

313. Ira Moore: Ueber die Condensationsproducte aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie die HH. Dahm und Gasiorowski¹⁾ mitgetheilt haben, vereinigt sich das sogenannte *o*-Toluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$) mit dem Carbodiphenylimid und ebenso mit dem Carbodi-*p*-tolylimid un schwer zu gleichen Molekülen. Es entstehen krystallisirende, gut charakterisirte Basen.

Da Dahm und Gasiorowski durch Umstände verhindert worden sind, ihre Untersuchung nach Absicht fortzusetzen, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, deren weitere Ausführung übernommen.

Ich studire zunächst die Reactionsverhältnisse des *o*-Phenylendiamins mit aromatischen Carbodiimiden und theile vor der Hand einige Ergebnisse mit, um mir ungestörtes Arbeiten zu sichern.

Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin.

Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, gleiche Moleküle, wurden in einem Kolben circa 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die anfangs ziemlich helle Schmelze färbte sich mehr und mehr, schliesslich dunkelrothbraun. Sie roch paratoluidinartig, wurde in ein grosses Uhrglas umgefüllt und bildete, nach dem Erkalten, eine blos schwach harzartige, überwiegend dick syrupöse Masse, welche nur langsam zu krystallisiren begann, jedoch in 5—6 Tagen vollständig erstarrte und sich dann leicht pulvern liess. Durch kochendes Benzol ging alles

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3057.

Pulver in Lösung. Beim Erkalten schossen noch ziemlich dunkel gefärbte Krystalle an, deren Entfärbung durch wiederholte Krystallisation aus Benzol nicht hat gut gelingen wollen. Am Besten wird ein kleiner Theil der Substanz aus der lichtbraunen, warmen, benzolischen Lösung mit Petroäther gefällt. Das Filtrat vom dunkeln Niederschlag setzte zu Büscheln vereinigte, feine, nahezu weisse Nadeln in grosser Menge ab. Schmelzpunkt 159—160°. Mehrfach wiederholte Krystallisation änderte ihn nicht.

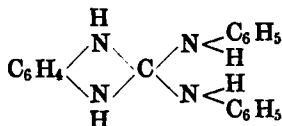
Ganz schwacher Rosastich hing den Krystallen bleibend an. An der Luft färbten sie sich nach und nach stärker roth.

Die Analyse des Präparats (bei 120° getrocknet) stimmte auf die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.50	75.72 pCt.
Wasserstoff	5.96	6.13 »
Stickstoff	18.54	18.75 »

Berücksichtigt man genugsam bekannte Condensationsverhältnisse der Orthodiamine, so darf obiger Körper — weitere Versuche immerhin vorbehalten — wohl als das Di-phenylamido-methylen-o-phenylen-diamin:



angesehen werden.

Das neue Tetramin ist in kochendem Wasser spurenweise, in Petroläther fast gar nicht, aber in Alkohol leicht löslich; in kaltem Aether und Benzol löst es sich spärlich, in warmem Benzol reichlich.

Bei hoher Temperatur, oberhalb 400°, destillirte das Tetramin, unter Zurücklassung von nur wenig Kohle, als ein dicker, hellbrauner Syrup, welcher beim Erkalten zu einem harten, spröden Glase erstarrte. Die aus Benzol krystallisirte Verbindung schmolz wie das ursprüngliche Präparat bei 159—160°. Doch erhielt ich nicht mehr Nadelchen, sondern büschlig vereinigte, hexagonale Krystalltäfelchen. Sie zeigten ganz geringen Gelb- oder Graustich und wurden an der Luft sehr langsam schwach rosafarben.

Die oben mitgetheilte Stickstoffbestimmung ist mit destillirtem Präparate ausgeführt worden. Vermuthlich eliminiren sich bei der Destillation Spuren eines fremden Körpers.

Durch Kaliumnitrat (geringe Menge) wurde die mit concentrirter Schwefelsäure zerrührte, wie destillirte so auch undestillirte Base nach

einander gelblich-grün, olivengrün und hellgelb, durch Natriumnitrit aber sofort dunkelbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure allein entstand eine lichtblauviolette Lösung.

Das Diphenylmethylenphenylentetramin zeigt ausgesprochene basische Eigenschaften.

Chlorhydrat, $2 C_{19}H_{18}N_4 \cdot 3 HCl$.

Durch verdünnte, warme Salzsäure wird das Tetramin leicht gelöst. Beim Erkalten scheiden sich einzeln stehende, feine Nadeln aus. Sie lassen sich aus salzsaurem Wasser leicht umkrystallisiren.

Chlorgehalt der exsiccatorrocknen Verbindung.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	14.92	15.17 pCt.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol auch in der Kälte leicht löslich, nur wenig löst es sich in kalter concentrirter Salzsäure, in der warmen Säure aber ebenfalls reichlich.

Platindoppelsalz, $4 C_{19}H_{18}N_4 \cdot 3 H_2PtCl_6$.

Durch Platinchlorid fallen aus der salzsauren Lösung des Tetramins sofort orangegelbe, scheinbar amorphe Flocken.

Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag enthielt noch Wasser (zwischen 6 und 8 Mol.), welches er bei 120° entliess.

Metallgehalt der so getrockneten Verbindung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
Platin	23.95	24.03	23.99 pCt.

Das Doppelsalz wird von Wasser und Aether nur spurenweise, von Alkohol leicht gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols hinterbleibt es in sehr kleinen, prismatischen Nadeln.

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

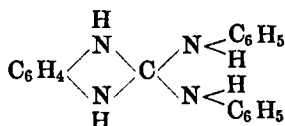
Die Lösung der Tetramidobase in verdünnter, heisser Schwefelsäure krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln.

Schwefelsäuregehalt der exsiccatorrocknen Verbindung.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	24.50	24.68 pCt.

Das Sulfat ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem wenig löslich, in Aether löst es sich sehr wenig, in kochendem Benzol reichlich und in Alkohol leicht.

Da das Condensationsproduct aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und Orthophenylendiamin, wenigstens gemäss der angenommenen Strukturformel:



vier Imidowasserstoffatome enthält, so war auch zu vermuthen, dass es bis ebenso viele Wasserstoffatome gegen Alkohol- oder gegen Säureradicale würde austauschen können.

Ueber Alkytirungsversuche werde ich später berichten.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das diphenylamidirte Methylphenylendiamin ergab, wenigstens bis jetzt, nur wenig erquickliche, nicht oder blos sehr schwer krystallisirende Körper.

Bessere Eigenschaften dagegen besitzen die Benzoylabkömmlinge dieser Base.

Dibenzoylirtes Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylen-diamin, $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{16}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{N}_4$.

Ich erhitzte das Tetramin mit seinem 5fachen Gewicht Benzoesäureanhydrid (mehr wie die 6fache Molecularmenge) $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $130-140^\circ$. Von vornherein röthlichdunkelbraune, aber die Farbe nicht ändernde Schmelze. Das auch in der Kälte ölige Reactionsproduct erstarrte, nachdem es durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter, warmer Sodalösung von aller Benzoesäure und dem überschüssigen Säureanhydrid befreit worden war, zu einer röthlichbraunen, anscheinend amorphen, leicht zerreiblichen Masse.

Diese krystallisirte aus heissem Alkohol in einzeln auftretenden, kleinen, weissen Täfelchen. Nicht andere Krystalle lieferte die Mutterlauge. Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung constant 164 bis 165° .

Elementaranalyse:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	77.65	77.83 pCt.
Wasserstoff	5.10	5.01 »
Stickstoff	10.98	10.89 »

Das dibenzoylirte Tetramin wird in der Kälte von Benzol wenig, von Weingeist ziemlich reichlich, beim Erwärmen von beiden Flüssigkeiten leicht aufgenommen; in Aether und Petroläther ist es sehr wenig löslich bis fast unlöslich.

Auf Platinblech verdampft das Dibenzoylderivat ohne einen Rückstand zu lassen.

Tetrabenzoylverbindung, $C_{47}H_{34}N_4O_4 = C_{19}H_{14}(C_7H_5O)_4N_4$.

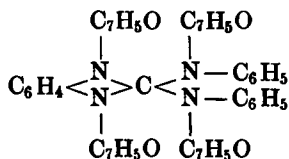
Di-phenylamido-methylen-*o*-phenyldiamin und sehr stark überschüssiges Benzoësäureanhydrid (1 g mit 9 g) wurden unter Verschluss eine Stunde auf 220° erhitzt. Das erkaltete Versuchsrohr enthielt eine tief rothe, ganz feste, krystallinische Masse. Sie schmolz auf dem Wasserbade bei der Extraction mit verdünnter Sodalösung (Wegschaffung von Benzoësäure und überschüssigem Benzoësäureanhydrid), erstarrte aber später wieder. Rückstand abgewaschen und getrocknet. Durch warmes Benzol ging er vollständig in Lösung. Diese war stark roth und nach längerem Rückflusssieden mit Thierkohle als Filtrat noch hellgelb gefärbt. Ich habe das Benzol verjagt, die rückständige, gelbe, krystallinische Substanz in warmem Aether aufgenommen und sie daraus beim Erkalten und Eindunsten in körnigen bis kurzprismatischen oder tafelförmigen, weissen Kryställchen erhalten. Schmelzpunkt der umkrystallisirten Substanz constant $147-148^\circ$.

Die Elementaranalyse stimmte auf das erwartete tetrabenzoylirte Diphenylmethylenphenylentetramin.

	Berechnet für obigen Körper	Gefunden
Kohlenstoff	78.55	78.49 pCt.
Wasserstoff	4.74	4.96 »
Stickstoff	7.80	8.09 »

Das Tetrabenzoylderivat löst sich leicht in kaltem und heissem Benzol und Alkohol, spärlich in kaltem und reichlich in warmem und Aether. — Verdampft rückstandslos.

Während das dibenzoylirte Di-phenyl-amidomethylen-*o*-phenyldiamin, nach Maassgabe der verschiedenen Vertheilung seiner zwei Benzoyle auf die vier Imidogruppen, in drei isomeren Modificationen sollte existiren können, ist dagegen nur ein einziges analog constituirtes Tetrabenzoylderivat denkbar, nach Formel:



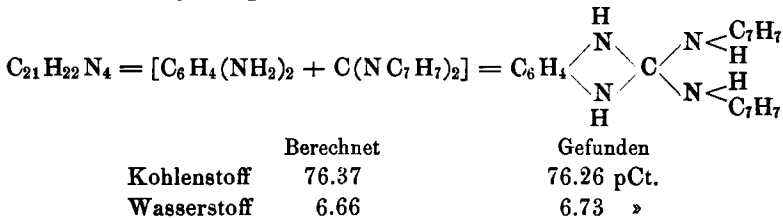
Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenyldiamin.

Bei der Darstellung dieser Base verfare ich nahezu gleich wie bei derjenigen des diphenylamidirten Methylen-*o*-phenyldiamins.

Die Mischung gleicher Moleküle Carbodi-*p*-tolylimid und *o*-Phenyldiamin bildete nach 3—4stündigem Erhitzen auf $130-140^\circ$

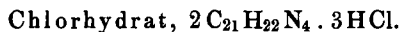
einen dunkelbraunen, paratoluidinartig riechenden, dicken Syrup. Er blieb zunächst auch in der Kälte so, wurde aber nach einigen Tagen fest, krystallinisch und leicht pulverisirbar. Beim Auskochen mit etwas Benzol verlor das dunkle Pulver den meisten Farbstoff. Ich habe es hierauf in vielem kochendem Benzol aufgenommen und in der beim Diphenylmethylenphenylentetramin beschriebenen Weise mit Petroläther gereinigt. — Auch hier bestanden die Krystalle aus feinen, weissen Nadeln mit ganz leichtem Rosastich. Sie schmolzen bei 185—186°.

Nach Analyseergebniss war folgende Substanz entstanden:



Das Di-tolylamido-methylenphenylendiamin erinnert in den Löslichkeitsverhältnissen fast durchweg an die correspondirende diphenylamidirte Base. Es siedet oberhalb 400° so gut wie ohne Zersetzung. Der destillierte Körper erstarrt beim Erkalten glasartig und wird nach kurzer Zeit krystallinisch. Er krystallisirt besonders leicht. Ich erhielt ihn aus kochendem Benzol in weissen Nadeln bis feinen Prismen, aus Weingeist in weissen Täfelchen. Ihr Schmelzpunkt 186—187°. Der Luft ausgesetzt, nehmen die Krystalle Rosafarbe an.

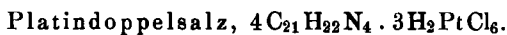
Das in concentrirter Schwefelsäure gelöste ditolylamidirte Methylenphenylendiamin (destillirtes oder undestillirtes Präparat) färbt sich mit etwas Kaliumnitrat tiefroth, mit Kaliumnitrit bräunlich-schwarz.



Krystallisirt aus der verdünnten, heissen, salzsauren Lösung des ditolylirten Tetramins in glänzenden, weissen, über Schwefelsäure und Aetzkalk matt werdenden Nadelchen. In dieser Weise getrocknete Substanz erfuhr bei 100° keine Gewichtsabnahme.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	13.84	13.63 pCt.

Diese Salzsäureverbindung löst sich reichlich in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht auch in kaltem Alkohol, dagegen so gut wie nicht in Petroläther und in Aether.



Nach üblichem Fällungsverfahren dargestellt. Röthlichgelber, flockiger, mikronadlig-krystallinischer Niederschlag. Löslichkeitsver-

hältnisse gleichen durchaus denen des Platindoppelsalzes der diphenylamidirten Methylenphenylenbase.

Die lufttrockene Verbindung entliess bei 120° 8 Moleküle Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Wasser	5.34	5.40	5.46 pCt.

Ihre Zusammensetzung entsprach dann derjenigen nach obiger Formel:

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	39.55	39.56	pCt.
Wasserstoff	3.69	3.85	»
Platin	22.89	22.58	22.89 »

Sulfat, $C_{21}H_{22}N_4 \cdot H_2SO_4$.

Bereitet wie das Sulfat des Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylen-diamins. Nadelige, weisse Krystalle. Durch Umlösen in reinem heissem Wasser erhielt ich noch ähnliche, doch längere und glänzendere Nadeln.

Exsiccatorrockene Verbindung

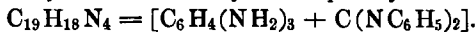
	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	22.90	22.72 pCt.

Das Sulfat wird von kaltem Wasser sehr wenig, von heissem leicht, von kaltem Weingeist spärlich und von heissem reichlich gelöst. Nicht löslich ist es in Aether.

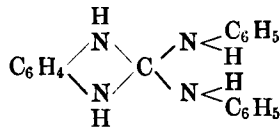
Zusammenfassung.

Gegenstand der Untersuchung: Condensationsproducte aus gleichen Molekülen des Orthophenyldiamins und Carbodiphenylimids bezw. Carbodiparatolyimids, $C_{19}H_{18}N_4$ und $C_{21}H_{22}N_4$. — Wurden direct synthetisch erhalten, bei 130—140°.

Di-phenylamido-methylen-*o*-phenyldiamin,



Constitutionsformel, als dem Derivat eines Orthodiamins zukommend, wahrscheinlich:

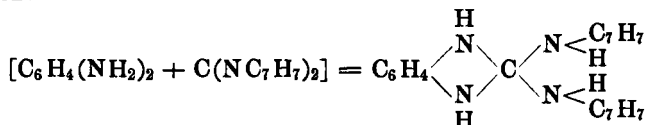


Neue Base krystallisirt in weissen Nadeln oder Täfelchen, welche sich leicht röthen. Schmilzt bei 159—160°. Destillirt fast ohne

Zersetzung. Löst sich reichlich in warmem Aether, leicht in Alkohol. Bildet unschwer krystallisirende, beständige Salze.

Dargestellt wurden das Chlorhydrat, Platindoppelsalz und Sulfat: $2C_{19}H_{18}N_4 \cdot 3HCl$; $4C_{19}H_{18}N_4 \cdot 3H_2PtCl_6$; $C_{19}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$.

Ganz ähnliche Eigenschaften für sich und in den correspondirenden Salzen besitzt das Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylen-diamin:



Weisse Nadeln bis feine Prismen oder kleine Tafeln. Röthen sich schwach an der Luft. Schmelzpunkt $186-187^\circ$. Das Tetramin destillirt in der Hauptsache unzersetzt.

Untersuchte Salze: $2C_{21}H_{22}N_4 \cdot 3HCl$; $4C_{21}H_{22}N_4 \cdot 3H_2PtCl_6$; $C_{21}H_{22}N_4 \cdot H_2SO_4$. Auffallen müssen hier und bei der Diphenylmethylenphenylenbase die Zusammensetzung der Chlorhydrate und Platindoppelsalze¹⁾.

Weiter sind aus dem Diphenylmethylenphenylentetramin durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf $130-140^\circ$ beziehungsweise 220° ein di- und tetrasubstituirtes Derivat:



dargestellt worden. Krystallisiren beide leicht. Schmelzpunkt der Dibenzoyl- resp. Tetrabenzoylverbindung $164-165^\circ$ und $147-148^\circ$.

Die Bildung des Tetrabenzoylkörpers spricht am ehesten für das Vorhandensein von vier Imidgruppen im Molekül der Ausgangsbasis und stützt insofern die für diese, auf Grund der besonderen synthetischen Verhältnisse a priori vorauszusetzende Structurformel.

Zuzüglich sei speciell hier erwähnt, dass das Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylen-diamin oberhalb 200° noch ein Molekül Carbodiphenylimid zu binden vermag. Dabei erhalten eine gut charakterisirte Base, welche unschwer in tetrasäureradicals-substituirte Abkömmlinge übergeht.

Einlässliche Mittheilungen hoffe ich in nicht langer Zeit machen zu können.

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

¹⁾ Siehe bezüglich analoger Verbindungen: Dahm und Gasiorowski, loc. cit.