

491. C. Schall: Zur Raumisomerie der Carbodiphenyl- und Ditolylimide.

(Eingegangen am 3. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach van 't Hoff (Lagerung der Atome im Raume, 1894, 73) sowie A. Hantzsch (Grundriss der Stereochemie, 1893, 6 und 109) werden Stereomere von nicht optischer Art mit Stickstoff-Kohlenstoff-doppelbindung ausser der selbstverständlichen Gleichheit von Structurformel und Moleculargewicht, Verschiedenheit in den physikalischen und solche bezüglich gewisser chemischer Eigenschaften besitzen¹⁾.

Die gleiche Structurformel und zwar: $C\dot{:}(NC_6H_5)_2$ wird für α - und β -Carbodiphenylimid durch den Uebergang beider in ein zu Anilin und Oxalsäure verseifbares Blausäureanlagerungsproduct, sowie durch leichte Umwandlung in Carbanilid zur zwingenden Nothwendigkeit. — Für die β -Modification genügt in letzter Hinsicht nach zwei-stündigem Kochen einer 1—2 procentigen Aethylacetatlösung ein drei bis vier Minuten dauerndes Weitersieden unter Zusatz warmer alkoholischer Salzsäure und Eindampfung zur Trockne. Gleichfalls neu ist die folgende, äusserst leichte Bildung von Diphenylharnstoff aus α -Carbodiphenylimid. Dieses Diimid stellt, im Gegensatz zu dem damals (diese Berichte XXV, 2888) beschriebenen, jedenfalls Beimengungen enthaltenden, ein bewegliches, fast farbloses Oel dar (s. Weith's Syrup), welches bei ganz schwacher Erwärmung nach dampfförmigem Carbodiphenylimid riecht. — Durch möglichst rasche Entschweflung von Sulfo-carbanilid (1—2 g unter einmaliger Zugabe grossen Quecksilberoxydüberschusses) und sofortige Benzolabdampfung (event. Destillation) lässt es sich noch am reinsten bereiten. — Giebt man ein paar Tropfen davon in etwa 10 ccm Eisessig von 0° bis Zimmertemperatur (in welchem es sich, nach anfänglichem Niedersinken, bei gelindem Schütteln sofort auflöst), so bildet sich fast augenblicklich, unter Erwärmung am Boden des Reagensglases ein dichtes Haufwerk von Krystallen reinen Carbanilids, und nach einigen Sekunden ist die Flüssigkeit mit schönen Carbanilidnadeln erfüllt. Reines α -Carbodi-*p*-tolylimid verhält sich ähnlich.

Ueber Gleichheit des Moleculargewichts und Verschiedenheit²⁾ physikalischer Eigenschaften bei den Carbodiphenyl- und -ditolylimiden siehe Citationen der vorhergehenden Abhandlung³⁾ und Schluss dieser.

¹⁾ Die Erhaltung des chemischen Unterschieds in den Derivaten scheint nicht als nothwendige Bedingung für Raumisomerie angesehen zu werden.

²⁾ Diese Reactionsfähigkeit ändert sich schon durch blosses Stehenlassen, sobald die Umwandlung in eine andere Modification stattfindet, dürfte also kaum auf geringen Beimengungen beruhen.

³⁾ Diese Berichte 27, 2260.

Somit wäre noch ein, in gewisser Hinsicht verschiedenes, chemisches Verhalten nchzuweisen. Zwar habe ich schon, in Gemeinschaft mit Paschkowetzky (loc. cit. 2890) den quantitativ durchaus verschiedenen Uebergang zu Carbanilid in salzsäurehaltigem Alkohol gezeigt. (Verschiedenheit der Stabilität, van't Hoff, l. c.) Aber in letzterem lässt sich nicht gleichzeitig die Moleculargrösse bestimmen. β -Carbodiphenylimid ist zu wenig löslich in siedendem Alkohol, sein salzsaures Salz nimmt schon bei 100° beständig an Gewicht ab (obwohl es leicht aufnehmbar), und selbst frisch bereitete γ -Modification wandelt sich durch den Dampf absoluten Alkohols zu leicht wieder in β -Verbindung um¹⁾.

Versuche mit γ -Carbodiphenylimid in erstarrendem Eisessig (die β -Modification eignet sich nicht dazu, Ztschr. XII, 148)²⁾ ergaben, dass um so kleinere Moleculargewichte erhalten werden, je älter das Präparat (bis zu einer Grenze), je kleiner die Concentration und je öfter ein und dieselbe Lösung erwärmt wurde. Durch Ausfällung mit Kochsalzlösung nach der Bestimmung liess sich kein Carbanilid nachweisen.

Conc. 0.225, 0.24, 0.63, 1.38, entspr. gef. Mol.-Gew.: 231, 332 (nach mehrmaligem Erwärmen 199), 286, 414; theor. Mol.-Gew. 194.

In siedendem Eisessig liefern jedoch β - und γ -Carbodiphenylimid die kleinstmöglichen Werthe. (Letzteres stets durch Aufsieden unter 2—3maligem Evacuiren und Einlassen von trockner Luft von zäh anhaftendem Lösungsmittel befreit, ersteres s. vorhergeh. Abhdlg.)

γ -Carbodiphenylimid Conc.: 0.73 und 0.394, Mol.-Gew. gef. 168 [207.7] und 243 [299].

β -Carbodiphenylimid Conc.: 0.642, Mol.-Gew. gef. 204 [251].

Die eingeklammerten Werthe sind aus der Erhöhung von reinstem Carbanilid, die andern mit der Beckmann'schen Constante (25.3) berechnet. — Im Beckmann'schen Siedegefäss befindliche Eisessiglösung wurde nun, sobald das Thermometer normales Moleculargewicht anzeigte, in ein sofort zu kühlendes Gefäss gegossen und mit eiskalter, gesättigter Kochsalzlösung gefällt. Man erhält dicke, weisse Flocken, welche auf dem Filter zäh und harzig werden. Genügend erhitzt, entwickeln sie Nebel vom Geruch der Carbodiphenylimiddämpfe, das Geschmolzene erstarrt glasartig, verflüssigt sich (anhaftende Essigsäure?) schon gegen 60° statt bei 93—96° (γ -Modification), wandelt sich gegen 80° um und zeigte nun den Schmelzpunkt der nahezu

¹⁾ In Acetonlösung beobachtet man ganz verschiedenes Verhalten, doch scheint hier die γ -Modification, ähnlich wie in erstarrendem Benzol, vorwiegend Polymolekeln zu bilden (zufolge erneuter Bestimmungen).

²⁾ Auf Bestimmungen mit β -Carbodi-*p*-tolylimid habe ich in Folgendem verzichtet, da Versuche qualitativer Art analoges Verhalten erkennen liessen (wie bei der α -Modification) zu dem des entsprechenden Carbodiphenylimides.

reinen β -Modification 155—158°. Das erhaltene etwas trübe Liquidum deutete auf schwache Carbanilidbildung, welche aber, bei Trocknung der obenerwähnten zähen, essigsäurehaltigen Massen auf Thon sehr viel stärker wird. — Die γ -Modification verhält sich ähnlich. Hier muss man um geringe, gegen 150° theilweise schmelzende Ausfällung zu erhalten, neben Kochsalzlösung noch Uebersättigung mit Ammoniak und Stehenlassen über Nacht anwenden. (Reines, gefälltes Carbanilid bleibt dabei unverändert.)

Erinnert man sich an die beschriebene, leichte Umwandlung von α -Carbodiphenylimid zu Carbanilid durch Auflösung in Eisessig von Zimmertemperatur in welchem der α -Verbindung sicher normales Mol.-Gewicht zukommt und vergleicht mit dem soeben geschilderten Verhalten von β - bzw. γ -Carbodiphenylimid in siedendem Eisessig, so ergibt sich zweifellos ein abweichendes chemisches Verhalten bei gleichem, einfachsten Mol.-Gewicht. Ferner ist hier die verschieden leicht, bei α - und β -Modification erfolgende Reaction mit Cyanwasserstoff zu erwähnen. — Somit wären nach allem Dargelegten die Eingangs aufgestellten Bedingungen für Raumisomerie bei α - und β - (bzw. γ -) Carbodiphenylimid erfüllt und die Bedenken dagegen wohl widerlegt¹⁾. — Zur optischen Isomerie dieser Derivate (van't Hoff, l. c. 133) sei bemerkt, dass ich bei einer ca. 3 proc. Benzolalkohollösung von γ -Carbodiphenylimid im 100 mm Rohr auf Grund vorläufiger Versuche keine merkliche Drehung im Wild'schen Apparat beobachten konnte. Ebenso wenig gelang dies mit einer 15—20 procentigen Lösung von Carbophenyl-*o*-tolylimid, $C_6H_5N:C:N C_7H_7$ ($t = 19.5^\circ$). — Bezüglich der Configuration beider Stereomeren, α - und β -Carbodiphenylimid, wird natürlich die des ersteren derjenigen des Carbanilids (wegen leichterem Umsetzungen zu letzterem) wohl am ähnlichsten sein. — Basen scheinen abgesehen von der Carbanilidbildung (bei Gegenwart von Wasser) auch die Umlagerung der ungelösten α -Modification in ihre Stereomeren zu begünstigen. So concentrirte Alkalilauge beim Kochen damit und Stehenlassen, Anilin bei der Einwirkung,²⁾ nicht aber Dimethylanilin, welches sich nicht mit dem Diimid verbindet, auch Jod erwies sich ohne Einfluss.

1) Solche Bedenken scheinen von verschiedenen Seiten vorgelegen zu haben. So wurde das bereits in diesen Berichten 26, 3065 Publicirte, vereinigt mit einem Theil des Inhalts dieser Abhandlung von der Redaction der Annalen anfänglich bedingungsweise angenommen, dann aber noch im letzten Moment abgelehnt.

2) Nach viertelstündiger Reaction (unter starker Erwärmung) schmilzt die mit nicht zu grossem Anilinüberschuss erhaltene, glasartige Masse zuerst auf dem Wasserbad, darauf wird der Haupttheil fest und porzellanartig. Offenbar erfolgt Umwandlung des gebildeten amorphen Triphenylguanidins und γ -Carbodiphenylimids. Letzteres bleibt als β -Modification reichlich zurück,

Das glasige und porzellanartige Erstarren des syrupförmigen Carbodiphenylimids nach Weith ist also durch den Uebergang in γ - und β -Verbindung bedingt.¹⁾ Letztere ist am schnellsten darstellbar durch einmaliges, kurzes Aufkochen des Handelspräparates von Carbodiphenylimid mit Alkohol, Auswaschen, auf Thon Trocknen und nöthigenfalls nochmaliges kurzes Ausziehen mit Aether. — Die nur vermuthete, neue Modification (δ -Carbodiphenylimid, Ztschr. 12, 152) hat sich als ein sehr schwer trennbares Gemenge von Triphenylguanidin und dem β -Diimid erwiesen. Demnach kann auch Destillat A (diese Berichte 25, 2886) allerdings nur geringe Mengen des Guanidins enthalten haben.

Zu einer möglichst richtigen Auffassung der Natur der Carbodiphenylimidmodificationen sind noch folgende Angaben nothwendig. Nach Ansicht vieler Forscher besitzt (aus bekannten Gründen) flüssige Essigsäure Polymolekeln. Ganz analog kommt man zu der Vermuthung, dass festes γ -Carbodiphenylimid (weit weniger wahrscheinlich aber die β -Verbindung) ein Polymerisationsproduct des gelösten sei, welches in Solution normale Molekeln aufweist.

Leitet man die Dämpfe von reinem β -Carbodiphenylimid (das je durch Schmelzung zur γ -Modification wird) ohne vorherige Condensation direct in kaltes Wasser, so erhält man (abgesehen von der bei Anwendung kleiner Diimidmengen sehr geringfügigen Zersetzung) zuweilen ein Oel, welches im Gegensatz zu α -Carbodiphenylimid äusserst rasch zäh, glasartig wird und dabei untersinkt. Es bildet sich γ -Diimid. — Dieses gewinnt man aber sofort, wenn man auf gewöhnliche Art destillirt, d. h. die Condensation des Dampfes, (welcher normale Molekeln aufweist, S. 2, Anmerk.) verlangsamt. — Es besitzt daher das durch rasche Verdichtung aus dem Gaszustand entstandene Oel sehr wahrscheinlich ein kleineres Moleculargewicht als das durch langsamere Condensation gewonnene festglasige γ -Carbodiphenylimid. Jenes Oel stellt daher wohl diejenige Form dar, in welche festes γ -Diimid übergeht, sobald es in denjenigen Solventien gelöst wird, in denen es normales Mol.-Gewicht aufweist. Wenn es durch Eindunsten daraus nicht zu gewinnen ist, so beruht dies auf der Analogie des letzteren Processes mit der langsamen Verdichtung im Gaszustande (zu welcher Analogie neuere Forschungen vollkommen berechtigen). Uebrigens

wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Reactionsproductes in viel verdünnte Salzsäure giesst und mit wenig Alkohol auskocht. Auch Weith erhielt neben Triphenylguanidin ein in Carbanilid übergehendes Oel (diese Berichte 7, 13).

¹⁾ Bei dem zweiten Uebergang geht das Schmelzen der γ -Modification in ein allmählich verschwindendes Sintern über. (Daher die Beobachtung Laubenheimer's, diese Berichte 13, 2156).

ist festes γ -Carbodiphenylimid, gemäss dem Verhalten in benzolischer Lösung wohl sicher polymolecular (Ostwald, Stöchiometrie, Aufl. II, 777).

Mit dem eben Dargelegten stimmt überein, dass in Form normaler Molekeln gelöstes γ - (und auch β -Carbodiphenylimid) viel rascher reagiren als im ungelösten Zustand. Hier erfordert es z. B. viel Zeit und hohe Temperatur (250°) um mit Salzsäure in Carbanilid resp. dessen Spaltungsproducte überzuführen (s. auch Weith l. c.) — Fein gepulvertes β -Carbodiphenylimid auf die Kochhitze des Aethylacetats unter reichlichem Umschütteln erbitzt addirt nicht merklich Schwefelwasserstoff, reichlich aber bei Lösung in dem siedenden Ester u. s. w.

Die Möglichkeit des Vorhandenseins von Stereomerie bei gewissen symmetrisch substituirten, aromatischen Carbodiimiden (A. Huhn, l. c. 19, 2404) erscheint fast sicher. Auch das Verhältniss von Chloral zu Metachloral könnte mit dem Auftreten von Raumisomerie zusammenhängen, wie sich nach Meyer, Dulk (Ann. d. Chem. 171, 76 und 74) vermuthen lässt. Stereomerie zeigen auch die polymerisirten Thioaldehyde, allerdings bis jetzt nur für letzteren Zustand nachgewiesen. Somit bin ich überzeugt, dass der Nachweis von Raumisomerie bei polymerisationsfähigen Körpern nicht lange auf die Carbodiphenylimide allein beschränkt bleiben wird.

Universitätslaboratorium Zürich.

492. P. Jacobson und P. Piepenbrink: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. V.

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die »Semidin-Umlagerung« der Hydrazoverbindungen ¹⁾ an dem einfachsten Azophenoläther, dem Benzolazophenetol:



aufgefunden war, wurde ihr Verlauf an einer grösseren Zahl von

¹⁾ Vergl. die früheren Mittheilungen, diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 688, 699 (1893). — Vergl. auch Cöthener Chem.-Ztg. 1892, 304, 1808, 1957; 1894, 181.