

Nädelchen, die nach vorheriger Verfärbung bei ca. 180° schmolzen. Die Analyse gab in Folge der Unreinheit der Substanz nicht gut stimmende Werthe, doch deutet sie mit Bestimmtheit darauf hin, dass 2 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. der Base zusammengetreten sind.

*Zinkstaubdestillation des Tetrahydro- und Hexahydronaphtinols.*

Beide Basen wurden der Destillation mit Zinkstaub unterworfen. Hierbei lieferte das Tetrahydroproduct in ziemlich guter Ausbeute und Reinheit das oben beschriebene Dihydronaphtinolin vom Schmp. 201°, während die Hexahydrobase auch bei sehr raschem Erhitzen grösstentheils verkohlte. Das in geringer Menge entstehende Destillat bestand aber auch hier aus Dihydrobase, welche durch geringe Beimengungen roth gefärbt war.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Junghahn, dessen sachkundiger und geschickter Unterstützung ich mich bei der vorstehenden Arbeit zu erfreuen hatte, sage ich hierdurch meinen besten Dank.

**423. C. Schall: Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide. Entgegnung auf die Ansicht der Herren W. v. Miller und J. Plöchl<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 5. August.)

Nach diesen Forschern soll hochschmelzendes Carbodiphenylimid (=  $\beta$ -Modification, diese Berichte 25, 2888; 26, 3065) in erstarrendem Benzol das Dreifache des normalen Moleculargewichts besitzen. — In einer von den Genannten ganz übersehenen Abhandlung (Zeitschr. für phys. Chem. XII, 148) habe ich bereits gezeigt, dass  $\beta$ -Carbodiphenylimid in genanntem Lösungsmittel nicht das dreifache, ja nicht einmal das doppelte Moleculargewicht besitzt. — Wohl aber fand ich die Angaben der Herren bei  $\gamma$ -Carbodiphenylimid<sup>2)</sup> (loc. cit. 149) und Carbodiphenylimiddestillat (loc. cit. 150) so gut wie bestätigt.

Eine erneute Untersuchung der  $\beta$ -Modification bestätigte die früher erhaltenen Resultate. Befreiung vom zäh festgehaltenen Lösungsmittel

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1283.

<sup>2)</sup> Somit stände dieses im Verhältniss der Polymerie zur  $\beta$ -Modification. Da dies jedoch weder bez. der Dampfdichte, noch anderer Lösungsmittel gilt (gerade wie bei Benzoësäure), auch bis jetzt deutliche chemische Unterschiede fehlen, habe ich  $\gamma$ - und  $\beta$ -Verbindung als physikalische Isomere aufgefasst (d. h. natürlich für den gelösten Zustand, auf welchen sich die Mol.-Gew.-Bestimmungen beziehen).

erfolgte: 1) durch raschestes Trocknen bei 120—140° und mehrtägiges Liegenlassen zur vollständigen Wiederbildung des  $\beta$ -Stereomeren; 2) durch Ueberführung in die  $\gamma$ -Modification und Rückverwandlung bei 110—120°. — Die früheren Werthe sind eingeklammert, die nach 1) erlangten unterstrichen, die nach 2) gefundenen wegen Gehalts an  $\gamma$ -Modification zu hoch. Die äusserst geringe Carbanilidbeimengung (loc. cit. 148) ist zu vernachlässigen. — Um Anhaltspunkte für  $\alpha$ -Carbodiphenylimid zu haben, ist auch die analoge Di-*p*-tolylverbindung in reinem Benzol untersucht worden. In diesem bleiben die Carbodiphenyl- und ditolylimide unverändert (loc. cit. 146).

$\alpha$ -Carbodi-*p*-tolylimid.

Conc.: 0.388; Mol.-Gew. gef.: 244, theor. } 222.  
 » 0.91; » » 240, » }

$\beta$ -Carbodiphenylimid.

Conc.: 0.064; Mol.-Gew. gef.: 200 ca., theor. }  
 » 0.157; » » 245 » }  
 » 0.3; » » 306 » } 194.  
 » 0.59; » » 335 » }  
 » [0.597]; » » [294] » }  
 » 0.686; » » 350 » }  
 » 1.263; » » ? } [Trübung durch  
 Ausscheidung  
 gelöster Substanz<sup>1)</sup>].

Bei hoher Verdünnung erhält man für organische Körper in organischen Lösungsmitteln die correctesten Resultate<sup>2)</sup> (E. Beckmann, loc. cit. II, 718; K. Auwers, loc. cit. XII, 720), das chemisch geltende Moleculargewicht (W. Ostwald, Stöchiometrie I, 776—777, 1891). Obige Bestimmung in Benzol lehrt also, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carbodiphenylimid in Lösung gleiches Moleculargewicht besitzen, spricht also nicht gegen die von mir und Paschkowetzky angenommene Stereomerie derselben.

2) Nach den Herren v. Miller und J. Plöchl treten ferner Raumisomere bei Blausäure anlagernden Verbindungen vom Typus R:C:NR' oder R.R''C:NR' nicht auf.  $\alpha$ -Carbodiphenyl- und

<sup>1)</sup> Die übliche Mol.-Gew.-Bestimmung (mit Concentrationen über 1 pCt.) ist daher unmöglich, was ich s. Z. aber nur privatim und in Kürze Hrn. v. Miller mittheilte. Daher die entsprechende Bemerkung in der im Titel dieser Abhandlung citirten Publication.

<sup>2)</sup> Besonders weil vor der Trübung schwer nachweisbare geringe Substanzmengen unsichtbar mit den Benzolkrystallen ausfallen können. Sollte aber das wachsende Moleculargewicht beginnender Polymerisation entsprechen, so bleibt die Möglichkeit, dass dies eine Folge des Uebergangs von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Modification sei, erstere sich also nur auf diese Weise langsam polymerisiren könne.

ditolylimid lagern aber an. Eine ca. 1 stündig gekochte, 1 — 2 proc. Aethylacetatlösung von  $\beta$ -Modification addirt nach meiner Erfahrung ebenfalls theilweise, wenn bei fortgesetztem Sieden Cyanwasserstoff  $\frac{3}{4}$ stündig eingeleitet wird. Der entstehende Körper ist nach seinem Verhalten wohl identisch mit dem Hydrocycancarbodiphenylimid Laubenheimer's. — Aber auch von den beiden Acetaldoximen addirt eines Blausäure (v. Miller und J. Plöchl, loc. cit. 25, 2027). Nach den neuesten Untersuchungen von W. Dunstan und T. S. Dymond (loc. cit. 27, Ref. 416) können hier recht wohl Stereomere vorliegen. Wäre dies auch für die zwei Oxime des Propionaldehyds und die zwei vermutheten des Isobutylaldehyds der Fall, so wäre die Zahl der Ausnahmen von der oben erwähnten v. Miller-Plöchlschen Regel eine derartige, dass diese zu sicheren Schlüssen kaum mehr benutzt werden dürfte, daher vor Erledigung der berührten Frage gleichfalls nicht.

3) Was schliesslich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Carbodiphenyl- und ditolylimide anbetrifft, die auf Polymerie deuten sollen, so fehlt bis jetzt vor allem die verschiedene Dampfdichte, als charakteristischer Unterschied zwischen dem monomolecularen Körper und seinem Polymeren<sup>1)</sup>. Die Schmelzpunktdifferenz zwischen der  $\alpha$ -Tolylverbindung und ihrer  $\beta$ -Modification unterscheidet sich nicht viel von der anderer Stereoisomeren.

Weiteres Material gedenke ich demnächst zu veröffentlichen.

Nach all dem Dargelegten muss ich meine und Paschkowetzky's Annahme über Raumisomerie bei den Carbodiphenyl- und ditolylimiden, entgegen den Ausführungen der Herren v. Miller und J. Plöchl, durchaus aufrecht erhalten und gegen die scheinbare Richtigstellung der Natur jener Verbindungen seitens dieser Forscher Einspruch erheben.

Carbodiphenylimid und Benzildioxim haben schliesslich die charakteristische Gruppe  $NR'$  (s. obiger Typus) doppelt im Molekül und treten auch in 3 Isomeren auf, wie van't Hoff bemerkt<sup>2)</sup> (Lagerung der Atome, 1894, 131). Bei dem Diimid hängen aber jene zwei Gruppen nur an einem typischen Kohlenstoffatom (bei dem Benzildioxim an zweien). Eine directe Vergleichbarkeit wäre daher nur mit Körpern vom Schema  $RON:C:NOR$ ;  $RHN.N:C:N.NHR$

<sup>1)</sup> Auch  $\gamma$ -Carbodiphenylimid besitzt, wie nach den Versuchen mit der  $\beta$ -Modification (loc. cit.) zu erwarten, normale Dichte. Nach der Vergasung lässt es sich durch Ausspülen der Birne mit Aether wiedergewinnen.

<sup>2)</sup> Auch bei Verarbeitung von technischem Carbodi-*p*-tolylimid oder Darstellung des Diimids durch Entschweflung in Xylol erhält man oft neben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification eine glasartige Substanz.

u. s. w. möglich. Es wäre zu prüfen, ob bei derartigen Substanzen trotz der Blausäureanlagerung dennoch Stereomerie besteht, vielleicht in der Art abgeschwächt, dass zum Theil physikalische Isomerie auftreten könnte ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Carbodiphenylimid<sup>1)</sup>).

Da bei Polymerisation des Phenylcyanamids Umlagerung angenommen werden muss (Rathke, diese Berichte 20, 1058), so erscheint es schliesslich ganz einleuchtend, dass bei Ersatz des leicht beweglichen Wasserstoffatoms jenes Amids durch die complicirtere Phenylgruppe im Carbodiphenylimid jene Umlagerung der Structur zu einer räumlichen der Gruppe selbst herabsinken kann.

#### 424. G. Bodländer: Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer.

(Eingegangen am 1. August.)

Die Bestimmung von Gasen erfolgt gewöhnlich durch Messung des Volumens  $V$  bei dem Atmosphärendruck  $b$  und der Temperatur  $t$ . Man erfährt dann das Gewicht des Gases durch die Formel:

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 273 \cdot 0.0446725 M}{(1 + 0.0001614 t) \cdot 760 \cdot (273 + t)} \text{ mg.}$$

Hierin bedeutet  $M$  das Moleculargewicht des Gases, 0.0446725  $M$  also das Gewicht von 1 ccm; durch den Ausdruck  $(1 + 0.0001614 t)$  wird der abgelesene Barometerstand auf 0° corrigirt.

Anstatt Volumen und Druck des zu bestimmenden Gases variiren zu lassen, ist es für die Messung und für die Berechnung zweckmässiger, das Volumen des Gases durch Ausdehnung oder Compression auf eine constante Grösse zu bringen, so dass nur der Druck mit der Menge des Gases und dieser proportional variirt. Wählt man das Volumen, auf welches man das zu messende Gas bringt, so, dass

$$V = \frac{(1 + 0.0001614 t) \cdot 760 \cdot (273 + t)}{273 \cdot 0.0446725 \cdot 100} \text{ ccm} \quad . \quad . \quad (1)$$

beträgt, so ergibt sich das Gewicht des Gases

$$G = \frac{b \cdot M}{100} \text{ mg.}$$

<sup>1)</sup> Carbonyltriphenylguanidin,  $C_6H_5N:C(NC_6H_5)_2CO$ , könnte in zwei Modificationen auftreten (Beilstein, Organ. Chem. 1888, 262). Dies, und ob es nach der Methode von v. Miller und J. Plöchl anlagert, wäre festzustellen.