

Moleküle selbst ausfüllt<sup>1)</sup>. Bei dieser Auffassung erklärt sich alsdann auch leicht der grosse Einfluss, welchen die Ringbildung auf das Molecularvolum auszuüben vermag.

Heidelberg, März 1887.

**165. A. Hanssen: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Aethylen- und Trimethyldiphenyldiamin.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Das Aethyldiphenyldiamin, welches für obengenanntes Studium zur Verwendung gelangte, wurde nach der Vorschrift von H. F. Morley<sup>2)</sup> bereitet. Auf dieselbe Weise liess sich auch das bis jetzt noch nicht dargestellte Trimethyldiphenyldiamin leicht gewinnen, dessen Eigenschaften und Verhalten hier kurz erwähnt werden mögen.

Wurden 4 Moleküle Anilin mit 1 Molekül Trimethylenbromid auf einem Wasserbade erhitzt, so trat bald heftige Reaction ein, nach deren Beendigung der Kolbeninhalt zu einer halbfesten Masse erstarrte. Nach dem Auswaschen des bromwasserstoffsäuren Anilins mit Wasser hinterblieb das Trimethyldiphenyldiamin als ein dickes nicht erstarrendes Oel von brauner Farbe, dessen Siedepunkt über dem Quecksilberfaden hinauslag. Dasselbe durch fractionirte Destillation im Vacuum von den bei der Reaction gebildeten Nebenproducten zu befreien, gelang nicht, weil hierbei Zersetzung eintrat. Es wurde daher zur Reinigung das schwefelsaure Salz der Base dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Benzols, welches zur Aufnahme des Trimethyldiphenyldiamins gedient hatte, versetzte man den öligen Rückstand mit etwas absolutem Alkohol und fügte darauf verdünnte Schwefelsäure hinzu. Beim Umrühren mit einem Glasstabe erstarrte die Flüssigkeit bald zu einer festen Masse. Dieselbe, mit Alkohol abgespült und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, lieferte das Sulfat in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°, während eine braune harzige Substanz, in der Krystallisationsflüssigkeit gelöst, zurückblieb. Um durch die Analyse festzustellen, dass hier in der That

<sup>1)</sup> Vergl. auch F. Exner, diese Berichte XVIII, Ref. 355 und J. W. Brühl, diese Berichte XIX, 2557.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1793.

das Sulfat des Trimethyldiphenyldiamins vorlag, fügte man zu einer verdünnten, schwach erwärmten Lösung des Salzes eine solche von salpetrigsaurem Natrium. Das entstandene Dinitrosamin schied sich als eine ölige, gelblich grüne Masse ab, welche nach einiger Zeit erstarrte. Letztere, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellte gelbbraune, etwas grünlich schimmernde Blätter dar, welche bei  $87^{\circ}$  (uncorr.) schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_6\text{H}_5$
C	63.38	63.38 pCt.
H	6.14	5.71 »
N	20.17	19.72 »

Das Dinitrosamin gab die Liebermann'sche Reaction. Mit Säuren bildete es keine Salze, und lieferte bei einem Reduktionsversuche die ursprüngliche Base als ein gelbes, dickes Oel zurück.

#### I. Einwirkung von Phosgen auf Trimethyldiphenyldiamin.

Um dieselbe zu studiren, wurde die aus dem Sulfat abgeschiedene Base in Benzol gelöst und allmählich unter Abkühlung mit ungefähr 2 Molekülen in Benzol gelösten Phosgens versetzt. Das entstandene Reaktionsgemisch löste sich mit Ausnahme des salzsauren Trimethyldiphenyldiamins, welches man durch Auswaschen mit Wasser entfernte, leicht in Benzol, nach dessen Abdestilliren der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich zweierlei Krystalle ab, und zwar atlasglänzende Blättchen und leicht zerbrechliche Nadeln. Obgleich sich die ersteren in Alkohol leichter lösten, wie die letzteren, so gelang es dennoch nicht, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem erwähnten Lösungsmittel die Blättchen vollständig rein zu gewinnen. Stets waren sie noch mit einer geringen Menge des anderen Körpers behaftet. Trotz dieses Umstandes liess sich aber immerhin durch die Analyse genügend beweisen, dass der in Blättchen krystallisirende Körper nur der Trimethyldiphenylharnstoff sein konnte. Der Schmelzpunkt desselben lag bei  $156^{\circ}$  (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$
C	75.63	76.19 pCt.
H	6.95	6.35 »
N	10.71	11.11 »

Der andere in derben Nadeln krystallisirende Körper, welcher bei  $102^{\circ}$  (uncorr.) schmolz, erwies sich chlorhaltig. Durch die Analyse wurde gefunden, dass demselben die Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  zukam:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2Cl_2$
C	58.01	58.12 pCt.
H	5.00	4.57 >
Cl	20.87	20.82 >

Es war hier offenbar eine analoge Reaction vor sich gegangen, wie sie M. Loeb<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von überschüssigem Phosgen auf Aethenyldiphenyldiamin beobachtete. Es war neben dem Harnstoff das Chlorid der Trimethyldicarbanilsäure<sup>2)</sup> von der Formel



entstanden.

Diese Annahme konnte leicht durch die Darstellung des entsprechenden Aethylesters bewiesen werden, zu dessen Gewinnung die alkoholische Lösung des Chlorids (1 Molekül) zu einer solchen von Natrium (2 Atome) allmählich hinzugefügt wurde. Die von dem ausgeschiedenen Kochsalze abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Verdunsten einen öligen Körper ab, welcher erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Der vorliegende Aethylester der Trimethyldicarbanilsäure schmolz bei  $56^0$  (uncorr.) und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
		$\text{COOC}_2\text{H}_5 \qquad \text{COOC}_2\text{H}_5$
C	67.84	68.10 pCt.
H	7.22	7.03 >

Ebenfalls gelang es hier, das Anilid durch Erhitzen einer Auflösung des Chlorids in Benzol mit der berechneten Menge Anilin darzustellen, während es nach M. Loeb nicht möglich war, das entsprechende Derivat aus dem betreffenden Chlorid des Aethenyldiphenyldiamin zu erhalten, weil es sich mit Anilin erhitzt zersetzte. Ueberhaupt zeigte das hier interessirende Chlorid eine grosse Beständigkeit und erlitt dasselbe weder durch längeres Kochen mit Natronlauge, noch mit verdünnten Säuren irgend welche Veränderung.

Das Anilid, nach geeigneter Isolirung in heissem Alkohol gelöst, schied sich beim Erkalten in harten, durchsichtigen Krystallen aus, welche bei  $153^0$  (uncorr.) schmolzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2427; XIX, 2340.

<sup>2)</sup> Die bezüglichlichen Körper zeigen demnach ihrer Zusammensetzung gemäss gegen Phosgen sowohl das Verhalten der fetten, wie das der aromatischen sec. Amine. Erstere bilden sofort die entsprechenden Harnstoffe, letztere dagegen Chloride von der Formel  $\begin{array}{c} \text{CO Cl} \\ | \\ \text{NRR}_1 \end{array}$  (W. Michler, Diese Berichte IX, 396).

		$\text{CONHC}_6\text{H}_5$	$\text{CONHC}_6\text{H}_5$
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$	
C	74.57	75.00 pCt.	
H	6.42	6.03 >	

Ferner wurde noch eine Oxydation des Trimethylendiphenylharnstoffes und eine Condensation von Trimethylendiphenyldiamin mit Benzaldehyd auszuführen unternommen, Versuche, welche bis jetzt ziemlich resultatlos verliefen, und deswegen eine Wiederaufnahme finden werden.

## II. Einwirkung von Phosgen auf Aethylen- diphenyldiamin.

Bei diesem Experiment, auf dieselbe Weise ausgeführt, wie oben beschrieben worden ist, wurden aus dem Aethyldiphenyldiamin Producte erhalten, welche den aus dem Trimethyldiphenyldiamin gewonnenen analog waren. Das entstandene Reactionsgemisch musste hier mit heissem Benzol ausgezogen und mit heissem Wasser ausgewaschen werden, weil der betreffende Harnstoff wegen seiner Schwerlöslichkeit beim Erkalten rasch in Blättern aus dem von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Benzol theilweise ausfiel. Man konnte daher den Harnstoff sehr leicht rein gewinnen, während es dagegen mit einiger Mühe verknüpft war, das Chlorid vollständig frei von diesem Körper zu erhalten. Durch Umkrystallisiren war hier vor der Hand schwer zum Ziele zu gelangen, und musste vorläufig soviel, wie möglich, eine mechanische Trennung vorgenommen werden. Diese war insofern nicht schwierig, als das Chlorid nach theilweisem Abdestilliren des Benzols zum Unterschiede von dem in Blättern krystallisirenden Harnstoff in harten durchsichtigen Krystallen ausfiel. Nach nochmaligem Auflösen in heissem Benzol erhielt man das Chlorid der Aethyldicarbanilsäure in glänzenden Prismen.

Der Harnstoff schmolz bei  $206^\circ$  (uncorr.) und lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

		$\text{CO}$
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
C	75.27	75.60 pCt.
H	6.22	5.82 >
N	12.98	11.76 >

Das Chlorid schmolz bei  $183^\circ$  (uncorr.) und gab bei der Verbrennung folgende Werthe:

		$\text{COCl}$	$\text{COCl}$
	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
C	57.21	57.21 pCt.	
H	4.51	4.16 >	

Fernerhin zeigte dasselbe dieselbe Beständigkeit, wie das betreffende Chlorid der Trimethylen-dicarbanilsäure und konnte ebenfalls auf dieselbe Weise leicht in den entsprechenden Aethylester übergeführt werden. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in Nadeln und schmolz bei 87—88° (uncorr.). Die Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

		$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{COOC}_2\text{H}_5$
	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
C	67.18	67.41 pCt.	
H	6.82	6.74 „	

Die Anilidbildung ging hier nicht so leicht von Statten. Bei der Schmelzpunktbestimmung stellte es sich heraus, dass neben einem bei 170° schmelzenden Körper noch unverändertes Chlorid vorhanden war. Es wurde daher vorläufig von einer Elementaranalyse Abstand genommen.

Zum Schlusse sei noch die Oxydation des Aethylendiphenylharnstoffes erwähnt. Zur Ausführung dieser Operation wurde die betreffende Substanz in Eisessig gelöst und allmählich während der Siedehitze mit der entsprechenden Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt. Sobald die Reactionsflüssigkeit rein grün geworden war, entfernte man den grössten Theil des Lösungsmittels durch Abdestilliren und verdünnte nach dem Erkalten mit Wasser. Hierdurch schied sich eine voluminöse Masse ab, welche leicht von Benzol aufgenommen wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Abdestilliren des von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Benzols erhielt man einen Rückstand, der sich in heissem Alkohol leicht löste. Beim Erkalten krystallisirten allmählich seidenglänzende Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 198° (uncorr.) zeigten. Die Analyse ergab Werthe, welche dafür sprachen, dass hier die Diphenylparabansäure vorlag, welche A. W. Hofmann <sup>1)</sup> aus Diphenyl- und aus  $\alpha$ -Triphenylguanidincyanür durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure erhielt.

		$\text{CO}$
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
C	67.22	67.66 pCt.
H	3.88	3.55 „
N	10.97	10.52 „

Das Studium der beschriebenen Chloride beabsichtige ich weiter fortzusetzen.

<sup>1)</sup> J. 1861, S. 529. — Diese Berichte III, S. 764.