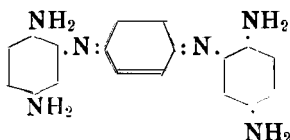


233. Richard Willstätter und Eugen Mayer: Ueber Chinondiimid¹⁾.(I. Mittheilung²⁾ über Chinonimide.)

[Aus d. chem. Laboratorium der kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. März 1904.)

Das Chinondiimid verdient Interesse als Muttersubstanz grosser Farbstoffklassen, namentlich von Indaminen und Azinen, und weiterhin insofern, als die chinoide Theorie auch andere Farbstofftypen, namentlich in der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe, auf die Aton-Gruppierung der Chinonimide zurückführt. An Versuchen zur Darstellung des Diimids hat es nicht gefehlt und zwar sind dieselben auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt worden: einmal mittels der Oxydation von *p*-Phenylendiamin, andererseits durch Reduction eines seit Langem bekannten Imidderivates, des Chinondichlordiimids, welches A. Krause³⁾ vor 25 Jahren gewonnen hat. Die Oxydation des *p*-Diamins hat E. v. Bandrowski⁴⁾ eingehend untersucht; bei der Einwirkung von Luftsauerstoff, Wasserstoffsperoxyd oder von Ferricyankalium auf die ammoniakalische Lösung des Phenylendiamins erhielt Bandrowski ein tief gefärbtes Product von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_6N_2$ des Chinondiimids, aber zweifellos von multiplem, vermuthlich von dreifachem Molekulargewicht, das er als Tetraaminodiphenyl-*p*-azophenylen von der Formel:



anspruch. Hingegen führt die Behandlung des Chinondichlordiimids mit verschiedenartigen Reductionsmitteln nach A. Krause ausschliesslich zum *p*-Phenylendiamin; bei zahlreichen eigenen Versuchen vermochten wir zwar die intermediäre Bildung des Chinondiimids bei der Reduction des Imidchlorids mit recht gelinden Mitteln wahrzunehmen,

¹⁾ An dem grössten Theil der vorliegenden Untersuchung hat im Wintersemester 1902/1903 Hr. Dr. Rudolf Lessing als mein Privatassistent in ausgezeichneter und aufopfernder Weise mitgearbeitet, besonders an der Reduction des Chinondichlordiimids und der Isolirung des Diimids aus seinem Salze. Auch an dieser Stelle spreche ich Hrn. Dr. Lessing meinen wärmsten Dank aus. Willstätter.

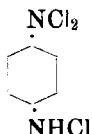
²⁾ Eine kurze Mittheilung über diese Arbeit wurde in den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften [6. Februar 1904] veröffentlicht.

³⁾ Diese Berichte 12, 47 [1879].

⁴⁾ Monatshefte f. Chem. 10, 123 [1889] und diese Berichte 27, 480 [1894].

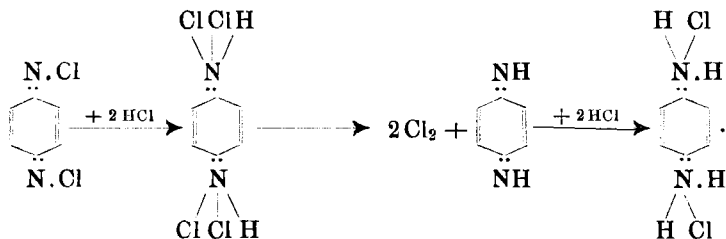
allein die Isolirung sahen wir an der Unbeständigkeit des Imids gegen Reductionsmittel, an dem leicht eintretenden Zerfall in Chinon und Ammoniak und namentlich an dem ausserordentlichen Polymerisationsbestreben der Verbindung scheitern.

Die beabsichtigte Rednction des Dichloridiimids ist uns nun dennoch gelungen durch Behandeln desselben mit Chlorwasserstoff in berechneter Menge (4 Mol.) unter Ausschluss von Feuchtigkeit in ätherischer Lösung. Während Chlor theils frei entbunden, theils vom Aether unter Bildung von Monochlor- und Dichlor-Aether verzehrt wird, fällt dabei das Dichlorhydrat des Chinondiimids als gelbliches, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus. Uebrigens ist die Behandlung unseres Ausgangsmaterials mit trockenem Salzsäuregas nicht völlig neu¹⁾. Schon A. Krause beschäufigte sich damit, verzeichnet aber nur, dass ein brauner, amorpher Niederschlag entsteht, der sich beim Trocknen zwischen Fliesspapier alsbald zersetze. Das entstehende Reductionsproduct hatten wohl P. Ehrlich und G. Cohn²⁾ reiner in Händen. Sie erwähnen es aber lediglich kurz als ein weissliches Pulver, dem man nur die Formel:



zuschreiben könne.

Die eigenthümliche Oxydationswirkung des Chinondichlorimids dem Chlorwasserstoff gegenüber erklärt sich, wenn man annimmt, dass dieser Chlorstickstoff mit einem, wenn auch nur schwachen Reste basischer Eigenschaften zunächst Chlorwasserstoff³⁾ am Stickstoff addirt, und dass weiterhin das Paar negativer Atome vom Stickstoff, der es nicht fest zu binden vermag, abgespalten wird, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:



¹⁾ Man vergleiche auch die im Folgenden besprochene Arbeit von M. Andresen.

²⁾ Diese Berichte 26, 1757, Fussnote [1893].

³⁾ Mit ätherischer Schwefelsäure tritt übrigens keine Reaction ein.

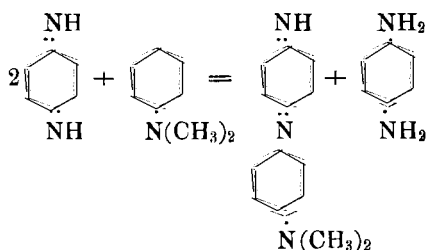
Bei dieser Reduction des Chinondichlordiimidis war eine Nebenreaction leicht vorauszusehen. Chinone addiren bekanntlich Salzsäure unter Bildung von Chlorhydrochinonen, und ebenso ist die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Chinonimid zu kernchlorirtem Phenylendiamin denkbar. In der That weist das Imidsalz leicht einen zu hohen Chlorgehalt auf, doch gelingt es unter bestimmten Bedingungen, die bei der Isolirung des freien Imids sehr störende Verunreinigung auf ein Minimum einzuschränken.

Das salzsaure Salz liefert weiterhin das Chinondiimid selbst, wenn man es unter vollkommenem Ausschluss von Feuchtigkeit in alkoholfreiem Aether suspendirt und mit Ammoniakgas behandelt. So leicht es war, ätherische Lösungen des Imids zu bereiten (schon im Januar vorigen Jahres waren die Versuche so weit gediehen), so bedeutende Schwierigkeiten bot die Isolirung des reinen, krystallisirten Diimids. Erlaubt man seinen Lösungen, langsam zu verdunsten, oder tritt zu ihnen auch nur spurenweise Feuchtigkeit, so werden nur Polymerisationsproducte des Imids erhalten; und sind der Substanz Verunreinigungen, namentlich etwas chlorhaltige Verbindung, beigemischt, so verpuffen die Krystalle nach der Trennung von der ätherischen Mutterlauge augenblicklich. Namentlich an Sommertagen tritt diese Umwandlung, die im Wesentlichen ein Polymerisationsvorgang ist, mit explosionsartiger Heftigkeit ein; dabei hinterbleibt eine metallisch glänzende, schwarze Masse.

Das Chinondiimid krystallisirt gut aus indifferenten Lösungsmitteln wie Aether oder Benzol. Es ist einfach molekular. Seine Farbe ist gelb und zwar, besonders in Lösungen, entschieden heller als die von Chinon. Seine basischen Eigenschaften sind gering, saure Eigenschaften besitzt es nicht; die Salze mit Mineralsäuren, welche übrigens auch in wässriger Lösung kurze Zeit zu existiren vermögen, werden durch Ammoniak zersetzt. Durch Zinnchlorür wird in saurer Lösung das Imid glatt zu *p*-Phenylendiamin reducirt, durch verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen in Chinon und Ammoniak gespalten. Alkalibisulfite addirt es unter Bildung eines Gemenges von *p*-Amidophenolsulfosäure und *p*-Phenylendiaminsulfosäure, welche Letztere schon von E. und H. Erdmann¹⁾ aus Chinonimid ohne Isolirung desselben dargestellt worden ist, nämlich durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Chromsäure bei Gegenwart von Natriumsulfid.

Mit aromatischen Aminen und Phenolen geben die Imidsalze augenblicklich intensiv gefärbte Indamin- und Indophenol-Lösungen; wir nehmen an, dass bei der Farbstoffbildung nach der Gleichung:

¹⁾ D. R.-P. 64908, cfr. Friedländer III, 40.



die Hälfte des angewandten Chinondiimids zum Diamin reducirt wird, doch haben wir die Reaction noch nicht genau studirt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Chinondiimids gegen Wasser (und ähnlich gegen Alkohole). Es löst sich darin leicht mit bellgelber Farbe auf, die Lösung wird rasch dunkel und scheidet ein unlösliches, hochmolekulares Product aus, das im Wesentlichen mit der oben erwähnten Substanz von Bandrowski, dem Tetraaminodiphenyl-*p*-azophenylen, übereinstimmt. Diese Umwandlung ist, wengleich die Substanz einen Theil ihres Stickstoffgehaltes einbüsst, ein Polymerisationsprocess, ebenso wie die Veränderung, welcher das Imid beim Aufbewahren schon in wenigen Tagen unterliegt; auch dabei werden aus ihm schwer lösliche, braun bis schwarz gefärbte Stoffe ausgeschieden.

Die Methode der Enthalogenerung des Chinondichloridiimids suchten wir zur Gewinnung des Chinonmonoimides auf dessen Chlorderivat zu übertragen. Gerade hier liegen bereits Literaturangaben hinsichtlich der reducirenden Wirkung des Chlorwasserstoffes vor, die auf ein günstiges Resultat hoffen liessen. M. Andresen¹⁾ hat nämlich Trichlorchinonmonochlorimid und auch Chinonmonochlorimid in benzolischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt und mitgetheilt, dass die Reaction zu den unbeständigen Chlorhydraten der betreffenden Chinonimide führe. Leider aber haben sich diese Angaben als unzutreffend erwiesen, und es ist uns noch nicht gelungen — wir sind mit der Weiterführung dieser Versuche zur Zeit beschäftigt — Chinonmonoimid in reinem Zustand zu isoliren. Das Product der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinonmonoimidchlorid in ätherischer oder benzolischer Lösung enthielt in allen Fällen, selbst dann, wenn weniger als die theoretische Menge von Salzsäure zur Anwendung gelangte, erheblich mehr Chlor als sich für das Imidchlorhydrat berechnet. Der Halogengehalt entspricht sogar beinahe zwei Atomen Chlor, wenn man, wie Andresen angiebt, Chlorwasserstoff in die Lösung des Imidchlorides einleitet.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 422 [1883].

Was also bei der Bildung des Chinondiimidsalzes nur untergeordnete Nebenreaction ist, wird hier zur Hauptreaction und anscheinend unvermeidlich: Die Addition von Salzsäure in dem Sinne, dass Chlor in den aromatischen Kern eintritt.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Chinondichloridiimid und Chinonmonochlorimid.

Bei der Gewinnung des Dichlorimids nach der Vorschrift von A. Krause¹⁾ und des Monochlorimids gemäss den Angaben von R. Schmitt und P. G. Bennewitz²⁾, von R. Hirsch³⁾, sowie von R. Meyer⁴⁾ werden entweder sehr kleine Portionen verarbeitet oder dunkel gefärbte und schwierig zu reinigende Producte erhalten. Wir verbesserten die Darstellung, indem wir an Stelle von Chlorkalk Natriumhypochloritlösung zur Anwendung brachten und zu dieser die saueren Lösungen von Phenylendiamin bezw. Aminophenol zufließen liessen, während nach älteren Angaben umgekehrt Chlorkalk zu den Aminen hinzugefügt wird.

Chinondichloridiimid. 75 g Chlor (statt berechneter 69 g) werden nach A. Graebe⁵⁾ aus 455 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) mit 66.8 g Kaliumpermanganat bereitet und in 90 g Aetznatron, aufgelöst zu einem halben Liter, eingeleitet. Die Hypochlorit-Lösung verdünnt man mit Eis und Eiswasser auf 1½ L und lässt unter kräftigem Umrühren zu ihr aus dem Scheidetrichter in dünnem Strahle die Auflösung von 54 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Phenylendiaminchlorhydrat in 120 ccm concentrirter Salzsäure und ca. 600 ccm Wasser hinzufliessen. An der Einlaufstelle tritt momentan Blaufärbung auf, die bis zuletzt wieder rasch verschwindet. Wird die Chlorentwicklung zu lebhaft, so unterbricht man das Einfließen der Aminlösung und verrührt den gebildeten Schaum. Bei Verwendung von reinem Phenylendiaminsalz, dessen Lösung ungefärbt ist, bildet das Reactionproduct schneeweisse, voluminöse Flocken, welche die farblose oder höchstens schwach gelbe Flüssigkeit erfüllen. Man filtrirt sofort und wäscht das Imidechlorid aus bis zum Versagen der Chlorreaction im Waschwasser. Die auf Thontellern getrocknete Substanz krystallisirt man entweder aus 70-procentigem Weingeist, oder besser im Extractionsapparat aus Gasolin um, worin sie sich auch in der Wärme schwer löst. Je nach den Verlusten bei der Reinigung schwankt die

¹⁾ Diese Berichte 12, 47 [1879].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 8, 1 [1874].

³⁾ Diese Berichte 13, 1903 [1880].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 2980 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 35, 43 und 2753 [1903].

Ausbeute an umkrystallisirtem Imidchlorid zwischen 40 g und 50 g; seinen Schmelz- und Zersetzungspunkt fanden wir bei 126°, während Krause 124° angiebt.

Es sei hier eine schöne und empfindliche Farbreaction von Chinondichloridiimid, Chitonmonoimidchlorid und anderen Chinonchlorimiden erwähnt: diese Verbindungen geben, am besten in Alkohol, mit Schwefelalkali tiefrothe und bläulichrothe Lösungen, die durch einen Ueberschuss des Reagens entfärbt werden.

Chinonmonochlorimid. Auf die nämliche Weise lässt sich das Monochlorimid leicht in grossen Portionen mit fast quantitativer Ausbeute erhalten. Wir verarbeiteten z. B. 43 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) *p*-Amidophenolchlorhydrat, die mit 100 ccm concentrirter Salzsäure und einem halben Liter Wasser aufgelöst waren, und liessen diese Lösung langsam unter heftigem Rühren und sehr sorgfältiger Kühlung zufließen zum unterchlorigsauren Alkali, das aus 45 g Aetznatron mit 35 g (statt berechneter 28.4 g) Chlor¹⁾ bereitet war. Das in eigelben Flocken ausgeschiedene Product wird fast ohne Verlust und weit zweckmässiger als aus Eisessig oder Alkohol, deren Siedepunkt zu hoch für die leicht zersetzliche Substanz liegt, aus Gasolin umkrystallisirt.

Chinondiimidichlorhydrat, $C_6H_4(NH)_2 \cdot (HCl)_2$.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Dichloridiimid führt zum salzsauren Salze des Chinondiimids. Bei einer sehr grossen Reihe von Versuchen wurde entweder trocknes Salzsäuregas eingeleitet in die ätherische oder benzolische Lösung des Ausgangsmaterials oder aber die Lösung des Letzteren in indifferenten Solventien mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Mengenverhältnissen versetzt. Dabei erhält man mit einem Ueberschusse des Reagens das Product in fast theoretischer Ausbeute, indessen in unreinem Zustande und leicht zersetzlich, hingegen bei Anwendung der knapp berechneten Menge von Chlorwasserstoff (d. i. 4 Mol.) nach einiger Uebung annähernd reine Präparate des Imidsalzes in einer Ausbeute von ca. 85 pCt. der Theorie. Von grösster Bedeutung für das Gelingen des Processes ist der vollkommene Ausschluss von Feuchtigkeit; der angewandte Aether muss natürlich über Natrium destillirt und aufbewahrt werden.

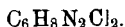
Chinondichloridiimid wird in Portionen von (höchstens) 10 g in etwa einem Liter Aether aufgelöst und bei Zimmertemperatur unter Umschwenken mit der erforderlichen Menge (8.4 g) Chlorwasserstoff in Form einer titrirten ätherischen Lösung versetzt. Die Reaction

¹⁾ Aus 302 ccm concentrirter Salzsäure und 46.6 g Kaliumpermanganat.

tritt unter Entbindung von Chlor sofort ein und die Flüssigkeit begiint, sich mit einem Brei von blassgelb gefärbtem Imidsalz zu erfüllen. In der Regel pulvrig, zeigt es hin und wieder unter dem Mikroskop krystallinische Structur (Nädelchen). Nach ungefähr einer Viertelstunde muss man die Ausscheidung an der Pumpe rasch absaugen und unbedingt zur Beseitigung von etwas mit niedergerissem Ausgangsmaterial mit sehr viel Aether waschen, dann sogleich im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk aufbewahren. Mit Vortheil bedient man sich zur Isolirung des von E. Beckmann und Th. Paul¹⁾ beschriebenen Filtrirapparates. Nach einiger Zeit wird das Präparat gepulvert und dann vollends getrocknet. Für die weitere Verarbeitung empfiehlt es sich, das Präparat höchstens einige Tage lang aufzubewahren; allmählich erleidet es Veränderung. Das ätherische Filtrat scheidet beim Stehen öfters noch weniger reines Imidsalz und immer etwas Salmiak aus; es enthält ein Gemenge von Chlorirungsproducten des Aethers und ferner, abgesehen von etwas Chloranil, ein schön krystallisirendes Nebenproduct, dessen weitere Untersuchung wir uns vorbehalten.

Die Producte einer grossen Zahl von Darstellungen wurden unmittelbar nach dem Trocknen analysirt und ergaben schwankende und nur annähernd stimmende Werthe für Chlor; sie enthielten zu meist etwas zu viel Halogen, und zwar war ein kleiner Theil des Letzteren nicht direct fällbar, sondern erst nach der Zerstörung der Substanz durch Salpetersäure. Diese Differenzen lassen darauf schliessen, dass bei einem kleinen Theile der Substanz Chlor in den aromatischen Kern eingetreten ist. Das Chlorhydrat wurde bei den Präparaten I, II, III nach Carius, bei IV durch directe Fällung, bei V, VI, VII, VIII nach beiden Methoden, a) nach Carius, b) durch Fällung, ermittelt.

0.1655 g Sbst.: 22.3 ccm N (11.8°, 726 mm). — I. 0.1897 g Sbst.: 0.2985 g AgCl. — II. 0.2296 g Sbst.: 0.3725 g AgCl. — III. 0.1682 g Sbst.: 0.2768 g AgCl. — IV. 0.2586 g Sbst.: 0.3996 g AgCl. — Va. 0.1643 g Sbst.: 0.2661 g AgCl. — Vb. 0.1691 g Sbst.: 0.2502 g AgCl. — VIa. 0.2045 g Sbst.: 0.3324 g AgCl. — Vlb. 0.2337 g Sbst.: 0.3508 g AgCl. — VIIa. 0.2050 g Sbst.: 0.3330 g AgCl. — VIIb. 0.3199 g Sbst.: 0.5263 g AgCl. — VIIIa. 0.1586 g Sbst.: 0.2570 g AgCl. — VIIIb. 0.3259 g Sbst.: 0.5174 g AgCl.



Ber. N 15.68, Cl 39.59.

Gef. » 15.28, » I. 38.90, II. 40.11, III. 40.69, IV. 38.21,
 » Va. 40.04, Vb. 36.58, VIa. 40.19, Vlb. 37.11,
 » VIIa. 40.88, VIIb. 40.67, VIIIa. 40.06, VIIIb. 39.25.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 1 [1891].

Das Chinonimidechlorhydrat wird in der Wärme bei etwa 200° missfarbig, dann dunkelgrau, ohne bis 295° zu schmelzen. Es ist an trockner Luft, also im Exsiccator, einige Zeit haltbar; an feuchter Luft zersetzt es sich bald, wobei es blaugraue und grüne Farbe annimmt. Das Salz wurde stets gelblich gefärbt erhalten; reine Präparate lösen sich in recht viel kaltem Wasser klar und so gut wie farblos auf; mit wenig Wasser geben sie zunächst grüne und braune und schliesslich intensiv violett gefärbte Lösungen. Alkohol löst mit dunkelorange-gelber Farbe, aber nicht ohne Zersetzung; indifferente Solventien lösen das Chlorhydrat nicht.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen mässig concentrirte Mineralsäuren; dieselben lösen nicht ganz reine Präparate immer stark gefärbt, insbesondere treten dann beim Erwärmen intensive dunkle Färbungen auf. Hingegen löst sich das reine Salz in ca. 10-procentiger Salzsäure und namentlich in 17-procentiger Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.12), wenn man es rasch mit einem Ueber-schuss von Säure zerschüttelt, farblos auf und die Lösung zeigt kurze Zeit die Reactionen des Diimids.

Beim Erwärmen mit Säuren tritt rasch Zerfall in Chinon und Ammoniak ein (siehe im Folgenden). Mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak liefert das Salz dunkelbraun-violette Lösungen, die an Aether unreines Chinondiimid abgeben.

Chinondiimid, $C_6H_4(NH)_2$.

Aus seinem Chlorhydrat gewinnt man das freie Imid durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die Suspension des Salzes in Aether. So einfach dieses Verfahren ist, so misslangen doch anfänglich Dutzende von Versuchen — und auch jetzt, da die Methode ausgearbeitet und die Eigenschaften des Imids uns wohlbekannt sind, scheidet die Gewinnung bei fast der Hälfte der Versuche — bis wir gelernt hatten, dass das Gelingen der Operation von folgenden drei Bedingungen abhängig ist, nämlich

1. vom vollkommenen Ausschluss von Feuchtigkeit, sowie (beim angewandten Aether) von Alkohol;
2. von der Vermeidung längeren Stehens der Lösungen des rohen Imids, namentlich bei Luftzutritt, also des langsamen Verdunstens;
3. von der Fractionirung beim Krystallisiren des Reactionsproductes, das nur dann in beständiger Form zu isoliren ist, wenn seine Verunreinigungen von vornherein in der ätherischen Lauge zurückgehalten werden.

Wenn bei der Behandlung des Imidsalzes Feuchtigkeit hinzutritt, so geht ein Theil des gebildeten Salmiaks in Lösung; die feuchten, ätherischen Lösungen färben sich rasch dunkel und scheiden amorphe.

schwarze Producte aus. Lässt man die Imidlösungen unter den verschiedensten Bedingungen, sei es an der Luft oder im Exsiccator, eindunsten, so hinterbleiben dunkelbraun gefärbte Krusten, öfters auch schöne Krystallisationen, denen die wesentlichen Eigenschaften des Chinonimids fehlen, nämlich die Löslichkeit in Aether und der Zerfall in Chinon und Ammoniak beim Behandeln mit Mineralsäuren. Solche Präparate stellen Polymerisationsproducte des Chinondiimids dar; ohne weitere Reinigung besitzen sie, wie die folgenden Analysen zeigen, annähernd dessen Zusammensetzung, doch weisen sie stets einen kleinen Chlorgehalt auf, auch wenn man sie frei von Chlorammonium erhält.

0.1419 g Sbst.¹⁾: 0.3395 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.0323 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 718 mm). — 0.1578 g Sbst. (nach Carius): 0.0105 g AgCl. — 0.1515 g Sbst. (nach Carius): 0.0071 g AgCl. — 0.1289 g Sbst. (nach Carius): 0.0091 g AgCl.

[C₆H₄(NH)₂]_x. Ber. C 67.83, H 5.71, N 26.46, Cl 0.00.

Gef. » 65.25, » 6.27, » 23.84, » 1.65, 1.16, 1.75.

Unter andern Bedingungen, wenn Lösungen des Reactionsproductes zur Trockne verdampft oder zu weit concentrirt werden, gewinnt man zwar das Diimid anscheinend rein in braunen Krystallnadeln, allein derartige Krystallisationen zeigen eine ungeheuerliche Unbeständigkeit. Sobald man sie zu isoliren versucht, verpuffen sie explosionsartig unter starker Erhitzung, lebhaftem Zischen und Ausstossen röthlicher Dämpfe, und zwar mit besonderer Heftigkeit an schönen Sommertagen. Auch beobachtet man Verpuffungen beim Concentriren der Lösungen unter vermindertem Druck, wobei blaue Wolken von Zersetzungsproducten ausgestossen werden. Die Producte der explosiven Zersetzung sind zusammengesinterte, harte und spröde schwarze Massen, die öfters metallischen Glanz zeigen; die Zusammensetzung ist wechselnd und im Vergleich zum Imid erheblich verändert; stets enthalten die Massen Chlor, das nicht direct fällbar ist.

0.1778 g Sbst: 0.0191 g AgCl. — 0.1668 g Sbst.: 0.0124 g AgCl.

Ber. Cl 0.00. Gef. Cl 2.66, 1.84.

Die Explosionsproducte liefern mit Bichromat und Schwefelsäure reichlich Chinon, sie lösen sich in siedendem Alkohol mit braunrother, in heissem Nitrobenzol und Anilin mit tiefrother Farbe.

Darstellung des Chinondiimids. Das unmittelbar vor der Verarbeitung fein gepulverte, salzsaure Salz wird in einer Flasche von dunklem Glase, deren Stopfen Einleitungsrohr und Chlorcalcium-

¹⁾ Die ersten drei Bestimmungen sind mit der nämlichen Substanz ausgeführt.

rohr trägt, in Aether suspendirt, zweckmässig Portionen von 4—5 g in einem halben Liter. Unter Kühlen in Kältemischung und oft wiederholtem kräftigem Umschütteln leitet man einen lebhaften Strom von trockenem Ammoniak ein, bis das Gas längere Zeit unverbraucht aus der theefarbenen Flüssigkeit entweicht; die Dauer der Operation beträgt etwa $\frac{3}{4}$ Stunden. Dabei färbt sich das Pulver zunächst grün, dann wird es bräunlich violet. Man filtrirt die Lösung möglichst schnell und concentrirt sie sofort im Wasserbade unter beständigem Umschwenken des Gefässes, bis plötzlich an der Wandung desselben eine bräunliche Krystallkruste sich auszuschcheiden beginnt. Zweckmässig wird die Lösung abermals filtrirt und 5 Minuten lang auf -20° abgekühlt. Nun krystallisirt das Product braun gefärbt in voluminösen, warzenförmigen Aggregaten weicher Nadelchen hauptsächlich an der Gefässwandung aus; die Ausbeute beläuft sich auf 40—45 pCt. der Theorie. Aus dem ätherischen Filtrat lassen sich schwarz gefärbte, grobkrySTALLINISCHE Laugenportionen isoliren, die leichter zersetzlich sind als die reinen Antheile.

Das Rohproduct lässt sich am besten, wengleich mit erheblichem Verlust, durch Umkrystallisiren aus Aether reinigen; man löst 1 g in ca. 100 ccm auf, concentrirt, unbekümmert um ungelöste Antheile, unter Zusatz von frisch getrockneter Blutkohle gleichfalls unter continuirlichem Umschwenken bis auf 30 ccm, filtrirt die helltheefarbige Lösung und kühlt sie wiederum stark ab. Die neue Krystallisation (ca. 0.5 g) besteht aus hellgelben, zu Rosetten vereinigten Nadelchen und ist analysenrein; so gewonnen ist die Substanz frei von Chlor.

I¹⁾. 0.2015 g Sbst.: 0.4991 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — II. 0.1293 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — III. 0.1128 g Sbst.: 27.0 ccm N (12^o, 712.5 mm).

C₆H₆N₂. Ber. C 67.83, H 5.71, N 26.46.
Gef. » I. 67.55, II. 67.64, » I. 5.91, II. 5.77, » III. 26.61.

Weisen schon die Löslichkeitsverhältnisse und die übrigen Eigenschaften auf die einfache Molekulargrösse hin, so fand dieselbe eine sichere Bestätigung durch die Bestimmung des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode. Die Bestimmungen in ätherischer Lösung differirten, da sich die leicht zersetzliche Substanz zu träge in Aether löst, sehr erheblich; der Mittelwerth von fünf Bestimmungen ergab die Molekulargrösse 100.8. Geeigneter fanden wir gereinigtes Aceton, worin sich das Imid rascher auflöst.

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach der Siedepunktmethode:

¹⁾ Für die Analysen dienten verschiedené Präparate: I. war aus Benzol II und III. aus Aether umkrystallisirt.

Aceton 14.65: 0.0635 g Sbst.: c 0.071¹⁾. — Aceton¹⁾ 13.45 g: 0.0627 g Sbst.: c 0.078⁰.

$C_6H_5N_2$. Ber. M 106.14. Gef. M 106.1, 101.7.

Das reine Chinondüimid ist von leidlicher Beständigkeit; es verpufft in der Kälte niemals, aber die Krystalle — anscheinend monokline Prismen mit basischer Grundfläche — zeigen nur, solange die Luft sie nicht berührt, ihre hellgelbe Farbe; sie färben sich sofort nach der Isolirung ockerähnlich, dann braun und verwandeln sich in einigen Tagen in schwarzgrüne, unlösliche, höher molekulare Producte. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt, vielmehr zersetzt sie sich allmählich bei 50–60°. Bei starkem Erwärmen im Wasserbad tritt Verpuffung ein unter Entbindung alkalisch reagirender, rother Dämpfe und Bildung eines kokeähnlichen Rückstandes; heftig explodirt die Substanz beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure.

Das Imid besitzt einen zwar schwachen, aber charakteristischen chinonartigen Geruch und reizt zum Niesen; es verflüchtigt sich etwas mit Aetherdampf, sodass sich beim Eindampfen der Lösungen das Kühlrohr mit einem dunklen Beschlage bedeckt. Es färbt die Haut schwarz. In Wasser löst sich die Substanz beträchtlich, in Aethyl- und Methyl-Alkohol spielend leicht; während sie sich, wie wir im Folgenden zeigen werden, in diesen Lösungen rasch verändert, ist die Lösung in Aceton beständiger und recht beständig in der Kälte in den üblichen indifferenten Solventien. Das Imid löst sich leicht in Chloroform, sehr leicht in warmem, beträchtlich in kaltem Essigäther, leicht in Benzol bei Siedetemperatur, sehr schwer in der Kälte, äusserst schwer in Petroläther.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Imid mit allmählich tiefer werdender, violettbrauner Farbe; gegen Ammoniak verhält es sich ähnlich wie gegen Wasser. Aus Platinchloridlösung scheidet es das Metall ab. Mit Pikrinsäure giebt es in ätherischer Lösung eine dunkelgrüne, pulvrige Fällung. Versetzt man die ätherische Chinondüimidlösung mit Dimethylanilin und ätherischer Salzsäure, so entsteht eine helle Fällung, dann aber auf Zusatz von etwas Wasser momentan eine intensive Blaufärbung. Dieselbe Indaminbildung beobachtet man auch in grösster Verdünnung beim Versetzen der Auflösung des Imids oder seines Chlorhydrats in verdünnter Schwefelsäure mit Dimethylanilin. Mit Phenol geben die sauren Lösungen Indophenolreaction, nämlich Rothfärbung, welche beim Alkalischemachen in tiefes Blau umschlägt.

¹⁾ In Folge der Zersetzlichkeit der Substanz war die Ermittlung der Siedepunkterhöhung bei Aenderung der Concentration ausgeschlossen.

Reduction des Chinondiimids.

Trägt man fein gepulvertes Imidchlorhydrat in kleinen Portionen in salzsaure Zinnchlorürlösung unter Umschütteln ein, so geht es klar in Lösung, aus der sich ein Zinndoppelsalz des Reductionsproductes ausscheidet. Das Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff beseitigt und die Lösung, welche an Aether nichts abgab, also kein Hydrochinon enthielt, im Vacuum eingedampft. Dabei hinterblieb das Chlorhydrat des *p*-Phenylendiamins als bräunlich gefärbte Krystallmasse in quantitativer Ausbeute; aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze isolirten wir zur sicheren Identificirung die freie Base, welche nur eine unwägbare Verunreinigung durch chlorhaltige Substanz aufwies. Mit Hypochlorit gab das Diamin das wohlbekannte Chinondichlorimid. — Auch schweflige Säure reducirt das Imid zu Phenylendiamin; hingegen resultirte bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumbisulfit auf die schwefelsaure Imidlösung ein Gemenge von *p*-Phenylendiaminsulfosäure und *p*-Amidophenolsulfosäure, worauf in einer folgenden Mittheilung näher eingegangen werden soll.

Hydrolyse des Chinondiimids.

Das Imid zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Chinon und Ammoniak; die Spaltung ist indessen mit einigermassen erheblichen Substanzmengen nicht leicht glatt auszuführen, da in Folge von Nebenreactionen tief gefärbte Lösungen erhalten werden. Wir untersuchten die Chinonbildung mit zahlreichen Präparaten des Imidchlorhydrats, die je nach ihrem wechselnden, fast immer zu hohen Chlorgehalt mehr oder weniger unreine, etwas Chlorchinon enthaltende Krystallisationen (z. B. gaben 0.2617 und 0.1423 g rohes Chinon 0.0086 und 0.0039 g AgCl, entsprechend einem Gehalt von 0.81 und 0.68 pCt. Chlor) von Benzochinon lieferten. Am besten eignete sich zur Ausführung der Hydrolyse Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.120; man erwärmt Portionen von ca. 0.3 g Chlorhydrat mit 30 ccm Säure im Wasserbad nur so lange, bis die zunächst farblose Lösung rein goldgelb geworden, kühlt rasch ab und äthert das Chinon aus. Die wässrige Lösung, welche hiernach farblos sein soll, enthält das abgespaltene Ammoniak. Das Chinon wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und identificirt.

Umwandlung des Chinonimids in wässriger Lösung.

Eine merkwürdige Veränderung, ähnlich wie sie unreine Präparate des Imids bei der Verpuffung erleiden, zeigt die reine Substanz in wässriger (anscheinend ebenso in alkoholischer) Lösung. Uebergießt man das Imid mit viel Wasser, so löst es sich rasch und klar auf mit rein hellgelber Farbe, die aber in wenigen Secunden dunkel,

nämlich braun und braunroth bis kirschroth wird. Nach dem Stehen über Nacht ist in der Flüssigkeit kein Imid mehr nachweisbar. Die Ausscheidung zeigt in wesentlichen Merkmalen, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, Uebereinstimmung mit dem von Bandrowski durch Oxydation von Phenylendiamin erhaltenen Tetraaminodiphenyl-*p*-azophenylene, dessen Beschreibung wir im Folgenden in einigen Punkten ergänzen.

	Substanz von Bandrowski	Umwandlungsproduct des Chinondiimids
Schmelzpunkt	230–231° (B.)	Beginnt bei 180° zu erweichen, schmilzt bis 230° unter Zersetzung zu voluminösem Theer
Verdünnte Mineral-säuren	In der Kälte gelbbraune, in der Hitze kirschrothe Lösung	In der Kälte gelbbraune, beim Kochen blautichig rothe Lösung
Alkohol	In der Wärme mit braunrother Farbe löslich	Ebenso, mit etwas weniger reiner Farbe
Nitrobenzol, Anilin	In der Hitze mit intensiver, rother Farbe leicht löslich, kalt viel schwerer, gut auskrystallisirend. (W. u. M.)	Mit derselben Farbe löslich. Die Solventien halten in der Kälte mehr gelöst
Bichromat und Schwefel-säure	Starke Chinonbildung	Starke Chinonbildung

Obwohl das Umwandlungsproduct des Chinondiimids mit der Substanz von Bandrowski auch im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt genau übereinstimmt (Bandrowski giebt für ein entwässertes Präparat an: C 67.36, H 5.59), so sind die Producte doch nicht identisch, vielmehr hat das Imid bei der Polymerisation einen Theil seines Stickstoffgehaltes eingebüsst. Man beobachtet in der That beim Erhitzen von Chinondiimid mit Wasser Entbindung von Ammoniak, ohne dass zugleich Chinon wahrnehmbar wird.

Analyse des umgewandelten Imids:

0.1873 g Sbst.: 0.4623 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1677 g Sbst.: 34.0 cem N (14°, 717 mm).

Gef. C 67.32, H 5.39, N. 22.48.

Zur Kenntniss des Tetraaminodiphenyl-*p*-Azophenylens. Das hier zum Vergleich herangezogene Oxydationsproduct des *p*-Phenylendiamins hat Bandrowsky zwar krystallinisch mit Wassergehalt erhalten, aber wegen der zu geringen Löslichkeit nicht weiter gereinigt. Es sei bemerkt, dass die Substanz sich vortrefflich aus Nitrobenzol und aus Anilin umkrystallisiren lässt. Aus Ersterem scheidet sich rasch eine reichliche Krystallisation aus, aus Letzterem

erhält man langsamer prächtige, käfergrüne, metallisch glänzende Krystalle. Schmp. 238—238,5° (unter Zersetzung; nach Bandrowsky 230—231°); wasserfrei.

0.1606 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.0823 g H₂O

C₁₈H₁₈N₆. Ber. C 67.83, H 5.71.

Gef. » 68.10, » 5.74.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinonmonochlorimid.

Vermischt man ätherische oder benzolische Lösungen von Chinonmonoimidchlorid unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit mit ätherischer oder benzolischer Salzsäure, welche 2 Mol. Chlorwasserstoff enthält, so fällt rasch unter Entwicklung von Chlor ein flockiger, pulvrig werdender Niederschlag von tiefgelber Farbe aus. Derselbe ist weit mehr wie das Diimidsalz zersetzlich und besonders empfindlich gegen Feuchtigkeit; wir bedienen uns deshalb wiederum stets des von Beckmann und Paul beschriebenen Filtrirapparates. Die Fällung ändert rasch, schon unter Aether, ihre Farbe und wird beim Trocknen grau; sie verpufft bei gelindem Erwärmen, mitunter auch spontan bei gewöhnlicher Temperatur. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich beinahe ungefärbt, beim Erwärmen tritt chinonartiger Geruch auf, aber unangenehmer stechend, wohl von chlorirtem Chinon. Mit Dimethylanilin giebt die saure Lösung eine intensive Blaufärbung.

Die Analysen ergaben, dass die Substanz weit mehr Chlor enthält als das erwartete Chinonmonoimidsalz, und dieses Resultat änderte sich nicht, als wir weniger denn die theoretische Menge Chlorwasserstoff zur Anwendung brachten oder den ätherischen Lösungen von vornherein einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (Amylen) beimgen. So fanden wir in verschiedenen Präparaten 32.42, 27.74, 32.02, 35, 44 pCt. Chlor, während sich für Imidchlorhydrat 24.70 pCt. Chlor berechnet. Das Halogen ist nur zum Theil direct fällbar; z. B. ergab ein Präparat nach Carius 37.17, durch Fällung 21.43 pCt. Chlor.

Die beschriebenen Reactionsproducte waren natürlich kein geeignetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Chinonmonoimid; sie lieferten beim Behandeln mit Ammoniakgas nur wenig Aetherlösliches. Zum Theil verwandelte sich dieses in braune, amorphe Producte, zum Theil liess es sich durch Umkrystallisiren reinigen und erwies sich als Chloraminophenol.