

575. C. Schall: Ueber eine physikalische Modification des  $\beta$ -Carbodiphenylimids und  $\beta$ -Carbodi-*p*-tolylimids<sup>1)</sup>,

(Eingegangen am 16. December.)

Als  $\beta$ -Verbindungen bezeichne ich die hochschmelzenden Carbodimide, wie sie l. c. 2888 und 2893 beschrieben worden sind. Erhitzt man dieselben vorsichtig bis zum Schmelzen und kühlt stark und rasch ab, so beobachtet man Folgendes:

1.  $\beta$ -Carbodiphenylimid erstarrt zu einer gelblichen und amorphen Masse, dieselbe erhält nach einiger Zeit Risse und besitzt, wenn von reinem  $\beta$ -Diimid ausgegangen wurde, einen stets wieder sich einstellenden, weit niedrigeren Schmelzpunkt, sowie grössere Löslichkeit, als dieses. Als Modification des  $\beta$ -Carbodiphenylimids lässt sich die amorphe Substanz leicht dadurch feststellen, dass sie, langsam angewärmt, bei 96—99° sich verflüssigt und alsdann zwischen 108 bis 130° wieder in gewöhnliches, bei 158—160° schmelzendes  $\beta$ -Carbodiphenylimid übergeht. Dieses lässt sich nun wieder durch Schmelzung und rasches Abkühlen in die bei 96—99° sich verflüssigende Modification überführen. Letztere ist (l. c. 149) als  $\gamma$ -Carbodiphenylimid bezeichnet worden. Die eben beschriebenen Erscheinungen erinnern durchaus an diejenigen, welche von E. Lellmann (diese Berichte 15, 2835) am Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl beobachtet wurden.

2.  $\beta$ -Carbodi-*p*-tolylimid bleibt zunächst zähflüssig harzig, selbst auf —10° abgekühlt. Stellt man in den Exsiccator, so wird nach einiger Zeit die Masse härter und, einer Temperatur von mindestens 0° ausgesetzt, schliesslich fest.

Sie schmilzt nun gegen 60—70° und wandelt sich, höher erhitzt, nicht in  $\beta$ -Carbodi-*p*-tolylimid um. Da letzteres nicht umkrystallisirt werden kann, so hängen die soeben mitgetheilten Wärmegrade etwas von der Reinheit des erzielten Präparats ab.

Sämmtliche zur Zeit in meinem Besitz befindliche Derivate des  $\beta$ -Carbodiphenyl- wie Di-*p*-tolylimids wiesen ein Verhalten, wie es unter 1 angegeben ist, auf.

Füllte ich sie in dünnwandige Capillaren, schmolz und kühlte ab, so entstand stets eine amorphe Masse, deren Verflüssigung vor der Rückverwandlung in den ursprünglichen Körper mit Hülfe eines in das Schmelzröhrchen eingesenkten Glasfadens zweifellos festgestellt werden konnte. Als Beispiele erwähne ich Tri-*p*-tolylguanidin, welches durch Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Carbodi-*p*-tolylimid mit reinem Paratoluidin (222 : 107 Gew.-Th.) leicht erhalten werden kann.

<sup>1)</sup> Letzte diesbezügliche Abhandlungen diese Berichte 25, 2880 und Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 145.

Analyse: Ber. Procente: C 80.24, H 6.99.  
 Gef. » » 79.76, » 6.77.

Es schmilzt, rasch abgekühlt und erstarrt, zuerst bei 46—50°, verwandelt sich gegen 70—80° in die ursprüngliche Substanz zurück und verflüssigt sich zum zweiten Mal bei 123—124°. Für Triphenylguanidin hat schon H. Giraud das amorphe Erstarren bei rascher Abkühlung nach dem Schmelzen, den Umwandlungspunkt bei +60° und das vorhergehende Flüssigwerden nachgewiesen. (Bull. soc. chim. 46, 505—506.)

Ganz gleich verhalten sich ferner die Verbindungen des  $\beta$ -Carbodiphenylimids mit Phenylhydrazin (diese Berichte 21, 2272 und 25, 3116). Das Bemerkenswerthe liegt in dem durchweg amorphen Zustand der neuen Modificationen, auch wenn der Ausgangskörper ganz gut krystallisirt und rein ist.

Ich konnte schliesslich noch bei einer Anzahl organischer und anorganischer Substanzen (Schwefel, Glas) ein gleiches oder ähnliches Verhalten feststellen.

Universitätslaboratorium Zürich, December 1893.

### 576. Richard Möhlau: Die Constitution der $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216°.

(Eingegangen am 20. December.)

Aus den Untersuchungen von v. Kostanecki<sup>1)</sup>, Schmid<sup>2)</sup>, Schöpff<sup>3)</sup> und Hirsch<sup>4)</sup> geht unzweifelhaft hervor, dass die bei 216° schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure eine Orthooxynaphtoësäure ist.

Es folgt dies aus der — von einer differirenden irrthümlichen Angabe von Hosaeus<sup>5)</sup> abgesehen — übereinstimmend constatirten Oxydirbarkeit dieser Säure zu Phtalsäure und zu Phenylglyoxylo-carbonsäure (Schöpff), aus ihrer Ueberführbarkeit in ein Xanthon und Acridon, sowie aus der Eigenschaft der aus ihr und ihren Sulfo-säuren darstellbaren Azofarbstoffe, auf metallische Beizen zu ziehen.

Da sich nun vom  $\beta$ -Naphtol nur zwei Carbonsäuren ableiten, in welchen das Carboxyl zur Hydroxylgruppe benachbart steht, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1640.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2740; 26, 1121.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 1176.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 666.