

h-Phenyl-*a-p*-tolylformazylwasserstoff, als der aus der nadelförmigen Acetylverbindung erhaltene

h-p-Tolyl-*a*-phenylformazylwasserstoff bilden rubinrothe, schimmernde Blättchen vom Schmp. 116—117°, welche sich wie Formazylwasserstoff verhalten.

Bei der Einführung der Acetylgruppe zeigen die beiden Körper das Verhalten der gemischten Formazylameisensäuren, indem sie dabei ein Gemenge der prismatischen und nadelförmigen Acetylverbindung liefern. Je 1.5 g der beiden isomeren Formazylwasserstoffe wurden durch einmaliges Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink acetyliert. Die sorgfältig mit Soda gewaschenen Reactionsproducte konnten in beiden Fällen in die zwei isomeren Acetylverbindungen mit den Schmelzpunkten 157.5° und 161° zerlegt werden.

324. H. v. Pechmann: Ueber Eigenschaften und Spaltung isomerer Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

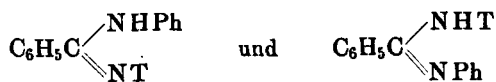
Die Isomerie der in den vorstehenden Artikeln discutirten gemischten Formazylverbindungen beruht auf der Stellungsverschiedenheit der mit den Stickstoffpaaren verbundenen Radicale Phenyl (Ph) und *p*-Tolyl (T):



Sowohl in den physikalischen Eigenschaften, welche, wie Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, für die Identification chemischer Verbindungen von Bedeutung sind, als auch in ihren Spaltungsproducten zeigen sie eine so auffallende Aehnlichkeit, dass sich die Frage aufdrängt, ob auch in anderen Körperklassen diese Art von Isomerie die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen so wenig beeinflusst.

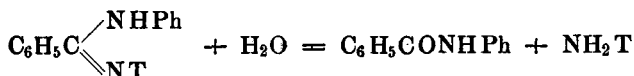
Am nächsten liegt der in einer der vorstehenden Mittheilungen schon angezogene Vergleich mit den gemischten Diazoamidoverbindungen, welche in der That ein den Formazylkörpern ganz ähnliches Verhalten an den Tag legen.

Die folgenden Zeilen handeln über einen analogen Isomeriefall bei substituirten Amidinen, welche in ihrer Structur eine gewisse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Formazylgruppe besitzen. Die vergleichende Untersuchung der beiden isomeren Amidine:

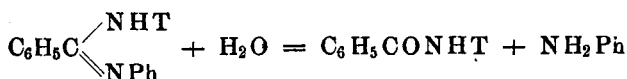


ergab, dass diese sich zwar auch fast zum Verwechseln ähnlich sind, jedoch durch ihre Schmelzpunkte, welche um 5° differiren, sicher unterschieden werden können. Daraus folgt aber unzweifelhaft, dass die beiden Verbindungen verschieden, d. h. isomer sind, obwohl sie sich in chemischer Beziehung, nämlich bei der Spaltung durch Säuren völlig gleich erhalten und Spaltungsproducte liefern, als ob jede ein Gemenge der beiden Isomeren wäre.

Während Benzenylphenylamidtolylimidin nach der Gleichung:

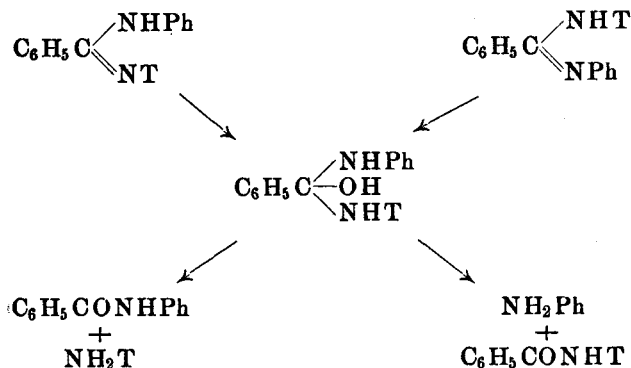


in Benzanilid und Toluidin, das isomere Benzenyltolylamidphenylimidin dagegen



in Benztoluid und Anilin zerfallen sollte, liefern beide Amidine ein Gemenge von Anilid und Toluid, Anilin und Toluidin.

Dieses Verhalten ist indessen, ohne Annahme einer Umlagerung, einfach durch die schon von Wallach¹⁾ und Bernthsen²⁾ gemachte Annahme zu erklären, dass der hydrolytischen Spaltung eine Anlagerung von Wasser vorangeht, durch welche beide Amidine in das gleiche Additionsproduct übergehen, welches letzteres in zweierlei Weise in Base und Anilid zerfallen kann:



¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 126.

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 368; 192, 4.

Benzenylphenylamid-*p*-tolylimidin, $C_6H_5C.NHC_6H_5:NC_7H_7$.

10 Th. scharf getrocknetes gepulvertes Benz-*p*-toluid und 10 Th. Phosphorpentachlorid werden im Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt und zuletzt im Vacuum vom Phosphoroxchlorid befreit. Der Rückstand wird in niedrig siedendem Ligroin aufgenommen und mit 9—10 Th. Anilin erwärmt. Schliesslich wird das Lösungsmittel abdestillirt, und der getrocknete Rückstand mit verdünnter kalter Salzsäure ausgewaschen. Das Zurückbleibende wird durch Kochen mit 30 Th. Wasser und $\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefelsäure in Lösung gebracht; Ammoniak fällt aus dem Filtrat das Amidin, welches aus verdünntem Alkohol bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt wird.

Farblose Nadeln, Schmp. 133° , dem schon bekannten *s*-Benzenyl-*p*-phenylamidin sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.8.

Gef. » » 84.0, » 6.4, » 9.7.

Salzsaures Salz. Die Base wird in sehr verdünnter Salzsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht. Auf Zusatz von mehr Salzsäure fällt das Salz schon in der Wärme aus, der Rest kann auch mit Kochsalz ausgesalzen werden. Farblose Prismen. Schwer löslich auch in kaltem Wasser.

Spaltung. Die Spaltung des Amidins durch Kochen mit Wasser oder Säuren findet weniger leicht statt, als die Worte Wallach's ¹⁾ vermuthen lassen.

5 g reines salzsaures Salz wurden mit der 60 fachen Menge Wasser 25 Stunden ununterbrochen unter Rückfluss gekocht und der nach längerem Stehen in der Kälte abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt. Er bestand aus einem Gemenge von Benzanilid und Benztoluid; sein Gewicht betrug 1.4 g, was ungefähr 2.5 g salzsaurem Amidin, also der Hälfte der angewandten Substanz entspricht. Die andere Hälfte musste also unzersetzt geblieben sein, und das war auch der Fall, denn aus dem Filtrat konnten durch Kochsalz 2.4 g unverändertes salzsaures Amidin ausgesalzen werden. Im Filtrat konnte leicht Anilin nachgewiesen werden. Die Prüfung auf Toluidin, welches ebenfalls vorhanden sein musste, war unter den Umständen überflüssig.

Benzenyl-*p*-tolylamidphenylimidin, $C_6H_5C.NHC_7H_7:NC_6H_5$.

Aus Benzanilid (10 Th.), Phosphorpentachlorid (11 Th.) und *p*-Toluidin (10—11 Th.) wie das Isomere dargestellt. Aus verdünntem Alkohol Nadeln, Schmp. 128° ; sonst von dem Isomeren nicht zu unterscheiden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 85.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N$.

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.8.

Gef. » » 84.0, » 6.4, » 10.0.

Salzsaures Salz. Wie das Isomere gewonnen. Farblose Prismen.

Spaltung. Die gleichzeitig mit dem Isomeren mit derselben Gewichtsmenge und unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Spaltung verlief genau so, wie oben geschildert. 5 g Hydrochlorat lieferten 1.6 g Anilidgemenge, während 2.2 g salzsaures Amidin zurückgewonnen wurde.

Im Filtrat vom letzteren wurde Anilin nachgewiesen, die besondere Prüfung auf Toluidin war auch hier überflüssig.

Die vorstehenden Versuche sind grösstentheils von Hrn. Dr. K. Jenisch im März 1893 ausgeführt worden, wofür ich ihm bestens danke. Bei den Spaltungen bin ich von Hrn. Dr. A. Loose auf's Wirksamste unterstützt worden.

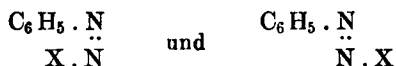
325. A. Hantzsch: Ueber Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der »Isodiazokörper«.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Es bestehen zwei structuridentische Formen von Diazoverbindungen; dieselben entsprechen beide der bekannten allgemeinen Structurformel $C_6H_5.N:N.X$.

2. a) Diese beiden Diazoverbindungen sind stereoisomer im Sinne der Raumformeln:



als »Syndiazoverbindungen« und »Antidiazoverbindungen«.

b) Die gewöhnlichen, längst bekannten Diazoverbindungen sind »Syndiazoverbindungen« von der ersteren Configuration; die als structuridentisch nachgewiesenen isomeren Diazoverbindungen — im Wesentlichen mit den sogen. »Isodiazoverbindungen« identisch — entsprechen der zweiten Configuration; sie sind Antidiazoverbindungen.

3. Ueber die Natur dieser »Isodiazoverbindungen« gilt Folgendes: Es giebt nach meinen Untersuchungen gemäss den obigen Sätzen unzweifelhaft »Isodiazoderivate« von der Structurformel $C_6H_5.N:N.X$ bzw. $C_6H_5.N:N.OX$; dieselben haben