

43. W. Nover: Über Emeraldin.

(Eingegangen am 17. Dezember 1906.)

Die Anregung zu vorliegender Arbeit gab eine bis jetzt noch nicht bekannte Beobachtung, daß man bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols unter bestimmten Bedingungen zu einem neuen Reduktionsprodukt gelangt, das sich durch schön grüne Farbe auszeichnet. Es sollen zunächst die Versuchsbedingungen näher beschrieben werden. Die beiden Kathodenelektrolyte, bei denen die Farbstoffbildung eintritt, sind 50-prozentige NaHSO_4 -Lösung und H_2SiF_6 von 1.3 spez. Gewicht. Die Lösungen wurden in eine Tonzelle eingefüllt und durch Rühren in Bewegung erhalten. Als Kathode diente ein Nickeldrahtnetz, die Anode bestand aus Blei. Kathodenelektrolyt war 50-prozentige NaHSO_4 -Lösung, Anodenelektrolyt verdünnte Schwefelsäure. Durch Kühlen mit Wasser wurde die Temperatur des Elektrolyten auf 15° erhalten. Das Nickelnetz war 373 qcm groß, die Stromstärke 5 Ampère. Ein Überschuß an Nitrobenzol (50 g) wurde in die Zelle gegossen. Die näheren Bedingungen sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	Zeit:	Strom:	Spannung:	Temperatur:
Beginn:	9 ³⁰ h.	5.	3.	15 ⁰ ,
Ende:	6 ³⁰ h.	5.	3.6.	13 ⁰ .

Nach dem Ausschalten war noch eine größere Menge unverändertes Nitrobenzol vorhanden, und es hatte sich ein voluminöser, amorpher, grüner Körper abgeschieden. Er wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und wog nach dem Trocknen auf Ton 1 g.

Bei Versuchen mit anderen Elektrolyten konnte nur bei Verwendung von H_2SiF_6 (1.3 spez. Gewicht) die gleiche Erscheinung wieder beobachtet werden. Die Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, waren im großen und ganzen die gleichen wie bei dem vorigen Versuche.

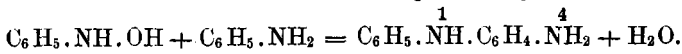
Kathodenelektrolyt: H_2SiF_6 (1.3 spez. Gewicht) 400 ccm, 40 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
Kathode: Ni-Netz, 220 qcm groß.

	Zeit:	Strom:	Spannung:	Temperatur:
eingeschaltet:	10 h.	4.	3.4.	14 ⁰ .
ausgeschaltet:	6 h.			

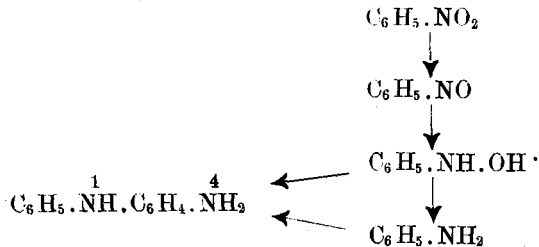
Auch hier hatte sich während der Elektrolyse ein grüner, amorpher Niederschlag abgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurden 1.7 g Rohprodukt erhalten.

Während der Elektrolyse wurde das Auftreten von Phenylhydroxylamin nachgewiesen. Eine Silbernitratlösung, mit wenigen Tropfen des Elektrolyten versetzt, schied unter Bildung von Nitrosobenzol schwarzes Silber ab. Die Quelle der Farbstoffbildung wurde jedoch erst gefunden, als ein Teil des filtrierten Elektrolyten auf sein

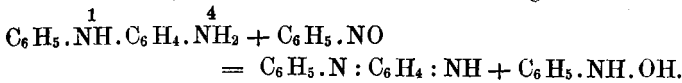
Verhalten gegenüber Eisenchlorid geprüft wurde. Durch dieses Oxydationsmittel wurde ein grüner Niederschlag abgeschieden, der die gleichen Eigenschaften zeigte wie der direkt während der Elektrolyse erhaltene. Dieses Verhalten gegenüber Eisenchlorid ist die schärfste Reaktion auf *p*-Amido-diphenylamin. Dieser Körper bildet sich durch Vereinigung von Phenylhydroxylamin und Anilin bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oder Alaunlösung nach folgender Gleichung¹⁾:



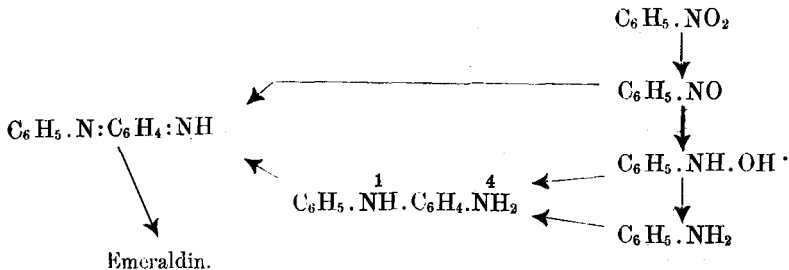
Wir haben also das Habersche Schema für unseren Fall in folgender Weise zu ergänzen:



Das Oxydationsmittel, das bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols *p*-Amidodiphenylamin in den grünen Körper überführt, ist das Nitroso-benzol. Um dies zu beweisen, löste man *p*-Amidodiphenylaminsulfat in Wasser und gab nach dem Versetzen mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure Nitrosobenzol in wässriger Lösung hinzu. Sofort schied sich der gleiche grüne Körper, wie er bei der Elektrolyse erhalten wurde, ab. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



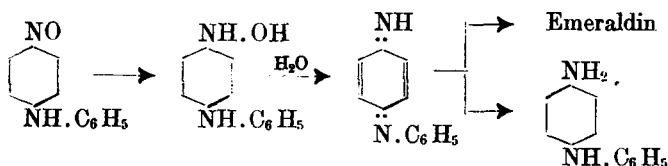
Aus dem Phenyl-chinondiimid bildet sich der grüne Körper, der mit Emeraldin identisch ist, durch Polymerisation. Tragen wir diese Reaktion noch in das Habersche Schema ein, so gelangen wir für unseren Fall zu folgendem erweiterten Schema:



¹⁾ Bamberger, diese Berichte 31, 1505 [1898].

Durch diese komplizierte Bildungsweise erklärt sich auch die geringe Ausbeute, die man auf elektrolytischem Wege erhält.

Durch vorliegende Arbeit wird auch das merkwürdige Verhalten des *p*-Nitroso-diphenylamins bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung erklärt. Elbs und Frank¹⁾ beobachteten hierbei neben *p*-Amidodiphenylamin das Auftreten eines grünen Niederschlags, den sie jedoch nicht weiter untersuchten. Der grüne Körper ist Emeraldin und ist aus dem vorübergehend auftretenden Phenylchinondiimid durch Polymerisation entstanden:



Auch aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.OH}$ allein wurde Emeraldin erhalten. Es wurden 30–40 g frisch bereitetes Phenylhydroxylamin in fester Form in 50-proz. NaHSO_4 -Lösung unter Schütteln eingetragen. Nach einigen Stunden hatte sich eine große Menge eines schön grün gefärbten Niederschlags abgeschieden, der jedoch noch Azoxybenzol und das Sulfat des *p*-Amidodiphenylamins enthielt.

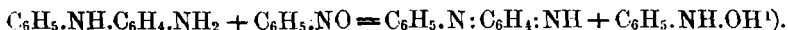
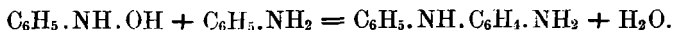
Bamberger hat die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.OH}$ studiert²⁾. Er hat jedoch den hierbei auftretenden Farbstoff nicht untersucht.

Nachdem dem einmal mit kaltem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Niederschlag das Azoxybenzol durch Äther entzogen war, wurde durch Auskochen mit Wasser und heiße Filtration das *p*-Amidodiphenylaminsulfat entfernt. Beim weiteren Auskochen des unlöslichen Rückstandes mit Wasser wurde beobachtet, daß seine schön grüne Farbe allmählich verschwand, um einer blauen Farbe Platz zu machen. Es kommt dies daher, daß der unlösliche Farbstoff nur in Salzform grün gefärbt ist. Durch die hydrolysierende Wirkung des Wassers wird die Säure nach und nach entfernt, und es tritt die blau gefärbte Base auf. Um die letzten Säurereste zu entfernen, wurde zum Schluß dem Wasser verdünnte Natronlauge zugesetzt. Die

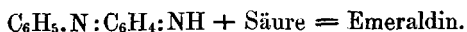
¹⁾ Elektrochemische Reduktion von fetten Nitrokörpern und Nitraminen, von aromatischen Nitrosokörpern und Nitrosaminen, Dissertation, Gießen 1903, S. 31.

²⁾ Diese Berichte 31, 1503 [1898].

wichtigste Eigenschaft, die sie als die Base des Emeraldins, als Azurin, charakterisiert, ist die rote Farbe, mit der sie sich in konzentrierter Schwefelsäure löst. Weitere ihr zukommende Eigenschaften werden später besprochen werden. Ebenfalls können hier zunächst nur die beiden ersten Phasen ihrer Bildung angegeben werden:



Die folgende Phase wird später besprochen werden:



Die beiden im vorhergehenden neu gefundenen Bildungsweisen des Emeraldins können wegen der geringen Ausbeute, die erzielt wird, und wegen der Schwierigkeit der Trennung von Nebenprodukten nicht als Darstellungsmethoden dienen. Da jedoch hiermit als Quelle der Emeraldinbildung das *p*-Amidodiphenylamin gefunden war, so wurde auf chemischem Wege dieser Körper in größeren Mengen dargestellt, und es wurden neue bequeme Bereitungsverfahren gefunden. Diphenylnitrosamin²⁾ wurde nach Fischer-Hepp³⁾ in salzsaures *p*-Nitrosodiphenylamin umgelagert und die daraus abgeschiedene Base nach Heucke⁴⁾ mit Schwefelammonium reduciert. Es sei hier nur erwähnt, daß die Umlagerung des Diphenylnitrosamins nach ca. 5 Stunden beendet ist. Bei längerem Stehen zersetzt sich das salzsaure *p*-Nitrosodiphenylamin (s. S. 296), und der Versuch ist mißlungen. Das rohe *p*-Amidodiphenylamin hat Heucke aus Ligroin umkrystallisiert. Es blieb jedoch stets ein harziger Rückstand, der noch viel *p*-Amidodiphenylamin enthielt, zurück. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man folgendermaßen verfährt. Die Base wird nach dem Lösen in Äther durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas in ihr Sulfat bezw. Chlorid verwandelt. Das rohe Salz wird mit Wasser versetzt und durch Kochen mit Tierkohle gereinigt. Nach dem Abkühlen unter 66° filtriert man in eine Mischung von Ammoniak und Schwefelammonium.

¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ werden durch die von Bamberger (diese Berichte **33**, 3605 Anm. [1900]) gefundene Autoxydation des $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ geliefert.

²⁾ Diese Berichte **8**, 855 [1875]. Ann. d. Chem. **190**, 174. Diese Berichte **33**, 1026 [1900].

³⁾ Diese Berichte **19**, 2994 [1886].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **255**, 188.

Durch das Abscheiden der Base unter 66° bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff wird die Verharzung verhindert.

Es wurde nun gefunden, daß sämtliche gelind wirkenden Oxydationsmittel bei Gegenwart überschüssiger verdünnter Säure aus den Salzen des *p*-Amidodiphenylamins mit Leichtigkeit den grünen, amorphen Farbstoff, das Emeraldin, zu bilden imstande sind. Nun bildet sich aus $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$ durch Oxydation ein von Caro¹⁾ im reinen Zustande hergestellter Körper, das Phenylchinondiimid. Weiter hat Caro gefunden, daß durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf diesen Körper ein Farbstoff von den wesentlichen Eigenschaften des Emeraldins entsteht. Um nun zu entscheiden, wodurch sich denn dieser Farbstoff von dem Emeraldin unterscheidet, habe ich nach seiner Vorschrift eine wäßrige Lösung des Phenylchinondiimids hergestellt. Nach dem Versetzen der rein gelben Lösung mit verdünnter Salzsäure trat Grünfärbung ein, und dann fiel ein grüner amorpher Niederschlag aus, der sich dadurch wesentlich vom Emeraldin unterscheidet, daß er beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter anstatt carminroter Farbe in Lösung ging. Es ist jedoch der Nachweis gelungen, daß diese Reaktion durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird. Scheidet man das Phenylchinondiimid durch Kochsalz aus und schüttelt — nach dem Aufnehmen des frischen, nicht getrockneten Präparats in Äther — diese Lösung mit verdünnten Säuren, dann bleibt die Verunreinigung im Äther gelöst, und der jetzt ausfallende grüne Niederschlag zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des Emeraldins, von denen die wichtigste die Rottfärbung beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure ist. Wir haben hiermit das Ergebnis: durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Phenylchinondiimid entsteht Emeraldin.

Die verschiedenen Oxydationsmittel, die zur Emeraldinbildung geeignet sind, seien im folgenden angeführt: Es ist schon der Luftsauerstoff ausreichend, um die Lösungen von Salzen des *p*-Amidodiphenylamins, die freie verdünnte Säuren enthalten, zu Emeraldin zu oxydieren. Die Menge, die auch nach längerem Stehen an der Luft gebildet wird, ist jedoch so gering, daß diese Methode zur Darstellung nicht verwendet werden kann. Rascher zum Ziel gelangt man, wenn man als Oxydationsmittel Arsensäure oder noch besser Kupferchloridlösung verwendet. Doch muß man auch hier einige Zeit stehen lassen. Am raschesten gelangt man zur Darstellung, wenn man, einer von Nietzki²⁾ gemachten Beobachtung folgend, sich des Eisenchlorids bedient.

1) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu Frankfurt 1896. Zweiter Teil, erste Hälfte, S. 119. Chem.-Ztg. 1896, 840.

2) Diese Berichte 12, 1402 [1879]; 17, 226 [1884].

Diese Oxydation verläuft, wie Nietzki angibt, unter Chinonentwicklung und liefert einen blaugrünen Niederschlag. Es wurde nun gefunden, daß die blaugrüne Farbe durch eine blaue Verunreinigung hervorgerufen wird, die sich durch heißes Wasser entfernen läßt. Weiter ist es empfehlenswert, nicht bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, sondern durch eine Kältemischung zu kühlen, es tritt dann keine Chinonbildung ein. Im letzteren Falle erhält man das Emeraldin in feinverteiltem Zustande, in dem es schwarzgrün aussieht. Nur wenn die Farbstoffbildung langsam vor sich geht, erhält man schön grüne Flocken. Aber auch diese nehmen beim Auskochen mit Wasser schwarzgrüne Farbe an. Mit Hilfe dieser Reaktionen ist es gelungen, Emeraldin in analysenreinem Zustande herzustellen. Man kann jedoch auch, anstatt die Salze des *p*-Amidodiphenylamins zu oxydieren, sich der freien Base bedienen. Die Ätherlösung von 5 g $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$ wurde in einer Kältemischung gekühlt und ca. $\frac{1}{2}$ Stunde mit 13 g trockenem PbO_2 geschüttelt, bis die Lösung gelbe Farbe annahm. Nach dem Abfiltrieren wurde die Phenylechinondiimidlösung mit verdünnter Salzsäure behandelt. Durch die Säurewirkung trat Emeraldinbildung ein. Nachdem der grüne Niederschlag zweimal mit Wasser ausgekocht war, wurde durch heiße verdünnte Natronlauge die Base abgeschieden. Nach dem Trocknen bei 40° wurde sie mit siedendem Xylol behandelt, und es wurde nach dem Abfiltrieren die Hälfte des Xylols abdestilliert. Setzte man nach dem Erkalten Ligroin der Xylollösung zu, so fiel die Base in analysenreinem Zustande aus, die nach dem Abfiltrieren bei 40° getrocknet wurde. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.2467 g Subst.: 33.9 ccm N (19° , 754 mm). — 0.1682 g Subst.: 0.0878 g H_2O ,
0.4893 g CO_2 .

C_6H_5N . Ber. C 79.1, H 5.5, N 15.4.
Gef. » 79.3, » 5.8, » 15.7.

Durch die Säurewirkung ist also aus $C_6H_5.N:C_6H_4:NH$, das ist $(C_6H_5N)_2$, aus goldgelben Krystallen das Salz einer blauen, amorphen Base von der gleichen prozentischen Zusammensetzung entstanden. Da bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Phenylechinondiimid keine Nebenprodukte entstehen, so kann die Emeraldinbildung aus diesem Körper nur infolge einer Polymerisation eintreten.

Zunächst seien hier die Eigenschaften, durch die Emeraldin einwandfrei identifiziert werden kann, zusammengestellt. Besonderes Gewicht wurde auf die Unterschiede gelegt, die zwischen Emeraldin und dem von Nietzki untersuchten vergrünlichen Anilinschwarz bestehen, da beide Körper oft miteinander verwechselt worden sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst Emeraldin mit roter bis rotvioletter Farbe, Anilinschwarz mit blauvioletter Farbe. Gießt man die Schwefelsäurelösungen in Wasser, so erhält man in beiden Fällen Abscheidung von amorphen grünen Flocken. Die Flocken des Emeraldins haben jedoch eine frischer grüne Farbe. Die Base des von Nietzki untersuchten vergrünlichen Anilinschwarz ist ein dunkelviolettes Pulver und unlöslich in Wasser, Weingeist, Äther, Chloroform etc. Lösung tritt nur ein

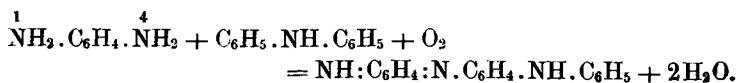
bei Anwendung von Anilin, flüssigem Phenol, Kreosot mit blauer Farbe und bei konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die Base des Emeraldins ist schön blau, kann einen charakteristischen Kupferglanz annehmen und ist in allen organischen Solvenzien, wenn auch in bescheidenem Maße, löslich. Dies ist der Hauptunterschied zwischen beiden Körpern. Manchmal erhält man die Base des Emeraldins jedoch in Gestalt eines rötlich-braunen amorphen Pulvers, das sich nur durch seine Farbe von dem blauen Präparat unterscheidet. Ob dieser Unterschied in der Farbe durch desmotrope Formen der Base oder nur durch mechanische Verteilung bedingt wird, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung sind nicht vorhanden. Ebenso wie die Base des Emeraldins niemals in Krystallform erhalten werden konnte, stellen sämtliche Salze des Körpers amorphe grüne Flocken dar, die sich durch ihr Aussehen nicht voneinander unterscheiden. Wie schon erwähnt, ist Emeraldin in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich. Bei sehr vorsichtigem Verdünnen geht die rote Farbe nach und nach in violett, blau, blaugrün und schließlich in grün über. Bei konzentrierteren Lösungen scheidet sich das Salz in grünen, amorphen Flocken ab, bei verdünnten tritt die Abscheidung erst nach einiger Zeit ein. Beim Erhitzen der konzentrierten Schwefelsäure-Lösung verschwindet die rote Farbe unter Dunkelfärbung. Beim Eingießen in Wasser tritt wieder Grünfärbung und Abscheidung grüner Flocken ein. Merkwürdig ist das Verhalten der Base gegenüber indifferenten organischen Lösungsmitteln. Die Farbe, mit der die Base in Lösung geht, ist entweder rot, rot-blauviolett oder blau. In Ligroin ist die Base schwer löslich; die Lösung ist rot.

Rote oder rotviolette Farbe tritt auf bei der Lösung in Benzol, Toluol oder Xylol.

Violett ist die Base löslich in Aceton, Äther, Chloroform; blau dagegen in Phenol, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und Anilin; grün ist die Lösung in Eisessig (Salzbildung). Eine zur Erkennung der Base sehr charakteristische und immer angewandte Reaktion ist folgende: Gießt man zu der roten, filtrierten Lösung der Base in Benzol, Toluol oder Xylol wenig Alkohol, so tritt sofort Blaufärbung ein. Die Base bildet eine Küpe. Kocht man sie mit Alkohol, Zinkstaub und wenig Wasser, so tritt Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich jedoch die Lösung wieder blau.

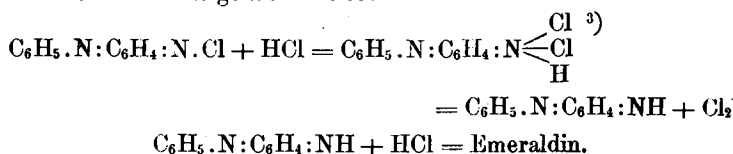
Es bleibt jetzt noch die Frage offen, wie verläuft die Polymerisation des Phenylchinondüimids zu Emeraldin? Die Frage ist nur zu beantworten, wenn man die Konstitution des Farbstoffs ermittelt hat.

Nun hat Nietzki durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin und Diphenylamin einen Körper erhalten, der vielleicht mit dem niedriger oxydierten Schwarz, dem sog. Emeraldin identisch ist¹⁾. Er vermutet, daß dem Emeraldin folgende Konstitution zukomme:



Da es jedoch nicht ausgeschlossen war, daß bei dieser Oxydation statt eines Indamins ein Safranin oder Indulin auftritt, so wurde diese Reaktion auf einem anderen Wege geprüft. Läßt man nämlich Phenylchinonchlordiimid auf salzsaures Anilin einwirken, so gelangt man in glatter Reaktion zum Emeraldin.

Das Phenylchinonchlordiimid ist zuerst von Caro²⁾ aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}$ und NaOCl erhalten worden. Es läßt sich jedoch noch auf einfachere Weise bereiten, wenn man auf eine wäßrige Lösung von salzsaurem *p*-Amidodiphenylamin Chlorkalklösung einwirken läßt. Freie Salzsäure darf jedoch nicht zugegen sein. Das rote Reaktionsprodukt wird ausgeäthert und der Ätherextrakt mit Kaliumcarbonat getrocknet. Aus der ätherischen Lösung kann man den Körper in roten Nadeln erhalten. Es ist jedoch nicht rädlich, ihn im festen Zustand zu isolieren, da er leicht zersetzlich ist. In wasserfreier ätherischer Lösung ist er haltbar. Gießt man nun zu diesem Ätherextrakt eine äquivalente Lösung von salzsaurem Anilin in absolutem Alkohol, so färbt sich die Mischung nach wenigen Minuten grün, und es fällt dann das Emeraldin in schwarzgrünem, fein verteiltem Zustande aus. Durch diese Synthese glaubte ich die Konstitution des Emeraldins bewiesen zu haben. Es wurde jedoch gefunden, daß das Phenylchinonchlordiimid ein gegen Salzsäure sehr empfindlicher Körper ist. Alkohol, in den man Salzsäuregas eingeleitet hat, und konzentrierte Salzsäure verwandeln den Körper ebenfalls in Emeraldin. Die Reaktion verläuft in folgender Weise:



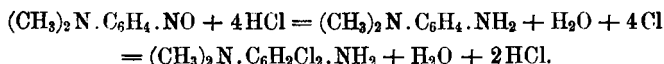
1) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1879, S. 240. Diese Berichte 17, 226 [1884]. Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, V. Aufl., S. 269.

2) Chem.-Ztg. 1896, 840.

3) Siehe hierzu diese Berichte 37, 1495 [1904].

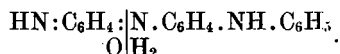
Bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Phenylchinonchloridiimid kann die Reaktion in gleicher Weise verlaufen, da das salzsaure Anilin fast immer etwas freie Salzsäure enthält.

In dieselbe Kategorie von Reaktionen gehört die Selbstzersetzung des *p*-Nitrosodiphenylamins (s. S. 291). Läßt man den Körper längere Zeit mit dem Salzsäuregas enthaltenden Alkohol stehen, so beginnt er sich zu zersetzen. Neben Schmieren und einem Safranin wurde Emeraldin in großer Menge nachgewiesen. Es wurde also bei diesem Körper eine ähmliche Reaktion beobachtet, wie sie schon bei dem salzsauren Salz des *p*-Nitrosodimethylanilins nachgewiesen worden ist. Der Körper zersetzt sich in folgender Weise¹⁾:

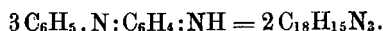


Es muß sich also auch hier entweder *p*-Amidodiphenylamin oder Phenylchinondiimid bilden, aus dem dann Emeraldin entsteht.

Was nun die Synthese Nietzkis anbelangt, so ist zu bemerken, daß genannter Forscher leider nicht die näheren Bedingungen angegeben hat, unter denen er den Versuch ausführte. Hat er, wie bei seinen anderen Indaminsynthesen, in neutraler Lösung gearbeitet, dann ist seine Formel richtig. Hat er jedoch in saurer Lösung oxydiert, dann kann das entstandene Indamin, wie alle anderen Indamine, sich in folgender Weise zersetzt haben:



Aus dem *p*-Amidodiphenylamin entsteht, wie auf S. 291 erwähnt, Emeraldin. Unter der Annahme, daß die Nietzkische Synthese so verläuft, wie er vermutet, vollzieht sich die Polymerisation des Phenylchinondiimids in folgender Weise: 3 Moleküle polymerisieren sich in *p*-Stellung und zerfallen dann in 2 Moleküle Emeraldin.

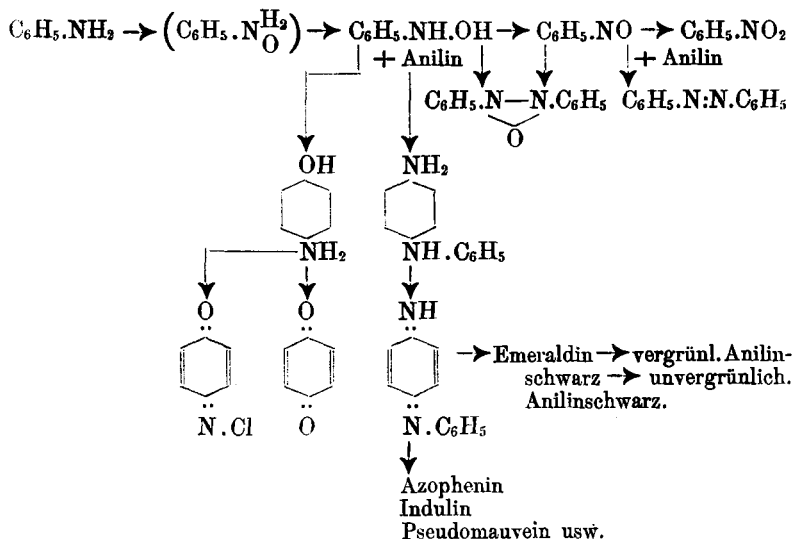


Das Verhalten der wichtigsten organischen Base, des Anilins, bei der Oxydation ist noch nicht völlig aufgeklärt. Man wußte noch nicht, an welcher Stelle in der tabellarischen Zusammenstellung von Bamberger²⁾ die Emeraldin- und Anilinschwartzbildung abzweigt. Mit vorliegender Arbeit ist dieser Punkt gefunden, so daß jetzt das Verhalten des Anilins bei der Oxydation beinahe vollständig vorliegt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2010 [1886].

²⁾ Diese Berichte 31, 1527 [1898]. Ann. d. Chem. 311, 79.

Im folgenden ist die Tabelle, in die die Abzweigung eingetragen ist, wiedergegeben:



Darmstadt, Oktober 1906.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Hochschule.

44. E. Wedekind und K. Fetzter: Über Chromborid.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eing. am 8. Januar 1907; mitget. in d. Sitz. von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Vor einiger Zeit teilten wir mit¹⁾, daß wir mit Versuchen beschäftigt seien, das aluminothermische Verfahren für synthetische Zwecke, besonders für die Gewinnung von Verbindungen der Metalloide mit den Metallen, nutzbar und dadurch den elektrischen Lichtbogenofen — wenigstens in einigen Fällen — entbehrlich zu machen (mit beiden Hilfsmitteln erreicht man die erforderlichen hohen Temperaturen von 2000—3000°). Der erste Erfolg unserer Bemühungen war die Darstellung des Manganborides, MnB_2 ²⁾, das wegen seiner ausgesprochenen ferromagnetischen Eigenschaften³⁾ Interesse verdient.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1228 ff. [1905].

²⁾ Auf die beiden Boride MnB und MnB_2 gedenken wir demnächst zurückzukommen.

³⁾ Vergl. Zeitschr. für Elektrochem. **1905**, 850; Physikal. Zeitschr. **7**, 805 [1906] und Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellsch. **8**, 412 ff. [1906].