

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXXIV. Jahrgang 1904.



München.

Verlag der K. Akademie.
1905.

In Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Über Chinondiimid.

Von Richard Willstätter und Eugen Mayer.

(Eingelaufen 6. Februar.)

Die Muttersubstanz grosser Farbstoffklassen, namentlich der Indamine, Azine, Thiazine und Oxazine, ist das Chinondiimid, dessen Eigenschaften und Reaktionen Interesse auch insoferne verdienen, als die chinoide Theorie noch andere Farbstofftypen wie die der Triphenylmethanreihe auf die Atomgruppierung der Chinonimide zurückführt.

Obwohl es an Versuchen zur Darstellung des Chinondiimids nicht gefehlt hat, wie sie z. B. durch die Abhandlungen von E. v. Bandrowski¹⁾ bekannt geworden sind, ist die Verbindung bisher hypothetisch geblieben, während einige Abkömmlinge derselben leicht zugänglich sind, einmal die Chinonanile, dann das bei der Einwirkung von Chlorkalk auf die saure Lösung von p-Phenylendiamin entstehende Chinondichlordiimid.

Dieses Imidchlorid sollte sich durch Reduktion in das Imid überführen lassen; doch hat A. Krause²⁾ schon im Jahre 1879 gezeigt, dass man bei diesem Prozess stets nur zum p-Phenylendiamin gelangt, und auch zahlreiche eigene Versuche mit fast allen bekannten Reduktionsmitteln sahen wir daran scheitern,

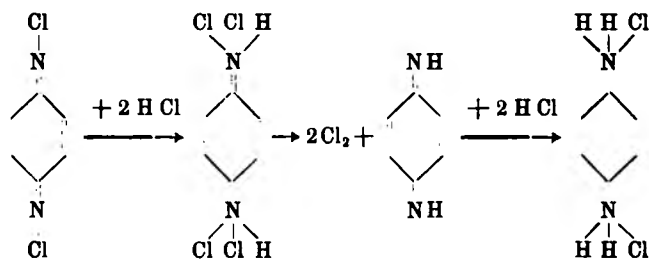
¹⁾ E. v. Bandrowski, Monatshefte für Chemie 10, 123 und Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 27, 480.

²⁾ A. Krause, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 12, 47.

dass das Chinonimid ebenso leicht zum Diamin reduziert als es andererseits in Chinon und Ammoniak gespalten wird.

Endlich ist uns die beabsichtigte Reduktion des Dichlor-diimids durch Behandlung desselben in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge (4 Mol.) Chlorwasserstoff gelungen; während Chlor teils frei auftritt teils vom Äther verzehrt wird, fällt dabei das Dichlorhydrat des Chinondiimids als schwach gelbliches, mikrokristallinisches Pulver aus. P. Ehrlich und G. Cohn¹⁾ scheinen dasselbe schon in Händen gehabt zu haben, doch sprachen sie ihr Reaktionsprodukt als ein Trichlor-phenylendiamin an.

Die eigentümliche Wirkung des Salzsäuregases erklärt sich, wenn man annimmt, dass das Imidchlorid zunächst Chlorwasserstoff am Stickstoff addiert und dass weiterhin das Paar negativer Atome vom Stickstoff, der es nicht fest zu binden vermag, wegfällt, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:

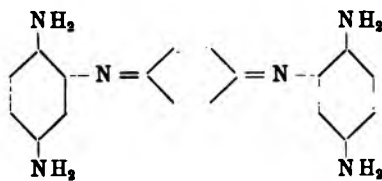


Das salzsaure Salz liefert weiterhin das Chinondiimid selbst, wenn man es unter vollkommenem Ausschluss von Feuchtigkeit in alkoholfreiem Äther suspendiert und mit Ammoniakgas behandelt. So leicht es war, ätherische Lösungen des Imids zu bereiten (schon vor mehr als einem Jahre waren die Versuche, an denen Herr Dr. Rudolf Lessing sich damals beteiligte, so weit gediehen), so erhebliche Schwierigkeiten bot die Isolierung

¹⁾ P. Ehrlich und G. Cohn, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 26, 1756.

des reinen, krystallisierten Diimids. Sind nämlich der Substanz Verunreinigungen beigemengt, so verpuffen die Krystalle nach der Trennung von der ätherischen Mutterlauge augenblicklich und namentlich an Sommertagen tritt diese Umwandlung mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Eine metallisch glänzende schwarze Masse hinterbleibt bei dieser Veränderung, die im wesentlichen ein Polymerisationsvorgang ist.

Das zur Reinigung wiederholt aus Äther oder Benzol umkrystallisierte Chinondiimid bildet hellgelbe Nadeln und längliche Täfelchen; seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse, die angenommene Molekulargrösse durch die Bestimmung der Siedepunkterhöhung seiner Lösungen in Äther sowie in Aceton bestätigt. Die reine Substanz ist von leidlicher Beständigkeit; sie verpufft niemals (ausser beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure), sondern färbt sich beim Aufbewahren rasch ockerähnlich, dann dunkelbraun und verwandelt sich langsam in unlösliche, höher molekulare Produkte. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Chinondiimids gegen Wasser (und ähnlich gegen Alkohole), es löst sich darin leicht mit hellgelber Farbe auf, die Lösung wird bald dunkel und scheidet quantitativ ein Polymerisationsprodukt aus, das die grösste Ähnlichkeit zeigt mit dem von Bandrowski durch Oxydation von p-Phenylendiamin erhaltenen Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen von der Formel:



Bei der Reduktion mit Zinnchlorür liefert das Chinondiimid quantitativ p-Phenylendiamin, durch verdünnte Schwefelsäure wird es in der Wärme rasch in Chinon und Ammoniak zerlegt, Alkalibisulfite addiert es je nach den Bedingungen, unter Bildung von p-Phenylendiaminsulfosäure oder von p-Amino-

phenolsulfosäure. Die — übrigens fast farblosen — Lösungen des Diimids in verdünnten Mineralsäuren sind in der Kälte einige Zeit beständig; mit aromatischen Aminen und mit Phenolen geben die Imidsalze augenblicklich intensiv gefärbte Indamin- und Indophenollösungen.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, die zur Gewinnung des Chinondiimids angewandte Methode auch zur Darstellung des Chinonmonoimids anzuwenden.