

Wir haben den gebildeten Salmiak ausgewaschen und das Chlor in der wieder getrockneten chlorierten Anilinschwartzbase nach Carius bestimmt.

Unter ganz gleichen Umständen hat das Anilinschwartz (3-fach chinoid) nur 0.22, das hydrolysierte 0.24% Chlor aufgenommen.

Oxydation zu Benzochinon.

Die verschiedenen Präparate von Schwarz sind nach der in unserer letzten Abhandlung¹⁾ beschriebenen Methode mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zu Chinon oxydiert worden. Während die Ausbeuten bei Bichromat-Schwartz sich in den Grenzen 93—95.5% bewegten, erreichten die hier angeführten Bestimmungen nur die untere von diesen Grenzen, vielleicht weil die angewandte Wasserkühlung beim Arbeiten im Sommer eine etwas höhere Temperatur ergab.

Schwarz	Angewandt g	¹ / ₁₀ -n. Thiosulfat		Chinon in Prozent. der Theorie
		verbraucht ccm	berechnet ccm	
Anilinschwartz (Persulfat) . .	0.2006	41.40	44.32	93.40
Anilinschwartz (Chlorat) . .	0.2020	41.50	44.60	93.00
Oxydationsschwartz (Chlorat)	0.1992	41.00	44.14	92.89
Warm nachoxyd. Schwartz . .	0.2015	41.10	44.63	92.09
Schwartz nach Green . . .	0.1805	36.82	40.00	92.00
Hydrolysiertes Anilinschwartz	0.2002	39.80	44.16	90.00

598. Richard Willstätter und Heinrich Kubli: Über die Polymerisation von Chinondiäminen.

(XXI. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

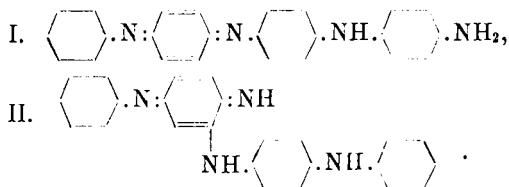
Phenylchinondiämin²⁾ kondensiert sich leicht zu einem blauen Dimeren, dem Emeraldin³⁾ von Willstätter und Moore, das durch einen weiteren Kondensationsprozeß Anilinschwartz liefert. Für das

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2167 [1909].

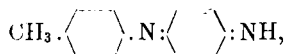
²⁾ R. Willstätter und Ch. W. Moore, diese Berichte **40**, 2665 [1907]

³⁾ Vergl. hierzu die voranstehende Mitteilung von R. Willstätter und S. Dorogi in diesem Heft der Berichte.

dimolekulare Imin waren zwei Auffassungen möglich: Die Indaminformel (I) oder anilidochinonartige Konstitution (II):



Um die Art dieser Kondensation zu bestimmen, haben wir die Polymerisation bei Phenylchinondiimin mit besetzter Parastelle untersucht, nämlich bei dem Chinon-tolyldiimin:



und der entsprechenden Anisylverbindung.

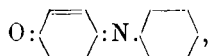
Diese substituierten Imine sind dem Phenylchinondiimin ähnlich, aber die Farbe ist bei ihnen vertieft; die Salze des Tolylderivats geben rote, die des Anisylderivats violette Lösungen. Bei dem Phenylchinondiimin erfolgt die Emeraldin-Bildung sehr leicht, z. B. bei kurzem Aufbewahren der trocknen Salze oder bei der Bildung des Imins in mineral-saurer Lösung. Unter diesen Bedingungen tritt keine Kondensation bei den parasubstituierten Chinoniminen ein, sie erfolgt schwerer. Diese Imine sind unfähig zur Emeraldin-Bildung, aber Polymere haben wir auch hier durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung der Imine erhalten, und zwar nur glatt, wenn viel von dem entsprechenden Amidodiphenylamin zugegen war. Auf diese Weise entstehen trimolekulare Imine, die vom Emeraldin sehr verschieden sind. Sie sind rot gefärbt und weniger intensiv als Emeraldin, ihre Farbe schlägt bei gelinder Oxydation nicht um; sie werden von Mineralsäuren nicht zu Benzochinon hydrolysiert und beim Erhitzen mit Wasser nicht zum Schwarz kondensiert.

Ein gleichartiges Trimeres entsteht auch aus Phenylchinondiimin selbst, und zwar frei von Emeraldin, bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Imin und viel Amidodiphenylamin in alkoholischer Lösung.

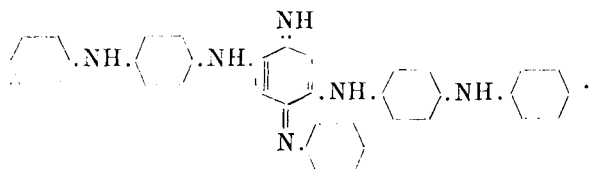
Die Reaktion ist wahrscheinlich nur im Ergebnis, nicht im Verlauf ein Polymerisationsvorgang; sie ist vielmehr eine Kondensation des Imins mit zugehörigem Amin. Das Kondensationsprodukt, eine Leukoverbindung, wirkt auf weiteres Imin reduzierend, so daß das Amin im ursprünglichen Betrage regeneriert wird.

Die Konstitution der polymeren Imine ergibt sich aus der Bestimmung des Benzochinons bei ihrer Oxydation.

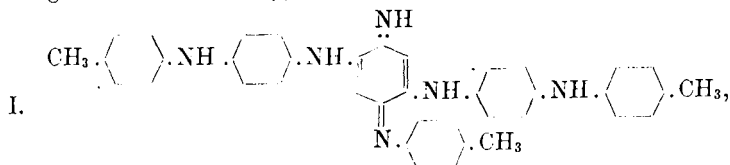
Willstätter und Dorogi¹⁾ haben beobachtet, daß Anilinschwarz mit Chromsäure nicht quantitativ zu Chinon oxydiert werden kann. Das endständige Phenyl, das ist der achte Teil der Benzolkerne im Molekül, geht verloren. Beim Chinonanil:



macht das endständige Phenyl die Hälfte des Moleküls aus, und wirklich entzieht sich die Hälfte der Oxydation mit Chromsäure zu Benzochinon. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure aber verläuft die Oxydation in diesen Fällen quantitativ, und die Methode ist zur Konstitutionsbestimmung sehr nützlich. Die merkwürdige Verschiedenheit zwischen beiden Oxydationsmethoden bestätigt sich sehr schön bei dem Emeraldin. Mit Chromsäure gibt es nur drei Viertel der möglichen Chinonmenge. Daraus hätte man leicht auf die Anilidochinon-Formel (II) schließen können. Bleisuperoxyd liefert aber 94% der theoretisch möglichen Chinon-Ausbeute. Hingegen gibt das Trimere bei der quantitativen Oxydation nur mit 5 von seinen 6 Arylen Benzochinon. Emeraldin enthält also nur Paraverknüpfungen, im trimeren Imin ist ein einziger Kern orthosubstituiert. Die Konstitution des letzteren ist daher eindeutig:



Natürlich sind auch den Trimeren der parasubstituierten Phenylchinondiimine anilidochinonartige Formeln zuzuschreiben. Aber die substituierten Polymeren sind nicht streng analog der Phenylverbindung nach der Formel (I):

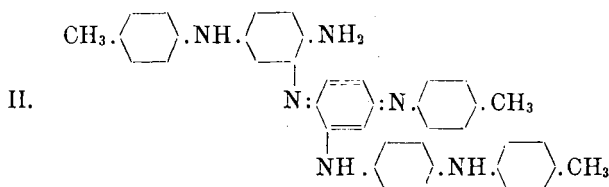


sondern sie sind unsymmetrisch konstituiert gemäß der Formel (II)²⁾. Analog der Phenylverbindung würde nämlich das Tolylderivat mit

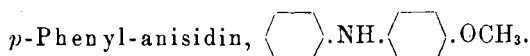
¹⁾ Diese Berichte **42**, 2154 [1909].

²⁾ Die Konstitution ist im übrigen in Bezug auf den Ort der Substitution und der chinoiden Bindung nicht eindeutig, die Formel (II) stellt nur eine von mehreren Möglichkeiten der unsymmetrischen Kondensation dar.

zwei von seinen sechs Benzolresten Chinon liefern; es ist aber nur ein einziger Benzolkern imstande, Chinon zu bilden, also frei von Orthosubstitution.



Experimenteller Teil.



p-Oxydiphenylamin, das nach A. Calm¹⁾ dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt war (unter 12 mm Druck Sdp. 215—216° [unkorr.]), wurde in Methylalkohol (92.5 g in 170 ccm) gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat (70 g) versetzt. Dann trugen wir 200 ccm 20-prozentiger Kalilauge unter gelinder Kühlung im Laufe einer Stunde ein, so daß die Reaktion immer alkalisch blieb. Zusammen mit methylschwefelsaurem Kalium schied sich ein Teil des Methyläthers aus und der Rest bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser. Nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist war das Methoxydiphenylamin rein in einer Ausbeute von 70% der Theorie; es bildet dünne, glänzende Prismen vom Schmp. 105° (korr.) und dem Sdp. 195° unter 12 mm Druck.

0.1508 g Sbst.: 0.4332 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.2136 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 716 mm).

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.35, H 6.58, N 7.04.
Gef. » 78.35, » 6.56, » 7.14.

Das Phenylanisidin ist in verdünnten Säuren kalt unlöslich, heiß schwer löslich und in den meisten organischen Solvenzien in der Hitze sehr leicht, kalt ziemlich schwer löslich. Z. B. löst sich 1 g in 2.5 ccm Alkohol beim Sieden, in 50 ccm bei 0°.

Das Nitrosamin entsteht quantitativ bei der Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Base. Es ist kalt leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Methylalkohol, schwer in Ligroin, sehr leicht in diesen Solvenzien in der Wärme. Hellgelbe Prismen vom Schmp. 83°.

0.1474 g Sbst.: 0.3696 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 16.9 ccm N (16°, 719 mm).

¹⁾ Diese Berichte 16, 2799 [1883].

$C_{13}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 68.38, H 5.30, N 12.29.
Gef. » 68.39, » 5.47, » 12.20.

p-Nitroso-*p*-phenylanisidin, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Zur Umlagerung nach O. Fischer und E. Hepp wurde das Nitrosamin in ätherischer Lösung (20 g in 200 ccm) unter guter Kühlung langsam mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure (80 ccm) vermischt und nach dem Stehen über Nacht in einer Ausbeute von über 60% der Theorie das auskrystallisierte Chlorhydrat des *p*-Nitrosokörpers isoliert. Die freie Nitrosoverbindung wurde durch Lösen des Salzes in 2-*n*. Lauge und Fällen mit Kohlensäure dargestellt und aus Holzgeist umkrystallisiert. Sie bildet stahlblauglänzende, in der Durchsicht olivgrüne bis braune Prismen vom Schmp. 165° (korr.).

0.2006 g Sbst.: 0.5046 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1822 g Sbst.: 20.5 ccm N (14.5°, 724 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 68.38, H 5.30, N 12.29.
Gef. » 68.60, » 5.33, » 12.51.

Die Substanz ist in der Kälte in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich schwer, in Ligroin sehr schwer löslich, ziemlich leicht in der Wärme; die alkoholische Lösung ist braungelb, die benzolische grün-gelb; konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe.

Die Nitrosoverbindung liefert bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium das *p*-Amino-phenylanisidin vom Schmp. 102°, welches bereits von P. Jacobson, M. Jaenicke und F. Meyer¹⁾ aus Benzolhydrazoanisol durch *p*-Semidin-Umlagerung erhalten worden ist. Die Base siedet unter 12 mm Druck bei 238°.

0.1483 g Sbst.: 0.3968 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.3074 g Sbst.: 36.85 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$. Ber. C 72.85, H 6.59, N 13.09.
Gef. » 72.97, » 6.79, » 13.04.

Chinon-*p*-anisyldiimin, $NH : \langle \text{Benzolring} \rangle : N : \langle \text{Benzolring} \rangle \cdot OCH_3$.

Das Aminophenylanisidin wird leichter zur chinoiden Verbindung oxydiert als Amidodiphenylamin. Wir lösen die Base in gut getrocknetem Äther (4 g in 400 ccm) und schütteln sie mit dem nach den früheren Vorschriften hergestellten Silberoxyd (aus 16 g N:trat) und mit Natriumsulfat eine Stunde laug an der Maschine. Die Flüssigkeit färbt sich sofort stark an, sie wird orange-gelb. Das Filtrat wird auf 20 ccm eingeeengt und abgekühlt; dann krystallisiert das Imin schön aus (3.5 g); es wird auf dem Filter mit wenig absolutem Äther, dann

¹⁾ Diese Berichte **29**, 2684 [1896].

mit Petroläther gewaschen und aus trockenem Gasolin (Sdp. 60—80°) umkrystallisiert. Es bildet glänzende, flache Prismen, die zu Rosetten vereinigt sind. Die Krystalle sind goldgelb, ähnlich dem Diazoaminobenzol, in der Durchsicht unter dem Mikroskop sehr hellgelb; die Pulverfarbe ist ockergelb. Schmp. 71—72°.

0.1609 g Sbst.: 0.4328 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 15.84 ccm N (18°, 733 mm). — 0.1764 g Sbst.: 20.98 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. C 73.54, H 5.70, N 13.22.

Gef. » 73.36, » 5.54, » 13.00, 13.18.

Im Exsiccator ist das Imin jahrelang haltbar, es färbt sich mit der Zeit nur oberflächlich dunkelbraun und schwarz. Auf der Haut ruft die Substanz violetschwarze Färbung hervor.

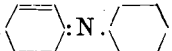
Das Imin löst sich in der Kälte in Ligroin und Petroläther schwer, ziemlich leicht beim Sieden, in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform schon kalt leicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine dunkelblaue Lösung; beim Kochen mit verdünnter Säure entsteht Benzochinon.

Hydrat. Das Anisylchinondiimin löst sich in Wasser schwer mit orangegelber Farbe; aus der frischen Lösung läßt es sich unverändert aussalzen. Beim Verreiben mit Wasser verwandelt sich das Imin, indem es vorübergehend gelöst wird, in ein krystallisiertes Hydrat, das im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Wasser enthält.

I. 0.2241 g Sbst. verloren im Vakuumexsiccator 0.0189 g H₂O. — II. 0.3846 g Sbst. verloren 0.0316 g H₂O.

C₁₃H₁₂ON₂ + H₂O. Ber. H₂O 7.83. Gef. H₂O I. 8.43, II. 8.22.

Das Hydrat krystallisiert ähnlich wie das Imin, ist aber heller gefärbt; sein Schmelzpunkt liegt bei 49°.

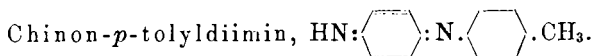
Chinon-*p*-anisylmonoimin, O:.OCH₃.

Wenn man die wäßrige Lösung des Diimins über Nacht stehen läßt, so vertieft sich ihre Farbe, und es scheiden sich hellbraune Krystalle des Monoimins ab. Dieses bildet, aus Gasolin umkrystallisiert, grünlich schillernde, rhombenförmige Tafeln vom Schmp. 84°; das Pulver ist bläulich braunrot. Das Chinon löst sich mit braunroter Farbe sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure wird dunkelblau gefärbt.

0.2221 g Sbst.: 0.5959 g CO₂, 0.1039 g H₂O. — 0.1666 g Sbst.: 10.20 ccm N (17°, 721 mm).

C₁₃H₁₁O₂N. Ber. C 73.20, H 5.20, N 6.58.

Gef. » 73.17, » 5.23, » 6.70.



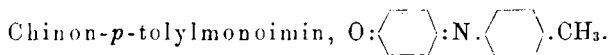
Der nämlichen Oxydation mit Silberoxyd in Äther wie das Anisyl-derivat wurde das *p*-Aminophenyl-*p*-tolylamin unterworfen, das wir aus seiner Sulfo-säure ¹⁾ nach der Methode von F. Ullmann und R. Dahmen ²⁾ gewonnen haben.

Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Oxydation steht das Tolylderivat zwischen Phenyl- und Anisylverbindung. Das Diimin kommt aus der konzentrierten ätherischen Lösung bei tiefer Temperatur in bläulich glänzenden, braunen Krystallen heraus; durch Umkrystallisieren aus trockenem Benzol erhält man es in Drusen bräunlichgelber Prismen, die unter dem Mikroskop sehr hellgelb erscheinen. Die Farbe des Pulvers ist hell bräunlichgelb, die der Lösungen gelbbraun.

Das Tolyldiimin ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, ziemlich schwer in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Aceton schon in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit roter Farbe, die wäßrige Lösung des Imins wird durch eine Spur Säure rot gefärbt. — Schmp. 114°.

0.2490 g Sbst.: 0.7280 g CO₂, 0.1397 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 21.45 ccm N (21°, 722 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.53, H 6.17, N 14.30.
Gef. » 79.73, » 6.28, » 14.23.



Das Tolyldiimin wird schneller hydrolytisch gespalten als die Anisylverbindung. Das fein gepulverte Imin gibt beim Schütteln mit warmem Wasser (1 g mit 300 ccm) eine gelbe Lösung, die sich bald rot färbt und schon in einer Stunde das Monoimin in hell rotbraunen, vierseitigen Prismen auszuschcheiden beginnt. Die Krystalle schmelzen bei 83—83.5° und ändern beim Umkrystallisieren aus Gasolin ihren Schmelzpunkt nicht. Die Farbe des Pulvers ist granatrot. Das Chinon ist in den Alkoholen, Äther, Benzol, Eisessig leicht löslich, in kaltem Ligroin schwer, in heißem auch leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit bläulichroter Farbe, die rasch in braunrot umschlägt; durch Verdünnen entsteht eine gelbe Lösung, die beim Kochen unter Bildung von Chinon entfärbt wird.

¹⁾ Für die freundliche Überlassung des Präparates sind wir der Aktien-gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zu Dank verpflichtet.

²⁾ Diese Berichte 41, 3744 [1908].

0.1585 g Sbst.: 0.4596 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 11.3 ccm N (18.5°, 729 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 79.14, H 5.63, N 7.11.

Gef. » 79.07, » 5.84, » 7.20.

Durch Zinnchlorür wird das Monoimin zum *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin reduziert, das mit der nach A. Hatschek und A. Zega¹⁾ aus Hydrochinon und *p*-Toluidin erhaltenen Verbindung vom Schmp. 122° identisch ist.

Die Iminsalze.

Chinonanisyldiimin-bis-chlorhydrat. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus Phenylchinondiimin das Monochlorhydrat, aus der Anisylverbindung Bischlorhydrat. Die trockne ätherische Lösung des Imins gibt mit viel oder wenig ätherischer Chlorwasserstoffsäure eine Fällung von rotbraunen Flocken. Das Salz löst sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe und gibt auch mit Alkohol, Aceton und Chloroform dunkelblaue Lösungen. Die Lösungen zersetzen sich rasch; durch überschüssige verdünnte Salzsäure wird die Färbung nicht geändert, konzentrierte Säure bringt sie sofort zum Verschwinden. An der Luft verändert sich das Chlorhydrat rasch, es wird dunkelbraun und unlöslich, langsam verändert es sich in ähnlicher Weise im Exsiccator. Aus dem frisch dargestellten Präparat läßt sich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die Suspension in Äther die Iminbase in unreiner Form wieder isolieren. Für die Analyse war die Substanz wenige Stunden im Exsiccator getrocknet.

0.3086 g Sbst.: 0.3050 g AgCl (nach Carius).

C₁₃H₁₂ON₂, 2HCl. Ber. Cl 24.87. Gef. Cl 24.44.

Chinoutolyldiimin-bis-chlorhydrat. Mit überschüssigem Chlorwasserstoff gibt die ätherische Lösung des Imins gleichfalls Bischlorhydrat, eine grünliche Fällung, die beim Trocknen ein rotbraunes Pulver gibt.

0.2504 g Sbst. (im Vakuum zur Konstanz getrocknet): 0.2028 g AgCl (nach Carius).

C₁₃H₁₂N₂, 2HCl. Ber. Cl 26.37. Gef. Cl 25.21.

Wenn man das Imin mit unzureichenden Mengen Chlorwasserstoff fällt (½ Mol. wurde angewandt), so fällt Monochlorhydrat in rotbraunen Flocken aus. Ein Präparat (I) wurde ganz kurz, ein zweites zur Konstanz im Vakuum getrocknet.

I. 0.2083 g Sbst.: 0.1407 g AgCl. — II. 0.1872 g Sbst.: 0.1164 g AgCl (nach Carius).

C₁₃H₁₂N₂, HCl. Ber. Cl 15.25. Gef. Cl I. 16.71, II. 15.38.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 224 [1886].

Die beiden Salze lösen sich auch nach dem Trocknen im Exsiccator rot in Wasser, sowie in Alkohol und Aceton. Die Farbe ist safraninähnlich, etwas blautichiger.

Auf der Bildung solcher Iminsalze beruhen die von P. Jacobson¹⁾ beobachteten Farbreaktionen der *p*-Semidine.

Die beschriebenen charakteristischen Färbungen der Salze sind holochinoider Natur. Im Gegensatz zu den merichinoiden Salzen²⁾, z. B. dem Rot und Blau von Wurster, besitzen sie nur eine geringe Farbintensität, verglichen mit wahren Farbstoffen; die Angaben für die Färbungen beziehen sich nur auf starke Lösungen. Die Lösungen tingieren nicht, die Salze zeigen keinen metallischen Glanz.

Daß die Färbungen den Iminen selbst eigen sind und nicht etwa von Kondensationsprodukten hervorgerufen werden, ergibt sich bei der Reduktion in saurer Lösung, welche die berechnete Menge Zinnchlorür erfordert. Aus den entfärbten Lösungen haben wir die verschiedenen Amidodiphenylamine in quantitativer Ausbeute rein isoliert

	Angewandte Substanz g	Zinnchlorür $\frac{1}{100}n$. ccm	Atome Wasser- stoff für 1 Mol. Imin	Prozentgeh. an chinoider Substanz
Tolyldiimin	0.0512	45.5	2.00	100.1
»	0.0686	60.7	1.99	99.7
Anisyldiimin	0.0440	43.5	2.00	100.1
»	0.0551	54.25	1.99	99.5

Sowohl bei dieser Reduktion der Iminsalze, wie bei der Oxydation der Amine läßt sich die Bildung merichinoider Verbindungen beobachten; aber diese unterscheiden sich lange nicht so auffällig von den holochinoiden, wie in der Reihe der alphylierten *p*-Diamine, wo die chinoiden Salze farblose Lösungen liefern.

Bei der Reduktion des Chinontolyldiimins geht die rote Farbe zuerst in blau über, und dann tritt Entfärbung ein. Im ersten Beispiel für die Titration war die Salzlösung nach Zufügen von 20 ccm Zinnchlorür blautichig rot, mit 30 ccm rötlich violett, mit 40 ccm trübe violett.

Umgekehrt wird Aminophenylanisidinsalz mit wenig Oxydationsmittel, z. B. Bromwasser, blau, mit mehr violett und die Tolyverbin-

¹⁾ P. Jacobson, F. C. Fertsch und W. Fischer, diese Berichte **26**, 690 [1893]; P. Jacobson, Ann. d. Chem. **287**, 97, 135 [1895].

²⁾ R. Willstätter und J. Piccard, diese Berichte **41**, 1558 und 3245 [1908].

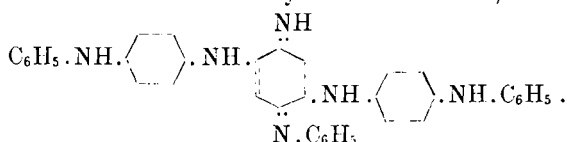
dung zuerst blau, dann rot. In diesem Fall wurde die Lösung des Aminalsalzes mit

0.5 At. Brom	blaustichig violett,
1.0 » »	rotstichig violett,
1.5 » »	blaustichig rot,
2.0 » »	carminrot.

Die Farbe der Flüssigkeit war am intensivsten mit 1—1.5 Atomen Brom, bei der Bildung des holochinoiden Salzes war sie aufgehellt.

Polymerisation der arylierten Chinondiimine.

Trimeres Phenyl-chinondiimin,



Das trimolekulare Imin entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Gemisch des Phenylchinondiimins mit überschüssigem *p*-Amidodiphenylamin in ziemlich reinem Zustand; es enthält unter diesen Bedingungen nichts von den *p*-Kondensationsprodukten des Imins, welche der Emeraldin-Reihe angehören.

Die nach der Angabe von Willstätter und Moore¹⁾ dargestellte ätherische Iminlösung aus 10 g Amidodiphenylamin wurde auf 200 ccm eingedampft und mit der Lösung von 20 g des Amins in 100 ccm Methylalkohol vermischt. Die Kondensation bewirkten wir durch Versetzen mit 100 ccm $\frac{1}{2}$ -*n*. Salzsäure unter Umschütteln und Kühlen; die Flüssigkeit färbte sich dunkel blaurot. Nach einer halben Stunde fügten wir 50 ccm konzentrierte Salzsäure und 500 ccm Wasser hinzu, destillierten den Äther ab und erhitzen weiter bis fast zum Sieden; dabei trat der Geruch von Benzochinon nicht auf. Die Ausscheidung war dann dunkelgrün und feinpulvrig; zur Beseitigung von beigemischtem Amidodiphenylaminsalz genügte zweimaliges Auskochen mit Säure. Die Ausbeute betrug stets ca. 10.5 g (Theorie 11.3 g Dichlorhydrat). Beim Übergießen des Salzes mit viel Äther und Schütteln mit konzentriertem Ammoniak geht die Base bis auf einen geringen Rückstand mit intensiv blauroter Farbe in den Äther. Sie ist in dem rohen Zustand schwierig krystallisierbar und wird vorteilhaft durch nochmalige Überführung in ein Salz gereinigt. Wir schütteln die rohe Ätherlösung mit einem Liter $\frac{1}{10}$ -Salzsäure durch und beseitigen die braungefärbte, ätherische Schicht so vollständig wie

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2672 [1907].

möglich; dann wird das blaue, flockige Salz abfiltriert und daraus ohne Trocknung in ätherischer Suspension die Base freigemacht. Sie ist nunmehr schwer löslich: nur ein Teil geht in Äther über, ein anderer Teil scheidet sich sogleich mit fast dem richtigen Schmelzpunkt aus. Die Ätherlösung liefert beim Stehen noch eine reine Krystallisation, in der Mutterlauge ist die Substanz stark verunreinigt. Das krystallisierte Imin ist weit schwerer löslich, als das aus dem blauen oder grünen Salz frisch isolierte; noch viel stärkere Lösungen und mehr blau gefärbte gibt das Rohprodukt bei der ersten Isolierung aus dem Chlorhydrat.

Die krystallisierte Substanz gibt ein braunrotes Pulver und löst sich in den meisten Solvenzien mit etwas braunstichig roter Farbe, und zwar schwer und sehr träge in Äther, Benzol und Chloroform in der Kälte, beträchtlicher beim Sieden, ziemlich leicht in Aceton, Anilin, Nitrobenzol; sie ist unlöslich in den Ligroinen. Zum Umkrystallisieren ist Xylol geeignet, aber das Imin krystallisiert daraus mit so fest gebundenem Lösungsmittel, daß dieses selbst bei tagelangem Erhitzen auf 110° unter 10 mm Druck nicht abgegeben wurde. Die Gewichtsabnahme war dabei nur sehr geringfügig. Da mit reinem Xylol gearbeitet wurde, ist ein Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallxylol wahrscheinlich. Die Krystalle sind rhombenförmige Täfelchen, oft spindelförmig gerundet und oft zu Schwabenschwanz-Zwillingen verwachsen.

0.1830 g Sbst.: 0.5359 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.2536 g Sbst.: 32.48 ccm N (16.5°, 723.5 ccm).

C₃₀H₃₀N₆ + $\frac{1}{2}$ C₈H₁₀. Ber. C 80.08, H 5.88, N 14.03.

Gef. » 79.87, » 5.88, » 14.10.

Frei von Lösungsmittel, auch bei Verwendung der xylolhaltigen Substanz, wird das Polymerisationsprodukt durch Umkrystallisieren aus Naphthalin erhalten in stark grün glänzenden, braunen Blättchen. Nach dem Erstarren der tiefroten Lösung in Naphthalin wird das Lösungsmittel durch Auskochen mit Petroläther beseitigt.

0.1816 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1669 g Sbst.: 0.4854 g CO₂, 0.0848 g H₂O. — 0.1963 g Sbst.: 27.9 ccm N (19.5°, 721 mm).

C₃₀H₃₀N₆. Ber. C 79.08, H 5.53, N 15.39.

Gef. » 79.23, 79.32, » 5.54, 5.68, » 15.37.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Naphthalin (Konstante 70) und in *p*-Toluidin (Konstante 51.1).

I. 15.00 g Naphthalin, 0.2526 g Sbst.: $c = 0.219^\circ$. — II. 17.90 g *p*-Toluidin: 0.1848 g Sbst.: $c = 0.100^\circ$.

Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Chloroform (35.9).

III. 19.00 g Chloroform, 0.2467 g Sbst. (Rohprodukt): $c = 0.083^\circ$; 0.3680 g Sbst.: $c = 0.122^\circ$.

C₃₀H₃₀N₆. Ber. M 546. Gef. M I. 538, II. 527, III. 561, 570.

Das trimere Imin schmilzt bei 212—213° (korr. 217—218°), es verändert sich beim Schmelzen und wird zum Teil unlöslich.

Die Substanz löst sich in Eisessig sowie in *m*-Kresol mit schön blauer Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure rötlich braun; die Farbe dieser Lösung schlägt bei gelindem Erwärmen in tiefblau um. Bei kurzem Kochen mit 17-proz. Schwefelsäure bleibt das Imin unverändert, auch bei stundenlangem Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 170°. Durch Zinnchlorür wird die Verbindung zur Leukobase reduziert, von Bleisuperoxyd in ein braunes Oxydationsprodukt verwandelt.

Monochlorhydrat. Aus der ätherischen Lösung des Imins wird durch sehr verdünnte Salzsäure (1/10) das Monochlorhydrat gefällt, ein blaues Pulver, das sich in Alkohol und Aceton mit blauer Farbe löst. Das Analysenpräparat I ist im Exsiccator, II. bei 100° getrocknet worden. Das Monochlorhydrat entsteht auch aus dem zweisäurigen Salz durch Dissoziation beim Trocknen in der Wärme (Präparat II).

I. 0.2184 g Sbst.: 0.0522 g AgCl. — II. 0.1840 g Sbst.: 0.0458 g AgCl. — III. 0.1550 g Sbst.: 0.0377 g AgCl (alle nach Carius).

$C_{36}H_{30}N_6, HCl$. Ber. Cl 6.08. Gef. Cl I. 5.91. II. 6.15, III. 6.01.

Bis-chlorhydrat. Doppelnormale Salzsäure fällt aus den Lösungen der Base das Bischlorhydrat als grünes Pulver aus, das sich blaugrün in Alkohol und Aceton löst.

0.2408 g Sbst. (im Vakuumexsiccator zur Konstanz getrocknet): 0.1088 g AgCl.

$C_{36}H_{30}N_6, 2HCl$. Ber. Cl 11.45. Gef. Cl 11.15.

Trimeres Toly-chinondiimin.

Die konzentrierte Ätherlösung (20 ccm) des Imins aus 7 g Aminophenyltoluidin vermischen wir mit der Lösung von 14 g des Amins in 70 ccm Holzgeist und tragen unter guter Kühlung 70 ccm $\frac{1}{2}$ -*n*. Salzsäure ein. Die hellbraune Flüssigkeit wird sofort blau und scheidet einen sich zusammenballenden, dunklen Niederschlag aus. Nach einigen Minuten wird konzentrierte Salzsäure (25 ccm), danach warmes Wasser zugefügt und zum Sieden erhitzt. Das Auskochen mit Säure wird drei- bis viermal wiederholt, bis beim Alkalisieren kein Amin mehr nachgewiesen werden kann. Die Ausbeute an dem Polymerisationsprodukt ist mehr als die berechnete, weil es unrein ist; aus den sauren Auszügen werden ca. 12.5 g Aminophenyltolylamin zurückgewonnen.

Das trimere Imin wird aus dem rohen Chlorhydrat mit Ammoniak freigemacht und gereinigt durch Fällen aus Chloroformlösung durch Petroläther und durch Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin-Mischung sowie aus Benzol allein. Es krystallisiert in kupfrig glänzenden, hell rotbraunen Prismen, die unter dem Mikroskop je nach der Dicke

hellgelb bis bräunlich erscheinen. Sie beginnen bei 180° zu erweichen und schmelzen bei 182—183° (korr. 187°).

0.1873 g Sbst.: 0.5458 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1852 g Sbst.: 0.5407 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 24.7 ccm N (19.5°, 727 mm).

C₃₉H₃₆N₆. Ber. C 79.53, H 6.17, N 14.30.
Gef. » 79.47, 79.62, » 6.29, 6.28, » 14.15.

Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Benzol (Konstante 26.7) und in Chloroform (35.9).

I. 18.86 g Benzol, 1.2837 g Sbst.: $c = 0.290^\circ$. — II. 17.20 g Benzol, 1.1457 g Sbst.: $c = 0.282^\circ$. — III. 20.20 g Chloroform, 0.5670 g Sbst.: $c = 0.170^\circ$. — IV. 22.50 g Chloroform, 0.4445 g Sbst.: $c = 0.121^\circ$.

C₃₉H₃₆N₆. Ber. M 588. Gef. M I. 627, II. 631, III. 593, IV. 586.

Das trimere Imin gibt ein rotbraunes Pulver und carminrote Lösungen. Es ist in Benzol, Chloroform und Aceton kalt leicht, warm sehr leicht löslich, in Äther und Alkohol auch beim Kochen ziemlich schwer, in Petroläther fast unlöslich. Die Farbe in Eisessig ist blau, in kaltem *m*-Kresol blau, in heißem rot, in konzentrierter Schwefelsäure braunviolett, nach einigem Erwärmen blau.

Die Leukobase des Imins ist sehr leicht oxydierbar. Die Oxydation des Polymerisationsprodukts in Benzol mit Bleisuperoxyd führt zu einem braun gefärbten Derivat, das wieder zum roten Imin reduziert werden kann.

Chlorhydrate. Die Ätherlösung des trimeren Imins gibt mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure einen flockigen, blauen Niederschlag von einsäurigem Salz, aber sie wird dabei niemals vollständig entfärbt; ebenso verhalten sich unsere beiden anderen trimolekularen Imine. Der Äther enthält ein Salz, er ist mehr bläulich gefärbt und etwas trübe; beim Waschen mit Wasser nimmt er die Farbe des Imins wieder an. Wird dann die ätherische Lösung eingeengt, so gibt sie mit der verdünnten Säure nochmals eine geringe Fällung, behält aber wieder etwas von dem Salz.

0.2324 g Sbst. (exsiccatorkonstant): 0.0557 g AgCl.

C₃₉H₃₆N₆, HCl. Ber. Cl 5.67. Gef. Cl 5.93.

Das Bischlorhydrat wird von stärkerer Säure (2-*n*). aus dem Äther gefällt; es ist dunkelgrün.

0.2103 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.0940 g AgCl.

C₃₉H₃₆N₆, 2 HCl. Ber. Cl 10.72. Gef. Cl 11.05.

Trimeres Anisyl-chinondiimin.

Die Kondensation der Anisylverbindung und die Reinigung des Polymeren erfolgt wie bei der Tolylyverbindung. Das Anisylderivat gibt mehr bläustichig rote Lösungen, seine Löslichkeit ist geringer. Es löst sich in Äther schwer, in Benzol und in Alkohol in der Kälte

ziemlich schwer, beim Kochen ziemlich leicht, in Aceton und Chloroform leicht; konzentrierte Schwefelsäure gibt eine braune Lösung. Beim Umkrystallisieren aus Benzol bildet das Imin kugelige Aggregate schokoladebrauner Prismen, die in der Durchsicht violettstichig hellbraun sind. Die Substanz färbt sich bei 150° dunkler, beginnt bei 170° zu erweichen und schmilzt bei 176°.

0.1515 g Sbst.: 0.4070 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 23.65 ccm N (17.5°, 726 mm).

C₃₉H₃₆O₃N₆. Ber. C 73.54, H 5.70, N 13.22.

Gef. » 73.27, » 5.94, » 13.19.

Auch dieses Imin liefert bei der Einwirkung von ¹¹/₁₀- und 2-n. Salzsäure auf die ätherische Lösung zwei verschiedene Chlorhydrate; das eine ist blau, das chlorwasserstoffreichere rotbraun gefärbt.

Oxydation zu Benzochinon.

Für die Überführung der polymeren Imine in Chinon haben wir Chromsäure und andererseits Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure gemäß den Erfahrungen von Willstätter und Dorogi¹⁾ angewendet und das gebildete Chinon nach dem vor kurzem mitgeteilten Verfahren¹⁾ bestimmt.

Die Emeraldinbase war durch Trocknen im Vakuum bei 110° von Krystallbenzol befreit und das trimere Phenylchinondiimin durch Umkrystallisieren aus Naphthalin frei von Lösungsmittel erhalten worden.

Zur Oxydation mit Chromsäure versetzten wir die abgewogene Substanz mit 20 ccm 30-proz. Schwefelsäure und etwas mehr als 2.5 ccm 4-n. Bichromat und ließen nach dem Durchschütteln über Nacht unter Wasserkühlung stehen. Die Ausbeute von Chinon entsprach der Bildung aus drei von den vier Benzolresten des Emeraldins. Hingegen war dessen Umwandlung in Chinon fast quantitativ nach der Bleisuperoxyd-Methode, während das Trimere nur gegen ⁵/₆ der möglichen Ausbeute lieferte.

Das Bleisuperoxyd (2.5 g) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure (2 cm) angeeigt und mit 30-proz. Schwefelsäure (20 ccm) unter Kühlung verdünnt; dann trugen wir das Superoxyd-Schwefelsäure-Gemisch in die Suspension der Substanz in 20 ccm 30-proz. Schwefelsäure ein.

¹⁾ Diese Berichte 42, 2165 [1909].

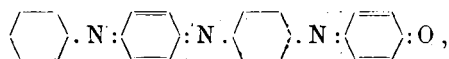
Oxydationsmittel	Substanz	An-gewandt g	¹ / ₁₀ -n. Thiosulfat		Chinon in Proz. der Theorie
			Verbraucht ccm	Berechnet ccm	
CrO ₃	Dimeres Phenylidiimin	0.1804	29.33	39.2	74.8
»	»	0.1776	29.33	38.6	75.9
PbO ₂	»	0.2089	42.86	45.4	94.4
»	»	0.1819	36.94	39.5	93.7
»	Trimeres	0.1667	27.77	36.2	76.7
»	»	0.1620	28.38	35.2	80.6
»	»	0.1771	29.59	38.5	76.85

Das trimere Tolylichinondiimin gab mit Bleisuperoxyd 78.1 und 86.5 % der unter der Annahme berechneten Ausbeute, daß aus C₃₉H₃₆N₆ ein einziges Molekül C₆H₄O₂ hervorgeht.

0.1908 g, 0.7679 g Sbst. verbrauchten 5.0 und 22.5 ccm ¹/₁₀ n. Thiosulfat (statt 6.4 und 26.0 ccm).

Reihe der sauerstoffhaltigen Emeraldine.

Mit den Emeraldinen korrespondiert eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen, die Willstätter und Moore¹⁾ beschrieben haben und zwar mit den Stufen der Leukobase (C₂₄H₂₁ON₃), des blauen und des roten Imins (C₂₄H₁₉ON₃ und C₂₄H₁₇ON₃). Sie sind beim Zusammenoxydieren von Amino- und Oxydiphenylamin mit Wasserstoffsperoxyd und ferner als Nebenprodukt bei der Oxydation von Emeraldin durch Bleisuperoxyd erhalten worden. In Anbetracht einiger Abweichungen in den Eigenschaften haben Willstätter und Moore die nach diesen zwei Bildungsweisen erhaltenen sauerstoffhaltigen Imine nicht für identisch erklären wollen, so lange ihre Konstitution unsicher war. Auf Grund unserer neuesten Versuche gilt aber wohl für das rote Imin folgende eindeutige Formel:



und die angegebenen kleinen Unterschiede sind vermutlich auf ungleiche Reinheit zurückzuführen.

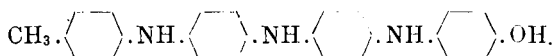
Analoge sauerstoffhaltige Imine entstehen bei der gemeinsamen Oxydation von *p*-Oxydiphenylamin mit Amidodiphenylamin, dessen zweite *p*-Stelle besetzt ist.

p-Oxy-diphenylamin mit *p*-Aminophenyl-*p*-tolyl-amin.

Bei der Oxydation äquimolekularer Mengen mit Wasserstoffsperoxyd entstehen neben einander die drei Oxydationsstufen des Kondens-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2667 und 2684 [1907].

sationsproduktes. Aus der rohen benzolischen Lösung des entstandenen Gemisches krystallisiert beim Einengen die Leukobase,



in farblosen Blättchen vom Schmp. 211—212°.

0.1144 g Sbst.: 0.3311 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₂₅H₂₃ON₃. Ber. C 78.70, H 6.08.

Gef. » 78.93, » 6.23.

In Äther spurenweise, in heißem Alkohol und Benzol schwer, in siedendem Aceton leicht löslich.

Die Leukobase und das einfach chinoide blaue Imin geben bei der Oxydation in benzolischer Lösung mit Bleisuperoxyd das Homologe des oben erwähnten roten Imins von Willstätter und Moore. Es bildet, aus Benzol und aus Hexan umkrystallisiert, ziegelrote Drusen spießiger Krystalle vom Schmp. 205—206°.

0.1773 g Sbst.: 0.5160 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₂₅H₁₉ON₃. Ber. C 79.53, H 5.08.

Gef. » 79.37, » 5.11.

Das zweifach chinoide Imin ist in Alkohol, Benzol und Chloroform kalt schwer, in der Wärme ziemlich leicht, in Äther sehr schwer, in Hexan äußerst schwer löslich. Die Lösungen sind carminrot; in konzentrierter Schwefelsäure zeigt es dunkelblaue Farbe, während die Phenylverbindung mehr gelbrote Lösungen und mit Schwefelsäure zunächst rote, dann blaue Farbe gibt. Die Basizität entspricht den Angaben von Willstätter und Moore.

p-Oxy-diphenylamin mit *p*-Aminophenyl-anisidin.

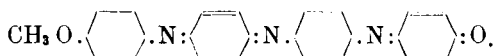
Auch diese Komponenten liefern bei der Kondensation die Mischung der drei Oxydationsstufen; die Leukoverbindung, welche am schwersten löslich ist, fällt zuerst beim Konzentrieren der Benzollösung aus. Sie ist dem Tolylderivat ähnlich: farblose Blättchen vom Schmp. 189—190°.

0.1621 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₂₅H₂₃O₂N₃. Ber. C 75.53, H 5.84.

Gef. » 75.71, » 5.99.

Das zugehörige rote Imin:



krystallisiert aus Benzol in zugespitzten Prismen vom Schmp. 229—230°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Toly-

verbindung; die Farbe der Lösungen ist noch bläulichgrün, die Lösung in Schwefelsäure blaugrün.

0.1362 g Subst.: 0.3811 g CO₂, 0.0609 g H₂O.

C₂₃H₁₉O₂N₃. Ber. C 76.30, H 4.87.

Gef. » 76.31, » 5.01.

599. Richard Willstätter und Heinrich Kubli: Beiträge zur Kenntnis des Durols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

Für einen Vergleich der aromatischen Basen bei ihrer Oxydation zu Chinonen haben wir das Amino-durol gesucht.

Die Nitrierung des Durols ist oft bearbeitet worden¹⁾; sie erfolgt sehr leicht, aber sie führte stets zum Dinitroderivat; man hat dabei keine Anzeichen beobachtet²⁾, daß zuerst die Mononitroverbindung gebildet wird. Wir haben die Nitrierung des Kohlenwasserstoffs unter vielen verschiedenen Bedingungen untersucht, ohne daß jemals die erste Stufe der Nitrierung festgehalten werden konnte. Auch eine neue Nitrierungsweise, die uns in anderen Fällen sehr glatte Resultate gegeben hat, die Nitrierung in Chloroform mit 100-prozentiger Salpetersäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder von anderen wasserentziehenden Mitteln, versagt beim Durol; neben unverändertem erhält man dinitrierten Kohlenwasserstoff.

Dies ist eine wichtige Erscheinung, deren Erklärung durch genauere Untersuchungen über den Verlauf der Nitrierung im allgemeinen gegeben werden muß. Vielleicht besteht die erste Phase der Reaktion bei der Braunfärbung der Salpetersäure in der Bildung eines Additionsproduktes (ungefähr von der Formel I); in einem solchen Zwischen-

¹⁾ R. Fittig und P. Jannasch, Ztschr. f. Chem. **1870**, 162. J. U. Nef, Ann. d. Chem. **237**, 1 [1886]. J. C. Cain, diese Berichte **28**, 967 [1895]. L. Rügheimer und M. Hankel, diese Berichte **29**, 2171 [1896].

²⁾ Nef hat (Ann. d. Chem. **237**, 7 [1886]) bei der Oxydation von Durol mit verdünnter Salpetersäure ein Öl erhalten, das annähernd die Zusammensetzung von Nitrodurol besaß. Wie Nef selbst angab, war diese Verbindung keinesfalls im Kern nitriert. Nef vermutete in ihr das Nitrit des Trimethylbenzylalkohols. Wahrscheinlicher lag das im Folgenden beschriebene 1¹-Nitrodurol in rohem Zustand vor.