

# Über aromatische Polycarbylamine

von

Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Schon A. W. Hofmann hat in seiner ersten Abhandlung<sup>1</sup> »Über eine neue Reihe der Homologen der Cyanwasserstoffsäure« Untersuchungen über die Einwirkung von Chloroform und Kali auf Polyamine in Aussicht gestellt. Es scheinen jedoch diese Arbeiten nicht zur Isolierung eines mehrfachen Carbylamins geführt zu haben. Seitdem haben ferner Grassi-Cristaldi und Lambardi<sup>2</sup> Chloroform und Kali auf Phenylendiamin reagieren lassen, jedoch gelang es ihnen nicht, die Bildung eines Dicarbylamins zweifellos darzuthun, indem das Product, welches sie aus dem *p*-Phenylendiamin erhielten, bei der Analyse im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt Differenzen von circa 2% gegenüber einem Dicarbylammin aufwies und außerdem geruchlos war. Nach ihrer Annahme hatten sie ein verunreinigtes Polymeres des *p*-Phenylendicarbylamins in Händen.

Es erschien mir nun von Interesse, sicher festzustellen, ob es möglich wäre, mehrere so reactionsfähige Gruppen, wie es der Isocyanrest ist, in den Benzolkern einzuführen, und ob in diesem Falle nicht eine Condensation zwischen den Isocyangruppen — sei es zwischen jenen verschiedener Molecüle oder intramolecular — stattfände. Aus den nachstehenden Beobachtungen, die zum Theil auszugsweise veröffentlicht sind,<sup>3</sup> geht

<sup>1</sup> Ann. Chem., 144, 114.

<sup>2</sup> Gazz. chim., 25, 224.

<sup>3</sup> B., 34, 1577.

hervor, dass es gelingt zweifache Carbylamine darzustellen, dass dies unbeständige und sehr leicht zersetzliche Körper sind, welche jedoch als echte monomoleculare Carbylamine aufzufassen sind.

Der Grund, weshalb das bisherige Verfahren der Carbylamindarstellung bei den Polyaminen zu keinem Resultate geführt hat, liegt in der großen Zersetzlichkeit der entstehenden Körper, welche durch das siedende alkoholische Kali zerstört werden. Um diesem Umstande zu entgehen, müssen die Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen derart gewählt werden, dass ein sehr bedeutender Überschuss von Chloroform zugegen ist, in dem sich das gebildete Carbylamin löst, während kein alkoholisches Kali verwendet werden darf, sondern eine concentrirte wässrige Kalilauge, der 20 bis 40% Alkohol beigemischt werden. Setzt man mehr Alkohol zu, so verläuft die Reaction zwar rascher, jedoch vermindern sich Ausbeute und Reinheit des entstandenen Carbylamins. Bei allzu geringem Alkoholzusatz hingegen verläuft die Reaction so träge, dass bei dem erforderlichen langen Erhitzen ebenfalls eine Verschlechterung der Ausbeute eintritt.

Unter vortheilhaften Mengenverhältnissen, z. B. bei Anwendung von 15 g Diamin, 100 g Kaliumhydroxyd in 200 g Wasser, 40  $cm^3$  Alkohol und 300 g Chloroform ist die Reaction nach zwei- bis fünfstündigem Kochen beendet, was man daran erkennt, dass die Abscheidung von Chlorkalium nur mehr langsam erfolgt. Nach dem Abkühlen wird die Chloroformschichte abgehoben, mit Äther versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gut gewaschen, solange sich diese noch färbt. Wendet man statt der Schwefelsäure Salzsäure an, wie dies z. B. Nef<sup>1</sup> vorschreibt, so erhält man ein etwas unreineres Product, was von der größeren Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in Äther herrühren dürfte. Nachdem der Äther gründlich mit Wasser gewaschen ist, wird er mit Chlorcalcium getrocknet, da die Carbylamine im feuchten Zustande leichter zersetzlich sind. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleiben die Carbylamine in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, die in der

---

<sup>1</sup> Ann., 270, 275.

Regel noch mit etwas öliger Substanz durchtränkt sind, von der sie durch Aufstreichen auf Thonplatten und Auswaschen mit Ligroin befreit werden. Die weitere Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus Benzol oder verdünntem Alkohol.

Die untersuchten Carbylamine sind sämmtlich Körper von ungemein widerlichem und ekelerregendem Geruch und äußerst bitterem, nachhaltigem Geschmack.

### *p*-Phenylendicarbylamin.

Gelbe, im reinsten Zustande nahezu weiße Krystalle, die sich beim Liegen an der Luft dunkel färben; aus Äther und Chloroform scheidet sich der Körper beim Abdestillieren in dicken Nadeln aus, beim langsamen Abdunsten oder Abkühlen einer heißen Benzollösung erhält man ihn in Platten, deren Messung ich der Güte des Herrn Hofrath v. Lang verdanke; er schreibt darüber wie folgt:

Die Krystalle scheinen triklinisch zu sein. Sie haben die Gestalt rhomboidischer Tafeln, in denen das Flächenpaar (101) an den Rändern durch das Flächenpaar (010) und das sehr abgerundete Paar ( $\bar{1}10$ ) begrenzt ist. Eine ausgezeichnete Spaltungsfläche geht parallel (001). Für die krystallographischen Elemente wurde gefunden:

$$\begin{aligned} \xi &= 87^\circ 42' & \eta &= 105^\circ 15' & \xi &= 107^\circ 38' \\ a : b : c &= 0.8489 : 0.9571 : 1. \end{aligned}$$

Diese Resultate sind aber wegen der schlechten Beschaffenheit der angegebenen Flächen nur approximativ; möglicherweise ist selbst das Krystallsystem falsch bestimmt und durch das monokline zu ersetzen.

Das Carbylamin hat keinen Schmelzpunkt; bei 140° beginnt es sich zu schwärzen. Hierbei tritt unter Verkohlung schon eine theilweise Umlagerung in das entsprechende Cyanid ein. Es ist leicht löslich in Äther, heißem Benzol und Chloroform, weniger in kaltem, löslich in Xylol, unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin und in heißem Wasser.

- I. 0.1853 g Substanz ergaben 0.5084 g Kohlensäure und 0.0398 g Wasser.  
 II. 0.2066 g Substanz ergaben 0.5649 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.

III. 0·1646 g Substanz ergaben 32·2  $cm^3$  Stickstoff bei 16° und 741 mm.

IV. 0·1223 g Substanz ergaben 22·5  $cm^3$  Stickstoff bei 15° und 745 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_8H_4N_2$
C.....	74·82	74·57	—	—	74·93
H .....	2·39	3·70	—	—	3·15
N.....	—	—	22·62	21·11	21·92

Zur Entscheidung, ob eine polymere Modification des Carbylamins vorlag, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung durch die Siedepunktserhöhung in Äther nach Beckmann vorgenommen.

Angewendete Substanz.....	0·3545 g
Gewicht des Äthers .....	17·16 g
Siedepunktserhöhung .....	0·379°
Constante für Äther.....	21·1

	Gefunden	Berechnet für
		$C_8H_4N_2$
Moleculargewicht .....	115	128

Es hat somit keine Polymerisation stattgefunden.

Dass hier thatsächlich ein echtes Isonitril vorliegt, wurde ferner durch die Addition von Brom und durch die Umlagerung in das Nitril erwiesen.

### *p*-Phenylendicarbylamintetrabromid.

Das Bromadditionsproduct des Carbylamins wird durch Versetzen der ätherischen Carbylaminlösung mit einer frisch bereiteten Lösung von trockenem Brom in Äther dargestellt. Hierbei erfolgt ein sofortiges Verschwinden der Bromfärbung, solange noch Carbylamin vorhanden ist, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleiben lange, glasglänzende, farblose Nadeln, die durch Verreiben mit wenig Äther und Aufstreichen auf Thonplatten gereinigt werden, und auch aus viel heißem Äther, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 137 bis 138°.

- I. 0·2528 g Substanz ergaben 13·3  $cm^3$  Stickstoff bei 18° und 751 mm.  
 II. 0·3350 g Substanz ergaben 0·5587 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4N_2Br_4$
	I	II	
N.....	6·12	—	6·27
Br.....	—	70·96	71·40

Am Lichte tritt eine langsame Zersetzung ein, die Krystalle färben sich violett, und die Analysen ergeben dann ein beträchtliches Minus an Brom.

Beim Kochen mit absolutem Methylalkohol wird Brom abgespalten, und es entsteht ein bei 270° noch nicht schmelzender, in Äther unlöslicher Körper, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch mit Anilin reagiert das Bromproduct beim Kochen; allein auch hier gelang die Reinigung des Reactionsproductes nicht, das aus seiner salzsauren Lösung durch Ammoniak in grauen amorphen Flocken ausfiel.

#### Umlagerung des *p*-Phenylendicarbylamins zum Terephtalsäurenitril.

Die Umlagerung tritt schon theilweise bei 160° ein; es empfiehlt sich jedoch, zur Erzielung besserer Ausbeuten die Reaction bei höherer Temperatur vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wird das feingepulverte Carbylamin in einer Eprouvette, die mit einem langen Steigrohre versehen ist, in ein auf 230 bis 260° vorgewärmtes Ölbad eingetaucht. Bei dieser Temperatur verläuft die Umwandlung mit explosionsartiger Geschwindigkeit, und das entstehende Nitril sublimiert zum großen Theile in das Steigrohr. Eprouvette und Steigrohr werden mehrmals mit Alkohol ausgekocht; beim Einengen des Alkohols scheidet sich das Terephtalsäurenitril in hübschen Krystallen in der Menge von circa 50%<sub>0</sub> des angewendeten Carbylamins aus. Zur Reinigung wurde es mit Alkohol und Thierkohle gekocht und mehrfach umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde mit 222 bis 223° (corr.) gefunden (Thermometer im Naphtalindampf controliert).

Für das Terephtalsäurenitril gibt Limpricht<sup>1</sup> als Schmelzpunkt 215° an, Körner und Monselise<sup>2</sup> hingegen 222°. Nachdem letztere Angabe mit jenem Schmelzpunkte übereinstimmt, der in der vorliegenden Arbeit für ein Product von ganz anderer Darstellung gefunden wurde, so ist der von Körner und Monselise angegebene Schmelzpunkt von 222° als der richtige zu betrachten. Zur präzisen Identificierung wurde noch die Verseifung des Nitrils vorgenommen. Nach mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali wurde die entstandene Säure mit Salzsäure ausgefällt, in wenig Kalilauge gelöst, mit Thierkohle gekocht und abermals ausgefällt. Es resultierte ein weißes Pulver, das beim Erhitzen sublimierte, ohne zu schmelzen und sich hiedurch, sowie durch die Analyse als Terephtalsäure erwies.

0·1774 g Substanz ergaben 0·3755 g Kohlensäure und 0·0637 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(COOH)_2$
C .....	57·73	57·83
H .....	3·98	3·61

Auch in den sonstigen Reactionen verhält sich das *p*-Phenylendicarbylamin analog den einfachen Carbylaminen, indem es ziemlich heftig mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagiert. Die Versuche, es zum symmetrischen Dimethyl-*p*-Phenylendiamin zu reduciren, ergaben, dass beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol eine bei Zimmertemperatur erstarrende Base gebildet wird; jedoch war die Ausbeute so gering, dass das weitere Studium dieser Reaction aufgegeben werden musste.

Verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen das Carbylamin beim Kochen; mit concentrirter Schwefelsäure tritt momentan Verkohlung ein.

Das Carbylamin entfärbt Permanganat sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung, ohne dass ein fassbares Oxydationsproduct auftritt.

<sup>1</sup> Ann., 180, 89.

<sup>2</sup> B., IX, 584.

*m*-Phenylendicarbylamin.

Lichtgelbe, lange Nadeln, welche beim Liegen an der Luft in einem Tage in eine schwarzbraune amorphe Masse übergehen. Aus heißem Chloroform krystallisiert es in weißen verfilzten Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Geruch und Geschmack sind ganz ähnlich wie beim *p*-Derivat, von dem sich das *m*-Dicarbylamin durch eine größere Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien unterscheidet. Bei 80° schwärzt es sich und ist bei circa 95° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0·1827 g Substanz ergaben 33 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 15° und 750 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
N .....	21·22	21·92

An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Umlagerung der Carbylamine bei der Stickstoffbestimmung, beziehungsweise bei der Elementaranalyse infolge der plötzlich eintretenden Gasentwicklung und Sublimation leicht zu unscharfen Analysenresultaten führt.

Wie aus der nachstehenden Moleculargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Äther nach Beckmann hervorgeht, besteht auch dieses Dicarbylamin im monomolecularen Zustande.

Angewendete Substanzmenge.....	0·3032 g
Gewicht des Äthers .....	11·83 g
Siedepunktserhöhung .....	0·375°
Constante für Äther.....	21·1

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
Moleculargewicht .....	144	128

Gemäß der leichten Zersetzlichkeit ist die Ausbeute an Carbylamin bei der Darstellung geringer, indem 15 g *m*-Phenylendiamin 2 g Carbylamin ergaben.

Bei den Versuchen, das Bromadditionsproduct herzustellen, wurde zwar eine momentane Entfärbung der Bromlösung beobachtet, jedoch hinterblieb das Reactionsproduct nach dem Abdunsten des Äthers als zersetzliche, klebrige Masse, deren Reinigung nicht gelang. Permanganat wird ebenso wie durch das *p*-Dicarbylamin entfärbt.

Zur Sicherstellung des Carbylamincharakters wurde die Umlagerung vorgenommen.

### Umlagerung des *m*-Phenylendicarbylamins zum Isophtal säurenitril.

Durch analoges Verfahren wie beim *p*-Dicarbylamin — auch hier verläuft die Reaction sehr heftig — erhält man das Nitril der Isophtalsäure. Die Ausbeute ist geringer, indem das Nitril nur zu 20 bis 25% der Menge des angewendeten Carbylamins entsteht. Der Rest verkohlt. Mit Alkohol aus der Kohle extrahiert, resultiert das Nitril, welches nach der Behandlung mit Äther und Thierkohle und Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 154 bis 155° aufwies (Isophtal säurenitril schmilzt zwischen 156 bis 159°). Die Verseifung ergab eine Säure, welche nach der Reinigung mit Thierkohle in Nadeln vom Schmelzpunkte 310 bis 320° erhalten wurde (Isophtalsäure schmilzt über 300°).

Um zu untersuchen, ob die Carbylaminbildung auch bei den Homologen der Diamine möglich sei, wurde das 1,3,5-Trimethyl-2,4-Diamidobenzol auf analoge Weise mit Chloroform und Kali behandelt. Es wurden hiebei sehr zerfließliche Nadeln erhalten, die den Carbylamingeruch aufweisen. Nachdem infolge der leichten Zersetzlichkeit derselben eine Reinigung schwer möglich erschien, wurde zum Nachweise der Bildung des Carbylamins sogleich die Umlagerung vorgenommen. Das Product wurde durch Sublimation und darauffolgende Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Hiebei schieden sich sternförmig angeordnete Nadeln aus, die nach der Reinigung mit Thierkohle den Schmelzpunkt 139 bis 140° (uncorr.) aufweisen. Küster und Stallberg<sup>1</sup> geben für das auf anderem Wege erhaltene

<sup>1</sup> Ann., 278, 219.



1,3,5-Trimethyl-2,4-Cyanbenzol diesselbe Krystallform und den Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  an, so dass durch die Überführung in dieses bekannte Cyanid die Entstehung des 1,3,5-Trimethyl-2,4-Diisocyanbenzols aus dem 1,3,5-Trimethyl-2,4-Diamidobenzol sichergestellt ist.

### Einwirkung von Chloroform und Kali auf Triamine.

Die Einwirkung von Chloroform und Kali auf Triamine führte hingegen nicht zu den erwarteten Tricarbylaminen. Auf analoge Weise wie die Phenylendiamine wurde zunächst das 2,4,6-Triamidotoluol behandelt. Es entstand zwar ein krystallisierter Körper vom charakteristischen Geruche der Polycarbylamine, der auch ätherische Bromlösung entfärbte. Die Ausbeute war jedoch eine so minimale, dass eine Reindarstellung und Analyse ausgeschlossen war. Dieses Resultat war von vornherein wahrscheinlich, da das *m*-Dicarbylamin wesentlich zersetzlicher ist als das *p*-Derivat, und hier alle drei Isocyangruppen in *m*-Stellung zueinander stehen.

In etwas abnormer Weise verlief die Reaction mit dem Triamidomesitylen. Es entstand hiebei ein lichtgelber Körper, der sich bei  $160^{\circ}$  schwärzte und den Carbylamingeruch besaß. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ergab er bei der Analyse:

- I. 0·1214 g Substanz ergaben 0·3128 g Kohlensäure und 0·0580 g Wasser.  
 II. 0·1129 g Substanz ergaben  $14\cdot5\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 753 mm.

In 100 Theilen:

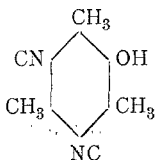
	Gefunden	
	I	II
C . . . . .	70·27	—
H . . . . .	5·36	—
N . . . . .	—	14·88

Hieraus ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von  $9\cdot49\%$ .

Dieses Ergebnis lässt sich nur dadurch erklären, dass bei der Reaction gleichzeitig eine Amidogruppe gegen Hydroxyl ersetzt worden ist.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Über eine analoge Reaction berichtet Herr Dr. Wenzel in einer Publication.

Auf den so entstehenden Körper, das 1,3,5-Trimethyl-2-Oxy-4,6-Diisocyanbenzol



stimmen die Analysen in befriedigender Weise.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$
C .....	70·27	70·89
H .....	5·36	5·42
N .....	14·88	15·08
O .....	9·49	8·61

Der Carbylamincharakter wurde dadurch bestätigt, dass beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure übergieng, die Silbernitrat und Quecksilberchlorid reducierte, was nach der Spaltung der Carbylamine in Amiañ und Ameisensäure zu erwarten war.

Eigenthümlicherweise ist der Körper in Alkali unlöslich, was mit dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in anscheinendem Widerspruche steht und vermuthlich durch die gleichzeitige Anwesenheit der Isocyangruppen zu erklären ist.

Auch dieses Carbylamin entfärbt Bromlösung, der Bromkörper fällt jedoch ölig aus und konnte nicht gereinigt werden.

Zum Unterschiede von den übrigen untersuchten Carbylaminen war hier die Umlagerung undurchführbar; die ganze Masse verkohlte, und aus dem Rückstande konnte auf keine Weise ein fassbares Product gewonnen werden.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Herzig für seine gütige Unterstützung bestens zu danken.