

699. C. Dahm und K. Gasiorowski: Condensationsproducte aus den Carbodiimiden und Orthodiaminen.

(Eingegangen am 2. December.)

Die Reactionsverhältnisse des Carbodiphenylimids und seiner Homologen sind wohl in verschiedener Richtung ermittelt worden, aber das Verhalten dieser Körper zu mehrwerthigen Aminen ist noch unerforscht.

Wir untersuchen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die Einwirkung von Carbodiimiden zunächst auf Orthodiamine und gedenken hier einiger mit dem Carbodiphenyl- sowie Carbodiparatolylimid und dem *o*-Toluylendiamin erlangter Resultate.

Carborthotoluylendiphenyltetramin, $C_{20}H_{20}N_4$.

Carbodiphenylimid und *o*-Toluylendiamin wurden, in sorgfältig entwässertem Benzol zu gleichen Molekülen gelöst, mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Benzol schliesslich abdestillirt. Als Rückstand blieb eine dunkelrothe, andauernd zähflüssige Masse, welche sich in keiner Weise krystallisiren liess.

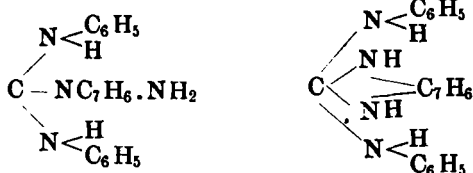
Wir haben daher bei späteren Versuchen wieder gleiche Moleküle des Diimids und Diamins, nun direct zusammen, vier Stunden auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. Die anfangs bräunliche Reactionsmasse war zuletzt nur noch gelblichweiss gefärbt. Im Versuchskolben erkaltet, blieb sie zähflüssig. Dagegen erfolgte nadelige Krystallisation, als die Masse in eine flache Schale übergefüllt wurde — namentlich rasch auf Zusatz von etwas Aether, indem die von diesem gelöste und krystallinisch zurückgelassene Substanz das Festwerden vorzüglich fördert. Zwischen den Krystallen fand sich übrigens — selbst nach längerem Stehen — noch ziemlich viel Oel vor.

Durch kochendes Benzol ging die ganze Masse in Lösung. Diese schied beim Erkalten reichlich Nadeln ab; gleiche Krystalle lieferte auch die Mutterlauge. Sie sind durch erneute Krystallisation wieder aus Benzol übereinstimmend rein weiss und vom constanten Schmelzpunkt 161° erhalten worden.

Ihre Analyse bestätigte, dass wir eine Verbindung aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und *o*-Toluylendiamin, $C_{20}H_{20}N_4$, in Händen hatten.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|-------------|-----------|----------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| Kohlenstoff | 75.95 | 75.38 | 76.00 | 76.12 pCt. |
| Wasserstoff | 6.33 | 6.14 | 6.08 | 6.19 » |
| Stickstoff | 17.72 | 17.96 | — | — » |

Der Körper, $C_{20}H_{20}N_4$, war, so weit vorauszusehen, wenn nicht ein amidirtes Tolyldiphenylguanidin, so sehr wahrscheinlich das Carborthotoluylendiphenyltetramin:



Von der ersten Verbindung ist anzunehmen, dass sie mit überschüssigem Carbodiphenylimid weiter reagiren wird, nicht aber von der zweiten.

Gleiche Moleküle Carbodiphenylimid und *o*-Toluyldiamin wurden, nach vierstündigem Erhitzen auf 130—140°, mit einem weiteren Molekül Diimid versetzt und dann noch vier Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt.

Beim Erkalten entstanden mit vielem, dickem Syrup untermischte Krystallnadeln. Die Lösung dieser Masse in warmem Benzol lieferte Nadeln, welche, um- und reinkrystallisirt, durchaus den allgemeinen Habitus der früher beschriebenen Krystalle, auch ihren Schmelzpunkt (161°) und die gleiche Zusammensetzung besaßen. Die sub III schon mitgetheilte Analyse bezieht sich auf solches Präparat.

In der Mutterlauge der Krystallnadeln fand sich unverändertes Carbodiphenylimid vor.

Nach obigem Ergebniss wirken das Carbodiphenylimid und Orthotoluyldiamin unter Bildung des Carborthotoluylendiphenyltetramins auf einander ein, was natürlich die Bildung eines Ringes aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen voraussetzt.

Der Krystallisations- und Schmelzpunktsverhältnisse vom Carborthotoluylendiphenyltetramin ist bereits gedacht worden. Hoch erhitzt, destillirt es nicht über, sondern verkohlt. Von Alkohol und Aether wird die Carboverbindung schon in der Kälte reichlich, beim Erhitzen sehr leicht aufgenommen, dagegen löst sie sich sogar in kochendem Benzol nur spärlich.

Das Carbotetramin bildet krystallisirende Salze. Ganz trocken und in trockener Luft bleiben Base und Salze unverändert, aber an gewöhnlicher Luft und besonders rasch in Lösungen färben sie sich roth.¹⁾

¹⁾ Die leicht und offenbar in Folge von Oxydation stattfindende Rothfärbung des Carborthotoluylendiphenyltetramins und seiner Salze erinnert daran, dass diese Base nach dem Stellungsverhältnisse zweier ihrer Stickstoffatome Beziehungen zu Körpern der Phenazingruppe, also (nach Bernthsen) auch der Safraningruppe aufweist.

Chlorhydrat.

Dieses Salz krystallisirt aus der warmen salzsauren Lösung des Tetramins in direct reinen, schön weissen Nadeln.

Nach Analysenbefund (mit verschiedenen Präparaten) war das etwas ungewöhnlich zusammengesetzte Chlorhydrat:



entstanden.

Angewandt über Aetzkali getrocknetes Präparat:

| | Berechnet | Gefunden | |
|-------------|-----------|----------|------------|
| Kohlenstoff | 64.73 | 63.93 | 64.53 pCt. |
| Wasserstoff | 5.80 | 5.72 | 5.89 » |
| Chlor | 14.37 | 14.99 | 14.41 » |

Die Salzsäureverbindung schmilzt bei 173—174°. In reinem und salzsäurehaltigem Wasser ist sie ziemlich schwer, im Weingeist dagegen und in Aether sehr leicht löslich. Ihre Lösungen hinterlassen beim Eindampfen dunkle schmierige Substanz. Dagegen krystallisirt aus warm gesättigten, selbst stark rothgefärbten Solutionen doch so gut wie völlig weisses Salz.

Sulfat.

Wird die Lösung der Carbobase in verdünnter, warmer Schwefelsäure rasch abgekühlt, so scheidet sich das Sulfat als ein weisses, scheinbar amorphes Pulver, anderenfalls beim langsamen Erkalten in kleinen, weissen Blättern aus.

Der Schwefelsäuregehalt des im Exsiccator getrockneten Salzes spricht für die Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---------------|----------|-------|------------|
| Schwefelsäure | 24.24 | 23.74 | 23.67 pCt. |

Das Sulfat wird von Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht gelöst.

Carborthotoluyldiparatolyltetramin, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$.

Ganz ebenso wie das Carbodiphenylimid reagirt mit dem *o*-Toluylen-diamin auch die entsprechende Paratolylverbindung.

Gleiche Moleküle der Toluylen- und Carbotoylbase wurden längere Zeit bei 130—140° erhalten, dann die wenig gefärbte Schmelze in ein grosses Uhrenglas gegossen; sie erstarrte rasch zu einer gelblichweissen, krystallinischen, nach Toluidin riechenden Masse. Die

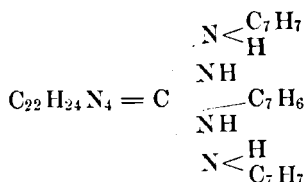
Ganz ähnlich wie das obige Tetramin verhält sich übrigens die aus dem Carbodiphenylimid mit Phenylhydrazin hervorgegangene Base.

Herr Wessel wird über diese und verwandte Verbindungen bald berichten.

V. Merz.

Masse war leicht zu zerkleinern und verwandelte sich beim Auskochen mit etwas Benzol in ein schneeweisses, nicht mehr riechendes Pulver. Durch kochenden Alkohol ging das Pulver leicht in Lösung und beim Erkalten krystallisirten kleine, weisse, unregelmässig angeordnete Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 196°.

Ihre Analyse lässt schliessen auf die Formel:



| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 76.74 | 76.43 pCt. |
| Wasserstoff | 6.98 | 6.89 » |
| Stickstoff | 16.53 | 16.56 » |

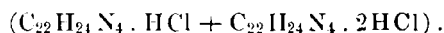
Das Carborthotoluylendiparatolyttetramin löst sich leicht in warmem Alkohol und Aether, aber nur sehr wenig sogar in kochendem Benzol. Seine Salze krystallisiren unschwer und erleiden durch die Luft, im Gegensatz zu denen des Carborthotoluylendiphenyltetramines, keine Färbung.

Untersucht wurde bis jetzt nur das

Chlorhydrat.

Dasselbe krystallisirt aus der stark salzsauren heissen Lösung der Base in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Der Chlorgehalt des über Aetzkali getrockneten Salzes spricht für die Formel:



| | Berechnet | Gefunden |
|-------|-----------|------------|
| Chlor | 13.53 | 13.76 pCt. |

Das salzsaure Salz löst sich wenig in concentrirter Salzsäure, sehr leicht in Wasser und zerfliesst sogar an der Luft.

Wir setzen unsere Untersuchung fort, werden dieselbe auch auf das Verhalten der Alkylendiamine zu den Carbodiimidbasen ausdehnen und hoffen darüber später ausführlich berichten zu können.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.