

431. C. Schall und S. Paschkowetzky: Ueber die Existenz von Raumisomeren bei Carbodiphenylimid und Carbodi-*p*-tolylimid.

(Eingegangen am 15. August.)

Nach der Untersuchung W. Weith's (diese Berichte VII, 10 und 1306) über Carbodiphenylimid $C(NC_6H_5)_2$ existirt dasselbe anscheinend in zwei Modificationen: einer bei 168—170° schmelzenden und einer bei Zimmertemperatur zähflüssigen¹⁾. H. Will hat dagegen das homologe Carbodi-*p*-tolylimid nur in Form von Prismen erhalten, welche bei 60° schmelzen (l. c. XIV, 1488), das Carbodi-*o*-tolylimid nur flüssig (Will, Bielschowsky, l. c. XV, 1317). Es erscheint unwahrscheinlich, dass das Carbodiphenylimid in zwei Formen auftreten soll, das um 2 Methylgruppen differirende Carboditolylimid nur in einer.

Wir haben daher die beiden Diimide (Phenyl und *p*-Tolylverbindung) der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, da dieselben bei gewöhnlichem Barometerstand nicht ganz unzersetzt übersieden. Es werden in der That constante Siedepunkte erhalten.

Das bei genau stabiler Kochtemperatur Uebergehende besitzt auch genau die Zusammensetzung des Carbodiphenyl- resp. Carbodi-*p*-tolylimids. Davon haben wir uns durch Dampfdichte, Moleculargewichtsbestimmung in Lösung und Verbrennung des Destillats überzeugt.

So liefert reines, frisch vorbereitetes Carbodiphenylimid eine genau bei 218° unter 30.8 mm übergehende Fraction, welche exact die der Formel $C(NC_6H_5)_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Desgleichen ergibt in derselben Weise dargestelltes Carbodi-*p*-tolylimid ein constant bei 238° unter 31.5 mm Druck übergehendes Destillat, ganz analog das Atomzahlenverhältniss $C(NC_7H_7)_2$ aufweisend. Das bei 218° und bei 238° übergehende Destillat erstarrt alsbald und besitzt dann Schmelzpunkte, welche:

- a) von dem, bei der Destillation angewandten Druck (d. h. der Höhe der Siedetemperatur),
- b) von der Beschaffenheit des verwendeten Carbodiimids (ob frisch bereitet, oder bereits längere Zeit aufbewahrt) abhängen.

Unter genau gleichen Versuchsbedingungen bleibt jedoch der Schmelzpunkt sowie die Beschaffenheit des Destillats constant.

¹⁾ A. Laubenheimer (l. c. XIII, 2156) beschreibt noch ein bei 154° schmelzendes, nach seiner Ansicht polymeres Carbodiphenylimid.

Siedet man Carbodiphenylimid unter wechselndem, vermindertem Druck über, so lässt der bei verschiedenen Temperaturen schmelzende Inhalt der Vorlage sich schliesslich immer in einen öligen, zähflüssigen Körper und eine aus warmem Benzol umkrystallisirbare, bei 158—160° constant schmelzende Substanz zerlegen¹⁾.

Das Destillat des Carbodi-*p*-tolylimids gestattete gleichermaassen die Trennung in eine bei 49—60° sich verflüssigende²⁾ und eine bei weit höherer Temperatur 148—149° erweichende Verbindung. Beide Körper liessen sich nicht umkrystallisiren, die angegebenen Zahlen für die Schmelzpunkte stellen daher Grenzwerte vor, innerhalb deren erstere Punkte bei wiederholten Darstellungen ebengenannter Körper variirten.

Die Zerlegung der beiden Carbodiimiddestillate erfolgte durch Ausziehen mit kochendem, reinem und wasserfreiem Ligoïn, oder durch Lösung in warmem, natriumtrocknem Benzol und Auskrystallisirenlassen.

Eine Einwirkung von Ligoïn oder Benzol auf die aus den Carboiiddestillaten isolirten Substanzen findet nicht statt, denn:

a) Sowohl der bereits erwähnte, bei 158° schmelzende Carbodiphenylimidkörper, sowie der bei 148—149° sich verflüssigende Antheil im Carbodi-*p*-tolylimiddestillat weisen die der Formel des Carbodiphenylimids $C(NC_6H_5)_2$ resp. Carboditolylimids $C(NC_7H_7)_2$ entsprechende Zusammensetzung auf.

b) Das ölige Carbodiphenylimid, wie das bei 49—60° sich verflüssigende Carboditolylimid besitzen wahrscheinlich (der grösseren Annäherung an den flüssigen Aggregatzustand wegen) das gleiche Moleculargewicht wie ihre höher schmelzenden Begleiter in den ofterwähnten Destillaten, da eben diesen Begleitern schon der kleinste mögliche Molecularwerth zukommt. Auch findet verhältnissmässig glatte Umwandlung der leichter erweichenden Carbodiimide in die schwerer zu verflüssigenden und umgekehrt statt.

Wegen des constanten Siedepunkts beider Diimiddestillate stellt daher jedes derselben entweder:

einen einheitlichen Körper auf verschiedenen Stufen der Erstarrung dar (wegen der verschiedenen Schmelzpunkte der Destillate) oder:

1) Letztere ist den Eigenschaften nach wohl mit der Laubenheimer'schen Modification (l. c.) identisch. Die von Weith beobachtete (l. c.) gelang uns nicht aufzufinden. Die Schuld kann an der hohen Sommertemperatur unseres Zimmers gelegen haben.

2) Will's bei 60° schmelzende Prismen.

ein Gemisch von Isomeren liegt vor. — In dieses Gemisch wäre alsdann das, im Gaszustand jedenfalls einheitliche Carbodiimid, bei der Abkühlung und Verflüssigung übergegangen.

Ein Gemenge von Polymeren neben Isomeren im Destillat der Carbodiimide ist aus dem Grunde ausgeschlossen, weil letzteres Destillat alsdann unbedingt ein höheres Moleculargewicht als das von der Formel $C(NC_6H_5)_2$ oder $C(NC_7H_7)_2$ geforderte ergeben müsste.

Es misslang ferner das niedrig schmelzende Carbodi-*p*-tolyimid durch blosses Stehenlassen in das schwer erweichende überzuführen, während dies bei dem öligen Carbodiphenylimid glückte. Dies Alles deutet nicht auf das Vorliegen einheitlicher Körper in Form der beiden Carbodiimiddestillate.

Im Gegentheile, es liegt unzweifelhaft ein Isomerengemisch vor, denn:

es lassen das flüssige, wie das feste Carbodiphenylimid, beide in nahe gleich concentrirter Lösung (also unter Elimination ihres verschiedenen Aggregatzustandes) und unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, sich ganz verschieden leicht in Carbanilid umwandeln.

Das eben Gesagte gilt auch für das niedrig und hochschmelzende Carboditolyimid.

Wenn aber nun Carbodiphenyl und Carbodi-*p*-tolyimid je in zwei Isomeren existiren, so erhebt sich schliesslich die Frage, ob es sich hier um Structur- oder Raumisomere handelt.

Ein Körper, der wie das Carbodiphenylimid durch Entschwefelung von Sulfoharnstoff $S=C=(NHC_6H_5)_2$ bei relativ niedriger Temperatur entsteht (Kochhitze des absoluten Alkohols oder Benzols), kann wohl kaum eine andere Formel besitzen als $C\equiv(N-C_6H_5)_2$. Diese Formel wird auch den beiden isomeren Carbodiphenylimiden zukommen, denn durch dieselbe lässt sich die Umwandlung der beiden Isomeren in Carbanilid $O=C(NHC_6H_5)_2$ allein ungezwungen erklären.

Eine gleiche Betrachtung wie die soeben für das Carbodiphenylimid angestellte, gilt auch für das Carbodi-*p*-tolyimid.

Demnach scheint für die Isomeren der beiden Diimide nur eine Structurformel $C\equiv(N-C_6H_5)_2$ resp. $C\equiv(N-C_7H_7)_2$ denkbar, und daher das Vorhandensein von Structurisomeren unwahrscheinlich.

Andererseits weiss man, dass Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und die Verschiedenheit zweier, an ersteren gebundenen Atomgruppen, sowie das Vorhandensein eines an den Stickstoff geketteten Atomcomplexes die Bedingung zur Entstehung einer grossen Anzahl von Raumisomeren bilden, wie sie namentlich bei den Oximen untersucht wurden.

Bei der für die Isomeren des Carbodiphenylimids, resp. Carbo-
di-*p*-tolylimids geltenden Formel $C \begin{array}{l} \diagup NR \\ \diagdown NR \end{array}$ ist allerdings Doppelbindung

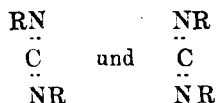
zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und sogar zweimal vorhanden.

Allein statt der beiden an das Kohlenstoffatom einfach gebundenen, unter einander verschiedenen Gruppen, bleibt hier nur eine doppelt an den Kohlenstoff vermittelt des Stickstoffs gebundene Gruppe R übrig.

Die andere, an das zweite Stickstoffatom gefesselte Gruppe R, vertritt die Stelle des an Stickstoff geketteten Hydroxyls bei den Oximen (= N—OH).

Nimmt man nun, im Sinne stereochemischer Betrachtung an, dass die beiden am Kohlenstoff befindlichen Gruppen, falls es sich nicht um spaltbare Verbindungen handelt, in einer Ebene mit dem an den Stickstoff geketteten Atomcomplex liegen müssen¹⁾, so kann das, was für die beiden Kohlenstoffatomgruppen gilt, ohne Weiteres auf die eine, doppelt am Kohlenstoff des substituirten Carbodimids gebundene =N—R-Gruppe übertragen werden. Auch sie muss in einer Ebene mit dem anderen, am zweiten Stickstoffatom befindlichen R, liegen.

Können nun die beiden R-Gruppen von der durch die beiden Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom gehenden Axe seitlich abweichen, so wären Möglichkeiten verschiedener, räumlicher Stellung der beiden R-Gruppen gegen einander denkbar. Als besonders ausgezeichnete Fälle die Entfernt- und die Nahestellung der beiden R, schematisch etwa durch



darstellbar.

Daneben sind noch Zwischenlagen möglich. Die Zahl und Fixirung derselben wird von der Auffassung abhängen, welche man sich über die Form des Stickstoffatoms und die intramolecularen Anziehungsgesetze macht.

Es läge demnach eine neue Klasse von Raumisomeren des Stickstoffs vor, welche zwar ebenfalls Doppelbindung zwischen letzterem und dem Kohlenstoff und zwar zweimal aufweisen, bei denen aber, statt der beiden, am Kohlenstoff einfach gebundenen, verschiedenartigen Gruppen nur ein doppelt an letzterem geketteter Atomcomplex vorhanden ist.

¹⁾ W. J. Meyerhoffer, Stereochemie S. 118. [Leipzig und Wien, Fr. Deuticke, 1892.]

Die beiden Isomeren der zwei Carbodiimide zeigen nun auch in der gegenseitigen, leichten Umwandlung in einander den Character von Raumisomeren.

Ob, bezüglich des Carbodiphenylimids neben den zwei aufgefundenen noch ein drittes Isomere existirt, ist eine Frage, die wir vorderhand noch nicht zu lösen vermochten. Bei Destillation eines längere Zeit aufbewahrten Präparats (von Th. Schuchardt, Görlitz) erhielten wir einmal ein unter 65 mm Druck bei 218—220° constant übergehendes Destillat, welches bei 154—155° schmolz. In Benzol gelöst schied sich ein bei 140—142° sich verflüssigender, vorher bei 70—80° sinternder Körper ab.

Experimenteller Theil.

Allgemeines über die Destillation des Carbodiphenylimids und Carbodi-*p*-tolylimids unter constantem, vermindertem Druck.

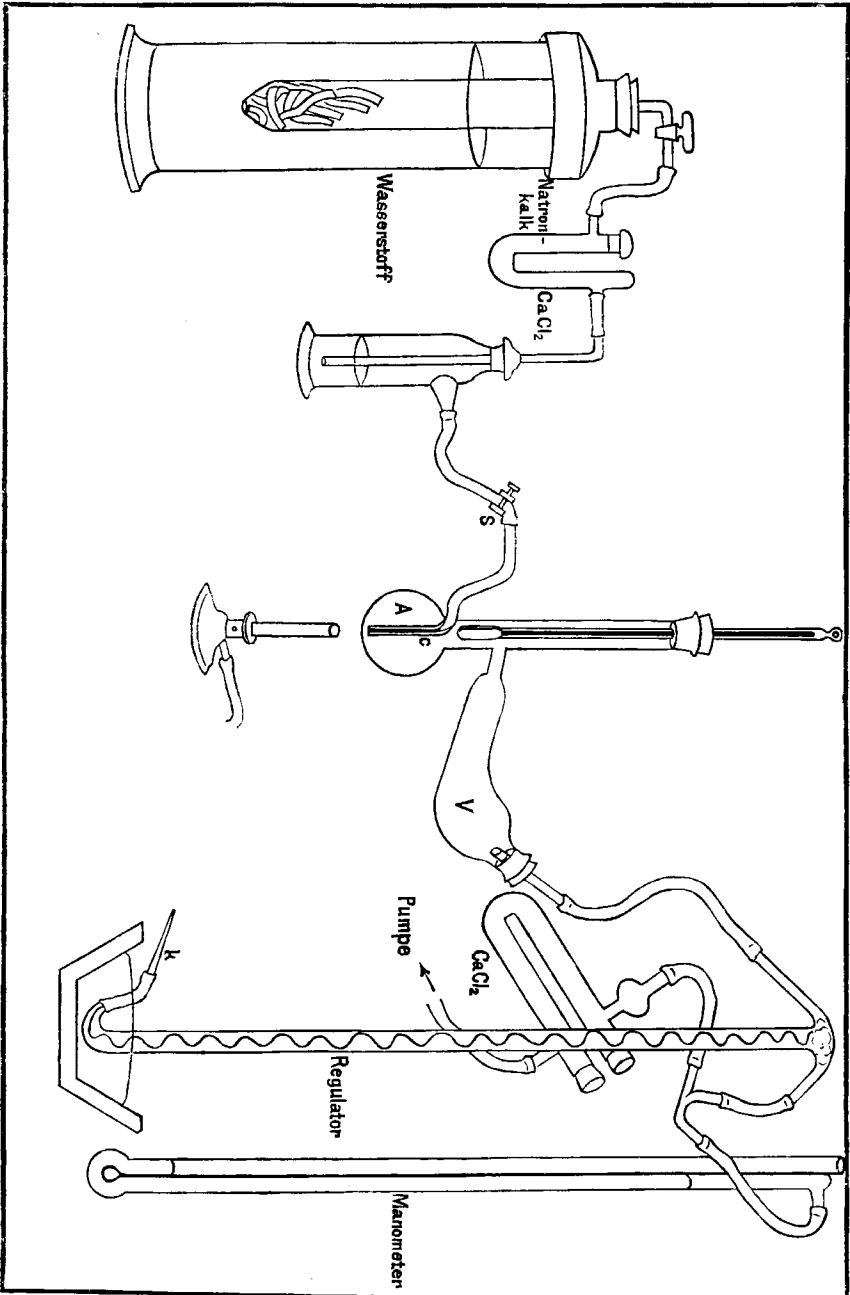
Zu diesem Zweck diente nebenstehend abgebildeter Apparat. Es ist *A* ein Fractionskölbchen mit eingeschmolzener, dickwandiger Capillare *c*, durch welche Wasserstoff in äusserst schwachem Strome eingeleitet wird. Zur Feinregulirung dieses Stromes dient die nahezu geschlossene Quetsch-Schraube *S*. Die Vorlage *V* ist so geblasen, dass sie den ganzen Kolbeninhalt aufzunehmen vermag, sie besitzt die von R. Anschütz¹⁾ empfohlene Form. Eine Vorrichtung zur Trennung der übergehenden Fractionen, unter Beibehaltung des verminderten Drucks, erwies sich unnöthig, da die Carbodiimide nur mit etwas Benzol und entsprechendem Sulfoharnstoff, der viel niedriger als das Diimid siedet, verunreinigt waren²⁾.

Es genügte daher, nach Abdestillation des Benzols bei gewöhnlichem Barometerstand und des Sulfoharnstoffs unter verminderter Pression, die Vorlage *V* unter vorheriger Abstellung der Wasserstrahlpumpe zu entleeren und zu reinigen, sobald reines Carbodiimid überzugehen begann. Bei erneuter Destillation ging dann öfters alles, noch im Kolben Vorhandene, bis auf ein paar Tropfen bei constanter Siedetemperatur über.

Die Destillate wurden sorgfältig, z. Th. mit alkoholischem Ammon und Silbernitrat auf Schwefel geprüft.

¹⁾ Die Destillation unter vermindertem Druck etc. Bonn, H. Behrendt, 1887.

²⁾ Dieselben wurden durch Entschwefelung der betreffenden, in wasserfreiem Benzol gelösten, Sulfoharnstoffe mittels Quecksilber- oder Bleioxyd dargestellt. Auch stand von Th. Schuchardt, Görlitz, also technisch bezogenes Carbodiphenylimid in colophoniumähnlichen, benzollöslichen Stücken zur Verfügung.



Wir füllten den Kolben mit 15—50 g Substanz und liess sich bei vorsichtigem Erhitzen mit freier Flamme genügend ruhiges Sieden der Diimide erzielen.

Der angewandte Druckregulator hielt die Pression bis auf Bruchtheile von Millimetern constant. Er bestand aus einer mit Eisendrahtspirale und Capillare *k* versehenen Glasröhre, deren Verwendung ohne Weiteres aus der umstehenden Abbildung ersichtlich.

Destillation des Carbodiphenylimids.

Siedepunkt des Sulfocarbanilids unter 33.5 m Dr. = 148°.

Beschaffenheit des verwendeten Präparats	Druck bei der Destillation	Const. Siedep. der Fraction	Schmp. des Destillats	Allgemeine Beschaffenheit desselben
Frisch bereitet	30.8 mm 35.0 »	218° 219—219.5°	Sintert bei 131—132°, schmilzt bei 132—136 un-scharf. Geruchlos. Schwefelfrei (A.)	Beide Destillate erstarren mit der Zeit glasartig und erhalten alsdann Risse. An Menge bilden sie den Haupttheil des benzolfreien Inhalts vom Fractionskolben.
Älter, staubtrocken aber trotzdem viel Benzol enthaltend (von Th. Schuchardt, Görlitz)	65.0 mm	235—336°	Schmilzt bei 158—162°. Geringe, erste Antheile opak erstarrend. Stechend und zugleich kratzend riechend. Schwefelfrei. (C.)	

1. Bei dem frisch bereiteten Präparat ging unter 35 mm Dr. über 219.5° noch wenig einer glasartig erstarrenden, schwefelfreien aber bei 95° sinternden, bei 102—103° schmelzenden Substanz über. (B.)

2. Das ältere Präparat lieferte, unter 65 mm Dr. noch eine kleine bei 218—220° übersiedende Fraction. Riecht stechend, erstarrt bei Erkaltung z. Th. krystallinisch, z. Th. glasartig. Das Erstarre war schwefelfrei und schmolz bei 154—155° (D.).

Dampfdichte, Moleculargewicht in Lösung und Verbrennung
des bei 132—136° schmelzenden Destillats (A.).

Die Dampfdichtebestimmungen erfolgten nach der von dem einen von uns (l. c. XXIII, 919 und 1701) publicirten Methode im Diphenylamindampf. Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet
192 ¹⁾ 200	194 pCt.

Demnach besitzt das bei 132—136° schmelzende Destillat genau die dem Carbodiphenylimid zukommende Dichte²⁾.

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes mit dem Beckmann'schen Apparat unter Anwendung von Naphtalin (Const. = 70)³⁾ ausgeführt.

Procentgehalt		Moleculargewicht	
der Lösung	Erniedrigung	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ N ₂
2.31	0.929	174	194
3.44	1.073	224	

Auch hier deuten die Zahlen auf das einfache Moleculargewicht.

Die Verbrennung des (im Exsiccator aufbewahrten) Destillats ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₁₃ H ₁₀ N ₂
C	80.15	80.41 pCt.
H	5.55	5.15 „

stimmt also mit den Resultaten von Dichte und Moleculargewichtsbestimmung überein.

Oeliges Carbodiphenylimid.

Wird erhalten:

1. Durch Ausziehen des bei 132—136° schmelzenden Destillats (A.) mit reinem, trockenem Ligroin und Verdunstung des letzteren. Statt Ligroin lässt sich auch wasserfreier Aether anwenden. Der darin unlösliche Rückstand sintert bei 136°, schmilzt bei 140—141°.

2. Lässt man das eben erwähnte Destillat (A.) längere Zeit stehen und kocht dann mit Benzol aus, so bleibt ein bei 142—144° schmelzender Rückstand. Bei Erhitzung auf 130° geht derselbe vollständig in das ölige Carbodiphenylimid über. Oder er giebt letzteres an kochendes, reines Ligroin ab. Das von Ligroin nicht Aufgenommene ist nunmehr wieder in viel wasserfreiem, kochendem Benzol löslich geworden.

1) Berechnung nach der Formel l. c. XIII, 920:

$$M = 3.682 \times 28.87 \frac{\left\{ \frac{s}{s'} (k_6 - k_5) \right\}}{\left\{ \frac{s}{s'} (k_5 - k_4) \right\}} = 106.3 \frac{\left\{ \frac{s}{s'} (k_8 - k_5) \right\}}{\left\{ \frac{s}{s'} (k_5 - k_4) \right\}}.$$

2) Einmal erhielten wir unter 60 mm Dr. (Diphenylamindampf) eine, auf das Dreifache des Moleculargewichts C₁₃H₁₀N₂ deutende Dichte. Versuchsfehler schienen ausgeschlossen. Eine Wiederholung der Operation unter genau gleichen Bedingungen ergab wiederum die normale Dichte. Benutzt wurde ein schon länger aufbewahrtes Destillat und zur Dichteermittlung eine etwas grössere Substanzmenge.

3) E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. VII, 329.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene, ölige Diimid lässt sich durch Destillation nicht reinigen, da es sich dabei umwandelt. Auch scheint es mit den Lösungsmitteln, in denen es befindlich, sich zu verbinden und ist, seiner Zähflüssigkeit wegen, schwer zu handhaben. Wir sahen daher von Analysen ab.

Hochschmelzendes Carbodiphenylimid.

(158—160°).

Das Destillat (A.) löst sich, frisch bereitet, vollständig in warmem, wasserfreiem Benzol und scheidet sich, bei Verdunstung desselben, zunächst als Oel wieder ab, welches, bei längerem Stehen über Schwefelsäure abermals fest wird.

Stellt man die concentrirte, benzolische Solution in mit capillarem Trockenrohr versehenem, gekühltem Gefäss (zur Verhütung von Benzolverdunstung) längere Zeit ruhig hin, so scheidet sich ein weisses Pulver in reichlicher Menge ab.

Dasselbe lässt sich aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiren. Schliesslich wäscht man es mit reinem Ligroin oder absolutem Alkohol und natriumtrocknem Aether (um den Uebergang des Diimids $C\equiv(NC_6H_5)_2$ durch Spuren von Wasser in $O:C:(NHC_6H_5)_2$ zu verhindern) und trocknet im Exsiccator, oder bei 100—110° bis zur Gewichtsconstanz. Man beobachtet dann den durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr veränderten Schmelzpunkt 158—160°. Der so erhaltene Körper stellt ein schneeweisses Pulver dar, welches nicht leicht in wässrigem und absolutem Alkohol, unschwer in heissem, wasserfreiem Benzol und kaum löslich in natriumtrocknem Aether ist. Die neue Substanz kann auch durch Umkrystallisation des Destillats (A.) aus Cumol gewonnen werden, sie ist ferner aus allen Destillaten des rohen Carbodiphenylimids erhältlich und daher leicht darstellbar, nämlich:

1. Aus dem durch längeres Stehen bei Zimmerwärme in Benzol schwer löslich gewordenen Antheil des Destillats (A.). Man krystallisirt aus Cumol um.

2. Aus dem Destillat (B.) durch Umkrystallisation aus Cumol. (Dabei beobachtet man anfänglich 2 Schmelzpunkte. Zuerst bei 102—103°, darauf Erstarrung und nun abermalige Verflüssigung bei 153—158°.)

3. Aus dem Destillat (C.). Dasselbe liefert durch Umkrystallisation aus natriumtrocknem Benzol, Auswaschen mit Alkohol und Aether (wasserfrei) und Trocknen bei 100—104° einen const. bei 154° schmelzenden Körper. Derselbe ist nach Schmelzpunkt und Verhalten mit der oben citirten, Laubenheimer'schen Modifikation identisch. Das Alkoholäther-Waschwasser liefert wieder den bei 158—160° sich verflüssigenden Körper.

Aus dem Destillat (D.) Liefert durch Umkrystallisation aus natriumtrocknem Benzol (in bereits beschriebener Weise) eine bei 70—80° sinternde, bei 140—142° schmelzende Substanz. Aus dem Waschätheralkohol scheidet sich ebenfalls die bei 158—160° schmelzende Verbindung ab.

Dampfdichte, Moleculargewicht in Lösung und Verbrennung des bei 158—160° schmelzenden Körpers.

Dieselben deuten übereinstimmend auf eine geringe Beimengung an Carbanilid angenähert etwa der Formel $C \equiv (N C_6 H_5)_2 + \frac{1}{4} O$: $C : (N H C_6 H_5)_2$ entsprechend¹⁾. Als Ursache der Beimengung muss die nicht ganz abzuhaltende Luftfeuchtigkeit (bei dem Filtriren) angesehen werden. Immerhin geht aus den folgenden Bestimmungen hervor, dass dem bei 158—160° schmelzenden Körper im reinen Zustande die einfache Carbodiphenylimidformel zukommt.

Da Carbanilid (unter gewöhnlichem Druck bei 260° siedend) längere Zeit auf diese Temperatur erhalten, zersetzt wird, so ist anzunehmen, dass im Diphenylamindampf von 300° und unter vermindertem Druck ebenfalls eine Zerlegung des dem Carbodiphenylimid beigemengten Carbanilids stattfindet. Daher muss eine entsprechende Dichtebestimmung zu niedrige Werthe geben. Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet
153.98	163.07	194 pCt.

Bei Dichtebestimmungen unter gewöhnlichem Druck (im Anthracendampf) konnte obige Carbanilidzersetzung etwas zurückgehen. Daher liefern diese (nach der V. Meyer'schen Methode) höhere Werthe.

	Gefunden			Berechnet
	I ¹⁾	II ²⁾	III ²⁾	für $C_{13}H_{10}N_2$
M	178	170	170	194 pCt.

Die Moleculargewichtsbestimmung in geschmolzenem Naphtalin nach Beckmann muss, da hier das dem Diimid beigemengte Carbanilid nicht zersetzt und wahrscheinlich auch nicht abgespalten wird, zu hohe Werthe liefern. Moleculargewicht:

Gefunden				Berechnet für
				$C_{13}H_{10}N_2 + \frac{1}{2}(C_{13}H_{12}N_2O)$
233	248	228	254	247 pCt.

¹⁾ Dieser Carbanilidgehalt ist vielleicht der einzige Unterschied zwischen dem bei 158—160° schmelzenden Diimid und der bei 154° sich verflüssigenden Laubenheimer'schen Modification. D. h. ersteres wäre im Grunde nichts weiter als die mit einer geringen Menge Diphenylharnstoff verunreinigte Laubenheimer'sche Substanz.

²⁾ In Luft verdampft. ³⁾ In trockenem Stickstoff verdampft.

Ein Gehalt an Carbanilid müsste auch bei Verbrennung des Carbodiphenylimids dessen Kohlenstoffgehalt zu niedrig finden lassen.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{13}H_{10}N_2$	$C_{13}H_{10}N_2 + \frac{1}{2}(C_{13}H_{12}N_2O)$
C	79.69	79.67	80.40	78.95 pCt.
H	5.93	5.52	5.12	5.26 »

Auf Grund aller angeführten Bestimmungen scheint uns erwiesen, dass die verhältnissmässig leicht darzustellende, bei wiederholten Bereitungen stets glatt und genau bei $158-160^{\circ}$ schmelzende Substanz einen ständigen, geringen Carbanilidgehalt aufweist, sonst aber die Formel $C \equiv (NC_6H_5)_2$ besitzt.

Gegenseitige Umwandlung des öligen und bei $158-160^{\circ}$ schmelzenden Carbodiphenylimids.

Das Oel geht mit einem Tropfen absoluten Alkohols verrieben in das bei $132-136^{\circ}$ schmelzende Destillat (A) über, aus welchem¹⁾ in beschriebener Weise das bei $158-160^{\circ}$ schmelzende Isomere gewonnen werden kann.

Letzteres entsteht schon bei längerem Verweilen des Oels über Schwefelsäure und bei Zimmertemperatur.

Andererseits geht die bei $158-160^{\circ}$ sich verflüssigende Verbindung bei Erhitzung über 110° im Trockenschrank langsam in das Oel über, wobei zunächst Zusammenfrittung oder Zusammenbacken, Grauwerden und Sinken des Schmelzpunktes eintritt.

Ebenso liefert der hochschmelzende Körper, der an kochendes Ligroin nichts abgibt, bei der Destillation²⁾ wieder das Destillat (A), aus dem durch Ligroin das Oel ausgezogen werden kann.

Umwandlung der beiden Isomeren in Carbanilid.

Das ölige Isomere giebt, in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst, schon nach kurzem, minutenlangem Aufkochen und einigem Stehenlassen Krystalle von Carbanilid, die ohne Weiteres nach dem Abpressen bei 237° schmelzen.

Das hochschmelzende Isomere geht in nahe gleich concentrirter Lösung, trotz längerem Kochen am Rückflusskühler, nur unvollständig in Carbanilid über, denn nach Abkühlung scheiden sich bei 175° theilweise schmelzende Krystalle aus.

¹⁾ Mit viel kochendem, absolutem oder wässrigem Alkohol versetzt, bleibt das Oel unter Festwerden zum grössten Theil ungelöst.

²⁾ D. h. unter schon angegebenem Druck.

Gewöhnliche (ca. 50 pCt.) Essigsäure nimmt das hochschmelzende Isomere bei Erwärmung auf. Nach minutenlangem Aufkochen und Abkühlung scheidet es sich jedoch unverändert wieder ab.

Man könnte die verschieden rasch verlaufende Umsetzung der beiden Isomeren auf den Gehalt des hochschmelzenden an Carbanilid zurückführen.

Indessen setzt sich das mit etwas Carbanilid gemischte und erwärmte Oel ebenso leicht um, wie vorher¹⁾.

Destillation des Carbodi-*p*-tolylimids.

Beschaffenheit des verwendeten Präparates	Druck bei der Destillation.	Const. Sdp. der Fraction	Schmelzpunkt des Destillats	Allgemeine Beschaffenheit desselben
No. I bei 131 bis 136° unscharf schmelzend. Weissl. Pulver ²⁾	10 mm	222—224°	Bei 47° sinternd, bei 48—49° schmelzend. Geruchlos, schwefelfrei	Alle Fractionen waren Anfangs ölig u. erstarrten dann schneller oder langsamer zu einer weissen bis gelblichen, wachsartigen, strahligen Krystallmasse. [Die Spuren Schwefel in einigen Fractionen rühren wahrscheinlich von nicht immer zu vermeidendem Ueberspritzen bei der Destillation her, ebenso der Geruch]
	17.5 mm	231—233°	Bei 50° sinternd, bei 53° geschmolzen. Schwach anisartig riechend. Spuren von Schwefel	
No. II. Frisch bereitetes Carboditolyimid	31.5 mm	238°	In der Nähe von 60° unscharf schmelzend, durchsichtige, mikroskopische Blättchen. Geruchlos, schwefelfrei	
	35 mm	240—242°		
No. III. Technisch bezogenes Carboditolyimid	60—70 mm	276—279°	Nahe geruchlos, langsam erstarrend.	
	720 mm	über 400°	Starke Bräunung. Sehr langsames Festwerden.	

Offenbar gehört die ganze Reihe der mit dem Druck regelmässig ansteigenden Kochpunkte nur ein und demselben Carboditolyimid (im Dampfzustande) an. Bei der Abkühlung und dem Festwerden scheint aber, der verschiedenen Schmelzpunkte der angeführten Fractionen wegen, ein Gemenge von Isomeren oder polymeren Ditolyimiden möglich.

¹⁾ Schon Laubenheimer (l. c.) bemerkt, dass frisch bereitetes Carbodiphenylimid, beim Stehen in Lösung, die Reactionsfähigkeit ändert, offenbar durch Umwandlung in das hochschmelzende Isomere.

²⁾ Dasselbe schied sich ab, als technisch bezogenes, bei 720 mm Druck destillirtes Carboditolyimid, das in möglichst wenig natriumtrockenem Aether gelöst und stehen gelassen wurde. (Im Kölbchen, welches durch ein Trockenrohr mit capillarer Oeffnung, zur Verhütung von Aetherverdunstung, verschlossen war.)

Sämmtliche Destillate besitzen nahe übereinstimmende Löslichkeitsverhältnisse. Sie werden vollkommen, oder bis auf geringe Reste von warmem Ligroin, Chloroform, Essigäther, wasserfreiem Aether, Benzol, Toluol, Xylol aufgenommen, gehen aber schwerer und meistens mit Hinterlassung eines Rückstandes in die Alkohole. Bei längerem Stehen der Destillate ändert sich deren Löslichkeitsverhältniss.

Moleculargewicht in Lösung und Verbrennung des bei 222—224° siedenden Destillates (10 mm Druck).

Diese Bestimmungen ergaben so genau als zu erwarten die Identität des Destillats mit reinem Carboditolyimid.

Die Moleculargewichtsermittlung erfolgte in Naphtalin.

Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$
235	239	222.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$
C	81.05	81.08 pCt.
H	6.55	6.31 »
N	13.05	12.61 »

Niedrig schmelzendes Carbodi-*p*-tolyimid,
(49—60°).

Lässt man die unter verschiedenem Druck erhaltenen Diimiddestillate (S. 11) einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so verlieren sie die wachsartige Consistenz und werden härter und pulverisirbar.

Löst man nun mit reinem, trockenem Ligroin, lässt 20 Stunden verschlossen stehen und filtrirt, so nimmt dieses einen Körper auf, der bei Verdunstung des Solvens anfangs ölig zurückbleibt, alsbald aber strahlig erstarrt und, unter Sinterung bei 47°, alsbald bei 49—50° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt variirt in schon angegebenen Grenzen (49—60°)¹⁾.

Die Substanz ist in natriumtrocknem Aether, Benzol, in absolutem Alkohol in der Wärme leicht löslich und bleibt bei Verweilung im Exsiccator wochenlang unverändert. Umkrystallisiren und destilliren lässt sie sich nicht.

Als Filtrerrückstand nach der Auskochung mit Ligroin bleibt ein bei 148—149° unscharf schmelzender Körper. Dies ist nun ein:

¹⁾ Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.39 pCt. Stickstoff, berechnet 12.61 pCt.

Hochschmelzendes Carbodi-*p*-tolylimid,
(148—149°).

Man löst frisch bereitetes Diimiddestillat in möglichst wenig wasserfreiem Aether.

Versucht man diese Solution, um sie klar zu haben, zu filtriren, so scheiden sich im Trichterhals millimeterlange, wasserklare Prismen ab. Dies sind offenbar die von Will beobachteten Prismen, die durch rasche Verdunstung der concentrirten, ätherischen Lösung an der Luft entstehen. Mit einer eigentlichen Ausrystallisation aus Aether hat man es hier offenbar nicht zu thun.

Dabei zeigen die Prismen bei wiederholter Darstellung¹⁾ keinen genau constanten Schmelzpunkt und schmelzen oft höher als 60°, dem von Will angegebenen Verflüssigungsgrad.

Lässt man die wasserfreie, ätherische, concentrirte Lösung, vor allzurascher Verdunstung und Anziehung von Feuchtigkeit geschützt, längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich allmählich ein weisses, sandiges Krystallpulver ab. Abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen (welcher eine geringe Menge Oel, vermuthlich das bei 49° schmelzende Diimid entfernt), verflüssigt sich das lufttrockne Pulver bei 131—136°, nachdem es zuvor bei 40—50°, wie aus einigen Bereitungen zu schliessen, zuweilen auch bei 60—74° gesintert hat.

Aus der ätherischen Mutterlauge fällt, nach längerem Verweilen bei Zimmerwärme, abermals von der eben beschriebenen Substanz aus. Dieselbe schmilzt nach dem Waschen mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether und Trocknen bei 100° wiederum bei 131—136°. Der Sinterungspunkt liegt aber bei 129—130°.

Kocht man dieses Präparat mit reinem Ligroin aus, so steigt der Schmelzpunkt auf 148—149°.

Diese Verflüssigungstemperatur erhält man sogleich, wenn die letzterwähnte Ausscheidung, statt sie abzufiltriren (was sehr viel Zeit beansprucht und wobei viel Aetherlösung auf dem Filter verdunstet) derart behandelt wird, dass man Krystallpulver und Mutterlauge auf eine dicke Lage gekühltes Filtrirpapier schüttelt und sofort abpresst. Die alsdann vom Papier abgelöste Masse ist mit reinem Aether zu übergiessen, von Neuem zu pressen; diese beiden Operationen sind dann noch einmal zu wiederholen, worauf die Trocknung erfolgt.

¹⁾ Z. B. aus wasserhaltigem Aether bei Eindunstung desselben unter dem Exsiccator. Hier findet scheinbar normale Ausrystallisation am Boden des Gefässes statt. Da aber wasserfreier Aether, der vor Verdunstung geschützt ist, solche Ausrystallisation nicht zeigt, so liegt die Befürchtung nahe, dass das im Aether befindliche Wasser durch theilweise Bildung von Ditolylharnstoff die Krystallbildung veranlasst (Verunreinigung mit Ditolylharnstoff).

Hat sich aus der ätherischen Mutterlauge schon öfters von dem beschriebenen Pulver abgesetzt und ist dabei geraume Zeit vergangen, so schmilzt das zuletzt Ausgefallene nach Waschung mit Ligroin lufttrocken sofort bei 148—149° und sintert bei 129—130°, offenbar weil keine andere Substanz mehr in irgend bedeutender Menge in der ätherischen Lösung vorhanden.

Ein höherer Verflüssigungspunkt als 149° war nicht zu erlangen.

Denn alle beschriebenen Abscheidungen aus Aether sind nicht weiter umkrystallisirbar.

Warmer, absoluter Alkohol löst davon nur sehr wenig mit gelber Farbe, ebenso kochendes Ligroin; wasserfreier Aether nimmt überhaupt nichts auf.

Natriumtrockenes Benzol, Toluol lösen nach längerem Kochen am Rückflusskühler. Zuweilen bleibt aber ein ganz geringer Rest ungelöst. Siedendes Xylol nimmt sehr viel leichter und heisses Cumol fast in jeder beliebigen Menge auf¹⁾.

Aber alle diese Lösungen, wenn wasserfrei und in geschlossenen Gefässen stark abgekühlt, scheiden auch nach wochenlangen Stehen entweder nichts oder nur ganz unbedeutende, schleimig aussehende Massen ab²⁾. Verdunstet man das Lösungsmittel, so bleibt ein amorphes, zähflüssiges Oel zurück.

Während also aus wasserfreien Lösungsmitteln die bei 148—149° schmelzende Substanz nicht ausfällt, lässt sie sich aus wasserhaltigen umkrystallisiren. Die Ursache davon ist jedenfalls eine kleine Menge Ditolylharnstoff, welche aus dem Carbodiimid durch das Wasser des Lösungsmittels entsteht, die Krystallisation anregt und sich mit den Abscheidungen in irgend einer Weise verbindet, ähnlich wie dies das bei 158—160° schmelzende Carbodiphenylimid mit dem Diphenylharnstoff thut.

Wir haben daher auf eine Umkrystallisation aus wasserhaltigen Flüssigkeiten verzichtet.

Moleculargewicht in Lösung des bei 148—149° schmelzenden Carbodi-*p*-tolylimids.

In Naphtalin, Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für	
		a) $C_{15}H_{14}N_2$	b) $C_{15}H_{14}N_2 + \frac{1}{4}[C_{15}H_{16}N_2O]$
261	245	222	282 pCt.

¹⁾ Dabei findet jedoch, der hohen Temperatur wegen, eine theilweise Umwandlung in das niedrig schmelzende Carboditolyimid statt.

²⁾ Eine stark übersättigte Cumollösung schied nach wochenlangem Stehen soviel ab, als zu einer Schmelzpunktsbestimmung hinreichte (gefunden 151° C.).

Demnach besitzt der bei 149° sich verflüssigende Körper die Formel des Carboditolylimids und ein irgend zu berücksichtigender Ditolylharnstoffgehalt erscheint ausgeschlossen¹⁾.

Gegenseitige Umwandlung des bei $49-60^{\circ}$ und bei $148-149^{\circ}$ schmelzenden Carbodi-*p*-tolylimids.

Das bei $49-60^{\circ}$ schmelzende Isomere wandelt sich bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht in das bei $148-149^{\circ}$ sich verflüssigende Diimid um, wohl aber theilweise bei der Destillation unter vermindertem Druck.²⁾

Dies ist auch der Weg, um von dem hochschmelzenden Isomeren umgekehrt zu dem bei $49-60^{\circ}$ sich verflüssigenden zu gelangen.

Dabei kann man an Stelle des bei 149° schmelzenden direct das Rohproduct vom Verflüssigungspunkt $131-136^{\circ}$ benutzen.

Umwandlung der beiden Isomeren des Carbodi-*p*-tolylimids in Di-*p*-tolylharnstoff.

Kocht man nahe gleich concentrirte Lösungen der beiden Isomeren in salzsäurehaltigem Alkohol mit Benzolzusatz, so beobachtet man:

1) dass beziehentlich des bei $48-49^{\circ}$ schmelzenden Diimids schon nach minutenlangem Aufkochen sich Ditolylharnstoff abscheidet und alsbald nur noch diese Substanz vorhanden;

2) dass bez. des bei $148-149^{\circ}$ sich verflüssigenden Diimids gar keine Umsetzung stattfindet. (Erst nach längerer Zeit.)

Löst man aber in 96 pCt. Eisessig, unter Zusatz von etwas Essigsäure, kocht auf und lässt einige Zeit stehen, so beginnt sich ebenfalls Ditolylharnstoff abzuscheiden.

Offenbar verhalten sich demnach beide Diimide in Bezug auf den Uebergang derselben in Ditolylharnstoff ganz verschieden.

Laboratorium des Prof. V. Merz.
Universität Zürich.

Juli 1892.

¹⁾ Mit Ligroin unter Ausschluss feuchter Luft bereitetes Material ergab 80.75 pCt. Kohlenstoff und 7.02 pCt. Wasserstoff, berechnet 81.08 pCt. Kohlenstoff und 6.31 pCt. Wasserstoff.

²⁾ Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Ligroinlösung (Ausfällung des salzsauren Salzes) scheint ebenfalls theilweise Umwandlung des leicht schmelzenden Isomeren zu bewirken.