

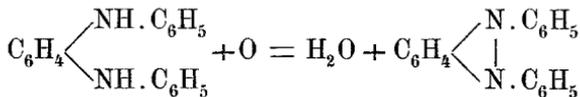
Über Derivate des Chinonimids

von

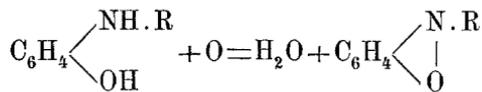
Dr. Ernst v. Bandrowski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1888.)

In meiner letzten Abhandlung¹ habe ich bewiesen, dass das Diphenylparaphenyldiamin sehr leicht zu Diphenylparazophenylen gemäss der Gleichung:



oxydirt wird. Diese Reaction ist ganz analog der Umwandlung des Hydrochinons in Chinon, da ja in beiden Fällen diejenigen zwei Wasserstoffatome, welche nur indirect an den in para-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen haften, verbrannt werden. Darnach erschien es wahrscheinlich, dass ein solches Verhalten alle analog constituirte Hydrochinonabkömmlinge zeigen werden — vorerst jedoch die substituirten Paraamidophenole — welche, wenn obige Annahme zutrifft, gemäss der Gleichung:



Derivate des bis nun unbekanntes Chinonimids $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ liefern sollten. Dies ist auch wirklich der Fall und erlaube ich mir im Folgenden die bis jetzt erlangten experimentellen Resultate vorzulegen.

¹ Monatshefte für Chemie. Jhrg. 1887. S. 523 u. f.

I.

Chinonphenylimid $C_6H_4 \begin{cases} N \cdot C_6H_5 \\ | \\ O \end{cases}$ bildet sich sehr leicht

und quantitativ aus Paraoxydiphenylamin $C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ OH \end{cases}$.

Letztere Verbindung habe ich nach der recht bequemen und ergiebigen Vorschrift von Calm und Philipp¹ aus Hydrochinon und Anilin dargestellt. Das einmal im Wasserstoffstrome überdestillirte Product kann sehr gut durch Umkrystallisiren aus Ligroin im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.2983 g Substanz gaben 19.75 cm^3 Stickstoff bei $B = 750$,
 $t = 14$, $w = 11.908$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_{11}NO$ verlangt
N. . . . 7.65	N. . . . 7.56

Der Körper schmolz bei 70° und besass sonst alle von Calm l. c. angeführten Eigenschaften. Ich beobachtete jedoch, dass derselbe anfangs farblos, nach einiger Zeit — namentlich, wenn er vorher verrieben worden — an der Luft sich rothbraun färbte, was augenscheinlich seine Oxydirbarkeit bekundete. In der That wird das Paraoxydiphenylamin sehr leicht oxydirt.

Als Oxydationsmittel bewährte sich vortrefflich das gelbe Quecksilberoxyd; dasselbe wurde zu einer Lösung des Oxydiamins in Benzol im Verhältnisse von 2 auf 1 Molekül hinzugehan. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei das gelbe Quecksilberoxyd zu schwarzem Quecksilberoxydul reducirt wird und die anfangs farblose Lösung eine hochrothe Farbe annimmt. Um jedoch die Reaction sicher zu Ende zu führen, wurde der Kolbeninhalt noch etwa durch eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt, sonach filtrirt und

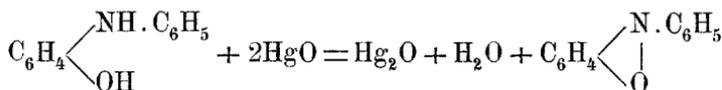
¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Jhrg. 1884. S. 2431 u. f.

die Lösung zur Trockne abdestillirt. Es blieb eine hochrothe, gut krystallisirte Masse zurück, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin im analysenreinen Zustande erhalten werden konnte.

0·1854g Substanz gaben 0·5322g CO₂ und 0·0899g H₂O;
 0·3146g Substanz gaben 20cm³ Stickstoff bei B=764, t=19
 und w = 16·346.

Also erhalten	Formel C ₁₂ H ₉ NO verlangt
C 78·28	C 78·66
H 4·97	H 4·92
N 7·35	N 7·65

Somit ist die Reaction gemäss der Gleichung:



verlaufen und ist das resultirende Product wirklich Chinonphenylimid.

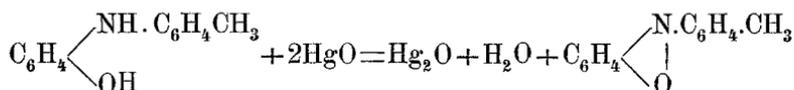
Dasselbe stellt ein schönes Präparat vor; es besteht aus gut ausgebildeten, radial verwachsenen, feuerrothen Krystallen, löst sich leicht in Weingeist, Äther, Chloroform und Benzol, viel weniger in kaltem Ligroin, schmilzt bei 97°; mit Wasser, Alkalien und Säuren gekocht, wird es zersetzt; im letzteren Falle bildet Chinon eines der Zersetzungsproducte.

II.

Chinonparatolyimid $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ wird ebenso leicht und auf ebendieselbe Weise aus Paraoxyparatolyphenylamin $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ ¹ erhalten. Auch hier verläuft die

¹ Hatschek und Zega, Journ. f. pr. Chemie. 209. Berichte, Jhrg. 1886; R, 246.

Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur und quantitativ, ohne irgend welche Nebenproducte zu geben, gemäss der Gleichung:



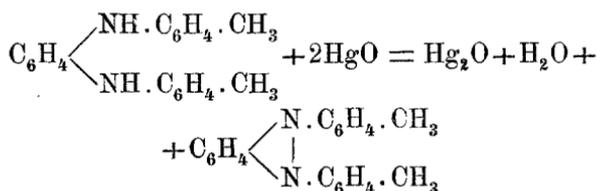
Die Reinigung der nach Abdestilliren des Benzols verbleibenden dunkelrothen Masse geschieht durch Umkrystallisiren aus wenig Ligroin. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·1874g Substanz gaben 0·5432g CO₂ und 0·0942g H₂O.

Erhalten	Formel C ₁₃ H ₁₁ NO verlangt
C 79·05	C 79·18
H 5·58	H 5·58

Chinonparatolyimid ist recht gut krystallisirt. Die Krystalle sind von tiefrother Farbe mit einem dunkelgrünen Schimmer. Dieselben schmelzen bei etwa 70°, lösen sich leicht in den gebräuchlichen Solventien, am wenigsten jedoch in Ligroin. Beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien und Säuren werden sie zersetzt, auch wird im letzteren Falle Chinon gebildet.

Obige Thatsachen, deren Zahl möglichst zu vergrössern ich in Bälde bemüht sein werde, beweisen zur Genüge, dass nicht nur Hydrochinon, sondern auch diejenigen seiner Stickstoffabkömmlinge, welche zwei Wasserstoffatome in para-Stellung und in nur indirecter Bindung an Kohlenstoffatomen besitzen, sehr leicht oxydirt werden können, wobei stickstoffhaltige Derivate des Chinons, also: Chinonimide und Azophenylene entstehen. Es ist mir auch gelungen, das Diparatolylparazophenylen aus Diparatolylparaphenyldiamin gemäss der Gleichung:



darzustellen, welches seinen Eigenschaften nach dem Diphenylparazophenylen sich enge anschliesst.

Hiemit schliesse ich diesen Theil meines Berichtes und werde in der nächstens erfolgenden Fortsetzung über andere substituirte Chinonimide und Azophenylene, über deren chemisches Verhalten, sowie über Versuche zur Darstellung des bis nun unbekanntes Chinonimids und Azophenylens berichten.

Ich erlaube mir an dieser Stelle zu bemerken, dass, so wie die Chinonimide als Muttersubstanzen der Indophenole und Indaniline angesehen werden müssen, die aus Azophenylene zu erlangenden Hydroxy- und Amidkörper — Farbstoffe, den Saffraninen in mancher Beziehung ähnlich — ergeben dürften.
