

Bei Aenderungen an der Zusammenstellung werden die Dichtungen unter dem Hahn und Zapfen neu hergestellt, aus Asbestscheibchen, die mit Oel oder für trocknes Erhitzen mit Wasserglas getränkt werden; durch Druckgeben überzeugt man sich vom dichten Schluss, Undichtheiten findet man durch Bestreichen mit Seifenwasser oder Untertauchen des Rohrkopfes unter Wasser. Vor einer längeren Aussergebrauchstellung fettet man das Rohr innen und aussen gut ein.

Das jetzt von mir benutzte Druckrohr wurde mir von der Firma Dr. Peters und Rost in Berlin geliefert, es war sammt Deckel auf 200 Atm. probirt, ich habe öfters mit 60 bis 80 Atm. bei 250°—280° damit gearbeitet; für die meisten Fälle genügt ein Druck von 20—40 Atm.

Basel, im December 1895.

Ueber γ -Carbodiphenylimid;

von
C. Schall.

1. Die Extractionsversuche der Herren von Miller und J. Plöchl mit Ligroin und Blausäure an γ -Carbodiphenylimid beweisen nichts für ihre Auffassung des letzteren als Gemisch von α - und β -Form (Ber. 28, 1010). Behufs Studiums der Ligroineinwirkung verwandte ich geschliffene Glaszylinder, welche auf die das γ -Diimid tragenden Glasscheiben aufgekittet wurden. Einfüllung des Ligroins (Siedep. 30°—50°, trocken) erst nach Mikroskopeinstellung, sofortige Beobachtung. Es entsteht momentan an der Oberfläche der γ -Verbindung eine Art Netzwerk kleiner, undeutlicher Gebilde (Gries), ganz verschieden von den Nadeln des β -Diimids aus Benzol. Hellet sich zwischen gekreuzten Nicols allmählich mehr und mehr auf. Bei hinreichend dünner γ -Diimidschicht zeigt das Mikroskop deutlich, wie jene erwähnten Gebilde vom Ligroin rasch aufgenommen werden, während gleichzeitig sich aus letzterem sehr schwer lösliche Krystalle der β -Form abscheiden.¹⁾ Dieselben setzen sich an bereits vorhandene oder, zuweilen, wohl durch Strömungen dazu veranlasst, auch ausserhalb des bereits genannten Netzwerks an. An den Abscheidungsstellen enthält daher das Ligroin die geringste, gelöste Substanzmenge, dort

¹⁾ Diese Abscheidung ist mit der von Miller'schen und Plöchl'schen Auffassung der γ -Verbindung als Gemisch unvereinbar. Denn plötzliche Polymerisation etwa durch Ligroine extrahirten α -Diimids (s. auch meine und Paschkowetzky's Abhandlung, Ber. 25, 2887) findet nicht statt. Sondern das Ligroin bewirkt die Griesbildung, welche letztere auch bei mehrstündigem Liegenlassen von reinstem γ -Diimid in dünner Schicht, bei schwacher Erwärmung (keine Carbodiphenylimidverflüchtigung!) von selbst eintritt.

geht daher das Netzwerk am schnellsten in Solution, offenbar wird aus diesem Grunde die Erscheinung eines Hofes um die Krystalle erzeugt. Man bemerkt somit ferner, wie sich allmählich auf dem Netzwerk langsam wachsende, rundliche, dunkler (an den Rändern bald nadelig) erscheinende Formen auflagern, welche die weitere Beobachtung theils erschweren, theils wohl durch unmittelbare Berührung, bei tieferem Eindringen des Ligröins, eine immer mehr beschleunigte Umwandlung des unter den Krystallen (aus noch vorhandenem γ -Diimid) stets neugebildeten Netzwerks in β -Verbindung veranlassen. — Die Umwandlung der γ -Form unter Vermittlung der lösenden Wirkung einer Flüssigkeit zeigt sich deutlicher bei Verwendung von nahe absolutem Alkohol statt Ligröin. Bei gelinder Erwärmung und tüchtigem Schütteln gelingt es zuweilen, im Alkohol weit grössere γ - als β -Diimidgehalten aufzunehmen. Plötzlich aber tritt der Uebergang ein und genau wie bei übersättigter Solution auf Zusatz eines Krystalls fällt plötzlich der grösste Theil des Hineingebrachten als β -Verbindung heraus. Alkohol löst letztere viel mehr als Ligröin, weshalb die Umwandlung hier erst bei stärkerem Lösungsgehalt vor sich geht. — Die Transformation von glasigem in krystallinisches Arsenigsäureanhydrid durch Wasser (oder Wasserdampf)¹⁾ ist schliesslich von O. Lehmann (Mol. Phys. I, 725) ganz analog durch continuirliches in Lösung gehen von Anhydrid und beständige Wiederabscheidung als krystallinische Modification erklärt worden.

2. Nach den Herren v. Miller und J. Plöchl besitzt ferner β -Carbodiphenylimid die dreifache Formel der α -Verbindung (a. a. O. 1007). In erstarrendem Benzol finden sie $M = 585 - 622$ berechnet 582 für reinste Substanz, so dass ein α -Diimidgehalt ausgeschlossen erscheint.²⁾ Sie schliessen deshalb (a. a. O. 1008): „Beim Erhitzen wird die β -Form, wie auch die Molekular-Gewichtsbestimmungen bei höherer Temperatur gegenüber den in erstarrtem Benzol ausgeführten zeigen, in einfache (d. h. α -Diimid) Moleküle gespalten u. s. w.“ — Verdunstet man aber eine kalt bereitete benzolische, möglichst concentrirte Lösung von reinster β -Form (nicht über 110° getrocknet) bei Zimmertemperatur möglichst rasch (unter lebhafter Bewegung, in dünner Schicht), so ist der Wärmegrad dieser Solution, schon durch die Verdunstungskälte, sicher nur wenig von der Erstarrungstemperatur des Benzols entfernt.

¹⁾ Analog derjenigen der γ -Form durch den Dampf kochenden Alkohols (Ber. 27, 2697), welche die Herren von Miller und J. Plöchl so merkwürdig finden.

²⁾ Meine Molekular-Gewichtsbestimmungen sprechen nur scheinbar dagegen, wovon a. a. O. die Rede sein wird. Siehe auch das Verhalten benzolischer Solution gegen Blausäure (Laubenheimer, a. a. O. 13, 2156).

Ein α -Diimidgehalt wäre also nach dem Gesagten (bis auf Spuren) ausgeschlossen. Demnach kann die γ -Form nicht entstehen. Denn diese stellt nach genannten Herren ein Gemisch von α - und β -Verbindung, wenn auch in wechselnden Verhältnissen, vor. Trotzdem bildet sich, unter den angegebenen Verdunstungsbedingungen vollkommen (noch bei 600facher Vergrößerung) durchsichtiges, glasartiges γ -Diimid, zwischen gekreuzten Nicols ganz dunkel erscheinend.¹ Letzteres kann also, selbst auf Grund von Miller und Plöchl'scher Versuchsergebnisse, kein Gemisch sein.

3. Unter Gemisch, falls es im festen Aggregatzustand befindlich, versteht die moderne (insbesondere physikalische) Chemie ein mechanisches Gemenge. Durch rasche und innige Mischung von α - und β -Diimid sollte daher die glasartige γ -Form darstellbar sein. Ich erhielt aber, selbst auf dem Wasserbad, nur eine weisse, undurchsichtige, bei entsprechendem α -Diimidüberschuss zähflüssige Masse.¹ Andauernde Einwirkung bei höherer oder niedriger Temperatur legt die Möglichkeit gegenseitiger Lösung statt Mischung nahe.

4. Hr. Prof. O. Lehmann hat, auf meine Bitte hin, einige Präparate eines durch Liegen in dünner Schicht krystallinisch gewordenen γ -Diimids²) untersucht, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke. Brieflich theilt er mir Folgendes mit: „Bei den mir vorgelegten Präparaten beobachtete ich neben grossen, blättrigen Krystallen eine milchartige, in durchfallendem Licht bräunliche Trübung, welche, wie die Untersuchung mit starker Vergrößerung und bei Erwärmung des Präparats lehrte, theilweise durch einen Tröpfchenniederschlag, theilweise durch die Ausscheidung feiner Nadeln bedingt war, deren Schmelzpunkt niedriger zu sein schien, als der der blätterartigen Krystalle. Jedenfalls waren die Nadeln, welche durch längeres Constanthalten der erhöhten Temperatur in grösseren Dimensionen erhalten werden konnten und auch da und dort in der amorphen Masse selbst unmittelbar neben oder auf den blätterartigen Krystallen auskrystallisirten, mit letzteren nicht identisch. Eine Umwandlung der blätterartigen in die nadelartige Modification konnte nicht beobachtet werden.“ — Das Auskrystallisiren und namentlich Wachsen der von Prof. Lehmann beobachteten Nadeln in einer amorphen Grundmasse, bei erhöhter Temperatur (welche eine Umwandlung von

¹) Aus mit α -Diimid verriebener γ -Form (Mischung bei gelinder Erwärmung) scheidet sich im Gegentheil zuweilen β -Verbindung aus. Ueber α -Diimiddarstellung s. später a. a. O.

²) Aus geschmolzenem β -Diimid (a. a. 26, 3064), eine Bereitungsweise, welche die Herren v. Miller und J. Plöchel nicht zu kennen scheinen. Durch Reiben während der Verflüssigung wandelt sich dieses γ -Diimid sicher in die β -Form um.

etwa vorhandenem α -Diimid ausschliesst) ist völlig unerklärlich, wenn γ -Diimid ein blosses Gemisch von α - und β -Form vorstellt.

Die sub 1—4 genannten Thatsachen genügen wohl für jeden Unbefangenen, letztere Ansicht endgültig zu verwerfen. — Schliesslich könnte man noch an eine „feste Lösung“ von flüssiger α -Verbindung (oder dessen Additionsprodukt mit β -Diimid) in der β -Form als Lösungsmittel denken. Da aber letztere krystallinisch ist, sollte es auch die „feste Lösung“ sein (s. z. B. Thiophen, Pyrrol, Pyridin in Benzol¹⁾). — Die in Prof. Lehmann's Mittheilungen erwähnten Blätter und Nadeln, welche bei Erwärmung unverändert bleiben oder wachsen, sind wohl eben deshalb keine Molekular-Verbindungen von β - mit α -Diimid oder Benzol. Doch sehen die Nadeln denen des β -Diimids (aus Benzol) ganz ähnlich. Reinstes γ -Diimid (s. Bereitung sub 2), nach theilweiser Griesbildung und einigem Liegen mehrstündig auf 110° erhitzt, geht in dünner Schicht unter vorhergehender Annahme eines geschmolzenen Aussehens ebenfalls in lange Nadeln und Blätter über (unter gekreuzten Nicols in lebhaften Farben spielend). An der Berührungsstelle mit dem anscheinend unverändert gebliebenen Gries finden sich Blätter, welche im Innern noch dessen Structur zeigen. Trotzdem geht der Gries, ca. 18stündig auf 110° erwärmt, auch in grosse compacte Krystalle über. — Dass die erwähnten Nadeln und Blätter sich nach Prof. Lehmann (s. oben) nicht in einander umwandeln, spricht noch nicht gegen zwei verschiedene Modificationen (s. z. B. O. Lehmann a. a. O. 1, 694—695, Stilbenchlorid und Phthalophenon), auch wenn ein ursprünglicher α -Diimidgehalt der Blätter sich in β -Form (unter Beibehaltung der abweichenden Krystallgestalt) verwandelt hätte, was bei langem Liegen sicher eintreten wird.

Aus dem Dargelegten lässt sich also sehr wohl schliessen, dass γ -Carbodiphenylimid frisch bereitet (oder das nach längerem Liegen entstehende Produkt) mindestens eine besondere, physikalische Modification des β -Carbodiphenylimids enthalten, welche ich von Anfang an, als in der γ -Form vorliegend, annahm.²⁾

Bei aufmerksamem Durchlesen meiner Abhandlungen hätten schliesslich die Hrn. von Miller und J. Plöchl wohl finden können, dass meine Aeusserungen bezw. verschiedener Molekular-Gewichte von β - und γ -Carbodiphenylimid (bezw. Bestimmungen s. a. a. O. 27, 2261 und Zeitschr. phys.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 13, 2.

²⁾ Dies Resultat würde durch etwa im β -Diimid noch entdeckte unbekannte Beimengungen nicht ungültig. Denn gerade an letztere erscheint die Existenz labiler Formen zuweilen gebunden. (O. Lehmann, a. a. O. 792—793.)

Chem. 12, 149) sich auf unterschiedliche Concentrationen beziehen oder blosse Möglichkeiten erörtern. Aus dem Gang der erhaltenen Versuchszahlen ergibt sich ferner (wie auch inzwischen das Experiment bestätigte), dass bei gleichem Lösungsgehalt für beide Diimide sich genügend übereinstimmende Werthe für die Gefrierpunktserniedrigung einstellen, sobald nicht durch zu lange und zu hohe Erwärmung etwa eines der beiden Diimide stark α -diimidhaltig wird. Die Identität meiner γ -Form mit dem von den Hrn. von Miller und J. Plöchl untersuchten, hochschmelzenden Carbodiphenylimid findet sich gleichfalls an keiner Stelle in meinen Publicationen behauptet. Im Uebrigen betrachte ich durch die beschriebenen, sorgfältigst ausgeführten Versuche die Discussion über die Auffassungsweise des γ -Diimids, fernerer neuen und widerlegbaren Aeusserungen der Hrn. von Miller u. J. Plöchl gegenüber, von meiner Seite als geschlossen.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1896.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile;

von

A. Lottermoser.

(Vorläufige Mittheilung.)

In einer Mittheilung dieses Journals wies R. Walther¹⁾ auf eine Reaction hin, nach welcher 2 Mol. Benzonitril mit 1 Mol. Anilin und 2 Atomen Natrium in Benzollösung neben NaCN die Natriumverbindung des schon von Bernthsen beschriebenen²⁾ Benzenylphenylamidins ergeben. Ich hatte, wie in dieser Mittheilung erwähnt wurde, die weitere Ausarbeitung dieser Reaction unternommen und möchte, um mir das Gebiet zu sichern, einige Angaben über die gewonnenen Resultate machen. Es wurden von mir nach obiger Reaction bis jetzt ausser dem schon erwähnten noch folgende Amidine dargestellt, und, soweit sie noch nicht bekannt waren, näher untersucht: Benzenylorthotolylamidin, Benzenylparatolylamidin, Phenacetphenylamidin, Orthotoluphenylamidin, Paratoluphenylamidin, α -Naphthophenylamidin, β -Naphthophenylamidin.

Bei der Darstellung des Benzenylparatolylamidin waren in sofern Schwierigkeiten zu überwinden, als derselbe nur in trockner Aetherlösung sicher gewonnen wurde, während in Benzollösung meist (mit Ausnahme eines Falles) ein anderer

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 92.

²⁾ Ann. Chem. 182, 350.