

Genau derselbe Apparat ohne den Kühler ist sehr geeignet, die Umkehrung der Flamme zu zeigen. Durch Regulirung der beiden Gasströme lässt sich nämlich sehr leicht erreichen, dass die Flamme bald aus dem einen, bald aus dem andern Zuleitungsrohr hervortritt. Für diesen Versuch ist es zweckmässig, die beiden Porzellanröhren ungleich weit in den Kolben einragen zu lassen, wodurch das Ueberspringen der Flamme deutlicher wird.

Selbstverständlich kann der gleiche Quarzkolben auch dazu dienen, die Zerlegung der Salpetersäure in der Wärme zu zeigen. Man erhitzt dann den Kolben mit einem kräftigen Brenner oder noch besser mit der Gebläseflamme und lässt ebenso wie bei dem Versuch von Hofmann aus einem Tropftrichter, der mit Hülfe eines Asbeststopfens aufgesetzt ist, reine Salpetersäure langsam einfließen.

Auf meine Veranlassung hat die Firma W. C. Heraeus in Hanau die Anfertigung obiger Quarzkolben übernommen, und ihr Preis beträgt kaum $\frac{1}{10}$ des Platingefässes. Immerhin ist er viel theurer als ein gewöhnlicher Glaskolben. Es verdient deshalb bemerkt zu werden, dass solche Quarz-Gegenstände wegen der Sprödigkeit des Materials und der ungleichen Wandstärke mit einiger Vorsicht behandelt werden müssen.

713. Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel: Ueber die Imine des Chinons. III.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. November 1904.)

Die Reduction des Chinondichlordiimines mit Chlorwasserstoff hat zum freien Chinondiimin geführt¹⁾. Da seine Eigenschaften, namentlich seine Unbeständigkeit in wässriger Lösung, einmal bekannt waren, ist es ein Leichtes gewesen, die beiden Imine des Chinons quantitativ und rein durch Oxydation der entsprechenden aromatischen Aminoverbindungen zu gewinnen, und zwar durch Behandlung ihrer ätherischen Lösungen mit Silberoxyd. Das bis jetzt unbekannte Chinonmonoimin zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem unlängst beschriebenen Diimin, übertrifft aber dieses noch bei weitem an Unbeständigkeit. Beide Imine haben sich in krystallisirtem Zustande als farblos erwiesen und ihre Lösungen tingiren garnicht. Aus dem Vergleiche mit

¹⁾ R. Willstätter und E. Mayer, diese Berichte 37, 1494 [1904].

dem Chinon und mit den Fulvenen Thiele's¹⁾ geht also hervor, dass entgegen der geltenden Annahme²⁾, die Gruppe C:NH ein schwächeres Chromophor ist als C:O und C:C. Die von C. Graebe³⁾ vertheidigte Iminformel der Auraminsalze verliert dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Die Isolirung der Imine bestätigt die Auffassung von der Oxydation des *p*-Phenylendiamins und Aminophenols, die sich aus älteren Untersuchungen ergeben hat. Namentlich hat E. Erdmann⁴⁾ die Bildung des Diimines bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf wässrige Phenylendiaminlösung nachgewiesen, wenn es auch unter solchen Bedingungen nicht gelingt, das Imin in Substanz zu isoliren. Das intermediäre Auftreten des sich leicht polymerisirenden Chinonmonoimines hat man wohl bei der Anwendung von *p*-Aminophenol zum Färben von Haaren⁵⁾ wie auch bei der Wirkung des Entwicklers Rodinal⁶⁾ anzunehmen. Ein polymeres Product von der Zusammensetzung des Monoimines hat E. v. Bandrowski⁷⁾ als dunkelgrünen, hochschmelzenden Körper beschrieben.

Chinondiimin⁸⁾.

Als Oxydationsmittel dient getrocknetes Silberoxyd, noch besser gefälltes Oxyd, das durch Waschen mit Aceton, dann mit alkoholfreiem Aether von Feuchtigkeit befreit worden. Man schüttelt die ätherische Lösung von *p*-Phenylendiamin unter Zugabe von frisch geblühtem Natriumsulfat mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge an Silberoxyd etwa 2 Stunden lang an der Maschine, filtrirt von dem Silberschlamm, der keine organische Substanz zurückhält, die schwach gelbstichige Flüssigkeit ab und concentrirt sie auf dem Wasserbade, bis die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Bei starkem Abkühlen krystallisirt die Hauptmenge des Imines in schönen Nadeln aus; es enthielt zufolge der Chlorkalkreaction keine Beimengung von unverändertem Phenylendiamin und diente ohne weitere Reinigung für die Analyse.

¹⁾ Diese Berichte 33, 666 [1900].

²⁾ cf. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, IV. Aufl., S. 7.

³⁾ Diese Berichte 32, 1678 [1899]; 35, 2615 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 2776 und 2906 [1904]; vergl. auch E. Erdmann, Zeitschr. für angew. Chem. 1895, 427 und D. R.-P. 64908 (Friedländer III, 40).

⁵⁾ E. Erdmann, D. R.-P. 51073 (Friedländer II, 499).

⁶⁾ M. Andresen, D. R.-P. 60174.

⁷⁾ Monatsh. für Chem. 10, 127 [1889].

⁸⁾ Diese Aenderung der früheren Bezeichnung »Imid« schlagen wir vor in Uebereinstimmung mit der Nomenclatur von A. v. Baeyer u. V. Villiger, diese Berichte 37, 2848, 2855 [1904].

0.1645 g Sbst.: 0.4088 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₈H₆N₂. Ber. C 67.85, H 5.70.

Gef. » 67.78, » 5.79.

Das Chinondiimin war bei der früheren Darstellung stets hellgelb gefärbt erhalten worden; in reinem Zustand ist es indessen vollkommen farblos, seine Lösungen sind so gut wie ungefärbt. Die isolirten Krystalle nehmen aber sehr rasch graue bis bräunlichgelbe Farbe an. Auch das Chlorhydrat, aus ätherischer Lösung gefällt, ist zunächst weiss. Mit Quecksilberchlorid giebt das Imin einen flockigen weissen Niederschlag, der bräunlichgelb wird. Die Fällung mit Pikrinsäure ist im ersten Augenblick eigelb, färbt sich aber schnell grün.

Reines Chinondiimin pflegt nicht spontan zu verpuffen, es verträgt sogar kurzes Erhitzen im Wasserbad. Beim Zutropfen von concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure tritt Verpuffung ein, bei vorsichtigem Anreiben mit reiner Schwefelsäure entsteht indessen ein weisser Brei von Sulfat.

Beim raschen Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt die Substanz erst bei 75° sich zu verfärben, Schmelzen tritt erst bei ca. 124° ein.

Chinondiimin liess sich auch durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd in ätherischer Lösung auf Phenylendiamin bereiten. Wir führten die Oxydation z. B. mit Hülfe des Salzes¹⁾ (NH₄)₂SO₄.H₂O₂ aus.

Chinonmonoimin.

Die Oxydation des Aminophenols verläuft ebenso glatt, wie die des Diamins, wenn man es feingepulvert in trockenem, alkoholfreiem Aether (1—1½ L für 2 g) suspendirt und ca. 2 Stunden lang mit überschüssigem Silberoxyd und wasserfreiem Natriumsulfat schüttelt. War das Ausgangsmaterial rein und farblos, so erhält man ein fast ungefärbtes, nur wenig gelbstichiges Filtrat, das frei von Aminophenol ist. Bei starkem Einengen und Abkühlen scheidet die Lösung das reine Monoimin in Krystallen aus, die in den ersten Augenblicken farblos erscheinen, sich aber unter Aether allmählich, sehr rasch an der Luft gelblichgrau bis braun färben. Aus verdünnter Lösung kommen harte Drusen prismatischer Krystalle, aus concentrirten Rössetten von weichen Nadelchen heraus. Wir haben oftmals versucht, das Imin für die Analyse zu isoliren und zu trocknen: aber jedesmal trat wenige Augenblicke, nachdem die Substanz von der ätherischen Mutterlange getrennt worden, eine langsame Verpuffung ein, wobei sich das Product unter Erhitzen und Zischen und Ausstossung roth-

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 36, 1828 [1903].

brauner Dämpfe in eine koksartige Masse verwandelte. Verdünnung mit Kupferoxyd oder Sand konnte die Zersetzung nicht hintanhaltend. Das Monoimin ist also noch weit unbeständiger als das Diimin. Dennoch hoffen wir, an einem kalten Wintertage der Schwierigkeit Herr zu werden und die Analyse nachholen zu können. Die Derivate des Imines eigneten sich in Folge ihrer Unbeständigkeit nicht besser für die Analyse. Auch ohne diese können wir aber das Reactionsproduct mit Bestimmtheit als reines Chinonmonoimin ansprechen, da es bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Chinon und Ammoniak zerfällt und von Zinnchlorür und Salzsäure glatt zu *p*-Aminophenol reducirt wird.

Das Chinonmonoimin ist in Aether leicht löslich, beträchtlich leichter als Diimin und bei weitem leichter als Aminophenol, auch in Benzol leicht und in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich. Aus diesen Lösungsmitteln, namentlich Schwefelkohlenstoff, lässt es sich umkrystallisiren, durch Petroläther wird es gefällt. Mit Aetherdampf ist es beträchtlich flüchtig. In Wasser und Alkohol löst sich das Imin zunächst fast ungefärbt auf, die Lösungen werden rasch rothbraun und liefern dunkel gefärbte Ausscheidungen. Das Monoimin färbt die Haut braun, es riecht schwach chinonartig.

In ätherischer Lösung erhält man mit Chlorwasserstoff¹⁾ oder Schwefelsäure Fällungen, die im ersten Augenblicke weiss sind und sich rasch dunkelblaugrau färben, mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, der schnell grün wird, mit Sublimat eine weisse Ausscheidung.

Mit Phenol und Alkali liefert das Monoimin tiefblaue Indophenollösung, die beim Ansäuern in roth umschlägt und bei vorsichtigem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine blaugrüne Schicht giebt. Mit Dimethylanilin und Säure giebt das Imin die intensiv gefärbte Lösung von Phenolblau.

Notiz über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinonmonochlorimin. M. Andresen²⁾ hat vor längerer Zeit angegeben, dass bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinonmonochlorimine, namentlich Trichlorchinonmonochlorimin, die Chlorhydrate der Chinonmonoimine entstehen. Zahlreiche Versuche, die gemeinsam mit Hrn. E. Mayer ausgeführt wurden, auf diesem Wege,

¹⁾ Durch Oxydation von *p*-Toluyldiamin mit Eisenchlorid haben J. Schmidt und A. Saager (diese Berichte 37, 1679 [1904]) eine aus heisser Salzsäure in schwarzvioletten Nadelchen krystallisirende Substanz dargestellt, die sie als Toluchinonmonoiminchlorhydrat ansprechen. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass diese Substanz vorlag, da unter den angeführten Bedingungen monomolekulares Chinonimin Spaltung erleiden würde.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 422 [1883].

der uns ja zuerst zum Diimin verholfen hat, auch Chinonmonoimin und Toluchinonimin zu erhalten, sind ohne Erfolg geblieben. Unter allen Bedingungen trat nämlich bei der Reduction mittels Chlorwasserstoffs zugleich sehr viel Halogen in den Kern ein. Wenn es also auch nicht gelingt, nach dem Verfahren von M. Andresen diese halogenfreien Chinonmonoimine zu gewinnen, so sei doch ausdrücklich hervorgehoben, dass Andresen zuerst die merkwürdige Reaction von Chinonchloriminen mit Chlorwasserstoff richtig interpretirt hat.

714. Alex. Naumann:

Reactionen von Salzen in nichtwässrigen Lösungen¹⁾.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Giessen.]

(Eingegangen am 22. November 1904.)

III. In Pyridin.

(Nach Versuchen von Johannes Schroeder²⁾).

Das Pyridin »Kahlbaum« wurde längere Zeit über Aetzkali stehen gelassen. Zu den Reactionen wurde der zwischen 114 und 116° übergehende Antheil verwendet. Ein aus diesem zwischen 115.4 und 116° übergehender Bruchtheil wurde für die Molekulargewichtsbestimmungen benutzt. Dieses Pyridin hatte das specifische Gewicht 0.983 bei 18° bezogen auf Wasser von 4°.

Löslichkeit in Pyridin³⁾.

Löslich sind: Aluminiumchlorid*; Ammonium-jodid*, -sulfocyanid; Baryum-bromid*, -chlorid-, -jodid; Blei-bromid, -chlorid, -jodid*, -nitrat; Cadmium-bromid*, -jodid*; Calcium-bromid, -chlorid, -jodid, -nitrat; Cer-bromid, -chlorid; Chromsäureanhydrid; Eisen-chlorür, -chlorid; Goldtrichlorid; Jod; Kalium-chlorid*, -cyanid*, -jodid*, -permanganat, -quecksilberjodid, -sulfocyanid; Kobalt-bromid, -jodid, -nitrat*; Kupfer-bromür, -chlorür, -bromid, -chlorid, -cyanid*, -fluorid; Lanthanchlorid; Lithium-bromid, -chlorid, -jodid, -nitrat; Magnesium-chlorid, -bromid, -jodid; Manganchlorür; Natrium-bromid, -jodid, -nitrit; Nickel-chlorür*, -nitrat*; Palladium-chlorür*, -jodür*; Platinchlorid; Quecksilber-bromid, -chlorid, -jodid, -cyanid, -nitrat*; Schwefel; Silber-bromid, -chlorid, -cyanid, -nitrit, -nitrat, -sulfat, -sulfocyanid; Strontiumchlorid; Uranbromid; Uranyl-chlorid, -jodid, -nitrat; Wismuthchlorid; Zink-bromid, -chlorid; Zinn-bromür, -chlorür, -chlorid.

¹⁾ Fortsetzung von diese Berichte 37, 4341 [1904].

²⁾ »Reactionen von Metallsalzen in Pyridin«. Dissertation, Giessen 1901.

³⁾ Die mit einem * versehenen Stoffe sind sehr schwer löslich.