

Weise verlaufenden Reactionen kann nur in folgender Betrachtung eine Erklärung finden. Wenn ein Molekül Alkohol auf ein Molekül Jodphosphonium einwirkt, wird ein Molekül Wasser in Freiheit gesetzt, aber ein halbes Molekül Aether ist in dieser Reaction äquivalent mit einem ganzen Molekül Alkohol; wirken daher äquivalente Mengen eines Alkohols und eines Aethers auf Phosphoniumjodid ein, so wird im letzteren Falle halb so viel Wasser gebildet, als im ersteren. Da nun dieser Umstand die einzige Unterscheidungsbedingung zwischen der Reaction des Jodphosphoniums mit Alkoholen und der Reaction des Jodphosphoniums mit Aethern ist, so muss er als der einzige Factor betrachtet werden, welcher den Unterschied in der Dauer und Temperatur der Digestion in beiden Fällen bedingt.

Dies ist das einzige Streiflicht, welches unsere Untersuchung bisher auf den Gegenstand, wie anfangs angedeutet, geworfen hat. — Die Wechselwirkung zwischen den gemischten Aethern, welche ein Radical der Fettreihe und ein aromatisches Radical enthalten, und Jodphosphonium wird der Gegenstand unserer nächsten Untersuchung sein.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass ich gegenwärtig mit dem Studium des verwandten Problems der Einwirkung von Alkoholen und Aethern auf Ammoniumjodid und Ammoniumbromid beschäftigt bin, eines Problems, zu dessen Lösung nur ein einziger älterer Anlauf gemacht worden zu sein scheint.

Washington, D. C., im April.

Catholic University of America. Laboratorium des Prof. Griffin.

194. Herbert N. McCoy: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

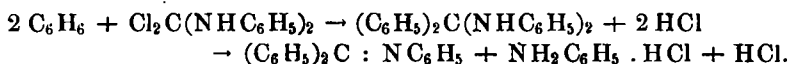
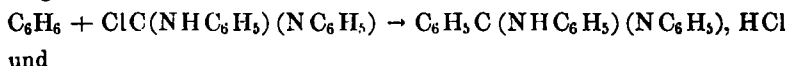
(Eingegangen am 8. Mai.)

Carbodiphenylimid vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure, wie Lengfeld und Stieglitz¹⁾ gefunden haben, nach zwei Verhältnissen, nämlich zu dem Monohydrochlorid, $C(C_6H_5.N)_2, HCl$, und dem Dihydrochlorid, $C(C_6H_5.N)_2, 2HCl$. Auf Grund des Verhaltens des Monohydrochlorids gegen Natriumäthylat, wobei es glatt Aethylisocarbonylid, $(C_2H_5O)C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$, liefert, haben Lengfeld und Stieglitz es für sehr wahrscheinlich gehalten²⁾, dass im Monohydrochlorid das Chlor

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 107.

²⁾ loc. cit., und Stieglitz, diese Berichte 28, 573.

an Kohlenstoff und nicht an Stickstoff gebunden ist, dass es mithin die Constitution $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NC}_6\text{H}_5)$ hat; im Dihydrochlorid sollte in entsprechender Weise wenigstens ein Chloratom und vielleicht beide an Kohlenstoff gebunden sein, etwa $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$ oder $\text{Cl}_2 : \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Zur weiteren Prüfung dieser Auffassung habe ich auf Veranlassung und unter der Leitung von Hrn. Dr. Stieglitz die Einwirkung von beiden Hydrochloriden auf Benzol und ähnliche Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu untersuchen begonnen. Nach obiger Auffassung schien es wohl möglich, dass man so zu Benzamidinen resp. Benzophenonderivaten gelangen würde, nach



Der Reactionsverlauf ist aber ein anderer und hat zu neuen interessanten Verbindungen geführt, deren Constitution festzustellen ich jetzt beschäftigt bin. Da verschiedene Forscher ¹⁾ mit Carbodiphenylimid nach anderen Richtungen hin arbeiten, möchte ich über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der neuen Körper kurz berichten.

In eine Lösung von frisch vorbereitetem Carbodiphenylimid (10 g) in reinem Benzol (70 ccm) wurde sorgfältig getrocknete Salzsäure im Ueberschuss eingeleitet. Die so erhaltene Mischung der beiden Hydrochloride von Carbodiphenylimid ²⁾ und Benzol wurde mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Antheilen (2 g) im Verlauf von dreiviertel Stunden versetzt. Nach weiterem viertelstündigem Erhitzen wurde die fast farblose Lösung von Benzol und Schwefelkohlenstoff (etwas unverändertes Carbodiphenylimid enthaltend) von einer ausgeschiedener dunkelgelben Masse abgegossen und die letztere zur Entfernung von Aluminiumverbindungen mit Natronlauge behandelt. Der Rückstand wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung von einem geringen Rest abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Eine Menge gelber Krystalle wurde ausgeschieden und durch Zusatz von Alkohol vermehrt, mit einer Gesamtausbeute von 5.7 g. Zur Reinigung wurde der Körper in Benzol gelöst und mit Ligroin wieder gefällt. Durch wenig Ligroin wurde eine geringe Menge schwefelgelber rhombischer Platten erhalten, welche bei 184° schmolzen. Das Filtrat, mit mehr Ligroin versetzt, gab eine weit grössere Menge schwefel-

¹⁾ v. Miller, Plöchl, Schall.

²⁾ Längfeld und Stieglitz, loc. cit.

gelber Nadeln (Prismen), welche bei 171° schmolzen und durch Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht veränderten. Die bei 171° schmelzende Verbindung wurde für die folgenden Analysen verwendet und zeigte die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2$ bezw. $C_{26}H_{20}N_4$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$ oder $C_{26}H_{20}N_4$.

Procente: C 80.41, H 5.15, N 14.44.

Gef. » » 80.66, 80.00, » 5.68, 5.20, » 14.38.

Molekulargewichtsbestimmungen derselben Verbindung ergaben nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung in Benzollösung:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$ Mol.-Gew. 194.

Ber. für $C_{26}H_{20}N_4$ » 388.

Gef. » 347, 356, 348, 354.

und nach der Methode der Siedepunktverzögerung in Chloroformlösung¹⁾:

Gef. Mol.-Gew.: 360, 372.

Die in Nadeln krystallisirende Verbindung (Schmp. 171°) hat daher die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}N_4$.

Wenn man diesen bei 171° schmelzenden Körper auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, krystallisirt derselbe beim Erkalten in rhombischen Platten und schmilzt nun scharf bei 184° — er ist identisch geworden mit dem oben beschriebenen, in geringer Menge erhaltenen Körper. Eine Stickstoffbestimmung mit dem bei 184° schmelzenden Körper bestätigte die Gleichheit der Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_4$.

Procente: N 14.44.

Gef. » » 14.48.

Die beiden Verbindungen sind daher entweder allotrope Modificationen einer dimorphen Verbindung oder Isomere sehr nahe verwandter Constitution oder endlich Stereomere. Bis jetzt ist es nur einmal zufällig gelungen, den bei 184° schmelzenden Körper in die bei 171° schmelzende Modification zurückzuverwandeln — die genauen Bedingungen für die Umwandlung sind noch nicht ermittelt. Nach Feststellung der Constitution sollen diese Verhältnisse eingehend untersucht werden.

Beide Verbindungen sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in Ligroin (Sdp. $40-60^{\circ}$). Sie sind unlöslich in Wasser und Alkali, lösen sich aber leicht in kalter verdünnter Salzsäure; die Lösung ist anfangs tief gelb, sie entfärbt sich dann beim Stehen in der Kälte im Verlauf von einigen Stunden, und in wenigen Minuten, wenn man zum Sieden erhitzt. Alkalien fallen aus der entfärbten Lösung einen weissen Körper, während in der wässrigen Flüssigkeit

¹⁾ Bei der Berechnung wurde die molekulare Erhöhung für $100\text{ g} = 36.6^{\circ}$ gesetzt, nach Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 227.

Anilin gelöst bleibt. Das Anilin wurde im Dampfstrom abdestillirt und durch Chlorkalk, die Carbylaminprobe und Verwandlung in Benzanilid erkannt; das so erhaltene Benzanilid schmolz bei 160° und der Schmelzpunkt veränderte sich nicht nach dem Zusammenmischen mit etwas auf directem Wege dargestelltem Benzanilid. Die weisse Verbindung wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in farblosen Nadeln erhalten und schmilzt bei 163° . Sie ist leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, weniger in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin (Sdp. $40-60^{\circ}$), unlöslich in Alkalien, aber leicht löslich in verdünnten Säuren. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3O$:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_3O$.

Procente: C 76.62, H 4.82, N 13.45.

Gef. » » 77.05, » 4.98, » 13.75.

Der Körper ist also durch Austausch einer Phenylimidgruppe ($:NC_6H_5$) gegen ein Sauerstoffatom durch Verseifung entstanden, nach der Gleichung:



Vergleicht man die Formel $C_{26}H_{20}N_4$ der oben beschriebenen gelben Verbindungen (Schmp. 171 und 184°) mit der Formel für Carbodiphenylimid ($C_{13}H_{10}N_2$), aus welchem sie erhalten wurden, so sieht man, dass die Formel für die neuen Körper genau der verdoppelten Formel für Carbodiphenylimid gleichkommt. Bei der Reaction mit Aluminiumchlorid und Benzol hat das Benzol augenscheinlich keinen Antheil an der Bildung der Verbindungen gehabt, die nach der Gleichung:



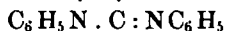
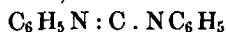
oder II. $(C_6H_5NH)_2C^*Cl_2 + (C_6H_5NH)_2C^*Cl_2 = C_{26}H_{20}N_4 + 4HCl$ stattfindet.

Beim Stehen verwandelt sich Carbodiphenylimid bekanntlich in einen festen weissen Körper (Schmp. $158-160^{\circ}$), welcher nach v. Miller und Plöchl¹⁾ trimolekulares Carbodiphenylimid, $C_3(NC_6H_5)_6$, ist und dem Triphenylisocyanurat entspricht. Ein dimolekulares Polymeres des Carbodiphenylimids, ähnlich dem Diphenyldiisocyanat Hofmann's, ist noch nicht beobachtet worden.

Obwohl nun die von mir beschriebenen gelben Verbindungen eine solche dimolekulare Zusammensetzung haben, halte ich es, bei der tief gelben Farbe der Körper und ihren ausgesprochen basischen Eigenschaften, verglichen mit dem bekannten trimolekularen Poly-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1283; 28, 1004. Vergl. Schall, ibid. 25, 2880; 27, 2260, 2698 u. s. w. und Journ. prakt. Chem. 53, 139.

meren, für höchst unwahrscheinlich, dass sie gewöhnliche Polymere von Carbodiphenylimid sind, z. B. etwa:



Der Umstand, dass bei der Verseifung eine Phenylimidogruppe von den vier ursprünglich vorhandenen leichter abspaltbar ist, als die anderen drei, weist eher auf eine unsymmetrische Vertheilung der Gruppen, als auf die eben angegebene symmetrische Formel hin. Viel wahrscheinlicher ist es, dass eines oder beide der in der obigen Gleichung II mit Sternchen * versehenen Kohlenstoffatome mit Hilfe des Aluminiumchlorids in die Anilinkerne eingegriffen haben. Ergeben die unternommenen Versuche zur Aufklärung der Constitution ein derartiges Resultat, so wäre damit auch die Lengfeld-Stieglitz'sche Auffassung der Hydrochloride von Carbodiphenylimid bestätigt. — Die Untersuchung wird auf das Verhalten der genannten und ähnlicher Hydrochloride gegen andere Anilinverbindungen ausgedehnt.

195. O. Wallach: Ueber Condensationsproducte cyclischer Ketone (III).

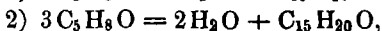
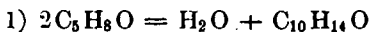
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Mai.)

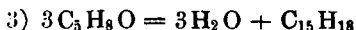
Tricyklo-Trimethylenbenzol, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$.

In der letzten Mittheilung¹⁾ über Condensationsproducte cyclischer Ketone habe ich einige Fälle von Selbstcondensation dieser Verbindungen besprochen und u. A. gezeigt, dass das cyclische Pentanon, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, genau wie das Aceton, sich zu zwei oder drei Molekülen condensiren kann²⁾, zu Verbindungen also, die mit dem Mesityloxyd und dem Phoron vergleichbar sind.

Die Condensation verläuft nach dem Schema:



und es liess sich nun die Frage aufwerfen, ob sich nicht auch — entsprechend der Ueberführung von Aceton in Mesitylen — der Vorgang



würde verwirklichen lassen, d. h. ob die »Mesitylen-Condensation« nicht auch beim Pentanon noch Platz greifen könne. In der That ist es gelungen, dies Problem zu verwirklichen.

50 g Pentanon wurden in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und in verschlossenen Gefässen zwei bis drei Wochen sich

¹⁾ Diese Berichte 29, 2955.

²⁾ l. c. 2963, 2964.