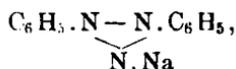


269. W. Vaubel: Ueber das Phenylidiimid.

(Eingegangen am 7. Juni.)

Das Phenylidiimid ist ein bisher noch unbekannter Körper. Es ist mir gelungen, bei Gelegenheit einer, in anderer Absicht angestellten Untersuchung dasselbe darzustellen. Ich will in Folgendem die betreffende Methode zur Darstellung dieses Körpers und die Eigenschaften desselben beschreiben.

Bei der Reduction von Diazoamidobenzol in saurer Lösung entstehen bekanntlich Phenylhydrazin und Anilin. Ueber die Reduction in alkalischer Lösung ist anscheinend nichts veröffentlicht worden. Indem ich von der Annahme ausging, dass in dem von Tafel und Beckh dargestellten Natriumsalze des Diazoamidobenzols eine Verbindung von folgender Constitution:



vorliegen möchte, versuchte ich auf dem Wege der Reduction in alkalischer Lösung zu dem Phenyltriimid und wenn möglich zu dem Triimid selbst zu gelangen. Der Erfolg hat meine Vermuthung nicht bestätigt, allerdings wohl auch nicht gerade das Gegentheil bewiesen.

Reducirt man Diazoamidobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so geht die zuerst vorhandene tiefrothe Färbung in eine gelbe über. Bei diesem Punkte ist alsdann der das Diazoamidobenzol verunreinigende Farbstoff, der aus demselben anscheinend durch Oxydation entsteht, verschwunden, und man erhält ein völlig reines Diazoamidobenzol vom Schmp. 98°.

Die Analyse und das sonstige Verhalten bestätigten, dass hier absolut reines Diazoamidobenzol vorlag. Lässt man die Reduction weiter gehen, so destillirt nach und nach der Alkohol ab, und man hat im Destillat Alkohol, Benzol und Anilin, neben vielleicht etwas Phenylhydrazin. Hat man die Reduction ca. zwei Stunden im Gange gehabt, so wird nach fast völligem Abdestilliren des Alkohols der alkalische Rückstand mit Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich dabei, neben schwärzlichen, harzigen Massen, ein gelbliches Oel ab, das aus der sauren Lösung mit Wasserdampf leicht überdestillirt werden kann. Dasselbe stellt das Phenylidiimid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NH}$, dar. Wenigstens sprechen Analyse, Dampfdichte und soweit möglich auch das sonstige Verhalten des betreffenden Körpers für diese Formel.

Die Menge des erhaltenen Phenylidiimids war meist sehr gering. Jedoch gelang es mir auch einmal, aus 100 g Diazoamidobenzol ca. 14 $\frac{1}{2}$ g Rohproduct zu erhalten. Ich glaube deshalb, dass die von mir meist gefundene, sehr geringe Ausbeute sich bei genauer Ausarbeitung

des Verfahrens erheblich verbessern lässt. Hat man den Alkohol und das Benzol vorher möglichst abgetrieben, so wird dadurch die Fractionirung des Rohproductes bedeutend erleichtert. Immerhin wird die Ausbeute sehr verringert, wenn man kein Vacuum anwendet, dadurch, dass sich ein grosser Theil des Phenylidiimids beim Destilliren zersetzt, indem es sich in einen festen weissen Körper verwandelt, dessen Zusammensetzung ich noch nicht erforscht habe. Auch will ich nicht unerwähnt lassen, dass sich bei der Darstellung des Phenylidiimids noch zwei feste Körper in sehr geringen Mengen vorgefunden haben, die beide weisse Pulver darstellen und die sich durch ihre Wasserlöslichkeit von einander unterscheiden.

Die Analyse des Phenylidiimids ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet
C	67.68	67.90	67.92 pCt.
H	5.85	5.80	5.66 »
N	26.56	26.31	26.41 »
	100.11	100.01	99.99 pCt.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer lieferte folgendes Resultat, das ebenfalls für die von mir angenommene Formel spricht. Als Siedeflüssigkeit wurde Anilin benutzt.

0.1420 g Subst.: 28.4 ccm Luft (22°, 740 mm).

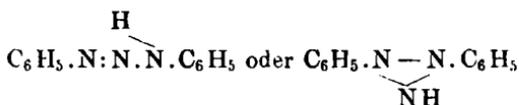
Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 123.00 statt 106, eine Zahl, die in Anbetracht des Umstandes, dass sich das Phenylidiimid bei der Siedetemperatur des Anilins immerhin schon etwas zersetzt, als befriedigend angesehen werden muss. Sobald grössere Mengen von Material zu Gebote stehen, sollen die Versuche wiederholt werden.

Von einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts- oder der Siedepunkts-Methode musste ich vorerst in Folge des Mangels an reinem Material absehen.

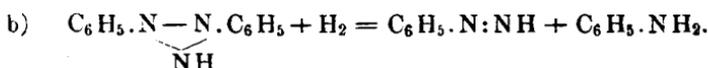
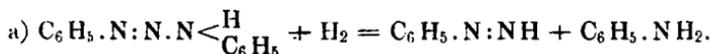
Das Phenylidiimid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, ölig Körper von schwach gelblicher Farbe, von etwa dem gleichen specifischen Gewicht wie Anilin. Es besitzt einen starken Bittermandelölgeruch. Der Siedepunkt liegt bei 162–164°. Das Phenylidiimid besitzt anscheinend Base- und Säure-Natur; jedoch scheint die Säurenatur zu überwiegen. Es lässt sich nämlich nicht aus einer alkalischen Lösung mit Wasserdämpfen abdestilliren, dagegen aber aus einer sauren. Mit mässig verdünnter Kali- oder Natron-Lauge bildet es keine Salze. Mit Salzsäure versetzt, löst es sich nicht oder nur in geringen Mengen. Mit Schwefelsäure bildet es zunächst eine eigenthümliche, weissliche, klebrige Verbindung, die sich aber bald wieder in Oel und Säure scheidet.

Das Phenylidiimid ist nur wenig in Wasser löslich, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Es besitzt stark giftige Eigenschaften, indem es intensiv auf das Nervensystem unter Verursachung von Krämpfen wirkt. An der Luft verändert es sich anscheinend nicht. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es nicht reducirend. Beim Erhitzen, sowie durch Schlag explodirt es nicht.

In Betreff der Constitution könnte man noch zweifelhaft sein, ob man ihm die Formel $C_6H_5.N:NH$ oder $C_6H_5.N \dot{N}H$ zuerkennen soll. Ich möchte fast seiner grossen Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln die Formel $C_6H_5.N \dot{N}H$ vorziehen. Der Vorgang bei der Spaltung würde verschieden sein, je nachdem man von der Formel



für das Diazoamidobenzol ausgeht.



Im ersten Falle tritt der reducirende Wasserstoff theilweise an das Diimid, theilweise an die Amidogruppe des Anilins. Im zweiten Falle dagegen tritt er nur an das Stickstoffatom des Anilins. Hierbei findet jedoch alsdann eine Spaltung des Ringes und darauf Doppel- oder vierfache Bindung der beiden Stickstoffatome des Diimids statt. Das Benzol dürfte sich alsdann durch weitere Reduction des Diimids gebildet haben.

Darmstadt, Technische Hochschule.

270. W. Vaubel: Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom.

(Eingegangen am 7. Juni.)

In No. 7 dieser Berichte (S. 1035) kommt Arthur Lachman bei Besprechung der Umstände, welche für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs maassgebend sind, zu folgenden Resultaten: »Es giebt kein fünfwerthiges Stickstoffderivat, bei dem alle fünf Radicale von gleichem chemischem Charakter sind. Vielmehr scheint es unbedingt nothwendig, dass zur Erlangung der Fünfwerthigkeit ein Stickstoffatom sich mit ein oder zwei Radicalen verbinden können muss, welche von che-