

dieses Gegenstandes sichern. Ich kann dabei nicht unterlassen zu bemerken, dass die Hauptschwierigkeit auf diesem Gebiet in der Constaturung der Einheitlichkeit der Substanzen liegt, so dass die Angabe, eine Säure verwandele sich in eine andere, nur dann Werth hat, wenn dieser Punkt völlig sicher gestellt ist.

Dem Gesagten möchte ich schliesslich noch hinzufügen, dass ich bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Terephtalsäure, welche dem Abschluss nahe sind, auch auf bewegliche Formen gestossen bin, bei denen die Umlagerung der doppelten Bindungen mit grosser Leichtigkeit stattfindet, so dass es jetzt erwiesen ist, dass die Hydroderivate der Benzoldicarbonensäuren in zwei Arten von ineinander überführbaren isomeren Zuständen auftreten, von denen die eine durch die geometrische Lagerung der Carboxylgruppen, die andere durch die Stellung der doppelten Bindungen bedingt wird.

#### 424. R. Wessel: Carbodiimide der aromatischen Reihe und Phenylhydrazin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich sind die Carbodiimide durch hohes Reaktionsvermögen ausgezeichnet; sie vereinigen sich ohne Weiteres mit manchen Substanzen, so z. B. mit Wasser, Schwefelwasserstoff, mit Ammoniak und den Aminen, wobei Harnstoffe, Schwefelharnstoffe und Guanidine entstehen.

Wie Amidoamine, also Hydrazine, auf Carbodiimide einwirken, ist noch unerforscht, obschon die zu gewärtigenden neuen Verbindungen keineswegs ohne Interesse sein möchten.

Hr. Prof. Merz hat mich veranlasst, die Reaktionsverhältnisse in erster Linie des Carbodiphenyl- und Carbo-di-*p*-tolylimids mit dem Phenylhydrazin zu ermitteln.

Ich wende mich zur Besprechung meiner Versuche.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid.

Diese Mischung wurde eine halbe Stunde auf 120° erhitzt. Sie bildete dann eine fadenziehende, rothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasartig erstarrte.

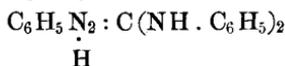
<sup>1)</sup> Wegen des Hinscheidens von Hrn. Wessel ist die hier mitgetheilte Untersuchung Bruchstück geblieben und kann nur eine Anzahl unmittelbarer Experimentalergebnisse mitgeteilt werden. Doch sollen die Versuche wieder aufgenommen und zu Ende geführt werden.

Ich habe die gepulverte Masse durch wiederholtes Waschen mit kleinen Aethermengen weiss und krystallinisch erhalten, aber sie färbte sich an der Luft sehr bald röthlich und war nach einigen Stunden meistens tiefroth geworden.

Durch Krystallisation der Verbindung aus kochendem Alkohol erhielt ich zu Büscheln gruppirte und stets — auch bei Anwendung von weissem Pulver — mehr oder weniger rothstichige Nadeln; sie liessen sich selbst durch öfteres Umkrystallisiren nicht ganz entfärben. Schmp. constant  $204^{\circ}$ .

Die Elementaranalyse stimmte auf eine Verbindung aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin,  $C_{19}H_{18}N_4 = [C_6H_5 \cdot N_2H_3 + C(NC_6H_5)_2]$ .

Sie mag, die Ermittlung einer andern Constitution vorbehalten, Phenylhydrazoncarbodi-phenylamin



geheissen werden.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.49	75.39	75.66 pCt.
H	5.96	6.00	5.77 »
N	18.54	—	18.54 »

Die Hydrazonbase löst sich nicht unerheblich in Aether, reichlich in kochendem Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w., aber so gut wie nicht in Petroläther. Stark erhitzt, verkohlt sie. Ihre Salze krystallisiren selbst aus stark rothen Lösungen ungefärbt heraus und verändern sich nicht an der Luft.

#### Salzsaures Salz, $C_{19}H_{18}N_4 \cdot HCl$ .

Wird die in Aether gelöste Hydrazonbase (Waschätherlösung von der rohen Base direct verwendbar) mit verdünnter Salzsäure tüchtig geschüttelt, so bilden sich weisse, schwammige Flocken, welche durch Krystallisation aus warmem Alkohol gereinigt und in weissen Nadelchen erhalten wurden.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{19}H_{18}N_4 \cdot HCl$	Gefunden
C 67.35	67.20 pCt.
H 5.61	5.63 »
Cl 10.48	10.28 »

Die Salzsäureverbindung ist unlöslich in Aether und Petroläther, aber leicht löslich in heissem reinem oder salzsäurehaltigem Wasser und in kochendem Weingeist.

Platindoppelsalz,  $(C_{19}H_{18}N_4)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Platinchlorid fällt aus einer verdünnten salzsauren Lösung des Phenylhydrazoncarbodi-phenylamins voluminöse gelbe Flocken, welche sich in mässig warmem Alkohol unschwer lösen und daraus in metallglänzenden, gelben Nadelchen krystallisiren. Beim stärkeren Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung Zersetzung ein. In Wasser ist das Platindoppelsalz nahezu unlöslich.

Metallgehalt des schwefelsäuretrockenen Salzes:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
Pt	19.18	19.15	19.20 pCt.

Schwefelsaures Salz,  $C_{19}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$ .

Beim Durchschütteln einer ätherischen Lösung der Hydrazonbase mit verdünnter Schwefelsäure wird obiges Salz in weissen Flocken abgeschieden. Dasselbe löst sich in kochendem Alkohol oder Wasser leicht auf, aber fast nicht in Aether. Ich erhielt es aus einer Alkohol-Aethermischung in weissen krystallinischen Krusten.

Schwefelsäurebestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
$H_2SO_4$	24.50	24.37 pCt.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Carbo-di-*p*-tolylimid.

Nach einer halben Stunde bei 160—170° hatten sich obige Körper vereinigt. Aussehen der Reaktionsmasse ganz ähnlich demjenigen der Masse aus Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin. Auch das Reinigungsverfahren blieb nahezu gleich und kann daher auf frühere Mittheilungen verwiesen werden. Durch wiederholte Krystallisation aus warmem Weingeist erhielt ich die neue Base in büschelförmig gestellten, schliesslich nur noch blassrothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 138°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des Phenylhydrazoncarbodi-phenylamins.

Das Analysenergebniss stimmte auf das erwartete Phenylhydrazoncarbodi-tolylamin,  $C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_7H_7)_2 = C_{21}H_{22}N_4$ .

	Berechnet	Gefunden
C	76.37	76.48 pCt.
H	6.66	6.58 »
N	16.97	16.67 »

Die Darstellung eines gut charakterisirten salzsauren oder schwefelsauren Salzes hat noch nicht gelingen wollen.

Relativ gute Eigenschaften besitzt das

Platindoppelsalz,  $(C_{21}H_{22}N_4)_2H_2PtCl_6$ .

Dasselbe fällt aus einer salzsauren Lösung der Carbodi-tolylaminbase mit Platinchlorid in gelben Flocken, krystallisirt nicht anders als das Doppelsalz des Phenylhydrazoncarbodi-phenylamins und gleicht ihm überhaupt vollständig.

Exsiccatorgetrockenes Salz:

	Berechnet	Gefunden	
	für obige Formel	I.	II.
Pt	18.17	18.26	18.12 pCt.

Zwei Moleküle Carbodiphenylimid und ein Molekül Phenylhydrazin.

Das bei 120—130° aus je einem Molekül Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin dargestellte Phenylhydrazoncarbodiphenylamin wurde mit einem zweiten Molekül des Diimids versetzt und noch mehrere Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt. Doch trat neue Reaction nicht ein. Ich steigerte daher die Temperatur nach und nach auf 185°. Nun färbte sich die bis dahin tiefrothe Schmelze grün. Der Umschlag ist in ca. einer halben Stunde vollständig. Beim Erkalten erstarrte die zähflüssige, fadenziehende Masse glasartig. Das zerkleinerte Glas trat an Aether Farbstoff ab, wurde weiss und blieb so auch an der Luft.

Ich habe es aus vielem kochendem Alkohol in weissen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 200° erhalten.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Verbindung aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin [ $2 C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_8N_2$ ] =  $C_{32}H_{28}N_6$ .

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.46 pCt.
H	5.64	5.59 »
N	16.93	17.00 »

Die Verbindung  $C_{32}H_{28}N_6$  wird von Weingeist oder Aether auch beim Kochen nicht reichlich aufgenommen; in siedendem Benzol löst sie sich leichter, in Petroläther gar nicht.

Salzsaures Salz,  $(C_{32}H_{28}N_6)_3 \cdot 4 HCl$ .

Dargestellt aus der Dicarbobase und verdünnter warmer Salzsäure. Krystallisirt beim Erkalten in feinen weissen Blättchen. Ist in heissem reinem und salzsäurehaltigem Wasser, ebenso in kochendem Weingeist reichlich löslich.

Der Chlorgehalt des bei 100° getrockneten Salzes entspricht demjenigen nach der etwas ungewöhnlichen Formel  $(C_{32}H_{28}N_6)_3 \cdot 4 HCl$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
HCl	8.93	8.73	8.63 pCt.

Platindoppelsalz,  $(C_{32}H_{28}N_6)_3 \cdot 2H_2PtCl_6$ .

Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base gelbe Flocken. Der Niederschlag zersetzt sich schon beim gelinden Erwärmen (Dunkelfärbung) und sind Krystallisationsversuche daran gescheitert.

Untersucht exsiccatorrockene Substanz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Pt	16.85	16.56 pCt.

Zwei Moleküle Carbodi-*p*-tolylimid auf 1 Molekül Phenylhydrazin.

Verfahren genau analog demjenigen bei Darstellung der Verbindung aus 2 Molekülen Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin. Nach Zusatz des zweiten Moleküls Carboditolyimid wurde eine halbe Stunde auf 190—195° erhitzt. Reaction complet. Auch hier bildete sich eine grüne glasartige Masse. Die wie früher vorgenommene Reinigung mit am Schluss wiederholter Krystallisation aus kochendem Alkohol ergab Blättchen vom Schmelzpunkt 163°. In Aether ist der neue Körper auch bei Siedhitze nur sehr schwer löslich.

Nach Elementaranalyse war die erwartete Verbindung,  $[2C_{15}H_{14}N_2 + C_6H_8N_2] = C_{36}H_{36}N_6$ , entstanden.

	Berechnet	Gefunden
C	78.26	78.40 pCt.
H	6.52	6.33 »
N	15.22	15.16 »

Salzsaures Salz,  $(C_{36}H_{36}N_6)_3 \cdot 4HCl$ .

Schied sich aus einer heissen salzsauren Lösung der Base in weissen Krusten ab.

Untersucht bei 105—110° getrocknetes Salz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
HCl	8.10	8.25	8.05 pCt.

Platindoppelsalz,  $(C_{36}H_{36}N_6)_3 \cdot 2H_2PtCl_6$ .

Darstellung und Eigenschaften denen des Platindoppelsalzes der Base aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin völlig entsprechend.

## Metallgehalt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	15.71	15.49 pCt.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazoncarbodi-phenylamin  
und Carbodi-*p*-tolylimid.

Die Carbodi-phenylaminbase wurde mit dem Carboditolyimid bei 195° eine halbe Stunde geschmolzen. Kalt gewordenes Reactionsproduct eine grüne glasartige Masse. Verarbeitung dieser übereinstimmend mit derjenigen des Products aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. Carbodiphenylimid oder Carboditolyimid. Ich erhielt die phenylirte und tolylirte Base schliesslich durch Krystallisation aus vielem kochendem Alkohol in feinen weissen Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 128°. Sie löst sich auch in warmem Alkohol oder Aether nur wenig auf.

Die procentische Zusammensetzung entsprach derjenigen nach der Formel  $[C_{13}H_{10}N_2 + C_{15}H_{14}N_2 + C_6H_8N_2] = C_{34}H_{32}N_6$ .

	Berechnet	Gefunden
C	77.86	77.68 pCt.
H	6.11	5.87 »
N	16.03	16.32 »

Salzsaures Salz,  $(C_{34}H_{32}N_6)_3 \cdot 4HCl$ .

Nach üblichem Verfahren erhalten. Bildet feine weisse Blättchen. Reichlich löslich in heissem Wasser und in kochendem Weingeist.

Analysenergebniss mit bei 100° getrockneter Verbindung.

	Berechnet	Gefunden	
	für obige Formel	I.	II.
HCl	8.49	8.25	8.43 pCt.

Platindoppelsalz,  $(C_{34}H_{32}N_6)_3 \cdot 2H_2PtCl_6$ .

Gleicht in jeder Beziehung dem Platindoppelsalz des secundären Additionsproducts vom Carbodiphenylimid oder Carboditolyimid zum Phenylhydrazin.

Metallgehalt des exsiccatorgetrocknenen Doppelsalzes:

	Berechnet	Gefunden
Pt	16.26	16.07 pCt.

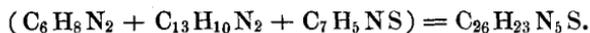
Gleiche Moleküle Phenylhydrazoncarbodi-phenylamin  
und Phenylsenföl.

Zur soeben dargestellten, auf 130° erhitzten Phenylhydrazonbase wurde Phenylsenföl in gleich molecularer Menge gesetzt. Doch musste die Temperatur bis circa 190° erhöht werden, ehe eine Reaction sich zeigte und die rothe Farbe der Schmelze einer grünen wich. Halb-

stündiges Erhitzen auf  $190^{\circ}$  genügt. Kein Phenylsenfölgeruch mehr. Die beim Erkalten glasartig erstarrte Schmelze bildete nach der Behandlung mit Aether ein weisses Pulver, welches sich in vielem kochendem Alkohol löste und daraus in weissen Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt  $175^{\circ}$ . Die neue Verbindung löst sich in Alkohol und in Aether selbst bei Siedhitze nicht reichlich auf.

Basische Eigenschaften kaum erkennbar.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Verbindung aus je einem Molekül Phenylhydrazin, Carbodiphenylimid und Phenylsenföl.



	Berechnet	Gefunden
C	71.39	71.18 pCt.
H	5.26	5.05 »
N	16.02	16.03 »
S	7.32	7.12 »

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich ein Molekül Phenylhydrazin mit einem oder mit zwei Molekülen des Carbodiphenylimids oder Carbodi-*p*-tolylimids oder endlich mit einem Molekül jeder der beiden Carbodiimidbasen vereinigen kann.

Die neuen Verbindungen krystallisiren unschwer. Sie sind schwache Basen. Ihr Sättigungsvermögen zu Säuren ist relativ gering, wie z. B. nachstehende Formeln von Salzen der Basen aus einem Molekül Phenylhydrazin und a) einem, b) zwei Molekülen des Carbodiphenylimids dies zeigen:

- a)  $C_{19}H_{18}N_4 \cdot HCl$ ;  $(C_{19}H_{18}N_4)_2 \cdot H_2PtCl_6$ ;  $C_{19}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$ .  
 b)  $(C_{32}H_{28}N_6)_3 \cdot 4HCl$ ;  $(C_{32}H_{28}N_6)_3 \cdot 2H_2PtCl_6$ .

Ob sich Hydrazine und Carbodiimide auch in andern als den gerade vorhin mitgetheilten Verhältnissen vereinigen können, ist noch zu ermitteln.

Die Untersuchung geeigneter Derivate und Spaltungsproducte der zum Theil ja recht hochmolecularen Basen wird über ihre nähere Constitution hoffentlich Aufschluss ertheilen.

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