

fläschchen mit eingeschliffenem und mit Draht befestigtem Stöpsel vermischt; die Mischung wurde eine halbe Stunde auf 60—70° erwärmt. Eine Probe mit ammoniakalischer Silberlösung zeigte alsdann, dass alles Cyanamid verbraucht war. Das gut krystallisirende Product wurde mit trockenem Aether einige Male angerieben, auf Thon und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Stangenkali getrocknet. Die Ausbeute war fast quantitativ.

$C_3H_9N_3OCl$. Ber. Cl 28.45. Gef. Cl 28.50, 28.34.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz wurde dargestellt und analysirt:

$C_6H_{18}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.25. Gef. Pt 33.41.

O-Propy-lisoharnstoff-hydrochlorat, $H_2N.C(OC_3H_7):NH.HCl$, wurde auf dem gleichen Wege dargestellt, unter Anwendung von 2 Mol.-Gew. *n*-Propylalkohol (über Natrium destillirt). Die Reaction war in einer halben Stunde zu Ende. Das Product war dickflüssig und krystallisirte erst nach einigen Tagen. Es wurde darauf wie oben angegeben behandelt. Der Schmelzpunkt lag bei 64°, der Zersetzungspunkt bei 121°.

$C_4H_{11}N_3OCl$. Ber. Cl 25.58. Gef. Cl 25.66.

Auch das platinchlorwasserstoffsäure Salz wurde zur Analyse gebracht.

$C_8H_{22}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.73. Gef. Pt 31.96.

Die Methode wird zur Zeit im hiesigen Laboratorium benutzt, um die Reihe der Sauerstoffäther des Harnstoffes weiter auszuarbeiten.

393. Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel: Ueber Chinon-dimethylimin.

(VI. Mittheilung¹⁾ über chinoide Verbindungen.)

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 23. Mai 1905.)

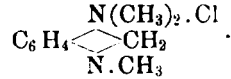
C. Wurster²⁾ hat vor 26 Jahren in v. Baeyer's Laboratorium beobachtet, dass die Methylderivate des *p*-Phenylendiamins bei gelinder Oxydation unbeständige, tiefgefärbte Salze liefern, und zwar das tetramethylirte blauviolette, das (asymmetr.) dimethylirte rothe Producte. Von der Empfindlichkeit dieser Basen gegen Oxydationsmittel machte

¹⁾ Die früheren Mittheilungen; diese Berichte 37, 1494, 3761, 4605, 4744 [1904]; diese Berichte 38, 1232 [1905].

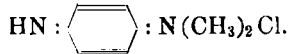
²⁾ Diese Berichte 12, 1803 (mit R. Sendtner), 1807 (mit E. Schobig), 2071 [1879].

Wurster¹⁾ später praktische Anwendung zur Bestimmung des activen Sauerstoffes und ferner zur Analyse des Holzschliffes im Papier.

Das violette Oxydationsproduct interpretirte Wurster mit folgender Constitutionsformel:



Späterhin sind aber diese Salze wohl allgemein als chinoider Verbindungen betrachtet worden auf Grund des von A. Bernthsen²⁾ in seinen schönen Arbeiten über Methyleneblau geführten Nachweises, dass das rothe Derivat des Aminodimethylanilins, das Zwischenproduct des Methyleneblauprocesses, Thioschwefelsäure chinonähnlich addirt. Bernthsen hat für das Wurster'sche Roth die Formel eines Chinonimines aufgestellt, die sich in der Ausdrucksweise von Nietzki³⁾ folgendermaassen darstellt:



Die Farbe dieser Oxydationsproducte stützte die Anschauung, dass die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Chinonimine eine starke chromophore Gruppe sei. Als nun vor kurzem gefunden wurde, dass das Diimin und das Monimin des *p*-Chinons ungefärbt sind, blieb noch die Möglichkeit offen, dass zwischen diesen Iminen und ihren einfachsten Alkylderivaten ein grosser Unterschied in Bezug auf die Farbe besteht. Um diese Frage zu lösen, haben wir die methylylirten Imine untersucht.

Das Ausgangsmaterial für Chinondimethylimin, das noch unbekanntes symmetrische Dimethylphenylendiamin, ist schwer zugänglich gewesen. Wir gewannen es mit Hilfe der zuverlässigen Methode von O. Hinsberg⁴⁾ durch Methylyren des Toluolsulfamides von *p*-Phenylendiamin. Die Methode der Oxydation war dieselbe wie bei den nichtmethylylirten Iminen und beim *o*-Chinon. Wir haben die Einwirkung von Silberoxyd auf die ätherischen Lösungen der hydrochinoischen Substanzen beschrieben und mittlerweile gefunden, dass man im allgemeinen ebensogut mit Bleisuperoxyd⁵⁾ und benzolischer oder Gasolin-Lösung arbeiten kann. Unser Verfahren ist ähnlich der Methode

¹⁾ Diese Berichte 19, 3195, 3217 [1886].

²⁾ Ann. d. Chem. 230, 162 [1885] u. 251, 11, 50, 82 [1889].

³⁾ Organische Farbstoffe 4. Aufl., S. 181.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 2962 [1890] u. Ann. d. Chem. 265, 178 [1891].

⁵⁾ cf. R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1232 [1905].

von E. v. Bandrowski¹⁾, der *p*-Phenyl- und Toly-Aminophenol mit Quecksilberoxyd zu den entsprechenden Phenyliminen oxydirt hat.

Das Dimethylchinondiimin zeigt in seiner geringen Beständigkeit und in den übrigen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Chinondiimin; es ist in krystallisirtem Zustande farblos, in Lösungen hellgelb.

Während das Chinondiimin ein ungefärbtes, leidlich beständiges Dichlorhydrat liefert, bildet das methylyrte Imin kein derartiges Salz; vielmehr fällt Chlorwasserstoff aus der ätherischen Lösung der Base ein höchst unbeständiges rothbraunes Additionsproduct aus, das sich wie die Wurster'schen Salze mit rother Farbe in Wasser löst.

Ebenso leicht wie das Dimethylimin entsteht das Chinonmonomethylimin aus dem *p*-Methylaminophenol, das zur Verwendung als Entwickler (Metol) technisch gewonnen wird. Allein dieses Monimin, das an Zersetzlichkeit sogar das nicht methylyrte Chinonmonimin übertrifft, vermochten wir nicht zur Analyse zu bringen, da die Krystalle sofort nach der Isolirung verpufften. In Lösung ist die Substanz gelb, die Krystalle erscheinen sehr hell.

In den beschriebenen Verbindungen wirkt also die Gruppe C: N. CH₃ stärker chromophor als C: NH, ähnlich wie C: N. Cl, schwächer als C: O, weit schwächer als C: N. C₆H₅.

Die Untersuchung der Chinonimine hat nun als etwas Neues ergeben, dass chinoide Verbindungen in zwei verschiedenen Zuständen existiren. Die einfachsten Chinonimine sind ungefärbt oder sehr wenig gefärbt und vermögen ungefärbte²⁾ Salze zu bilden (Chinondiimin selbst). Andererseits bilden alle Alkylderivate des *p*-Phenylendiamins höchst intensiv gefärbte Oxydationsproducte, die, wie Bernthsen speciell für das Roth aus der asymmetrischen Dimethylverbindung dargethan hat, als Chinonimoniumsalze reagiren. Die zwei verschiedenartigen Reihen von Chinoniminen stehen in Parallele zu den nur braun gefärbten Fuchsonphenyliminen von A. v. Baeyer und V. Villiger³⁾ einerseits und zu den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe andererseits. Die Farblosigkeit der einfachsten Chinoniminbasen, welche jetzt isolirt worden sind, zeigt, dass, entgegen der früher geltenden Auffassung, nicht die gewöhnliche Doppelbindung C: N die intensive Färbung von Chinonimoniumverbindungen hervorruft. Die Existenz der gefärbten Reihe lässt sich am besten verstehen, wenn man in ihr, den Ideen von

¹⁾ Monatsh. für Chem. 9, 134 [1888].

²⁾ Ein dunkelblaues Bromhydrat des Chinondiimins soll, allerdings in unreinem Zustand, nach C. L. Jackson und D. F. Calhane aus Phenylendiamin und Brom entstehen (diese Berichte 35, 2496 [1902] und Amer. chem. Journ. 31, 209, 218 [1904]).

³⁾ Diese Berichte 37, 597 und 2848 [1904].

Baeyer's folgend, eine andere Natur der Doppelbindung annimmt, wie sie von Baeyer¹⁾ in den Betrachtungen über die Carboniumdoppelbindung in seiner siebenten Abhandlung über »Dibenzalacetone und Triphenylmethane« erläutert und für das Beispiel des Chinophenylimines mit der Formel $O : \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ausgedrückt hat.

Experimenteller Theil.

N, N'-Di-*p*-toluolsulfon-*p*-phenylendiamin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$.

Das Dibenzolsulfonphenylendiamin ist schon von O. Hinsberg²⁾, das Derivat der Toluolsulfosäure von F. Reverdin und P. Crépieux³⁾ beschrieben worden. Wir gingen von dem Letzteren aus und gewannen es durch Schütteln von 44 g Phenylendiamin, in einem Liter Wasser gelöst, mit 212 g Toluolsulfochlorid (3 Mol.) und 1120 ccm 10-procentiger Natronlauge (7 Mol.); die beiden Reagentien wurden in je 20 gleichen Portionen zugefügt, gegen das Ende des Processes, der etwa 2 Stunden in Anspruch nahm, erwärmten wir auf dem Wasserbade. Beim Ansäuern fiel das Sulfamid in annähernd quantitativer Ausbeute aus; es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton glänzende Nadelchen vom Schmp. 266.5° (nach Reverdin und Crépieux oberhalb 250°).

In geringer Menge treten zwei Nebenproducte auf. Eines, das allmählich aus der sauren Mutterlauge krystallisirte, erwies sich als toluolsulfosaures Salz des Monotoluolsulfon-*p*-phenylendiamins; harte, perlmutterartig glänzende Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

0.2217 g Sbst.: 0.4482 g CO_2 , 0.1031 g H_2O . — 0.2436 g Sbst.: 14.1 ccm N (11.5° , 707 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_5$. Ber. C 55.25, H 5.10, N 6.46.

Gef. » 55.14, » 5.17, » 6.40.

Bei der Neutralisation der sauren Lauge fiel Monotoluolsulfon-*p*-phenylendiamin aus; das aus verdünntem Alkohol, worin es sich ziemlich leicht löst, in Nadeln vom Schmp. 183° krystallisirte.

0.2126 g Sbst.: 20.9 ccm N (21° , 720 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 10.70. Gef. N 10.58.

N, N'-Di-*p*-toluolsulfon-*N, N'* dimethyl-*p*-phenylendiamin,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7]_2$.

83 g Toluolsulfon-*p*-phenylendiamin lösten wir in einer Mischung von 2 Theilen Aceton und 1 Theil Wasser und fügten 240 ccm 10-pro-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 569 [1905]. ²⁾ Ann. d. Chem. **265**, 188 [1891].

³⁾ Diese Berichte **34**, 3003 [1901].

centiger Natronlauge hinzu. Dann wurden 75 g Dimethylsulfat allmählich im Laufe von ein bis zwei Stunden unter kräftigem Schütteln eingetragen. Nachdem durch Verdünnen mit Wasser die Ausscheidung vervollständigt worden war, filtrirten wir das feinpulverige Reactionsproduct ab. Die Ausbeute betrug ca. 90 pCt. der Theorie; für die Reinheit des Productes ist es wichtig, die Reaction der Flüssigkeit während der Methylierung stets alkalisch zu halten.

Die Verbindung ist in Aceton, namentlich in der Wärme, leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether sehr schwer, in Wasser garnicht löslich. Aus Aceton umkrystallisirt, bildet sie Prismen vom Schmp. 216°.

0.2082 g Sbst.: 0.4549 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 11.9 ccm N (20°, 725 mm).

C₂₂H₂₄O₄N₂S₂ Ber. C 59.41, H 5.44, N 6.73.

Gef. » 59.59, » 5.65, » 6.82.

N, N'-Dimethyl-*p*-phenylendiamin, C₆H₄(NH.CH₃)₂.

Das methyilirte Sulfonamid lässt sich durch kurzes Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur leicht hydrolisiren; durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung gewinnt man die Base als krystallinisch erstarrendes, bräunlich gefärbtes Oel. Zur Reinigung wurde sie im Vacuum destillirt und aus Gasolin, worin sie sich in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löst, unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt.

0.1681 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.1362 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 37.6 ccm N (20°, 720 mm).

C₈H₁₂N₂. Ber. C 70.51, H 8.87, N 20.62.

Gef. » 70.66, » 9.00, » 20.34.

Das Dimethylphenylendiamin siedet unter 17 mm Druck bei 149 – 150° und krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmp. 53°. Es ist in Aether und anderen organischen Solventien sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Lösungen der Base und ihrer Salze werden durch Eisenchlorid oder Brom intensiv roth gefärbt, auf Zusatz von viel überschüssiger Säure verschwindet die Färbung.

Mit Wasserdampf verflüchtigt sich das Diamin, allerdings ziemlich schwer, und die Dämpfe reizen die Schleimhäute sehr empfindlich. Auch die Lösungen der Base, selbst die verdünntesten, bewirken auf der Haut tagelang anhaltendes, heftiges Brennen. Wir sind derselben Eigenschaft auch bei den übrigen mehrfach methyilirten *p*-Phenylendiaminen begegnet, am stärksten tritt sie aber bei dem symmetrischen Dimethylderivat auf.

Dichlorhydrat. In Wasser äusserst leicht, in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln.

0.1325 g Sbst.: 0.1833 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 33.91. Gef. Cl 34.20.

Pikrat. Grünlichgelbe Prismen, in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich. Schmp. 186°.

0.1212 g Sbst.: 0.1811 g CO_2 , 0.0374 g H_2O .

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 40.38, H 3.05.

Gef. » 40.75, » 3.45.

Dinitrosamin. Prismen vom Schmp. 148°, die in Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer, ziemlich leicht in der Hitze löslich, in Aether fast unlöslich sind und die Liebermann'sche Reaction zeigen.

0.0709 g Sbst.: 19 ccm N (22°, 720 mm).

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. N 28.91. Gef. N 28.70.

Methyl-*p*-phenyldiamin, $C_6H_4(NH_2)(NH \cdot CH_3)$.

Die in der Literatur mehrfach erwähnte Base ist von A. Bernthsen und A. Goske¹⁾ als ein in der Kältemischung nicht krystallisirendes Oel vom Sdp. 257—259^{1/2}° beschrieben worden. Wir erhielten das Methylphenyldiamin auf ähnlichem Wege wie diese Autoren, nämlich durch Reduction von *p*-Nitrosomethylanilin mit Zinn und Salzsäure in Form schneeweisser Blättchen vom Schmp. 35.5° und vom Sdp. 152° bei ca. 20 mm Druck. Eisenchlorid bewirkt zunächst dunkelgrüne Färbung, die allmählich in Roth umschlägt; dabei tritt schon in der Kälte Chinongeruch auf.

0.0733 g Sbst.: 16.1 ccm N (25°, 720 mm).

$C_7H_{10}N_2$. Ber. N 22.98. Gef. N 23.17.

Chinon-dimethylimin, $C_6H_4(N \cdot CH_3)_2$.

Die Lösung von 1 g Dimethylphenyldiamin in 400 ccm trockenem, alkoholfreiem Aether schüttelten wir an der Maschine etwa eine Stunde lang mit Silberoxyd, das aus 6 g Nitrat durch Fällen und gründliches Waschen mit Wasser, Aceton und Aether bereitet worden. Die abfiltrirte ätherische Lösung des Oxydationsproductes war hellgelb gefärbt und behielt diese Färbung auch beim Schütteln mit Thierkohle. Nach starkem Einengen im Wasserbade und namentlich bei gutem Abkühlen krystallisirt das Imin in Rosetten von feinen, farblosen Nadeln aus.

Am besten lässt sich die Oxydation des Diamines mit Hülfe von Bleisuperoxyd in Gasolinlösung unter Erwärmung am Rückflusskühler ausführen. Man wendet einen starken Ueberschuss von Oxydationsmittel an und führt die Reaction in wenigen Minuten zu Ende. Dieses Verfahren bietet den Vortheil, dass es das Eindampfen der Lösung,

¹⁾ Diese Berichte 20, 929 [1887]

wodurch leicht Zersetzung eingeleitet wird, unnöthig macht. Da das Diimin in warmem Gasolin leicht, in kaltem schwer löslich ist, braucht man nur die Gasolinlösung von dem Bleischlamm zu filtriren und abzukühlen, um die Substanz in schönen, ungefärbten Krystallen zu erhalten. Für die Elementar-Analyse diente ein ungereinigtes, zur Stickstoffbestimmung ein umkrystallisirtes Product. Die Präparate wurden 1 Stunde lang im Vacuum getrocknet.

0.2799 g Sbst.: 0.7355 g CO₂, 0.1904 g H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 18.5 ccm N (14.5°, 727 mm).

C₈H₁₀N₂. Ber. C 71.56, H 7.51, N 20.93.

Gef. » 71.67, » 7.56, » 21.10.

Chinondimethylimin schmilzt scharf bei 92.5—93° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Es löst sich in Aether und in Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Petroläther. Alle Lösungen sind hellgelb gefärbt; die Verbindung ist hinsichtlich der Farbenerscheinung ähnlich dem Chinondichlordiimin, das auch in krystallisirtem Zustand vollkommen farblos, in Lösung aber hellgelblich ist.

Das reine Imin zeigt ähnliche Beständigkeit wie die nicht methylylirte Verbindung. Es nimmt zwar rasch braungelbe Färbung an, lässt sich aber doch mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung aufbewahren.

Beim Uebergiessen mit einer reichlichen Menge Wasser oder Alkohol geht die Substanz rasch und zunächst unverändert in Lösung; die Lösungen zersetzen sich aber bald unter Ausscheidung dunkel gefärbter Producte.

Das Chinondimethylimin besitzt sehr schwachen chinonartigen Geruch, die Flüchtigkeit des nicht methylylirten Imins fehlt ihm. Seine verdünnten Lösungen färben die Haut grünschwarz.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Imin schon in der Kälte glatt zu einer Base reducirt, die in allen Merkmalen mit dem symmetrischen Dimethylphenylendiamin übereinstimmt.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure verpufft das Diimin heftig unter Ausstossung rothbrauner Dämpfe. Beim Eintragen in heisse, verdünnte Schwefelsäure tritt zunächst viel Chinon und dann Formaldehyd auf; durch Alkali wird aus der Lösung Methylamin entbunden.

In ätherischer Lösung giebt das Dimethylimin mit wenig Chlorwasserstoff eine flockige, rothbraune Fällung, die in Wasser mit intensiv rother Farbe löslich ist. Der Niederschlag eignete sich leider nicht für die Analyse, da er ausserordentlich hygroskopisch war und an der Luft ebenso wie beim Erwärmen mit Wasser Formaldehyd

abspaltete. Die Verbindung war somit sehr ähnlich den von C. Wurster beschriebenen Oxydationsproducten einiger Alkylderivate des *p*-Phenylen-diamines. Ueberschuss von ätherischer Salzsäure entfärbte die Fällung.

Mit Quecksilberchlorid giebt die ätherische Iminlösung eine schmutzige-violette, mit Pikrinsäure eine chokoladefarbene Ausscheidung.

Mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung entsteht eine anfangs grünblaue, dann rein blaue, tiefe Färbung; mit Phenol keine Farb-erscheinung.

Chinon-monomethylimin.

Als Ausgangsmaterial diente uns das schwefelsaure Salz des *p*-Methylamidophenols, das als Entwickler Metol von der chemischen Fabrik J. Hauff & Co. in Feuerbach in den Handel gebracht wird. Wir sind dieser Fabrik sehr verbunden für die Freundlichkeit, mit der sie uns ihr Präparat zur Verfügung gestellt hat.

Das freie Methylamidophenol wird in ätherischer Lösung von Silberoxyd und Bleisuperoxyd äusserst leicht oxydirt und giebt Lösungen, die Farbe und Geruch von Benzochinon zeigen. Diese Lösungen enthalten das Chinonmonomethylimin. Aber alle Versuche, diese Substanz zur Analyse zu bringen, sind an ihrer grossen Löslichkeit und ungemeinen Zersetzlichkeit gescheitert. Bei Versuchen in grösserem Maassstabe hinterliess die ätherische Lösung nach dem Eindunsten das Oxydationsproduct als bräunlich gefärbten Syrup, der sich sofort unter heftigem Verpuffen in eine koksartige Masse verwandelte. Nur beim Arbeiten mit Decigrammen von Methylaminophenol gelang es, das Methylimin in schönen Krystallen zu beobachten, die in feinen, hellen Nadeln beim raschen zur Trockne Daupfen der Aetherlösung im Vacuum auskrystallisirten und beim Herausnehmen aus dem Gefäss sofort explodirten.

Das Methylmonoinimin ist beträchtlich flüchtig mit Aetherdampf; es färbt die Haut dunkel rothbraun. Mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung giebt es dieselbe grünblaue und dann blaue Färbung wie das Dimethylimin. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure liefert es leicht Chinon, das übrigens auch bei länger dauernder Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die ätherische Iminlösung entsteht.