

sein. Die Untersuchung derselben ist augenblicklich im Gange. — Dieses auffallende Verhalten des Nitrocymols (Schp. 124^o) veranlasste eine nochmalige Revision der Analysen desselben und es wurde gefunden C = 67.3, 67.5, 67.4 pCt., H = 4.5, 4.7, 4.6, 4.5 pCt. für Nitrocymol sind verlangt C = 67.1 pCt., H = 7.2 pCt.; während also der C-Gehalt auf ein Nitrocymol stimmt, was mich früher selber irreleitete, zeigt der H-Gehalt so bedeutende Abweichungen, dass wohl hier von einem „Nitrocymol“ nicht mehr die Rede sein kann. Dass mir kein Körper vorlag, der etwa nicht identisch wäre mit dem von Fittica so oft benützten Nitrocymole, scheint schon daraus hervorzugehen, dass Hr. Aug. Reuter in Rostock, der momentan mit einer Wiederholung der Fittica'schen Untersuchungen über Nitrocymole beschäftigt ist, auf meine Bitte hin das Verhalten seines Nitrocymols vom Schp. 124^o gegen kochende Kalilauge prüfte und ebenfalls die Löslichkeit desselben in letzterer und die Bildung einer bei 176^o schmelzenden Säure constatiren konnte. Was den N-Gehalt des Nitrocymols anbelangt, so fehlt mir augenblicklich das Material um denselben genügend controlliren zu können. Im Uebrigen ist Hr. Aug. Reuter schon seit längerer Zeit mit den Nitrocymolen beschäftigt und stehen diesbezügliche Mittheilungen wohl in naher Aussicht. Eines aber scheint mir schon jetzt sehr klar zu liegen, nämlich das, dass jene Arbeiten Fittica's, die von diesem vermeintlichen Nitrocymole vom Schp. 124^o ausgehend gegen die Kekulé'sche Benzoltheorie sprechende Thatsachen geliefert haben, durch den bedeutend verminderten H-Gehalt dieses merkwürdigen Körpers sehr an Bedeutung verlieren.

Erlangen, den 6. Mai 1878.

273. R. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich der Gesellschaft Mittheilung über eine Untersuchung des nach dem gewöhnlichen Verfahren mittelst Kaliumchlorat und Kupfer dargestellten Anilinschwarz gemacht.

Ich hatte damals aus den Analysen des Chlorhydrats die Formel $C_{18}H_{15}N_3HCl$ hergeleitet. Fast zur selben Zeit hatte Goppelsröder, unabhängig von mir das durch Electrolyse erhaltene Anilinschwarz untersucht und für das Chlorhydrat die Formel $C_{24}H_{20}N_4HCl$ aufgestellt. Goppelsröders Arbeit erschien zuerst in d. *Bullet. d. l. so. ind. d. Mulhouse*, und zwar etwas später als die Meinige, kam mir jedoch erst nach einigen Monaten in den *Compt. rend.* (81, S. 1392) zu Gesicht.

¹⁾ Diese Berichte IX, 616.

Etwa $\frac{1}{2}$ Jahr darauf publicirte R. Keyser¹⁾ eine Reihe von Analysen, die er von 4 nach verschiedenen Methoden dargestellten Anilinschwarzsorten gemacht hatte. Er schliesst aus derselben, dass der Anilinschwarzbase die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ (mithin die des Azobenzols) zukäme. Lässt man bei diesen drei Formeln den Säuregehalt unberücksichtigt, so entsprechen sie alle dem einfachsten Ausdruck C_6H_5N . Die Arbeiten von Goppelsröder und Keyser geben somit eine Bestätigung für die von mir zuerst ausgesprochene Ansicht, dass das Anilinschwarz aus Anilin durch Austritt eines Wasserstoffmoleküls entstehe.

In einer kurz vor dem Erscheinen von Keyser's Arbeit geschriebenen, aber erst später im Druck erschienenen Abhandlung²⁾, habe ich darauf hingewiesen, dass die Differenzen in den Analysen von Goppelsröder und mir nur in der verschiedenen Art der Behandlung der analysirten Salze zu suchen ist, und dass wir im übrigen beide denselben Körper in Händen hatten, welcher überhaupt den Hauptbestandtheil sämmtlicher Anilinschwarzsorten ausmacht.

Die Salze des Anilinschwarzes zeigen, wie früher schon R. Meyer beobachtete, die Eigenschaft, sowohl beim Waschen mit Wasser, als beim scharfen Trocknen, einen Theil ihres Säuregehaltes zu verlieren.

Ich hatte das Chlorhydrat nach vorheriger Behandlung mit Salzsäure bei 100° getrocknet und fand 11.6—11.8 pCt. Cl. Goppelsröder trocknete bei 110° und fand im Mittel 8.9 pCt. Cl.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass sowohl das von Goppelsröder untersuchte elektrolytische Schwarz, als auch das nach anderen Methoden erhaltene, je nach der beim Trocknen eingehaltenen Temperatur einen ganz verschiedenen Salzsäuregehalt zeigt. Elektrolytisches Anilinschwarz enthielt z. B.

	bei 100° getrocknet	11.8 Cl
-	110	- 9.4 Cl
-	140	- 8.3 Cl
-	160	- 5.5 Cl.

Keyser, dem dieser Umstand nicht entgangen ist, behandelte seine Salze zuerst mit einem Säureüberschuss, und wusch darauf mit Alkohol und Aether ab. Er findet zwischen 15 und 16 pCt. Cl. In welcher Weise er die so behandelten Salze trocknete, giebt er nicht an.

Ich habe in dem auf diese Weise behandelten Anilinschwarzchlorhydrat niemals einen so hohen Chlorgehalt finden können, vorausgesetzt, dass dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Ein wasserhaltiges Produkt kann allerdings noch Säure mechanisch zurückhalten. Auffallend ist, dass Keyser von seinen Anilin-

1) Verh. d. Königl. Gewerbemuseums z. Nürnberg.

2) Verh. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbeleissens. 1877.

schwarzsalzen keine vollständige Analyse, sondern nur Säurebestimmungen anführt.

Ich fand übrigens in dem im Vacuum getrockneten Chlorhydrat ziemlich constant zwischen 13 und 14 pCt. Cl.

Dass dieses das Maximum von Salzsäure ist, welches die Anilinschwartzbase aufzunehmen im Stande ist, habe ich durch einen Versuch nachgewiesen, der von den erwähnten Einflüssen völlig unabhängig ist. Es wurde Anilinschwartzbase, deren Reinheit durch die Analyse festgestellt war, in abgewogenen Mengen längere Zeit mit titrirter Salzsäure digerirt, und alsdann in einem abfiltrirten Volum durch Zurücktitriren mit $\frac{1}{10}$ Alkali die verbrauchte Säuremenge ermittelt. Verschiedene Versuche mit wässriger Säure in verschiedener Concentration, sowie mit alkoholischer Säure, gaben sehr gut übereinstimmende Resultate, allerdings nur, im Fall eine gewisse Verdünnungsgrenze nicht überschritten war. Vier Versuche entsprechen einem Chlorgehalt des gebildeten Salzes von:

	I.	II.	III.	VI.
Cl	13.8	13.4	13.2	13.7 pCt.

Bei Anwendung von Schwefelsäure wurden unter denselben Umständen jedoch Zahlen erhalten, die viel höher, und sogar für die Keyser'sche Formel noch zu hoch waren.

	I.	II.
H ₂ SO ₄	23.0	22.9 pCt.

Keyser's Formel verlangt 21.2 pCt. H₂SO₄. Die Differenz zwischen Salzsäure und Schwefelsäure lässt jedoch theilweise Bildung eines sauren Salzes vermuthen. Das Anilinschwarz bildet übrigens auch ein Platindoppelsalz. Man erhält dasselbe durch Digeriren des Chlorhydrats mit alkoholischer Platinchloridlösung und Abwaschen mit Alkohol.

Es bildet ein dunkelgrünes, dem Chlorhydrat völlig gleichendes Pulver.

Die Differenzen in dem Platingehalt verschiedener Präparate zeigten jedoch, dass sich dasselbe nicht zur Bestimmung der Molekulargrösse benutzen liess.

Es wurden zwischen 19 und 22 pCt. Pt gefunden.

Durch diese Versuche verliert nun sowohl die von mir aufgestellte Molekularformel, als auch die von Goppelsröder und Keyser jeden sichern Boden.

Ebensowenig liessen sich von der früher von mir dargestellten Sulfosäure analytische Resultate erhalten.

Goppelsröder¹⁾ beschreibt diese Sulfosäure ohne Erwähnung meiner Arbeit noch einmal, und findet die Zusammensetzung derselben

¹⁾ Bullet. d. l. Soc. Chim. Mars 1877.

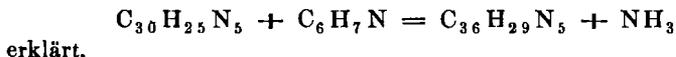
einfach dadurch, dass er der von ihm protegirten Anilinschwarzformel SO_3 anhängt. Analytische Belege für diese Formel bringt er nicht bei.

Ich habe der Gesellschaft früher¹⁾ über einen blauen Farbstoff Mittheilung gemacht, welcher durch längere Behandlung des Anilinschwarz mit Anilin entsteht. Ich theilte damals nur die analytischen Befunde mit, welche für die zu Grunde liegende Base die Formeln: $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_5$ und $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_5$ unentschieden liessen.

Ueber die Bildung des Körpers, welcher unter Austritt von Ammoniak erfolgt, hatte ich damals noch keine bestimmte Ansicht.

Ich habe später²⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Base die ebenfalls noch mit den Analysen in Einklang zu bringende Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ zukäme, und dass das Anilinschwarz selbst dem Molekül $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5$ entspräche.

Der blasse Körper wäre alsdann als einfach phenylirtes Anilinschwarz anzufassen, und seine Bildung nach der Gleichung:



Der Säuregehalt der Anilinschwarzsalze lässt sich gut damit in Einklang bringen, wenn man dieselbe als zweisäurig annimmt.

Das Chlorhydrat $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5(\text{HCl})_2$ verlangt 13.4 pCt. Cl, was dem gefundenen Mittel ziemlich genau entspricht.

Ich habe nun die blaue Base mit grösserer Sorgfalt gereinigt, und bei der Analyse Zahlen erhalten, welche obiger Formel wirklich am nächsten kommen, wenn dieselben auch kaum über zwei Wasserstoffatome zu entscheiden im Stande sind. Ich gebe hier zu den früher gefundenen Zahlen noch die Analyse der freien Base, welche bei 110° getrocknet wurde.

	Theorie für $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$	I.	Versuch II.	III.
C	81.35	81.05	81.16	—
H	5.46	5.68	5.76	—
N	13.18	—	—	13.74.

Die Gegenwart von 5 Stickstoffatomen ging schon deutlich aus den früheren Analysen der Salze hervor, und lässt sich kaum auf andere Weise ungezwungen erklären.

Ich versuchte nun das Anilinschwarz zu äthyliren und zu acetyliren. Jodäthyl verwandelt die schwarze Base in ein grünes Jodhydrat. Dasselbe ist jedoch eben so unlöslich wie der ursprüngliche Körper, und es sind somit keinerlei Garantien für eine vollständige Umwandlung vorhanden. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt

¹⁾ Diese Berichte IX, 1168.

²⁾ Verh. d. V. z. B. d. Gewerbfl. I. c.

sich das Anilinschwarz in ein hellgraues Pulver, welches sowohl in concentrirter Schwefelsäure als in Anilin völlig unlöslich ist.

Die Analyse stimmte ziemlich gut auf die Formel

	$C_{30} H_{23} N_5 (C_2 H_3 O)_2$	
	Theorie	Versuch
C	75.69	74.98 75.43
H	5.38	5.87 5.20.

Der Werth dieser Zahlen wird abgeschwächt durch den Umstand, dass die in Frage kommenden Formeln im Kohlenstoffgehalt zu wenig differiren.

Ich theilte früher (l. c.) mit, dass dem rohen Anilinschwarz stets eine Substanz beigemischt sei, die sich von demselben durch die Eigenschaft unterscheidet, sich mit blauvioletter Farbe in Chloroform zu lösen. Ich sprach damals schon die Vermuthung aus, dass hier ein homologer Körper vorliege.

Es gelang auch leicht diesen Körper durch Oxydation von Orthotoluidinsalzen darzustellen.

Die Salze dieser Base sind grün, wie die des Anilinschwarz, die Base selbst blauviolett, etwas in Alkohol und mit grosser Leichtigkeit in Chloroform und Anilin löslich. Säuren fällen aus der Chloroformlösung das grüne Salz. Letzterer Umstand wurde zur Reinigung des Körpers benutzt. Die Analyse der Base entsprach der Bruttoformel $C_7 H_7 N$.

	Theorie	Versuch
C	80.00	80.07
H	6.66	6.40.

Interessant ist das Verhalten des Anilinschwarz gegen reducirende Agentien.

Kocht man die fein zertheilte Base mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge, so tritt die bekannte Erscheinung ein, dass sich das Produkt entfärbt, in der Luft jedoch augenblicklich wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. In diesem Falle ist jedoch der farblose Körper eben so unlöslich wie der gefärbte.

Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, oder einer sauren Zinnchlorürlösung entfärbt sich das Anilinschwarz ebenfalls. Der entstehende bräunlich grüne Körper verwandelt sich jedoch nur sehr langsam in das grüne Salz, nach vorhergehender Behandlung mit Alkalien jedoch, sehr schnell in die schwarze Base.

Kocht man das Anilinschwarz anhaltend mit Zinn und Salzsäure oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) und gewöhnlichem Phosphor, so tritt eine tiefer greifende Zersetzung ein. Ein grosser Theil geht in Lösung, während zähe, harzartige Produkte zurück bleiben, die noch immer einen grossen Theil des unveränderten Leukokörpers einschliessen, und der Reaktion entziehen.

Durch Ausschütteln des alkoholisch gemachten, löslichen Antheils mit Aether, liessen sich zwei Basen erhalten, welche sich durch die ungleichen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Sulfate trennen liessen.

Aus der heissen wässrigen Lösung eines Gemenges krystallisirte ein schwefelsaures Salz in langen, dünnen, in Wasser sehr schwerlöslichen Nadeln, während ein Anderes in den ersten Mutterlaugen blieb, und daraus durch Zusatz von Alkohol in Form von farblosen Blättchen gefällt wurde. Letzteres erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als ein schwefelsaures Phenylendiamin.

	Theorie für $C_6H_8N_2 \cdot H_2SO_4$	Versuch
H_2SO_4	47.52	47.22.

Die daraus abgeschiedene Base schmolz bei $140^\circ C.$ und gab beim Oxydiren reichlich Chinon. Es unterlag somit keinem Zweifel, dass hier der von Hofmann als β -Phenylendiamin bezeichnete, gegenwärtig als Paradiamidobenzol aufgefasste Körper, vorlag.

In Bezug auf den Schmelzpunkt muss ich bemerken, dass ich denselben übereinstimmend mit Hofmann und Hobrecker zu 140° fand, während derselbe von anderen Chemikern zu $147^\circ C.$ angegeben wird.

Das schwer lösliche Sulfat bildet lange, seideglänzende Nadeln. Es wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt, nahm jedoch beim Trocknen an der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, eine grünlich graue Färbung an.

Die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. intensiv dunkelgrün gefärbt. Beim Erwärmen verschwand diese Färbung, und es trat ein starker Chinongeruch auf.

Durch Abwaschen des Sulfats mit wässrigem Ammoniak wurde eine in kaltem Wasser schwierig, in heissem leichtlösliche Base erhalten. Dieselbe krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in federartigen, farblosen Blättchen, die sich an der Luft röthlich färben. Sie schmilzt bei $155^\circ C$ (uncorr.) und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse des bei 120° im Kohlensäurestrom getrockneten Sulfats führten zu der Formel: $C_{12}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$.

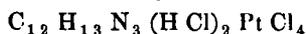
	Theorie	Versuch					
C	48.49	48.39	48.59	—	—	—	—
H	5.05	5.46	5.35	—	—	—	—
N	14.14	—	—	14.28	—	—	—
H_2SO_4	32.99	—	—	—	32.78	33.09	32.64

Durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid wurde ein, in farblosen, büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat erhalten. Dasselbe ist in Wasser wenig, in Alkohol und Eisessig

leicht löslich und schmilzt bei 239° C (uncor.). Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$.

	Theorie	Versuch	
C	67.80	67.77	—
H	6.00	6.49	—
N	14.83	—	15.07.

Durch Verseifen des Acetylderivats mit concentrirter Salzsäure wurde das Chlorhydrat in Gestalt farbloser, in Wasser leicht löslicher Blättchen erhalten. Beim Versetzen seiner Lösung mit Platinchlorid schieden sich feine, röthlich graue Nadeln eines ziemlich leicht zersetzlichen Platinsalzes von der Zusammensetzung:



aus.

	Theorie	Versuch
Pt	32.40	32.02

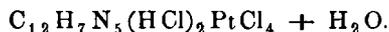
Die übrigen Salze der Base waren leicht löslich und daher schwer zu reinigen.

Nach der Formel des Körpers könnte derselbe ein Triamido-Diphenyl sein, wenn nicht die Zweisäurigkeit der Base, sowie die Bildung eines Diacetylderivats die Annahme dreier Amidogruppen unwahrscheinlich machte.

Um etwas über die Constitution derselben zu erfahren, studirte ich zunächst das Verhalten gegen salpetrige Säure. Wurde das in Wasser suspendirte Sulfat mit salpetriger Säure behandelt, so ging es völlig in Lösung.

Es war hier eine Diazoverbindung entstanden, deren Sulfat durch Abscheiden mit Alkohol und Aether als leichtlösliche Krystallmasse erhalten wurde. In wässriger Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, lieferte dasselbe einen goldgelben, aus haarförmigen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Platindoppelsalzes. Dasselbe verpuffte beim Erhitzen, beim Trocknen im Vacuum färbte es sich oberflächlich dunkelgrün. Es wurde deshalb mit Alkohol und Aether abgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung



	Theorie	Versuch		
C	22.11	22.19	—	—
H	1.70	2.17	—	—
N	10.75	—	11.20	—
Pl	30.41	—	—	30.15.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass hier zwei Stickstoffatome an der Bildung des Diazokörpers beteiligt, das dritte intact geblieben ist. Dem entspricht die Zersetzung, welche das Sulfat der Diazover-

bindung mit siedendem Alkohol erfuhr. Es wurden hier farblose, angenehm rosenähnlich riechende Blättchen erhalten. Dieselben schmolzen bei 54° C und färbten sich mit Salpetersäure prachtvoll blau, wodurch sie mit völliger Sicherheit als Diphenylamin charakterisirt wurden.

Demnach unterliegt es wohl kaum einen Zweifel, dass die Base als ein Diamidodiphenylamin:

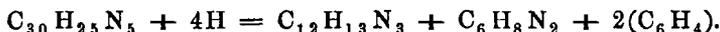


aufgefasst werden muss.

Die Bildung von Chinon bei der Oxydation zeigt ferner, dass hier in den Benzolresten die Parastellen besetzt sind.

Da diese Base aus dem Anilinschwarz neben Phenylendiamin, und diese zwei Körper in ziemlich gleicher Menge entstehen, so könnte man dieses als einen Beweis für die Existenz von 5 Stickstoffatomen im Molekül desselben ansehen. Es lag aber ebenso nahe, dass hier das Produkt einer secundären Reaktion vorlag. Phenylendiamin könnte sich ebenso nach der Gleichung: $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{NH}_3$ umsetzen, ähnlich wie dies bei der Bildung von Diphenylamin aus Anilin der Fall ist.

Ich habe nun eine solche Umsetzung unter den vorliegenden Bedingungen nicht constatiren können, muss trotzdem aber diese Frage noch unentschieden lassen. Nimmt man nun an, dass das Anilinschwarz gradauf in diese beiden Basen gespalten wird, so müssen zwei Benzolreste als solche ausgeschieden werden, es muss als drittes Produkt demnach ein Kohlenwasserstoff auftreten.



Die beiden C_6H_4 Reste könnten vor allem unter dem Einflusse des nascenten Wasserstoffs zu Diphenyl zusammenreten.

In den bei der Reduktion entstehenden theerartigen Produkten sind nun unzweifelhaft Kohlenwasserstoffe vorhanden, dieselben scheinen jedoch complicirter Natur zu sein, und es ist bis jetzt nicht gelungen, daraus einen analysirbaren Körper abzuscheiden. Goppelsröder stellte in seiner Arbeit über das elektrolytische Anilinschwarz für dasselbe eine Constitutionsformel auf, theilt leider jedoch die That-sachen nicht mit, aus denen er dieselbe herleitet. Er stellt 4 Phenylengruppen in einen Ring und bewirkt die Bindung derselben durch 4 Imidgruppen.

Diese Anordnung, welche übrigens nichts anderes ist, als eine Modification des in Kekulé's Lehrbuch vertretenen Rosanilin-Schema's, hat den unstreitigen Vortheil, dass man derselben soviel Anilinreste einverleiben kann, als man gerade nöthig hat, sie liesse sich deshalb auch für alle andern hier in Frage kommenden Formeln verwenden.

Das Aufstellen einer Constitutionsformel für einen Körper, dessen Molekulargröße noch als nicht mit Sicherheit bekannt angesehen

werden muss, ist immerhin etwas verfrüht, trotzdem lassen sich aus den zuletzt mitgetheilten Thatsachen einige Schlüsse auf die Constitution der Substanz ziehen.

Die Bildung von Diamidodiphenylamin und namentlich von Phenylendiamin zeigt deutlich, dass hier wenigstens theilweise die Bindung durch den Stickstoff bewirkt wird. Es erinnert dieser Umstand, sowie viele Eigenschaften des Anilinschwarz an die Amidoazoverbindungen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es zu letzteren in naher Beziehung steht. Wie diese bildet es durch Wasser zerlegbare Salze, durch Oxydation geht es in ziemlich glatter Weise in Chinon über. Ferner könnte die Eigenschaft, einen durch Oxydation wieder glatt in die ursprüngliche Verbindung überführbaren Leukokörper zu bilden, mit der Existenz einer Azogruppe zusammenhängen, welche durch Wasserstoffaufnahme in die Hydrazogruppe übergeht.

Der durch die Einwirkung von Anilin entstehende blaue Farbstoff gehört alsdann wahrscheinlich der Gruppe der Induline an, und steht zum Anilinschwarz in derselben Beziehung, wie das Azodiphenylblau zum Amidoazobenzol.

Ueber den Bildungsprocess des Anilinschwarz ist in letzter Zeit soviel geschrieben worden, dass hier kaum noch etwas zu sagen bleibt. Das Anilinschwarz bildet sich bei Einwirkung fast aller Oxydationsmittel auf Anilinsalze in saurer Lösung. Dass hier die Gegenwart von Metallsalzen nicht durchaus nöthig ist, hat Rosenstiehl¹⁾ wieder neuerdings bewiesen. Mit Hinblick auf die Arbeit von Fritzsche,²⁾ dem die erste Entdeckung des Körpers zufällt, ist diese Thatsache nicht neu.

Der Umstand, dass das Orthotoluidin bei der Oxydation einen durchaus analogen Körper bildet, lässt vermuthen, dass das Anilinschwarz der Repräsentant einer ganzen Reihe von ähnlichen Basen ist. Das Toluidinderivat liefert, wie ich früher mittheilte, bei der Oxydation Toluchinon, die Condensation findet also gleichfalls an den Parastellen statt.

Das Paratoluidin gab unter ähnlichen Umständen Produkte, welche zu den Obigen in keinerlei Beziehungen zu stehen scheinen.

Ich muss hier noch eines Einwirkungsproduktes der Chromsäure auf das Anilinschwarz erwähnen, welches in der Technik unter dem Namen „des nicht nachgrünenden Schwarz“ bekannt ist.

Behandelt man die Anilinschwarzbase oder auch ein Salz derselben mit Kaliumbichromatlösung, so entsteht ein violettschwarzes Produkt, welches durch verdünnte Säuren nicht mehr grün gefärbt

¹⁾ Bull. d. l. soc. chim. 1876, p. 356.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. XXVIII, S. 202.

wird. Dasselbe zeigt viel Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Base, beim Reiben nimmt es jedoch einen etwas gelblichen Metallglanz an.

Auch hier hilft sich Goppelsröder über die mit der experimentellen Untersuchung des Körpers verbundenen Schwierigkeiten hinweg, indem er dem Anilinschwarz ein Sauerstoffatom hinzuaddirt, und diese Formel dem vorliegenden Produkt vindicirt. Ich habe nun gefunden, dass dieser Körper stark chromhaltig ist. Auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt er lebhaft, und hinterlässt eine bedeutende Menge von Chromoxyd. Behandelt man ihn mit einer wässrigen Schwefligsäurelösung, so erhält man das ursprüngliche grüne Anilinschwarzsalz, während Chromoxyd in Lösung geht.

Es schien demnach Chromsäure als solche darin vorhanden zu sein. Um dies nachzuweisen, behandelte ich das Produkt mit titrirter Schwefligsäurelösung, und bestimmte durch Zurücktitriren mit Jod die davon verbrauchte Menge. Es zeigte sich nun, dass diese, auf Chromsäure berechnet, genau mit dem durch Verbrennen des Produktes, und Wägen des Chromoxyds ermittelten Chromgehalt, übereinstimmte.

	Gefunden als Cr_2O_3 durch Titriren	
CrO_3	8.17 pCt.	8.33 pCt.

Ich schliesse daraus, dass das nicht nachgrünenden Schwarz nichts anderes ist als das Chromat der Anilinschwarzbase.

Ich setze diese Untersuchung weiter fort.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

274. R. Nietzki: Zur Darstellung des Chinons.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wie ich früher mittheilte,¹⁾ liess sich Hydrochinon in sehr ergiebiger und bequemer Weise durch Oxydation des Anilins darstellen.

Ich habe dieses Darstellungsverfahren seither weiter ausgebildet, so dass es bei günstig verlaufenen Operationen gelingt 50 pCt. des angewandten Anilins an Hydrochinon zu gewinnen.

Grössere Schwierigkeiten hat mir die Darstellung des Chinons bereitet. Treibt man nämlich aus dem bei Oxydation des Anilins erhaltenen Produkt das Chinon mit Wasserdampf über, so beträgt die Ausbeute im günstigen Falle 10 pCt., ist jedoch, namentlich wenn man im Grossen arbeitet, gewöhnlich viel geringer. Im Besitz grösserer Mengen von Hydrochinon, versuchte ich nun die Chinondarstellung aus diesem Material. Dabei fand ich nun, dass wenn man dasselbe mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat oder Braunstein und

¹⁾ Diese Berichte X, 1934 und 2005.