

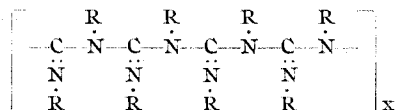
64. Fritz Zetzsche und Artur Fredrich: Zur Kenntnis der Carbodiimide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Januar 1939.)

Der von uns kürzlich¹⁾ erbrachte Nachweis, daß Oxalsäure von Carbodiimiden quantitativ zu Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd anhydriert wird, ermöglicht es wiederum, Carbodiimide quantitativ zu bestimmen. Als Lösungsmittel eignet sich hierfür am besten reinstes Dioxan, wie ein Vergleich von Pyridin, Methyläthylketon und Dioxan ergab. Eine Bestimmung des Reinheitsgrades ist erwünscht, da die bei Raumtemperatur flüssigen Carbodiimide sich besonders leicht umwandeln²⁾, aber auch einige feste Carbodiimide sich bereits bei der Umkrystallisation verändern, ohne daß manchmal der Schmelzpunkt einen brauchbaren Maßstab für den Reinheitsgrad abgibt. Hierfür ist das Carbodi-*p*-tolylimid ein Beispiel. Da die erwähnten Umwandlungen teilweise Polymerisationen sind, versagt auch die Elementaranalyse. Andererseits werden sich leichter begründete Vorstellungen über den Bau der Polymeren oder anderer Umwandlungsprodukte gewinnen lassen, wenn ihr Verhalten gegen Carbonsäuren nunmehr am Beispiel der Oxalsäure quantitativ erfassbar ist.

Wir haben so das als Nebenprodukt bei der Umkrystallisation erhältliche sog. β -Carboditoylimid und eine aus den Alkoholmutterlaugen erhältliche harzige Form untersucht. Die bereits von C. Schall³⁾ beschriebene β -Form stellt ein weißes lockeres Pulver dar, das auch unter dem Mikroskop keinen krystallinen Bau verrät. Es schmilzt bei 148—149° und geht dabei größtenteils in die monomere α -Form über. Dieselbe Umwandlung kann durch Vakuumdestillation bewirkt werden. Die Substanz ist anscheinend in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. C. Schall erwähnt, daß sie beim Kochen in salzsäurehaltigem Alkohol kaum verändert wird. Das monomere Imid geht dabei rasch in den *symm.* Ditolylharnstoff über. Wir haben beobachtet, daß die β -Form in ätherischer Suspension im Laufe mehrerer Tage bei Raumtemperatur größtenteils durch Trichloressigsäure in das Ureid⁴⁾ der genannten Säure übergeht. Entsprechend verläuft auch die Einwirkung von Oxalsäure. Es wird unter Übergang in Ditolylharnstoff fortlaufend Kohlendioxyd entwickelt, wobei in den ersten 1½ Stdn. bereits 24% d. Ber. gebildet sind (vergl. den Versuchsteil). Unsere Bestimmungsmethode erfaßt demnach neben der monomeren auch einen Teil der β -polymeren Form, die im allgemeinen wie die monomere, aber träger reagiert. Das Verhältnis der monomeren α - zur polymeren β -Form erinnert an das von Formaldehyd zu Paraformaldehyd. Entsprechend kann für die β -Form ein kettenförmiger Aufbau in Frage kommen:



Wir danken den HHrn. W. Nерger und G. Röttger für ihre Hilfe bei dieser Arbeit.

¹⁾ B. 71, 2098 [1938].

²⁾ z. B. Carbodiphenylimid, W. Weith, B. 7, 1307 [1874]; ferner die Mehrzahl der von R. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. 71, 1933 [1938] beschriebenen aliph. Carbodiimide.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 64, 263 [1901].

⁴⁾ F. Zetzsche, E. Lüscher u. H. Meyer, B. 71, 1090 [1938].

Beschreibung der Versuche.

Die quantitative Bestimmung wird in einem Kolben von 100 ccm durchgeführt, der neben einer Abzugsleitung mit einem Tropftrichter von etwa 20 ccm durch Schliffansatz verbunden ist. An die Abzugsleitung schließen sich zwei mit konz. Schwefelsäure und ein mit Kalilauge beschickte Kaliapparate. Der Tropftrichter ist gegen den Kolben mit einem Hahn versehen. Durch sein oberes Ende ist er mit dem mit Luft beschickten Gasometer verbunden.

Der Kolben wird mit etwa 0.5 g Carbodiimid (0.0025 Mol) und 10 ccm reinstem Dioxan (Kahlbaum oder Exluan 06) beschickt, der Tropftrichter mit einer frisch bereiteten heißen Lösung von 1 g wasserfreier Oxalsäure in 10 ccm Dioxan. Nach erfolgter Lösung des Carbodiimids wird die Oxalsäurelösung im Laufe einiger Minuten zugelassen. Es setzt sofort eine lebhaft Gasentwicklung ein, wobei sich die schwerlöslichen Harnstoffe oder ihre Oxalate wie der Toly- oder Bis-*p*-dimethylamino-phenylharnstoff bald auszuschcheiden beginnen. Hat nach etwa 15 Min. die Gasentwicklung nachgelassen, so wird der Kolben durch ein Paraffinölbad auf 80° bis höchstens 90° angeheizt. Gleichzeitig wird ein CO₂-freier Luftstrom durch das obere Trichterende eingeleitet, nachdem der nach erfolgter Zulassung der Oxalsäure wieder geschlossene Hahn geöffnet ist. Zur besseren Entfernung der durch den ausgeschiedenen Harnstoff zurückgehaltenen Gase wird der Kolben zeitweise gelinde geschwenkt. Nach einer Dauer von insgesamt 1¼—1½ Stdn. wird der Versuch abgebrochen.

Das Ergebnis einiger Bestimmungen, die nach befriedigend ausgefallenen Blindbestimmungen ausgeführt worden sind, ist in folgender Tafel zusammengestellt:

Nr.	Bezeichnung des Carbodiimids	mg Einwaage	gef. mg CO ₂	% Gehalt an reakt.- fähigem Carbodiimid
1	Carboditolylimid A	526.2	103.8	99.53
2	.. A	474.8	93.2	99.04
3	.. B	528.4	102.8	98.16
4	.. B	537.0	105.0	98.66
5	.. B	540.8	105.6	98.52
6	.. C	528.4	98.8	94.34
7	.. C	529.4	100.2	95.49
8	.. BC	540.0	105.0	98.11
9	.. BC	532.0	103.2	97.88
10	.. BC	536.6	104.0	97.79
11	.. D	531.2	93.4	88.71
12	.. E	531.4	75.0	71.21
13	.. F	528.8	100.8	96.18
14	.. β polymer	532.6	25.4	24.06
15	527.0	25.4	24.32
16	.. harzig	629.4	29.0	23.25
17	bas. Imid A	531.8	83.6	100.00
18 B	532.6	82.6	98.69

Erläuterung zur Tafel.

Die Carboditolylimide A—D waren aus dem Rohprodukt durch Umkrystallisation aus Petroläther erhalten worden, nachdem wir beobachtet hatten, daß das Imid in tiefgekühltem Petroläther genügend schwerlöslich wurde.

35 g Imid wurden in 140 ccm Petroläther gelöst und im Vak. bei Raumtemp. das Lösungsmittel abdestilliert. Infolge der stark absinkenden Temp. begann sich das Imid bald in derben, glitzernden, farblosen Krystallen abzuschneiden. Nachdem etwa 100 ccm verdunstet waren, wurde rasch abgesaugt und das Krystallpulver mit stark gekühltem Petroläther mehrmals nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt B schmolz mit geringer Trübung bei 54—56°. Ausb. 26.5 g. Aus der Mutterlauge wurden durch Wiederholung des Verfahrens 3.5 g des Stoffs C erhalten, der mit geringer Trübung zwischen 51—54° schmolz. Aus den gesammelten Mutterlauen mehrerer C-Fractionen wurde das schwach gelbliche Produkt D gewonnen, das von 52—54.5° trüb schmolz. Das Präparat BC stellt ein mechanisches Gemisch der Fraktionen B und C dar. Das Prod. A, das völlig klar bei 52—56° schmolz, wurde aus dem Präparat B durch nochmalige Umkrystallisation aus Petroläther erhalten. Präparat E war ein 1½ Jahre altes Rohprodukt. Stoff F war ein 1 Jahr altes Präparat, das seinerzeit⁵⁾ durch Umkrystallisation aus Methanol gewonnen war. Es schmolz trübe von 52—54°.

Das β-Polymere hatte sich beim längeren Stehenlassen der C-Mutterlauen ausgeschieden. Es wurde nur durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther gereinigt und schmolz bei 130—135°. Im Versuch 15 wurde unter denselben Bedingungen weiter erhitzt. Es wurden gefunden nach je 1½ Stdn.: 6.6, 10.4, 10.4, 5.0 und 7.6 mg CO₂, insgesamt demnach nach 9-stdg. Einwirkung 65.4 mg CO₂ = 62.6 % des eingewogenen β-Polymeren. Das harzige Umwandlungsprodukt des Carboditolyimids war aus den Mutterlauen der Methanol-Umkrystallisation gewonnen worden.

Das bas. Imid B vom Schmp. 86—88° war durch Umkrystallisation aus Äther⁶⁾ erhalten worden. Durch anschließende Krystallisation aus absol. Alkohol konnte nunmehr ein noch reineres Präparat A vom Schmp. 88—90° gewonnen werden. Hierzu wurden 120 ccm absol. Alkohol zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken rasch 50 g bas. Imid B gelöst. Beim Abkühlen schieden sich verfilzte, feine, farblose Nadeln aus, die abgesaugt und 2-mal mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Ausb. 48—49 g. Es gelang nicht, aus dem Rohprodukt direkt durch Umkrystallisation aus absol. Alkohol unter Weglassen der Ätherreinigung ein ähnliches reines Produkt zu erhalten.

Je 1¼ Stdn. waren die Versuche Nr. 1, 2, 7, 9, 10, 11—14, 16—18, je 1½ Stdn. die Versuche Nr. 3, 5, 6, 8, 15 und 1¾ Stdn. der Versuch Nr. 4 durchgeführt worden.

Zum Versuch Nr. 3 war krystallwasserhaltige Oxalsäure angewandt worden.

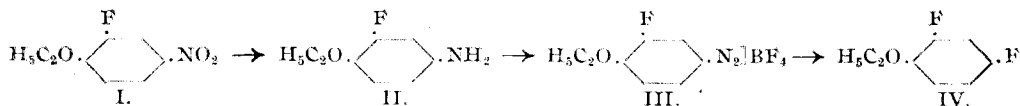
65. Muvaffak Seyhan: Über aromatische Fluorverbindungen, Nachtrag zur XXIII. Mitteil. von G. Schiemann und M. Seyhan: Versuche zur Gewinnung difluorierter Phenole*) (mitbearbeitet von Nermin Esmer).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Istanbul.]

(Eingegangen am 13. Januar 1939.)

In einer früheren Abhandlung über difluorierte Phenole*) wurden Versuche zur Darstellung des 2.4-Difluor-phenetols beschrieben, dessen Verseifung in gleicher Weise wie beim 2.4-Difluor-anisol das entsprechende Phenol liefern mußte¹⁾. Seine Darstellung schien aber nach den damaligen Versuchen unbefriedigend und wurde daher aufgegeben. Nunmehr konnte jedoch unter abgeänderten Versuchsbedingungen das 2.4-Difluor-phenetol in der verhältnismäßig guten Ausbeute von 45% erhalten werden.

Entsprechend der Formelfolge:



⁵⁾ B. 71, 1514 [1938].

⁶⁾ B. 70, 2396 [1937].

¹⁾ B. 71, 1516 [1938].

²⁾ B. 70, 2399 [1937].