit zur Basenbildung zu untersuchen. Wir sind heute im Stande als Facit dieser Versuche mitzutheilen, dass es in keinem Fall möglich war eine Base zu gewinnen, welche den in der Oxalsäurereihe so leicht und glatt entstehenden entspräche. Ueberhaupt scheinen, eben mit Ausnahme der Oxalsäure, die Amide zweibasischer Säuren zur Basenbildung weniger geneigt zu sein als die der einbasischen, wenn aber doch aus jenen leicht Basen entstehen, wie bei der Camphersäure, so haben sie einen anderen Charakter.

Da die Beschreibung von Versuchen mit vielfach negativem Resultat für diese Blätter wenig Interesse hat, so behalten wir uns vor auf dieselben an anderer Stelle einzugehen und begnügen uns bei dieser Gelegenheit von den folgenden Substanzen, die wir dargestellt und sämmtlich der Einwirkung des Phosphorpentachlorids unterworfen haben, die Eigenschaften aufzuführen:

Diäthylmalonamid, $\text{CH}_2(\text{CONHC}_2\text{H}_5)_2$; durchsichtige, sechsseitige Tafeln, nach dem Trocknen fettglänzende Schuppen. Schmlzp. 149° .

Dimethylsuccinamid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CONHCH}_3)_2$; bei 175° schmelzende Blättchen.

Diäthylfumaramid, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CONHC}_2\text{H}_5)_2$; weisse, sublimirbare Schuppen; Schmlzp. $182-183^\circ$.

Pimelinsaures Aethylamin, $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{COOH}.\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$; syrupöse Masse. (Die Pimelinsäure stellten wir uns aus Camphersäure dar.)

Aepfelsaures Aethylamin, krystallinische, hygroskopische Masse.

Phtalsaures Methylamin und Propylamin; zerfliessliche, krystallinische Körper.

und Imidechloride anwenden kann, ist ja, zumal nach den schönen Versuchen von Baeyer, einleuchtend; ebenso wie es von vorn herein klar war, dass ein Studium der Amide zweibasischer Säuren mit Rücksicht auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid sich von einem Studium der Imide nicht würde trennen lassen. Auch das ist, wenn diese Versuche systematisch durchgeführt werden sollen, selbstverständlich, dass (ganz wie es früher bei den einbasischen Säuren geschah) die nicht substituirten Amide und Imide in den Kreis der Untersuchung gezogen werden müssen und will sich Hr. Kamensky, da wir unsere gemeinsame Arbeit jetzt unterbrechen müssen, dieser Aufgabe selbstständig unterziehen. Soweit es möglich ist, werden wir es dabei natürlich gerne vermeiden, in die neuerdings von Hrn. Bernthsen begonnene Arbeit „über das Verhalten des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid u. s. w.“ (diese Ber. XIII, 1047) einzugreifen.

Aethylphtalimid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rightarrow NC_2H_5$; nadelförmige, oder prismatische Krystalle, Schmlzp. 78.5^0 , Siedep. $276-278^0$.¹⁾

Allylphtalimid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rightarrow NC_3H_5$; tafelförmige Krystalle. Schmlzp. $70-71^0$.

39. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf Acetophenonbromid.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLIII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor mehreren Jahren²⁾ haben die Herren W. Staedel und L. Rügheimer die Darstellung eines in mehrfacher Hinsicht interessanten Körpers kennen gelehrt, welchem sie wegen seiner isomerischen Beziehung zu dem Indol Baeyer's und dem Pseudoindol Kühne's den Namen Isoindol beilegt.

Die genannten Herren erhielten diese ausgezeichnete Substanz bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Acetophenonchlorid und erklärten ihre Entstehung und Constitution im Sinne der Gleichung

Neben dem Isoindol fand sich ein anderer Körper gleichzeitig gebildet vor, dem mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel des Acetophenonamids zukam.

Die genauere Untersuchung³⁾ identificirte ihn jedoch mit einem Chlorid von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}ClO_2$.

Auch bei Anwendung von Acetophenonbromid wurde immer nur Isoindol, nie das erwähnte intermediäre Produkt erhalten. Es scheint demnach letzteres ungemein wenig Beständigkeit zu besitzen.

Dieses merkwürdige Resultat gab zu dem Wunsche Veranlassung, das Verhalten primärer aromatischer Aminbasen gegenüber Acetophenonbromid, dessen Darstellung aus Acetophenon sich nach der Hunnius'schen, von Staedel modificirten Methode, zu einer der einfachsten Arbeiten gestaltet, zu studiren. Denn diese monosubstituirten Ammoniake stellten nicht nur nach dem Schema der

¹⁾ Diese Berichte X, 1645.

²⁾ Diese Berichte IX, 568; vergl. auch X, 1832; XI, 1744; XIII, 836.

³⁾ Diese Berichte IX, 1758.