

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.

Schwefelsäure destillirt, die Chinonausbeute circa 75 pCt. der theoretischen ¹⁾ beträgt, so lange man mit einigen Decigrammen arbeitete. Bei Verarbeitung von einigen Grammen wurden nur 25 pCt. im grössern Maasstab noch weniger erhalten.

Dieser Misserfolg brachte mich auf die Vermuthung, dass das Chinon in der Hitze durch die Oxydationsmittel weiter verändert wird.

In der That erhielt ich, als ich abgewogene Chinonmengen unter ähnlichen Bedingungen destillirte, nur einen kleinen Theil zurück. Aus dem Destillationsrückstand liess sich, falls kein grosser Ueberschuss des Oxydationsmittels zugesetzt war, mit Aether Hydrochinon ausziehen, während gleichzeitig braune, harzartige Produkte gebildet waren.

Auch als Chinon für sich mit Wasserdampf destillirt wurde, fand ein erheblicher Verlust statt. Auch hier blieb neben dem erwähnten braunen Körper, Hydrochinon im Rückstand.

Das Chinon scheint sich somit unter Wasserstoffabspaltung zu condensiren, während gleichzeitig ein Theil davon in Hydrochinon verwandelt wird.

Es ist einleuchtend, dass dieser Process bei Gegenwart wasserstoffziehender Mittel noch leichter stattfindet, und dass hier nur dann Hydrochinon auftritt, wenn jene verbraucht sind.

Der Umstand, dass bei Verarbeitung kleiner Mengen das Chinon dieser Einwirkung schneller entzogen wurde, erklärt die verhältnissmässig grössere Ausbeute.

Der ganze Kunstgriff der Chinondarstellung besteht nun darin, dass man das Ueberdestilliren vermeidet, und statt dessen das Produkt mit Aether ausschüttelt.

Versetzt man eine Hydrochinonlösung in der Kälte mit überschüssigem Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so erhält man durch Ausschütteln mit Aether, und Verdampfen desselben, Chinon in fast theoretischer Menge. Ebenso lässt sich dasselbe aus dem Oxydationsprodukt des Anilins gewinnen.

In Bezug auf die für das Hydrochinon gegebene Vorschrift, habe ich gefunden, dass es vortheilhaft ist, die dort angegebene Wassermenge zu verdoppeln. Man nimmt auf 1 Theil Anilin 8 Theile Schwefelsäure und 30 Theile Wasser. In das erkaltete Gemisch trägt man in kleinen Quantitäten das gepulverte Bichromat ein, und sorgt dafür, dass keine fühlbare Temperaturerhöhung stattfindet. Zuerst scheidet sich grünes Anilinschwarz aus, dessen Farbe gegen das Ende der Operation in ein tiefes Blauschwarz umschlägt. Nach weiterem Zusatz löst sich Alles zu einer braunen Flüssigkeit. Man verbraucht

¹⁾ Ich bediente mich zur Feststellung der Ausbeute des diese Berichte X, S. 2003 mitgetheilten Titrirverfahrens.

zur Erreichung dieses Punktes etwa $2\frac{1}{2}$ Theile Kaliumbichromat. Für die Darstellung von Hydrochinon unterbricht man den Process durch Einleiten von schwefliger Säure, oder bequemer durch Zusatz eines Sulfits. Will man Chinon darstellen, so fügt man noch 1 Teil Kaliumbichromat hinzu, lässt einige Stunden stehen, und erwärmt schliesslich auf circa 35° C.

Schüttelt man mit Aether aus, so krystallisirt aus den durch Destillation eingeeengten Auszügen Chinon in goldgelben Blättern heraus, welches nach einfachem Abpressen fast rein ist. Die ätherischen Mutterlaugen verarbeitet man zweckmässig auf Hydrochinon. Die Ausbeute ist eine ausserordentlich günstige. Die in den ätherischen Auszügen vorhandene Chinonmenge betrug, wie durch Titration festgestellt wurde, nicht weniger als 68 pCt. vom angewandten Anilin.

Aus 50 Gr. Anilin erhielt ich 25 Gr. fast reiner Chinonkrystalle, während noch ein erheblicher Antheil in den Aetherlaugen zurückblieb.

Das so erhaltene Chinon erhält fast immer Spuren von Chinhydron und ist dann etwas dunkel gefärbt. Völlig lässt es sich davon nur durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf befreien, eine Operation, die immer einen grossen Verlust mit sich bringt.

Für die meisten Zwecke dürfte übrigens das Rohprodukt genügend rein sein.

Auf dieselbe Weise lässt sich aus dem Orthotoluidin das Tolu-chinon darstellen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

275. C. Liebermann: Bemerkung über Violaceïn und Eupitton. (Eingegangen am 17. Mai.)

In Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1878, Seite 940 finde ich folgende Stelle:

„A. Grätzel (Eingelaufen am 22. Mai 1877), dem wir die wichtige und ohne Zweifel auch folgenreiche Entdeckung eines blauen Farbstoffs aus dem Holztheer verdanken, ist nicht mit allen Ergebnissen der von C. Liebermann (vgl. Jahresbericht 1876, S. 1034) ausgeführten Untersuchung seines Farbstoffes einverstanden und äussert sich demgemäss in folgender Weise: „Es ist meine Meinung, dass Liebermann meinen neuen Farbstoff, den ich mit Violaceïn bezeichnet habe, durch die Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff reducirt und einen andern Körper erhalten hat, den er mit Eupitton bezeichnet, der aber weder etwas mit Violaceïn, noch weniger aber mit dem Reichenbach'schen Pittakall, welches ich

¹⁾ Diese Berichte X, 2005.