

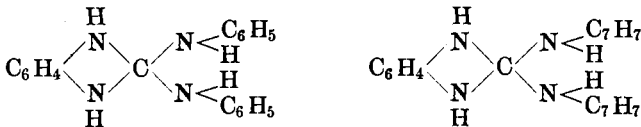
temperatur zu blätterartigen Krystallen und lieferten bei der Analyse den Chlorgehalt des Succinylchlorids. Ob die Verbindung ein isomeres oder das bekannte in reinerem Zustande ist, mögen weitere von mir angestellte Versuche entscheiden.

Bonn, den 9. December 1889.

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

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe¹⁾, entstehen beim Erhitzen gleicher Moleküle des Carbodiphenylimids, bezw. Carbodi-*p*-tolylimids und von *o*-Phenylendiamin gut krystallisirende Basen: das Di-phenylamido- und Di-*p*-tolylamidomethylen-*o*-phenylendiamin:



Diese Körper charakterisiren sich durch grosse Beständigkeit und destilliren z. B. bei hoher Temperatur ohne Zersetzung.

Nachträgliche Spaltungsversuche an der Diphenylamidobase mit 20procentiger Salzsäure fielen negativ aus; bei 150—200°, ja 240 bis 250° trat eine irgendwie nennenswerthe Spaltung nicht ein.

Ausser mehreren Salzen des diphenylamidirten und ditolylamidirten Methylen-*o*-phenylendiamins habe ich auch ein Dibenzoyl- und Tetrabenzoylderivat der ersteren Base schon beschrieben. Gut charakterisirte, acetylrte Abkömmlinge derselben waren aber nicht erhältlich.

Nun meine Erfahrungen über einige weitere Derivate der phenylamidirten und dann der tolylamidirten Methylenphenylenbase.

Dimethylirtes Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylen-diamin, C₁₉H₁₆(CH₃)₂N₄.

Die Phenylenbase wurde in holzgeistiger Lösung mit Aetzkali und überschüssigem Methyljodür gut 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, worauf ich das unveränderte Jodür und den meisten Holzgeist ab-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1635.

destillirte, dann Wasser zusetzte. Ausgiebiger, flockiger, weisser Niederschlag. Derselbe schoss aus seiner alkoholischen Lösung beim langsamen Abdunsten in farblosen, büschlig gestellten Nadeln bis feinen Prismen an und wurde durch neue Krystallisationen ganz rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{21}H_{22}N_4$	Gefunden
Kohlenstoff	76.36	76.51 pCt.
Wasserstoff	6.67	6.58 »
Stickstoff	16.97	17.17 »

Die dimethylirte Base schmilzt noch nicht bei 200° , bräunt sich aber und zersetzt sich allmählich. Sie ist in kochendem Wasser etwas löslich, fast unlöslich in Aether, ebenso in kaltem Benzol, in heissem löst sie sich reichlich, in kaltem Weingeist spärlich, in heissem leicht.

Versuche zur Darstellung von tetramethylirter Base bei 120 bis 130° mit Holzgeist, stark überschüssigem Aetzkali und Jodmethyl ergaben eine ölige, noch nicht ausreichend gereinigte Verbindung.

Tetranitrosoderivat des Di-phenylamido-methylen-
o-phenylendiamins, $C_{19}H_{14}(NO)_4N_4$.

Ich setzte zur ununterbrochen gut gekühlten Lösung der Methylenphenylenbase (1 g) in Eisessig nach und nach bis zum Ueberschuss ¹⁾ eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit (2 g 97 procentiges Nitrit statt theoretisch erforderter 0.94 g). Besonders gegen Schluss starke Entwicklung rothbraunen Dampfes. Reichlich trat hierbei eine hellgelbe, aus feinen Nadeln bestehende Substanz auf. Die Reactionsmasse wurde zu viel Wasser gesetzt. Neue Ausscheidung gelber, feiner Nadeln; Niederschlag wurde abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Krystallisationsversuche aus Aether, Benzol und noch andern Solventien führten nicht zum Ziel. Wohl sind zum Theil recht hübsche Krystallnadeln erhalten worden, aber immer entstand, in Folge partieller Zersetzung, auch dunkle, schmierige Substanz.

Ich habe daher das nicht umkrystallisirte, übrigens sehr schön und rein aussehende Präparat, welches bei ca. $137-138^{\circ}$ schmolz, im Exsiccator getrocknet und ohne Weiteres analysirt.

	Ber. für $C_{19}H_{14}(NO)_4N_4$	Gefunden
Kohlenstoff	54.54	54.37 — pCt.
Wasserstoff	3.35	3.26 — »
Stickstoff	26.80	27.09 26.82 »

Die Tetranitrosoverbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, reichlich in heissem Benzol, dess-

¹⁾ Mit Ausschluss eines Ueberschusses an Natriumnitrit dargestelltes Präparat besitzt weniger gute Eigenschaften und besteht muthmasslich aus mehr denn nur einer Nitrosoverbindung.

gleichen schon in der Kälte in Aether und Eisessig. Auch von verdünnter, warmer Salzsäure und Schwefelsäure wird sie reichlich aufgenommen.

Bei ca. 110° erlitt der Nitrosokörper fortgesetzte Gewichtsabnahme und färbte sich dunkler, ohne dass sich die Krystallconfiguration zunächst ersichtlich änderte.

Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure gab die Nitroverbindung ausgezeichnet die Liebermann'sche Reaction. Nur concentrirte Schwefelsäure allein bewirkte Schwarzfärbung, welche ausnahmsweise in's Grüne umschlug, meistens aber nach wenigen Minuten bis an ein lichtiges Gelb verschwand.

Diacetylrtes Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin,
 $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_4$.

Die tolylamidirte Base löste sich in Essigsäureanhydrid (1 g und 3 g) unter gelinder Erwärmung, worauf die ganze Masse erstarrte. Ich habe sie, behufs vollständiger Reaction, ca. 1 Stunde auf 120° erhitzt, dann die dickölige Schmelze mit Wasser und mit Sodalösung behandelt. Rückstand ein dichter, grauer Körper. Dieser krystallisirte aus verdünntem, warmem Alkohol in gruppenweise vereinigten, feinen, weissen Nadeln. Wiederholte Krystallisation, nach demselben Verfahren, änderte die Eigenschaften des Präparates nicht. Und ebensowenig die Krystallisation aus einem Benzol-Petroläthergemisch. Schmelzpunkt der Verbindung constant 142—143°.

Ihre Analyse stimmte auf ein diacetylrtes Ditolylmethylenphenylentetramin, $C_{25}H_{26}N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.46	72.31 pCt.
Wasserstoff	6.28	6.01 »
Stickstoff	13.53	13.70 »

Das Diacetylderivat löst sich auch in kaltem Alkohol und Benzol leicht, in warmem Aether reichlich, fast gar nicht in Petroläther. Auf Platinblech verdampft es rückstandslos.

Versuche zur Darstellung von tetracetylrtem Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin bei 160° mit sehr stark überschüssigem Essigsäureanhydrid lieferten allein diacetylrte Verbindung.

Bei 180° entstand unter sonst gleichen Umständen ein dunkler, unerquicklicher Körper, dessen Reinigung nicht zu erzielen war.

Dibenzoylrtes Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin,
 $C_{21}H_{20}(C_7H_5O)_2N_4$.

Angewandt 1 g Base und 5 g Benzoësäureanhydrid. Sie wurden 1 Stunde auf 130—140° erhitzt. Das dunkelbraune, auch in der

Kälte ölige, aber bei der Extraction mit Sodalösung erstarrte und lichter gewordene Reactionsproduct schoss aus kochendem Alkohol an in mehrentheils büschlig geordneten, glänzenden, farblosen Nadeln bis feinen Prismen. Neue Krystallisation brachte reines Präparat vom constanten Schmp. 184—185°.

Nach Analysenbefund war dibenzoylirte Base, $C_{35}H_{30}N_4O_2$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.07	78.03 pCt.
Wasserstoff	5.58	5.43 »
Stickstoff	10.41	10.56 »

Ist löslich: reichlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, dergleichen in heissem Benzol, wenig in Aether und so gut wie nicht in Petroläther.

Tetrabenzoylderivat, $C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_4N_4$.

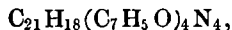
Entsteht ziemlich schwieriger als entsprechendes Derivat des Diphenylamido-methylenphenylendiamin. Deshalb wurden Ingredientien — 2 g Di-tolylamido-methylenphenylendiamin und 18 g Benzoësäureanhydrid — länger und höher erhitzt, nämlich 2½ Stunden auf 240—250° (statt 1 Stunde und 220°). Rohrinhalt eine krystallinische, dunkelrothe Masse. Bei der anhaltenden Digestion mit warmer Sodalösung (Wegschaffung des stark überschüssigen Säureanhydrids und von entstandener Säure) verschwand der allermeiste Farbstoff. Rückstand nur noch hellbraun. Derselbe löste sich erst in sehr vielem kochendem Alkohol und schoss daraus beim Erkalten an in kleinen, feinen, weissen, glänzenden Nadeln, welche nochmals aus kochendem Alkohol oder aus kochendem Cumol krystallisirt wurden. Aus letzterer Lösung erhält man sie so, als ob sie in kleinen Büscheln um und um an Stengeln sitzen würden. Schmelzpunkt der Verbindung auffallend hoch, 273—274°.

Elementaranalyse:

	Berechnet für Tetrabenzoylderivat	Gefunden
Kohlenstoff	78.82	78.88 pCt.
Wasserstoff	5.10	5.24 »
Stickstoff	7.51	7.67 »

Löst sich: wenig in kaltem Alkohol und Benzol, nicht reichlich beim Erhitzen, fast nicht in Aether und Petroläther, auch sehr wenig in kaltem Cumol, aber reichlich beim Kochen.

Auf Platinblech verdampfte die tetrabenzoylirte Base,



vollständig, während die Dibenzoylverbindung etwas Kohle zurückliess.

Tetranitrosoderivat des Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamins, $C_{21}H_{18}(NO)_4N_4$.

Nitrosirungsverfahren gleich demjenigen bei der Nitrosirung der correspondirenden diphenylamidirten Base. Ueberschüssiges Natriumnitrit wiederum zu empfehlen.

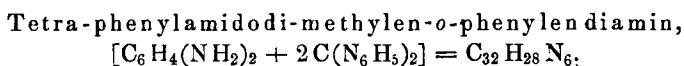
Die Tetranitrosoverbindung krystallisirte zum Theil direct aus dem Eisessig, gleichfalls in feinen gelben Nadeln. Auf Wasserzusatz nahm die Ausscheidung stark zu. Krystallisationsversuche förderten nicht — aus gleichem Grunde wie bei früher besprochener Nitrosoverbindung.

Der Stickstoffgehalt der exsiccatorgetrockenen Präparate that dar, dass im Titel genannte Substanz entstanden war.

	Ber. für $C_{21}H_{18}N_8O_4$	Gefunden	
Stickstoff	25.11	25.21	24.95 pCt.

Der neue Nitrosokörper entwickelt gegen 120° rothbraunen Dampf, färbt sich hierbei dunkler und schmilzt bei circa 130° . Löst sich leicht in Alkohol, Aether, auch in warmem Benzol, so gut wie nicht in Petroläther. Giebt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure die Reaction der Nitrosokörper. Durch concentrirte Schwefelsäure ohne Weiteres erfolgt Schwarzfärbung, welche in wenigen Minuten einem blassen Violett weicht.

Nach Dahm und Gasirowski ¹⁾ wirkt Carbodiphenylimid auf das Diphenylamidomethylen-*o*-toluylendiamin (Product aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und sogenanntes *o*-Toluylendiamin) bei 130 — 140° nicht ein. Indessen wird bei höherer Temperatur muthmaasslich doch eine neue Base entstehen, was folgende Erfahrungen nahe legen.



Carbodiphenylimid und *o*-Phenylendiamin — gleiche Moleküle — wurden einige Zeit bei 140° gehalten, dann das Product (Diphenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin) mit noch einem Molekül des Dimids vermischt und höher, ein Paar Stunden auf 200° erhitzt. Die dicksyrupöse, ziemlich dunkle Schmelze roch anilinartig; in ein Uhren-
 glas umgefüllt, erstarrte sie sehr rasch zu einer harten, glasartigen Masse, welche selbst nach Wochen keine Krystallisation zeigte, übrigens spröde und leicht zu pulvern war.

Durch warmen Weingeist ging alles leicht in Lösung. Diese schied beim Erkalten und Eindunsten, trotz ihrer stark braunen Farbe,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3057.

doch nur wenig gefärbte Krystalle aus, welche durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren ganz farblos und vom constanten Schmelzpunkt 138—139° erhalten wurden.

Ihre Analyse stimmte auf eine Verbindung aus 1 Mol. *o*-Phenylendiamin und 2 Molekülen Carbodiphenylimid, also ein Hexamin, welches wenigstens vorläufig »Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylen-diamin« heissen mag.

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_6$	Gefunden
Kohlenstoff	77.42	77.69 pCt.
Wasserstoff	5.65	5.79 »
Stickstoff	16.93	16.76 »

Das Hexamin lässt sich unschwer in gut ausgebildeten prismatischen Krystallen erhalten.

Hr. Dr. Schall war so freundlich, dieselben zu messen, wofür ihm auch hier bester Dank ausgedrückt sei.

Ich lasse seine Angaben folgen:

Krystallsystem: rhombisch.

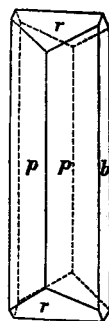
$$a : b : c = 0.66334 : 1 : 0.5685.$$

Beobachtete Formen:

$$p = \{ 110 \} \infty P, \quad b = \{ 010 \} \infty \check{P} \infty, \quad r = \{ 101 \} \bar{P} \infty.$$

Entwicklung: Dünn prismatisch nach der Vertical-Axe.

	Gemessen	Berechnet
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	$81^\circ 11\frac{2}{3}'$	—
$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$67^\circ 7'$	—
$p : b = (110) : (010) =$	$56^\circ 32'$	$56^\circ 26\frac{1}{2}'$
$r : p = (101) : (110) =$	$57^\circ 17\frac{1}{4}'$	$57^\circ 6\frac{2}{3}'$
$r : b = (101) : (010) =$	$90^\circ 21\frac{1}{2}'$	$90^\circ 0'$



Spaltbarkeit nach *b*, durch welches das Axenbild sichtbar. Durchsichtig mit gut entwickelten, glänzenden Flächen. Es fanden sich nur die angegebenen an sämtlichen beobachteten Individuen.

Die neue Base löst sich: reichlich bis leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leicht in den warmen Flüssigkeiten, so gut wie nicht in Petroläther. Ihres Schmelzpunktes ist schon gedacht worden. Sie destillirte bis an sehr wenigen Rückstand, doch nicht ohne Zersetzung. Destillat ein ganz dicker, hellgelber Syrup. Dasselbe liefert bei erneuter Destillation ein bis 200° übergelendes Oel und einen bei höherer Temperatur siedenden Körper, welcher in der Vorlage bald glasartig erstarrte.

Erste Fraction erwies sich als Anilin durch Geruch, charakteristische Reaction mit Chlorwasser u. s. w. Das Acetylderivat (bereitet durch

Kochen mit Eisessig) krystallisirte in farblosen, wie Acetanilid aussehenden Blättern mit dessen Schmelzpunkt 112—113°.

Die zweite glasartig erstarrte Fraction (Hauptmenge) wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten, welche den Habitus des Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylen-diamins, auch dessen Farbenreactionen (s. diese Berichte XXII, 1636) zeigten und bei 158—159° schmolzen statt 159—160°, wie für jene Base angegeben wird.

Dass kein anderer Körper vorlag, bestätigte die Elementaranalyse.

	Ber. für $C_{19}H_{18}N_4$	Gefunden
Kohlenstoff	75.50	75.38 pCt.
Wasserstoff	5.96	5.85 »
Stickstoff	18.54	18.62 »

Hiernach zerfällt die tetraphenylamidirte Methylenphenylenbase durch höhere Temperatur, wenigstens der ganz überwiegenden Hauptmenge nach, in diphenylamidirte Base und Anilin.

Das in concentrirter Schwefelsäure aufgenommene Hexamin färbt sich auf Zusatz von etwas Kaliumnitrat hellbraun, Kaliumnitrit intensiv dunkelbraun.

Bemerkenswerther und nicht vorauszusehender Weise wird die secundär erhaltene Base im Gegensatz zur primären Verbindung durch Salzsäure relativ unschwer zersetzt.

Ich erhitzte das Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylen-diamin mit 20procentiger überschüssiger Salzsäure ca. 4 Stunden auf 150°. Das Versuchsrohr war durchsetzt von langen, weissen, prismatischen Nadeln in schwach gelblicher Flüssigkeit. Kein Druck vorhanden.

Die abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle (A; Mutterlauge B) erwiesen sich als frei von Chlor. Sie schmolzen bei 245—246° und nicht anders nach der Krystallisation aus Weingeist, aus dem sie in Nadeln bis feinen Prismen anschossen.

Basische Eigenschaften der Verbindung gleich null. Aussehen conform demjenigen des Carbanilids, nur dass dieses bei 235° und nicht bei 245—246° schmelzen soll.

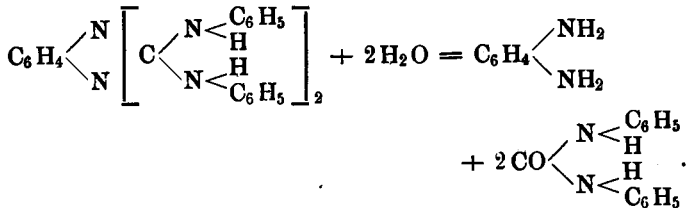
Doch die Elementaranalyse that dar, dass kein anderer Körper entstanden war.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	73.59	73.39 — pCt.
Wasserstoff	5.66	5.73 — »
Stickstoff	13.21	13.06 13.16 »

Neben dem Diphenylharnstoff hatte sich muthmaasslich Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylen-diamin gebildet. Doch erzeugte überschüssige Natronlauge in der von den Harnstoffkrystallen (im Versuchsrohr) unter Nachwaschen getrennten Lösung keinen Niederschlag.

Nunmehr war an *o*-Phenylendiamin zu denken. Ich habe die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgezogen. Destillationsrückstand der Auszüge eine syrupöse, hierauf krystallinisch erstarrte Substanz vom Verhalten erwähnten Diamins. Zu deren alkoholischer Solution in Eisessiglösung gesetztes Phenanthrenchinon veranlasste beim Erwärmen fast sofort einen hellgelben, feinnadligen Niederschlag, welcher bei 216—217° schmolz, sich mit concentrirten Mineralsäuren tiefroth färbte und hiernach zweifelsohne Hinsberg's¹⁾ Phenanthrazin war.

Das Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin war im Sinne folgender Gleichung zerlegt worden:



Die Spaltung des Hexamins geht, wie eine quantitative Bestimmung erweist, glatt vor sich.

1.014 g dieser Base (Versuchsverhältnisse wie oben angegeben) lieferten 0.8524 g Diphenylharnstoff statt 0.8631 g, d. s. 98.74 pCt. der theoretischen Menge.

Mit Säuren bildet das Hexamin krystallisirende Salze, zum Theil von ungewöhnlicher Zusammensetzung.

Chlorhydrat, $2\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6 \cdot 3\text{HCl}$.

Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure auch in der Wärme nicht leicht. Beim Erkalten schießen kleine, dünne, farblose Tafeln an. Chlorgehalt des scharf (120°) getrockneten Salzes.

Berechnet für obige Formel	Gefunden	
Chlor 9.67	10.10	9.83 pCt.

Die Salzsäureverbindung wird von kaltem reinem Wasser wenig, von heissem leicht gelöst, auch leicht von Alkohol, so gut wie nicht von Aether.

Platindoppelsalz, $4\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Zu einer warmen alkoholisch-salzsäuren Lösung der Base wurde überschüssig in gleicher Lösung Platinchlorid gesetzt. Beim Erkalten bildeten sich in grosser Menge kleine aber hübsche, gestreifte, orange-rothe Täfelchen.

Analysirt bei 120° getrocknete Verbindung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 340.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
Kohlenstoff	47.81	47.76	— pCt.
Wasserstoff	3.67	3.67	— „
Platin	18.16	18.36	18.28 „

Das Doppelsalz ist in Wasser und Aether unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig und auch in heissem nur schwer löslich.

Sulfat, $C_{32}H_{28}N_6 \cdot 2H_2SO_4$.

Krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in einzeln auftretenden, kleinen, farblosen, prismatischen Nadeln. Löst sich in kaltem Wasser wenig, in kaltem Weingeist reichlich, in den beiden heissen Flüssigkeiten leicht, nicht in Aether.

Scharf getrocknetes Salz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	28.32	28.09 pCt.

Tetramethylirtes Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{32}H_{28}(CH_3)_4N_6$.

Die tetraphenylamidirte Base wurde in holzgeistiger Lösung mit überschüssigem Aetzkali und sehr stark überschüssigem Jodmethyl ca. 2 Stunden rückfliessend erhitzt, dann die meiste Flüssigkeit abdestillirt und zum Rückstand viel Wasser gesetzt. Reichlicher flockiger, bis an schwachen Rosastich weisser Niederschlag. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Derselbe krystallisirte aus warmem Benzol in schönen, weissen, prismenähnlichen Nadeln, welche direct und nach erneuter Krystallisation bei 181—182° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
Stickstoff	15.22	15.25	15.35 pCt.

Die Tetramethylverbindung löst sich leicht in Alkohol, reichlich namentlich beim Erwärmen in Aether und Benzol. Durch Mineralsäuren wird sie leicht aufgenommen. Verdampft bis an geringen kohligen Rückstand.

Tetracetylderivat, $C_{32}H_{24}(C_2H_3O)_4N_6$.

Ingredientienmenge: 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g Tetraphenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin. Versuchsdauer und Temperatur: 1 Stunde und 120—130°. Hellgelbe, ölige Reaktionsmasse. Nach der Extraction mit Sodalösung und mit Wasser zurückgeblieben ein harter, wenig gefärbter Körper. Krystallisirte aus warmem Benzol-Petroläthergemisch in Gruppen aus weissen, wohl ausgebildeten, dünnen Prismen. Schmelzpunkt constant 125—126°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{40}H_{36}N_6O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	72.29	72.01 pCt.
Wasserstoff	5.42	5.57 »
Stickstoff	12.65	12.74 »

Das Acetylderivat löst sich (auch in der Kälte) leicht in Alkohol, Aether und Benzol, in Petroläther nur sehr wenig.

Tetrabenzoylderivat, $C_{32}H_{24}(C_7H_5O)_4N_6$.

Ingredientienmenge, Versuchstemperatur und Versuchsdauer: 1 g Tetraphenylamidodi-methylenphenylenbase und 5 g Benzoësäureanhydrid; 140—150°; 1½ Stunden. Ueberschüssiges Säureanhydrid wie üblich entfernt. Rückstand compacte, hellgelbliche Substanz. Diese wurde aus heissem Alkohol rein krystallisirt. So als einziges Product erhalten einzeln stehende kleine, doch dicke, farblose Nadeln bis Prismen. Invariabler Schmelzpunkt 181—182°.

Untersucht stark getrocknetes Präparat.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9.21	8.61 9.01 pCt.

Die Tetrabenzoylverbindung ist löslich: spärlich in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, dessgleichen in kaltem Benzol, in heissem reichlich und fast gar nicht in Petroläther. Verflüchtigt sich auf Platinblech, trotz so hohen Moleculargewichts, rückstandslos.

Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin,

Darstellungsverfahren demjenigen correspondirender tetraphenylamidirter Base ähnlich.

o-Phenylendiamin und Carbodi-*p*-tolylimid, je ein Molekül, wurden einige Zeit auf 130—140°, hierauf, nach Zugabe eines zweiten Moleküls des Diimids, noch 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Dickölige, stark braune Reaktionsmasse. Sie ging beim Erkalten rasch über in ein hartes, sprödes, andauernd amorphes Glas. Dieses krystallisirte aus heisser alkoholischer Lösung in kleinen, doch hübschen, schon nahezu weissen und nach dem Umkrystallisiren rein weissen Nadeln. Auch die Krystalle der verschiedenen Mutterlaugen hatten ganz denselben Habitus.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{36}H_{36}N_6$	Gefunden
Kohlenstoff	78.26	78.30 pCt.
Wasserstoff	6.52	6.62 »

Das reine tetratolylierte Hexamin schmilzt constant bei 115—116°. Verdampft, wenigstens in kleiner Menge, ohne Kohlebildung. Ist löslich: reichlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol oder Benzol, wenig bezw. nur spurenweise in Aether und Petroläther.

Reine concentrirte Schwefelsäure bewirkt farblose Lösung. Diese färbt sich auf Zusatz von etwas Kaliumnitrat dunkelbraun, etwas Kaliumnitrit tief röthlichbraun.

Mit 30 procentiger Salzsäure bei 150° zersetzt sich das Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin ganz entsprechend der tetra-phenylirten Base. — Druck im Versuchsrohr Null. Reactionsproduct gelbliche Flüssigkeit und syrupöse, dann harzige, schliesslich langsam grossblättrig krystallinisch gewordene Ausscheidung. — In Lösung *o*-Phenylendiamin. Nachgewiesen durch die Rothreaction mit Eisenchlorid und unter Darstellung von Phenanthrazin. Dessen Schmelzpunkt gefunden 216° statt 217°. — Krystallinisch gewordene Ausscheidung schoss aus Weingeist an in Nadeln vom Habitus des Di-*p*-tolylharnstoffs und vom Schmp. 254°, während Weith für diesen Körper 255° angiebt.

Die Salze auch des tetratolylierten Hexamins besitzen gute Eigenschaften.

Chlorhydrat, $2C_{36}H_{36}N_6 \cdot 3HCl$.

Krystallisirt aus der alkoholischen oder besser wässerigen salzsauren Lösung der Base in einzeln stehenden, kleinen, weissen, prismatischen Nadeln.

Löst sich sehr wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, nur spurenweise in Aether und nicht in Benzol.

Untersucht bei 100° getrocknete Verbindung.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor 8.78	9.02 pCt.

Platindoppelsalz, $4C_{36}H_{36}N_6 \cdot 3H_2PtCl_6 (+ 15H_2O)$.

Vermischte warme alkoholische Lösungen des salzsauren Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamins und von Platinchlorid scheiden obiges Doppelsalz — mässige Verdünnung vorausgesetzt — nach und nach aus in orangerothern, relativ grossen, schönen Tafeln.

Das Doppelsalz löst sich nicht in Wasser, Aether oder Benzol, nur sehr wenig in kaltem, reichlich in warmem Alkohol.

Lufttrockenes Präparat entliess bei 100° ca. 15 Mol. Wasser.

Berechnet für 15 Moleküle	Gefunden
Wasser 7.28	7.39 pCt.
Berechnet für anhydr. Verbindung	Gefunden
Platin 16.98	17.10 pCt.

Sulfat, $C_{36}H_{36}N_6 \cdot 2H_2SO_4$.

Krystallisirte aus der warmen schwefelsauren Lösung der Base in nicht zusammenhängenden, schönen, weissen Nadeln. Wurde, zu

völliger Reinigung, noch aus reinem kochendem Wasser umkrystallisirt.

Löst sich spurenweise in kaltem, reichlich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem, so gut wie nicht in Benzol und Aether.

Angewandt bei 100° getrocknetes Sulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	26.20	26.32 pCt.

Tetracetylirtes Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{36}H_{32}(C_2H_5O)_4N_4$.

Angewandt: 1 g Base und 9 g Essigsäureanhydrid. Wurden 1 Stunde auf 120—130° erhitzt. Hellgelbe ölige Reactionsmasse. Bei Extraction mit Sodalösung blieb ein fester, wenig gefärbter Körper zurück.

Derselbe schoss aus warmem Benzol in kleinen, weissen, körnigen Krystallen an, welche direct und umkrystallisirt bei 114—115° schmolzen.

	Berechnet	Gefunden	
Stickstoff	11.67	11.56	11.81 pCt.

Die Acetylverbindung löst sich leicht in Alkohol, mässig in kaltem, leicht in heissem Benzol, sehr wenig in kaltem Aether, reichlich in heissem und nur spurenweise in Petroläther.

Tetrabenzoylderivat $C_{36}H_{32}(C_7H_5O)_4N_6$.

Ingredientienmenge: 1 g Base und 6 g Benzoësäureanhydrid. Sind 1 Stunde auf 130—140° erhitzt worden.

Der ziemlich dunkle Rückstand von der Extraction mit Sodalösung wurde durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol in Gruppen aus feinen, farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 145—146°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{64}H_{52}N_6O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	79.34	79.25 pCt.
Wasserstoff	5.37	5.34 »
Stickstoff	8.68	8.62 »

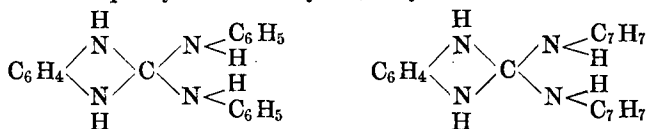
Die tetrabenzoylirte Base schmilzt constant bei 145—146°. Verdampft in kleiner Menge, wie das Acetylderivat, rückstandslos. Ist löslich: reichlich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem Benzol, leicht in den beiden heissen Flüssigkeiten, reichlich in Aether, fast gar nicht in Petroläther.

Noch habe ich ein tetranitrosirtes wie Tetra-phenylamido- so auch Tetra-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin darzustellen beabsichtigt.

Ich versetzte obige Hexamine in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumnitrit, doch die erwartete Nitrosirung trat merkwürdiger Weise nicht ein, wenigstens konnten nur die ursprünglichen Basen allein (Schmelzpunkte und überhaupt sämtliche Eigenschaften gleich; Probe auf Nitrosogruppen versagte) erhalten werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Mittheilung betrifft weitere Derivate und Reactionsverhältnisse der in diesen Berichten XXII, 1635 besprochenen, aus gleichen Molekülen Orthophenylendiamin und Carbodiphenylimid resp. Carbodi-*p*-tolylamid dargestellten Tetramine: Di-phenylamido-methylen-phenylen-diamin und Di-*p*-tolylamido-methylen-phenylendiamin:



Von Salzen dieser Basen war schon die Rede, auch von den Benzoylderivaten des diphenylirten Tetramins.

Nun werde erwähnt dessen:

Dimethylderivat, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}(\text{CH}_3)_2\text{N}_4$.

Erhalten aus Tetramin und Jodmethyl in holzgeistig-alkalischer Lösung. Bildet farblose Nadeln bis Prismen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 200° . Ist leicht löslich in heissem Weingeist, sehr wenig in Aether.

Darstellung eines Tetramethylderivats misslungen. Keine brauchbare Substanz erhalten.

Tetranitrosoderivat, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}(\text{NO})_4\text{N}_4$.

Bereitet aus Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, Eisessig und überschüssigem Natriumnitrit. Gelbe feine Nadeln. Schmelzen bei ca. $137\text{--}138^\circ$, zersetzen sich allmählich schon bei 100° . Sind reichlich bis leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Lösungen leicht veränderlich. Liefern zwar gut ausgebildete, aber durch entstandene dunkle Substanz verunreinigte Krystalle.

Diacetylirtes Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}_4$.

Ingredientien: Ditolylamidirte Methylenphenylenbase und Essigsäureanhydrid. Versuchstemperatur 120° . — Krystallisirt in weissen feinen Nadeln. Schmelzen $142\text{--}143^\circ$. In meisten üblichen Solventien leicht löslich.

Versuch um höher acetylirte Base erfolglos. Brachte unerquickliche Substanz.

Dibenzoyl- und Tetrabenzoylderivat, $C_{21}H_{20}(C_7H_5O)_2N_4$
und $C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_4N_4$.

Dargestellt aus Ditolylamido-methylen-*o*-phenyldiamin und überschüssigem Benzoësäureanhydrid bei 140 resp. 250°.

Beide Benzoylderivate krystallisiren in nadeligen Bildungen. Dibenzoylkörper schmilzt 184—185°, Tetrabenzoylkörper 273—274°. Letzterer durchweg viel weniger löslich als Dibenzoylverbindung.

Tetranitrosoderivat, $C_{21}H_{18}(NO)_4N_4$.

Bereitet wie entsprechendes Derivat des diphenylamidirten Methylenphenyldiamins. Ganz ähnliche Eigenschaften. Schmelzpunkt ca. 130°, doch schon vorher Zersetzung ersichtlich.

Durch die Erlangung namentlich von Tetranitrosoderivaten des Diphenylamido- und Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenyldiamins dürfte die für diese Basen¹⁾, im Sinne der Namenbildung, vorausgesetzte Constitution (wenigstens soweit zur Stunde ersichtlich) genügend bewiesen sein.

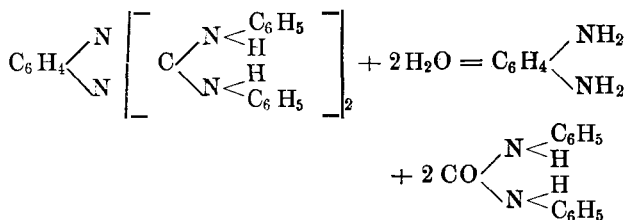
Carbodiphenylimid und das Di-phenylamido-methylen-*o*-phenyldiamin, gleiche Moleküle, bilden bei 200° eine neue Base, welche provisorisch:

Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenyldiamin,
 $[C_6H_4(NH_2)_2 + 2C(NC_6H_5)_2] = C_{32}H_{28}N_6$,

heissen möge.

Krystallisirt in farblosen Prismen. Schmelzpunkt 138—139°. Ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Destillirt nicht unzer setzt. Hierbei hauptsächlich gebildet: Anilin und Di-phenylamido-methylen-*o*-phenyldiamin.

Letzterer Körper widersteht 20proc. Salzsäure selbst bei 250°; die secundär erhaltene Base wird überraschender Weise schon bei 150° total zersetzt in Phenyldiamin und Diphenylharnstoff:



¹⁾ Im Anschluss an die von D. Widmann befürwortete Nomenclatur (Journ. für prakt. Chemie 38, 185) könnten obige Körper — offenbar Derivate eines dihydrirten Phenmiazols — etwa auch » μ -Di-phenylamido-phenmiazolin« und » μ -Di-*p*-tolylamido-phenmiazolin« geheissen werden.

Das Hexamin bildet gut charakterisirte Salze. Analysirt: Chlorhydrat, Platindoppelsalz und Sulfat: $2 C_{32}H_{28}N_6 \cdot 3 HCl$; $4 C_{32}H_{28}N_6 \cdot 3 H_2PtCl_6$; $C_{32}H_{28}N_6 \cdot 2 H_2SO_4$.

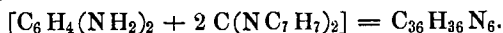
Vier Wasserstoffatome der tetraphenylirten Base lassen sich, nach bekannten Methoden, durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzen. Methyl-, Acetyl- und Benzoylverbindungen dargestellt, jene auf dem Wasserbad, diese bei 120 bis 150° .

Tetramethylverbindung, $C_{32}H_{24}(CH_3)_4N_6$. — Basische Substanz. Bildet prismatische Nadeln. Schmelzpunkt $181—182^\circ$. In meisten Solventien reichlich löslich.

Tetracetylderivat, $C_{32}H_{24}(C_2H_3O)_4N_6$. — Krystallisirt in farblosen Prismen. Schmelzpunkt $125—126^\circ$. Im Ganzen leicht löslich.

Tetrabenzoylderivat, $C_{32}H_{24}(C_7H_5O)_4N_6$. — Kleine dicke, farblose Prismen. Schmelzen schon bei $181—182^\circ$. Reichlich löslicher Körper.

Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin,



Bereitet aus Di-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin und Carbodi-*p*-tolylimid.

Krystallisirt in hübschen weissen Nadeln. Schmilzt bei $115—116^\circ$. Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Tetra-phenylamidodi-methylen-phenylendiamins.

Wird durch Salzsäure beim Erhitzen analog dieser Base zersetzt, bzw. in *o*-Phenylendiamin und Di-*p*-tolylharnstoff.

Bildet Salze, auch Substitutionsderivate, welche mit Abkömmlingen des tetraphenylirten Hexamins in Zusammensetzungsverhältnissen übereinstimmen und ähnliche Eigenschaften besitzen.

Dargestellt: $2 C_{36}H_{36}N_6 \cdot 3 HCl$; $4 C_{36}H_{36}N_6 \cdot 3 H_2PtCl_6$; $C_{36}H_{36}N_6 \cdot 2 H_2SO_4$.

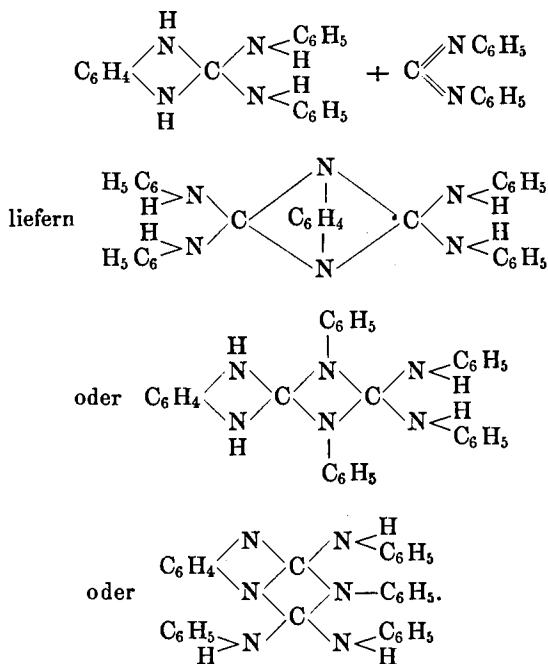
Tetracetylderivat, $C_{36}H_{32}(C_2H_3O)_4N_4$. — Kleine weisse, körnige Krystalle. Schmelzpunkt $114—115^\circ$.

Tetrabenzoylderivat, $C_{36}H_{32}(C_7H_5O)_4N_4$. — Nadelige weisse Krystallbüschel. Schmelzpunkt $145—146^\circ$.

Nitrosoderivate des Tetra-phenylamido- und auch Tetra-tolylamido-di-methylen-phenylendiamins nicht erhalten. Völlig unerwarteter Weise wirkte salpetrige Säure auf diese Basen nicht ein.

Mitgetheilte Resultate gewähren noch keinen genügenden Aufschluss über die nähere Constitution des sogenannten Tetra-phenylamido- bzw. Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamins.

Hält man übrigens fest, dass die Hexamine durch die directe Addition aromatischer Carbodiimide an Tetramine bekannter Constitution entstehen, so kommen für jeden obigen Körper drei verschiedene Structurformeln in Betracht, derart z. B. für das tetraphenylirte Hexamin im Sinne folgender Ausdrücke:



Weiteres Studium¹⁾ führt hoffentlich dazu, die richtigen Formeln ermitteln zu können.

Da mir meine Zeit die Ausführung dieser Untersuchung nicht gestattet, so wird sie von anderer Seite vorgenommen werden.

Universität Zürich.

Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

¹⁾ Muthmasslich wird sich das diphenylamidirte Methylene-*o*-phenylendiamin auch mit dem Carbodi-*p*-tolylimid, die jenem Diamin entsprechende di-*p*-tolylamidirte Base mit dem Carbodiphenylimid verbinden lassen. Sind die so dargestellten gemischten Hexamine nur ein und derselbe Körper, so würde — von immerhin möglichen Umlagerungen abgesehen — nach Analogieschluss, Formel I bewiesen sein, andernfalls aber wäre sie sicher ausgeschlossen und hätte man sodann noch zu entscheiden zwischen der II. und III. Formel. V. M.