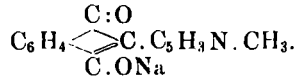


Nach meiner Auffassung über die Constitution der beständigen Phtalone und mit Zuhilfenahme der Hantzsch'schen Theorie wäre die Natriumverbindung des α' -Methyl- α -pyrophtalons wie folgt zu formuliren:



Es muss Hrn. Scholze überlassen bleiben, die von ihm angenommene Formel zu vertheidigen.

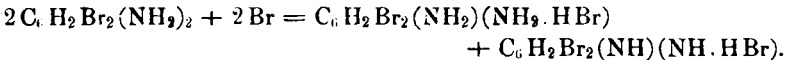
579. Hans H. Pringsheim:

Ueber gefärbte und ungefärbte Diimine.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Durch die Einwirkung von Brom auf 2.6-Dibrom-*p*-phenyldiamin haben Jackson und Calhane¹⁾ einen grünen Niederschlag erhalten, der als ein unreines Bromhydrat des 2.6-Dibrom-*p*-phenyldiimins angesprochen wurde. Auf demselben Wege wurde aus unsubstituirtem *p*-Phenyldiamin ein blaues Salz erhalten, das jedoch bei Zusatz von mehr Brom in den grünen Niederschlag überging. Nachdem nachgewiesen war, dass diese beiden Bromatome auch so in den Kern eintreten, wurde direkt vom 2.6-Dibrom-*p*-phenyldiamin ausgegangen, das in absolut-ätherischer Lösung den durch das blaue Dibromhydrat nicht verunreinigten Niederschlag gab. Durch Titration mit Brom wurde weiterhin erwiesen, dass für je ein Mol. Dibromphenyldiamin nur ein Brom verbraucht wurde, und so bei der Einwirkung ein Gemenge von Dibrom-*p*-phenyldiaminbromhydrat und Dibrom-*p*-phenyldiiminbromhydrat nach der folgenden Gleichung erhalten worden war.



Dieses Resultat wurde weiterhin durch die Analyse des grünen Bromhydrats bestätigt und besonders durch die Thatsache erhärtet, dass sich die Zusammensetzung eines anderen aus Dibrom-*p*-phenyldiamin und Brom entstehenden Körpers mit dem Resultat der

¹⁾ C. L. Jackson und D. F. Calhane, diese Berichte 35, 2493 [1902].
Am. chem. Journ. 31, 209—218 [1904].

Titration und der Analyse des grünen Körpers nicht in Einklang bringen lässt.

Weiterhin muss hervorgehoben werden, dass durch Zusatz von Basen zur Aufschwemmung des grünen Salzes in absolutem Aether eine rothe Lösung entstand, die sehr zersetzlich war und für eine Lösung des in Freiheit gesetzten Dibrom-*p*-phenylendiamins und Dibrom-*p*-phenylendiimins angesprochen wurde. Besonders auf ihre starke Zersetzlichkeit durch Wasser soll hingewiesen werden. Mit trockner Salzsäure wurde aus ihr das grüne Salz wieder ausgefällt.

Im October 1903 nahm ich auf Hrn. Prof. Jackson's Anregung die Weiterbearbeitung des Themas auf. Zuerst wurde nachgewiesen, dass es sich bei der Bildung des grünen Niederschlages um keine weitgehende Zersetzung handelt, bei der sich etwa Benzolringe durch andere als Imingruppen vereinigen. Denn beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in die Aufschwemmung des grünen Niederschlages in absoluten Aether wurde er wieder zu Dibrom-*p*-phenylendiaminbromhydrat reducirt, wie durch Schmelzpunktsbestimmung der in Freiheit gesetzten Aminbase nachgewiesen wurde.

Nach diesen Resultaten wurde der Versuch gemacht, durch fractionirte Neutralisation mit absolutem ätherischem Ammoniak eine Trennung des Diimins vom Diamin zu erreichen. Der Versuch war in Folge der leichten Zersetzlichkeit der freien Iminbase nur von geringem Erfolge begleitet. Immerhin konnte ein intensiv grünes Salz beobachtet werden, was grösseren Gehalt an Diiminbromhydrat andeutet.

Weiterhin versuchte ich die Oxydation des Dibrom-*p*-phenylendiamins in neutraler Lösung zu erreichen. Durch Schütteln einer Lösung der freien Base in absolutem Aether mit Bleisuperoxyd wurde eine schwache Rothfärbung beobachtet und aus der Lösung mit trockner Salzsäure ein nur wenig gefärbtes Salz ausgefällt. Die geringe Färbung ermutigte jedoch nach der damaligen Anschauung nicht, die Versuche zur Darstellung des Diimins auf diese Weise fortzusetzen.

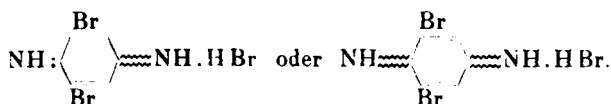
Inzwischen hat Willstätter¹⁾ in schönen Arbeiten das freie *p*-Phenylendiimin und dessen Salze dargestellt und, nachdem er seine leichte Zersetzlichkeit durch Wasser erkannt hatte, eine bequeme Methode zu seiner Gewinnung durch Schütteln der absolut-ätherischen, benzolischen oder Gasolin-Lösung der Aminbase mit Bleisuperoxyd vorgeschlagen²⁾. Er wendet also zu diesem Zweck genau die von mir

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

²⁾ R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1232 [1905].

zur Oxydation des dibromsubstituirten *p*-Phenylendiamins angewandte Methode an. Da er jedoch an seiner reinen Substanz erkannt hatte, dass das Diimin und seine Salze ungefärbt sind, liess er sich durch das Ausbleiben des Farbumschlages nicht täuschen.

Zur Erklärung der Existenz zweier Diimine, des gefärbten und ungefärbten, spricht jetzt Willstätter¹⁾ im Anschluss an Baeyer's²⁾ Betrachtungen den Ersteren eine andere Art Doppelbildung zu und nimmt an, dass das grüne Diiminsalz die folgende Formel besitzt:



Weiter sagt Willstätter (l. c. S. 2246). »Die einfachsten Chinonimine sind ungefärbt oder sehr wenig gefärbt und vermögen ungefärbte Salze zu bilden. (Chinondiimin selbst.) Andererseits bilden alle Alkylderivate des *p*-Phenylendiamins höchst intensiv gefärbte Oxydationsproducte.« Wenn man die Erklärung von Willstätter adoptirt, müsste man die gefärbte Reihe mit gezackter, die ungefärbte mit punktirter Doppelbindung schreiben.

Nun gehören, wie auch Willstätter in seiner Anmerkung hervorhebt, das blaue und grüne Salz zu den einfachen, unsubstituirten Diiminen. Dieser Widerspruch wird noch durch den Oxydationsversuch mit Bleisuperoxyd verstärkt. Denn während bei der Bromfällung eine quantitative Menge des grünen Salzes erhalten wurde, entsteht bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und nachherigem Ausfällen mit Salzsäure nur ein schwach gefärbter Niederschlag. Der Rest des Diamins musste auf diesem Wege, dem Willstätter'schen Versuche entsprechend, weisses Diiminchlorhydrat geben. Es scheint also hier eine Möglichkeit vorzuliegen, beide Isomere, das gefärbte und das ungefärbte, oder nach Baeyer das mit gezackter und das mit gerader Doppelbindung, darzustellen, was zur Prüfung dieser neuen Theorie von Wichtigkeit wäre.

Cambridge, Mass., U. S. A., August 1905.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2244 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 569 [1905].