

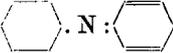
**363. Richard Willstätter und Charles Watson Moore:
Über Anilinschwarz. I.**

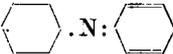
[XIII. Mitteilung über Chinoide.]

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 27. April 1907.)

I. Chinon-phenyldiimin.

In einer wichtigen Untersuchung hat H. Caro¹⁾ gezeigt, daß die gemäßigte Oxydation des Anilins in kalter, wäßrig-alkalischer Lösung zu einem chinoiden Derivat des *p*-Aminodiphenylamins führt. Es ist eine in Wasser lösliche, gelbe Substanz, die sich unter der Einwirkung von Säuren in einen unlöslichen, grünen Farbstoff verwandelt: das alte Emeraldin. Das nämliche Oxydationsprodukt, schöne goldgelbe Krystalle, erhielt Caro bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die Suspension von *p*-Aminodiphenylamin in Wasser. Es war demnach als Chinonphenyldiimin:  anzusprechen.

Die grundlegende Arbeit von Caro erfordert eine Ergänzung. Wenn man das Imin analysiert, so findet man etwa 3.5 % Stickstoff zu wenig; und man kommt zu einem Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff ungefähr wie 1 : 3. Das Chinonphenyldiimin wird von Wasser schon in der Kälte hydrolysiert zum Chinonphenylmonoimin von E. v. Bandrowski²⁾: . Und unter den Bedingungen der Oxydation nach Caro führt die Zersetzung eben so weit, daß etwa die Hälfte Monoimin gebildet ist. Gerade im molekularen Gemisch krystallisieren aber die beiden Imine homogen zusammen in langen, gelben Nadeln. Bei der Reduktion entsteht daraus ungefähr gleichviel *p*-Oxy- und *p*-Aminodiphenylamin.

Das Chinonphenyldiimin erhält man hingegen bei der Einwirkung von trockenem Silberoxyd³⁾ auf die ätherische Lösung des Aminodiphenylamins. Es bildet kurze bräunlichgelbe Prismen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Die Phenylgruppe hat also die Farbe erheb-

¹⁾ Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte: 68. Vers. Frankfurt a. M. 1896, II, 119.

²⁾ Monatsh. für Chem. **9**, 134 [1888].

³⁾ Denselben Versuch hat C. Heucke (Ann. d. Chem. **255**, 188 [1889]) mit der ätherischen Lösung und Bleisuperoxyd vor längerer Zeit ohne Erfolg ausgeführt. Er erhielt ein dunkles Öl, das mit Holzgeist hochschmelzende Krystalle gab, die Krystalllösungsmittel enthalten sollen. Die Berechnungen dafür (l. c., S. 194) sind irrtümlich. Die Angaben von Heucke zeigen, daß das Chinonphenyldiimin nicht in seinen Händen war.

lich vertieft, denn noch das Methyldiimin erscheint wie Chinondiimin, in einzelnen Krystallen betrachtet, dem unbewaffneten Auge nicht gefärbt.

Das reine Phenyl-diimin kann man aus seiner wäßrigen Lösung in den ersten Minuten unversehrt aussalzen; dann beobachtet man sehr gut in der Lösung den Übergang in das gemischte Imin von Caro, dem ein ganz anderes Aussehen eigen ist.

II. Polymerisation des Chinon-phenyl-diimins.

Wie das gemischte Imin von Caro polymerisiert sich auch das Chinonphenyl-diimin bei der Einwirkung von Säuren. Sein rotbraunes Chlorhydrat verliert beim Aufbewahren schon in einigen Stunden die Löslichkeit in Wasser und verwandelt sich in ein dunkelgrünes emeraldinartiges Produkt, das wohl im folgenden einfach als Emeraldin bezeichnet werden darf. Viel leichter gewinnt man genau das nämliche Polymere, wenn man, einer Andeutung von R. Nietzki folgend, Aminodiphenylamin in saurer Flüssigkeit mit Eisenchlorid oxydiert. Noch glatter und reiner erhält man es mit Wasserstoffsuperoxyd und einer Spur Eisenvitriol als Katalysator.

Die Emeraldinbase (»Azurin«)¹⁾ ist bisher nicht untersucht worden. Wir erhielten sie nach einer Abtrennung von Beimischungen, die etwas schwächer basisch sind, in krystallisiertem Zustand aus ihrer Lösung in Hexan: blaue Prismen vom Schmp. 165°. Ihre Lösungen in Alkoholen sind blau, in Kohlenwasserstoffen rot, in Schwefelsäure schön karmיןrot. Das Polymerisationsprodukt ist aus zwei Molekülen des Chinonimins gebildet, seine Formel $C_{24}H_{20}N_4$ wird durch die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode sichergestellt.

Die blaue Base läßt sich in kalter, benzolischer Lösung mit Bleisuperoxyd zu einem schönen roten Chinon-imin oxydieren, das wasserstoffärmer ist ($C_{24}H_{18}N_4$). Beide Imine geben bei der Reduktion dieselbe krystallisierbare Leukobase ($C_{24}H_{22}N_4$), die nicht weiter reduziert werden kann.

Eine Arbeit »Über Emeraldin« hat vor einigen Monaten W. Nover²⁾ veröffentlicht. Sie betrifft die Polymerisation des Chinonphenyl-diimins nach Caro zum Emeraldin und die Bildung des reinen Emeraldins aus Aminodiphenylamin. Über beides, die Polymerisation des Imins

¹⁾ Grace-Calvert, Lowe und Clift (Engl. Pat. v. 11. Juni 1860) erzeugten durch Aufdrucken von Anilinsalz und Chlorat Emeraldin. Durch ein alkalisches Bad wurde das Dunkelgrün in ein Blauviolett verwandelt, das die Erfinder »Azurin« nannten.

²⁾ Diese Berichte 40, 288 [1907].

und die direkte Gewinnung von Emeraldin aus Aminodiphenylamin, haben wir schon im vorigen Jahre in einer vorläufigen Veröffentlichung¹⁾ berichtet, die von Nover nicht zitiert wird. Die Untersuchung von Nover beschreibt eine Strecke des Weges, den unsere Mitteilung skizziert hatte. Übrigens beschreibt Nover nicht das Phenylchinondiimin, sein Emeraldin ist amorph; die Molekulargröße und Konstitution werden nicht berührt.

III. Sauerstoffderivate des Emeraldins.

Wie das Chinonphenyldiimin leicht Ammoniak verliert, so können auch die polymeren Imine der Emeraldinreihe in Chinone übergehen, in denen eine Iminogruppe durch Sauerstoff ersetzt ist. Bei der Oxydation des Emeraldins durch Bleisuperoxyd tritt stets neben dem roten Imin eine ähnlich gefärbte, schwächere Base auf; sie reagiert nicht mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure und kann dadurch von dem roten Emeraldinderivat abgetrennt werden. Dieses schön krystallisierende Nebenprodukt von der Formel $C_{24}H_{17}ON_3$ gehört einer Reihe an, die mit den Emeraldinbasen korrespondiert. Es läßt sich zu einer Leukobase $C_{24}H_{21}ON_3$ reduzieren, die durch Silberoxyd zuerst zu einem blauen Imin, dem eigentlichen Analogon des Emeraldins, dann wieder zum roten Imin oxydiert wird. Wir bezeichnen diese Verbindungen als I. Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins.

Wenn man auf eine äquimolekulare Mischung von *p*-Oxy- und *p*-Aminodiphenylamin Wasserstoffsuperoxyd einwirken läßt, so entsteht ein dunkelgrünes, emeraldinartiges Produkt. Es ist das Salz einer Base $C_{24}H_{19}ON_3$, also wiederum Emeraldin mit einem Atom Sauerstoff an Stelle von NH. Sie krystallisiert gut und ist in allen Lösungen, namentlich auch in Schwefelsäure, blau; sie ist auch zu einem wasserstoffärmeren, roten Imin oxydierbar und liefert andererseits eine Leukobase. Man sollte erwarten, diese drei Verbindungen seien identisch mit den Basen der I. sauerstoffhaltigen Reihe; in der Tat sind sie äußerst ähnlich, aber es war doch nicht möglich, sie zu identifizieren. Wir halten einige Unterschiede in Schmelzpunkten, Krystallform und Farbe für sicher genug, um diese Analoga als II. Reihe von sauerstoffhaltigen Emeraldinen zu beschreiben.

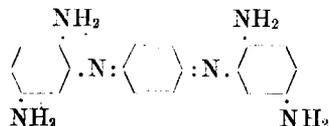
Caros gemischtes Imin muß natürlich bei der Polymerisation ein solches sauerstoffhaltiges Emeraldin geben.

¹⁾ Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturforsch. u. Ärzte. 78. Vers. Stuttgart 1906, II, im Druck. Chemiker-Zeitung **30**, 955 [1906]; Ztschr. für angew. Chem. **19**, 1646 [1906].

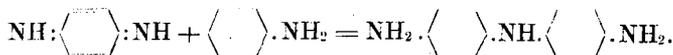
IV. Konstitution der Emeraldine.

Über die Polymerisation von Chinoniminen liegen einige Erfahrungen vor. In manchen Fällen treten zwei Moleküle mit dem Stickstoff zusammen unter Bildung von Aminoazofarbstoffen. Dies ist bei den unbeständigen Iminen beobachtet worden, die als erste Oxydationsprodukte des *o*-Phenylendiamins¹⁾ und des Benzidins²⁾ auftreten. Ein derartiger Verlauf der Polymerisation ist aber bei der Bildung von Emeraldin ausgeschlossen. Die Leukobase des Farbstoffs läßt sich nämlich bei energischer Reduktion nicht zu Aminodiphenylamin weiter reduzieren; eine Azogruppe müßte gesprengt werden.

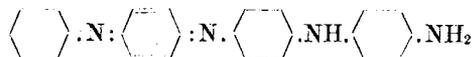
Demnach muß die Iminogruppe eines Moleküls in den Kern eines zweiten eingreifen. Das kann entweder so geschehen wie bei der Polymerisation des Chinondiimins zum Tetraaminodiphenyl-azophenylen von Bandrowski³⁾:



oder nach Art der Indaminreaktion:



So sind, wenn wir von allem absehen, was mit unseren Beobachtungen unvereinbar ist, zwei Auffassungen für Emeraldin und sein rotes Oxydationsprodukt möglich: Indaminformeln



I. Blaues Imin⁴⁾.



II. Rotes Imin.

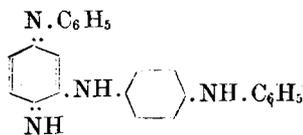
¹⁾ R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, diese Berichte **38**, 2348 [1905].

²⁾ R. Willstätter u. L. Kalb, diese Berichte **39**, 3474 [1906].

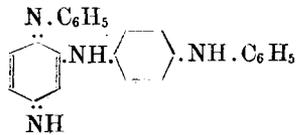
³⁾ Monatsh. für Chem. **10**, 123 [1889] und diese Berichte **27**, 480 [1894].
R. Willstätter u. E. Mayer, diese Berichte **37**, 1494 [1904].

⁴⁾ Für den Ort der chinoiden Bindung ist in den Formeln I und III von zwei Möglichkeiten willkürlich eine dargestellt.

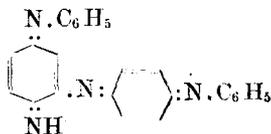
und ferner Formeln vom Anilidochinontypus mit zwei Stellungsmöglichkeiten (III und IV):



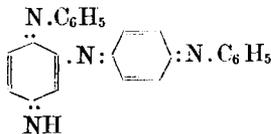
IIIa. (Blau)



IIIb. (Blau)

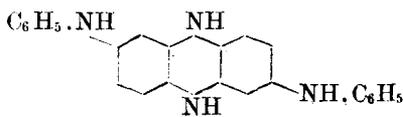


IVa. (Rot)

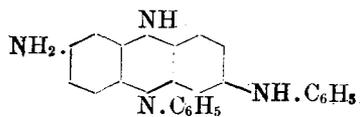


IVb. (Rot)

Diese letzteren Formeln legen die Vermutung nahe, daß die Emeraldine leicht in Azine übergehen würden gemäß den Formeln Va und b:



Va (Azin aus IIIa).



Vb (Azin aus IIIb).

Wir haben solche Azine aber nicht aufgefunden. Daß unter den beschriebenen Iminen keines ein Azin ist, zeigen die Analysen. Die Leukobase der Azine wäre zusammengesetzt $C_{24}H_{20}N_4$; diese Reihe müßte also um zwei Atome Wasserstoff ärmer sein als die Emeraldine. So gut in allem übrigen gerade die Anilidochinonformeln den Beobachtungen gerecht werden und auch die sauerstoffhaltigen Derivate mit der Gruppe C:O an der Stelle von C:NH erklären, so mögen sie doch an Wahrscheinlichkeit verlieren, wenn es nicht gelingt, den Übergang in Azine herbeizuführen.

Das Ausbleiben dieses Ringschlusses würde durch die Indaminformel (I) besser erklärt.

Vielleicht wird die quantitative Untersuchung der Spaltung mit Hilfe von Säure oder der Oxydation zum Chinon eine Entscheidung herbeiführen; freilich wird sie erschwert durch die unvermeidliche Bildung von unlöslichen Nebenprodukten infolge von Polymerisation.

V. Polymerisation der Emeraldinbasen zum Schwarz.

Das Emeraldin gilt bis jetzt als Zwischenglied des Anilinschwarzprozesses. Es hat sich aber gezeigt, daß nicht das Emeraldin selbst,

sondern nur sein rotes Oxydationsprodukt imstande ist, sich unmittelbar in Schwarz umzuwandeln. Das rote Imin erleidet unter allen möglichen Bedingungen Polymerisation zu unlöslichen schwarzen Produkten: beim Schmelzen, beim Kochen mit Säuren, schon beim Stehenlassen mit verdünnten Säuren in der Kälte, beim Kochen mit Wasser und besonders glatt bei kurzem Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr. Die dabei entstehenden Produkte bezeichnen wir als Polymerisationsschwarz. Als es auf ähnliche Weise gelang, Emeraldin zu polymerisieren, entstand gar kein Polymeres von Emeraldin selbst, sondern zu gleichen Teilen traten seine Leukobase und das polymere Derivat des wasserstoffärmeren Imins auf, z. B. beim Erhitzen mit Wasser im Rohr.

Die Präparate von Polymerisationsschwarz zeigen je nach den Bedingungen des Entstehens Unterschiede in der Löslichkeit (in konzentrierter Schwefelsäure, Phenol, Anilin), ferner in der Farbe der Lösungen, sogar in der Zusammensetzung. Genauer untersucht haben wir zunächst das beim Erhitzen mit Wasser im Rohr ohne Nebenprodukt entstehende Polymerisationsschwarz. Seine Zusammensetzung ist $(C_6H_{1\frac{1}{2}}N)_x$. Es ist sehr ähnlich dem Anilinschwarz, wie man es nach den Vorschriften von A. Müller¹⁾, R. Nietzki²⁾, A. Guyard³⁾ erhält. Aber vollkommen identisch ist es doch nicht damit. Es bestehen einzelne Unterschiede, z. B. in der Zusammensetzung des Chlorhydrats, die übrigens auch von früheren Forschern beim Anilinschwarz sehr wechselnd gefunden worden ist.

Viel erheblicher als gerade dies eine Polymerisationsschwarz vom Müllerschen Anilinschwarz abweicht, differieren von einander die auf verschiedene Weise aus dem roten Emeraldininmin gebildeten polymeren Produkte. Aber auch die nach verschiedenen Vorschriften gewonnenen Sorten von Anilinschwarz kann man nicht für identisch halten. Es gibt eine ganze Anilinschwarzgruppe.

Der Weg vom Chinonphenyldiimin zum Anilinschwarz läßt sich hinsichtlich der Farberscheinungen schön beleuchten mit dem Satze von R. Scholl⁴⁾: die teilweise Umwandlung der chromophoren Gruppen einer Verbindung in auxochrome kann eine Farbvertiefung herbeiführen. Das Chinonphenyldiimin wird durch seine Polymerisation halbchinoid, dabei wird gelb zum dunkelblau. Die Oxydation des Emeraldins zum doppelt chinoiden Imin bewirkt dann die Aufhellung

1) Chem. Zentrabl. **1871**, 228. — Wagners Jahresber. **1871**, 775.

2) Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes **58**, 227 [1879].

3) Bull. Soc. Chim. **25**, 58 [1876].

4) Diese Berichte **36**, 3426 [1903] und **40**, 934 [1907]; vergl. dazu R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte **37**, 3763 [1904].

von blau zu rot. Das rote Imin wird wiederum halbchinoid bei der Polymerisation zum Schwarz: seine Farbe geht über in tiefstes Violett.

So wie unser rotes Imin der Emeraldinreihe eine vertiefende Wiederholung des einfachen Phenylchinondiimins ist, stellt das Molekül von Anilinschwarz eine vertiefende Wiederholung der halbchinoiden blauen Emeraldinbase dar.

Hinsichtlich der Konstitution von Anilinschwarz sind aus unseren Beobachtungen einige Folgerungen zu ziehen. Die Molekularformel wird größer sein als die bisher angenommenen Formeln ¹⁾:



Sie muß in Anbetracht des Hervorgehens aus Emeraldin ein einfaches Multiplum von C_{24} enthalten.

Auch ist es wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung einen anderen Ausdruck verlangt. Anilinschwarz gilt als Multiplum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Allerdings bemerkt Nietzki ⁶⁾ dazu: »Der durchgehend etwas zu niedrige Wasserstoffgehalt, welcher bei den Analysen des Anilinschwarz gefunden wurde, läßt jedoch eine um 2 Wasserstoffatome niedrigere Formel ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$) ebenfalls möglich erscheinen.«

Da wir nun zeigen, daß nicht Emeraldin ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$), sondern die Base $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ sich in Schwarz umwandelt, so erscheint auch Anilinschwarz als $(\text{C}_7\text{H}_4\frac{1}{2}\text{N})_x$, worin x mindestens gleich 8 ist, entsprechend der einfachsten möglichen Formel: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_8$. Die Mittelwerte von Nietzkis vielen sorgfältigen Anilinschwarzanalysen widersprechen dieser Annahme nicht, namentlich wenn man dabei die Fehlerquellen berücksichtigt (Chlorgehalt, Asche). Auch stimmen unsere eigenen Analysen besser für ($\text{C}_6\text{H}_4\frac{1}{2}\text{N}$), worüber wir in einer späteren Mitteilung berichten wollen.

Experimenteller Teil.

Chinon-monomethyl-diimin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})(\text{N}\cdot\text{CH}_3)$.

Die Oxydation des Methylphenylendiamins führt man am besten ebenso wie bei der symmetrischen Dimethylverbindung in siedender

¹⁾ Vergl. die vortreffliche Monographie über Anilinschwarz von E. Nöling und A. Lehne, 2. Aufl., 1904, und das Kapitel »Anilinschwarz« in Nietzkis »Chemie der organischen Farbstoffe«, 5. Aufl., 1906.

²⁾ Untersuchungen über das Anilinschwarz, Nürnberg (Fr. Korn) 1877, und Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbflusses 58, 217 [1879].

³⁾ Diese Berichte 9, 616 [1876].

⁴⁾ Compt. rend. 81, 1392 [1876].

⁵⁾ Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbflusses 56, 318 [1877] und 58, 225, [1879].

⁶⁾ »Chemie d. org. Farbstoffe« [1906], Seite 267.

Gasolinlösung mit getrocknetem Bleisuperoxyd aus. Wir versetzten die Lösung von 1 g Base in 500 ccm Petroläther (vom Sdp. 35—40°) bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat mit 25—30 g Superoxyd und digerierten unter Umschütteln zehn Minuten lang am Rückflußkühler; dann wurde ein wenig Tierkohle zugefügt und vom Bleischlamm abfiltriert. Die Lösung war sehr hell gelb; nach raschem Einengen auf etwa den zehnten Teil des Volumens schied sich aus der stark abgekühlten Flüssigkeit das Imin in farblosen Krystallen aus. Es bildete dünne Prismen vom Schmp. 64—67°; kompakten Aggregaten haftete etwas bräunliche Farbe an. Für die Analyse konnte die Substanz nur ganz kurz im Vakuumexsiccator getrocknet werden; sie ist in isoliertem Zustand sehr unbeständig, schon in etwa einer Stunde verwandelt sie sich in ein braunes, teerartiges Produkt.

0.1515 g Stbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1685 g Stbst.: 0.4306 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1380 g Stbst.: 29.0 ccm N (18°, 722 mm).

C₇H₈N₂. Ber. C 69.92, H 6.71, N 23.37.

Gef. » 69.49, 69.70, » 7.09, 7.10, » 22.92.

In den Eigenschaften und im Verhalten ist die Substanz den schon beschriebenen Diiminen ähnlich. Aus seiner Lösung in Petroläther läßt sich das Imin mit Wasser vollständig ausschütteln und gibt eine zunächst fast farblose Lösung; ebenso wird es von verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Konzentrierte Schwefelsäure fällt aus der Gasolinlösung das krystallisierte Sulfat; besonders schön scheidet es sich in langen, farblosen Prismen ab auf Zusatz von ätherischer Monohydratlösung. Das Salz löst sich leicht in Wasser und zwar ohne Färbung; beim Erwärmen entsteht sofort Chinon.

Ätherische Salzsäure gibt eine grünliche Fällung, die vom überschüssigen Reagens entfärbt wird; das Additionsprodukt läßt sich nicht mehr zu Chinon hydrolysieren.

Saure Lösungen von Anilin und Dimethylanilin, sowie alkalische Phenollösung werden von dem Imin tiefblau gefärbt; mit Brenzcatechin entsteht ein blauvioletter Niederschlag.

Die Haut wird von der Substanz sofort blauschwarz gefärbt.

Chiuon-monophenyl-diimin, C₆H₄(NH)(N.C₆H₅).

Die Oxydation des *p*-Aminodiphenylamins verläuft glatt bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die ätherische Lösung der Base.

10 g reines Aminodiphenylamin werden in 1 l über Natrium getrocknetem Äther gelöst und unter Zufügen von 100 g Natriumsulfat mit dem Silberoxyd versetzt, das aus 46.5 g Silbernitrat (5 Mol.) frisch bereitet und mit Wasser, Aceton und Äther gut ausgewaschen worden ist. Man schüttelt zwei Stunden lang an der Maschine, filtriert die

gelbe Lösung ab und extrahiert noch einmal den Silberschlamm mit trockenem Äther. Die Lösung wird zuerst auf dem Wasserbad eingeeengt und dann im Exsiccator an der Pumpe fast zur Trockne verdampft. Dabei hinterbleibt eine etwas bräunlich gelbe Ausscheidung von 9 g Imin; man erhält es rein durch einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 60—70°) oder besser aus Hexan, worin es in der Kälte sehr schwer, warm ziemlich schwer löslich ist, in hellgelben, zugespitzten Prismen vom Schmp. 88—89°.

Führt man die Oxydation in Ligroin aus, so braucht man wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials sehr viel Lösungsmittel. Aber man gewinnt schon beim Konzentrieren der von Silber abfiltrierten Lösung das Phenylimin rein in schönen Krystallen.

0.1615 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.2190 g Sbst.: 29.6 ccm N (15°, 730 mm).

C₁₂H₁₀N₂. Ber. C 79.06, H 5.53, N 15.41.

Gef. » 78.86, » 5.68, » 15.12.

Das Chinon-phenyl-diimin löst sich leicht in Alkohol, aber die Lösung zersetzt sich in einigen Stunden. In Äther löst es sich ziemlich leicht, in Wasser schwer (in ungefähr 300 Teilen bei Zimmertemperatur).

Es ist den beschriebenen Iminen ähnlich. Wie diese färbt es die Haut dunkel.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.12) gibt es Chinon. Hydroxylaminchlorhydrat reagiert sofort mit der wäßrigen Lösung des Imins unter Abscheidung von *p*-Nitrosodiphenylamin.

Chlorhydrat. Die ätherische Lösung des Phenylehindiimins gibt mit Chlorwasserstoff sofort eine braune Fällung von Monochlorhydrat. Für die Analyse wurde es nur ganz kurz im Vakuum-Exsiccator über Atznatron getrocknet; es bleibt nur wenige Stunden unzersetzt.

0.3230 g Sbst.: 0.2060 g AgCl.

C₁₂H₁₀N₂.HCl Ber. Cl 16.22. Gef. Cl 15.77.

Frisch bereitet, löst sich das Salz in Wasser mit rotbrauner Farbe; aber sofort scheidet sich infolge der Polymerisation ein grüner Niederschlag aus.

Imin von Caro, C₁₂H₁₀N₂ + C₁₂H₉ON.

Nach Caro wird das *p*-Amino-diphenylamin oxydiert, indem man die Base in 300 Teilen kalten Wassers fein verteilt und mit 2—3 Teilen aufgeschlämmten Bleisuperoxyds während einer Stunde oder so lange schüttelt, bis eine filtrierte und mit Kochsalz gesättigte Probe keine bräunlich gefärbten Krystalle, sondern reine goldgelbe Nadeln ausscheidet. So lange nämlich unverändertes Aminodiphenylamin vorhanden ist,

soll auch dieses ausgefällt werden und die Bildung eines braunen Kondensationsproduktes verursachen. Zweckmäßig ist deshalb die filtrierte Lösung noch einmal mit Bleisuperoxyd durchzuschütteln und dann erst mit Kochsalz zu fällen.

Gemäß diesen Angaben haben wir 2 g aus Ligroin umkrystallisierten Aminodiphenylamins in fein gepulvertem Zustand in 600 g Wasser suspendiert und mit 5 g Bleisuperoxyd 1—1¼ Stunden lang an der Maschine geschüttelt; die schön gelb gefärbte Lösung wurde dann filtriert und nochmals mit 4 g Superoxyd 15—20 Minuten lang geschüttelt. Nach erneutem Filtrieren ließ sich das Oxydationsprodukt in schönen goldgelben Nadelchen durch Kochsalz ausscheiden; es wurde mit etwas Eiswasser gewaschen und im Vakuum-exsiccator getrocknet. Für die Analysen haben wir einmal die Substanz gereinigt durch Wiederauflösen in kaltem Wasser und Aussalzen mit reinem Chlornatrium (Anal. I). Ein anderes Präparat haben wir aus Wasser umkrystallisiert; wir lösten es bei 45° und kühlten nach dem Filtrieren die Lösung rasch mit Eis ab; sie ließ schöne, chinongelbe Nadelchen auskrystallisieren, die sofort abgesaugt und getrocknet wurden (Anal. II). Um Hydrolyse bei der Reinigung zu vermeiden, haben wir auch das Rohprodukt mit trockenem Äther aufgenommen und die Lösung schnell im Vakuum zur Krystallisation eingeengt (Anal. III). Für die IV. Bestimmung wurde die Substanz mit der nämlichen Reinigung unter Anwendung von Ligroin vorbereitet.

I. 0.0910 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 738 mm). — II. 0.1373 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1867 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 732 mm). — III. 0.1605 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 20.0 ccm N (15°, 722 mm). — IV. 0.1375 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 730 mm).

C₁₂H₁₀N₂. Ber. C 79.06, H 5.53, N 15.41.

C₁₂H₁₀N₂ + C₁₂H₉ON. » » 78.85, » 5.24, » 11.53.

Gef. I. » 78.52, » 5.41, » 12.39.

II. » 78.46, » 5.05, » 12.03.

III. » 78.67, » 5.23, » 11.93, IV. N 12.09.

Diese Bestimmungen ergeben das Atomverhältnis O : 3.84, 3.07, 3.26 N, sie machen es also sehr wahrscheinlich, daß das Carosche Imin sich annähernd aus molekularen Mengen von Chinonphenylmonoimin und Chinonphenyldiimin zusammensetzt.

In Lösung ist die Substanz als Gemisch enthalten, wie aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung hervorgeht.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Konstante 50).

Benzol: 21.87; Sbst.: 0.5470 g; c 0.700°.

Mischung C₁₂H₁₀N₂ + C₁₂H₉ON. Ber. M 181.3. Gef. M 175.

Den Schmelzpunkt seines Oxydationsproduktes hat Caro nicht erwähnt; wir finden ihn etwas schwankend und unscharf zwischen 73—77°. Wenn man eine Mischung von gleichen Teilen unseres reinen Chinonphenyldiimins (vom Schmp. 88—89°) und des Chinon-

anils von Bandrowski (vom Schmp. 101°) in warmem Ligroin auflöst, so scheiden sich beim Konzentrieren und Abkühlen homogene Büscheln gelber Prismen aus, die bei 74—76° schmelzen und mit der Form genau übereinstimmen, in der sowohl die Substanz von Caro wie das Phenylchinonmonoimin unter den nämlichen Bedingungen krystallisieren. Andererseits gelingt es, das Diimin aus der Caroschen Mischung zu isolieren, indem man sie eine Reihe von Malen aus viel Hexan umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg dabei; wir erhielten schließlich die derben, lanzettförmig zugespitzten Prismen des Phenylchinondiimins. Sie zeigten annähernd den richtigen Schmelzpunkt (87° anstatt 88—89°) und Stickstoffgehalt.

0.1360 g Sbst.: 19.1 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. N 15.41. Gef. N 15.13.

Reduktion des Imins von Caro. Wir ließen die Lösung des Oxydationsproduktes in Äther langsam in die Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger konzentrierter Salzsäure einlaufen; dabei trat sofort Entfärbung ein. Die Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Abheben des Äthers noch ein paar mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen, mit Wasser gewaschen und getrocknet, hinterließen beim Eindunsten ein farbloses krystallisiertes Produkt, das in Säuren und Alkalien löslich war und die charakteristische Eisenchloridreaktion des Aminodiphenylamins nicht gab. Das Reduktionsprodukt war identisch mit *p*-Oxy-diphenylamin, dessen Schmp. 69—70° (nach A. Calm¹⁾ 70°) es nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigte.

Die ausgeätherte saure Mutterlauge gab nach dem Alkalisichmachen an Äther auch noch *p*-Amino-diphenylamin ab, das an der Unlöslichkeit in Alkalien und der Reaktion mit Eisenchlorid erkannt wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 74—75° besaß.

Die Ausbeute an beiden Reduktionsprodukten war annähernd gleich; wir isolierten an Oxyverbindung 40 %, an Amin 45 % des Imins.

Einwirkung von Wasser auf Chinon-phenyldiimin.

Das Chinonphenyldiimin löst sich, namentlich im frisch bereiteten Zustand, in Wasser klar auf, aber es bleibt in der Lösung nicht unverändert, sondern verliert immer rasch Ammoniak.

Wenn man die in der Kälte frisch hergestellte Lösung mit Kochsalz sättigt, so entsteht eine braungelbe Ausscheidung, die nur aus einfachen, kurzen Prismen besteht; sie zeigen unter dem Mikroskop

¹⁾ Diese Berichte 16, 2801 [1883].

gewöhnlich die Form langgestreckter Rhomben. Dies ist das reine Diimin. Wiederholt man das Aussalzen nach einigem Stehen der 20° warmen Lösung, etwa nach einer halben bis dreiviertel Stunde, so erweist sich die Fällung unter dem Mikroskop als Gemisch aus den kleinen Prismen mit langen Nadeln. Und nach 1½ Stunden wird von Kochsalz eine ganz einheitliche, schön gelbe Ausscheidung erzeugt, die sich aus langen feinen Nadeln zusammensetzt, die oft sichelförmig und haarähnlich gebogen sind. In der Farbe und Form und im Schmelzpunkt erweist sich nun das Präparat genau übereinstimmend mit dem Oxydationsprodukt von Caro.

Bei längerem Stehen schreitet die Zersetzung in der wäßrigen Lösung fort und führt zum Chinon-phenylmonoimin von Bandrowski. Aus der Lösung von 1.5 g Diimin in 1 l Wasser scheiden sich nach 7 Stunden die roten Prismen des Anils aus, die, aus Hexan umkrystallisiert, bei 100—101° schmelzen. (Schmelzpunkt nach E. v. Bandrowski¹⁾ 97°).

0.1635 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 727 mm).

C₁₂H₉ON. Ber. N 7.67. Gef. N 7.89.

Reihe des Emeraldins (*Bis*-chinon-phenyldiimins).

Polymerisation des Chinon-phenyldiimins.

Das Chinonphenyldiimin polymerisiert sich fast augenblicklich bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren; die nämliche Umwandlung erfolgt beim Aufbewahren des trocknen Chlorhydrats. Um zum reinen Polymerisationsprodukt zu gelangen, haben wir die zweite Methode vorgezogen. In allen Fällen fanden wir aber im Hauptprodukt, der Emeraldinbase, ähnlich gefärbte Beimischungen. Man kann sie daran erkennen, daß sie schwächer basisch sind, und dieser Unterschied ermöglicht auch ihre Abtrennung.

Die Polymerisation des braunen Iminchlorhydrats zum unlöslichen grünen Salz war in einem Tage beendet; mit Ammoniak wurde die rohe Base daraus frei gemacht. Zur Reinigung nahmen wir 1 g der trocknen Base in 1—1.5 l Äther auf und gaben die Lösung zusammen mit 5—6 l Wasser in einen Scheidetrichter. Dann wurde ein wenig 3-prozentige Salzsäure tropfenweise zugefügt und jedesmal nach etwa vier Tropfen tüchtig durchgeschüttelt. Das Emeraldinsalz ging zum erheblichen Teil mit hellgrüner Farbe in das Wasser über; ein Teil, weniger rein, schied sich in blaugrünen Flocken aus und wurde verworfen. Die schwächeren Basen blieben im Äther zurück. Wenn man aus einer Probe der Chlorhydratlösung mit Ammoniak und Äther die gereinigte Base isoliert, so erhält man eine violette Lösung, die beim Schütteln mit 0.25-prozentiger Salzsäure vollkommen entfärbt wird. Das Ende der Reini-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 9. 134 [1888].

gungsoperation erkennt man nun daran, daß eine solche Probe der Base von der 0.25-prozentigen Salzsäure gerade nicht mehr vollständig aus dem Äther herausgenommen wird.

Die Base wurde mit Ammoniak frei gemacht und ausgeäthert; der Äther hinterließ sie beim Abdampfen als dunkelviolette feste Masse. Zur Reinigung haben wir sie in heißem Benzol gelöst: beim Erkalten schied sich die Substanz langsam aus als indigoähnliches blaues Pulver mit kupferigem Glanze; krystallinische Struktur war nicht zu erkennen.

Das polymerisierte Imin haben wir in allen Eigenschaften und analytisch (siehe unten) identifiziert mit dem Produkt der Oxydation von Aminodiphenylamin durch Wasserstoffsperoxyd. Nur darin bestand eine Abweichung, daß das Polymerisationsprodukt wohl infolge der Addition von Salzsäure an den chinoiden Kern einen kleinen Chlorgehalt aufwies.

0.2540 g Sbst.: 0.0090 g AgCl (nach Carius).
Gef. Cl 0.87.

Gewinnung von Emeraldin aus *p*-Amino-diphenylamin.

I. Mit Eisenchlorid. Nach der Beobachtung von R. Nietzki¹⁾ gibt Aminodiphenylamin in saurer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die nach kurzer Zeit in grün umschlägt, und bei größerer Konzentration einen grünen Niederschlag.

Aus diesem Niederschlag konnten wir in einer Ausbeute von gegen 80 % das blaue Imin isolieren; 15—20 % bestanden aus einem unlöslichen Schwarz, das immer Eisen enthielt.

Wir ließen zur Lösung von 11 g Aminodiphenylaminchlorhydrat in 600 ccm Wasser die kalte Lösung der molekularen Menge Eisenchlorid (wasserfrei 16.2 g) unter Rühren einfließen; nach etwa einer halben Stunde konnte die voluminöse Fällung abfiltriert werden. Es ist notwendig, wenn auch recht langwierig, den Niederschlag gründlich auszuwaschen, ehe man daraus die Base mit Ammoniak frei macht. Nach dem Trocknen haben wir sie durch Ausziehen mit siedendem Benzol und Fällung durch Petroläther gereinigt.

II. Mit Wasserstoffsperoxyd. Die Reaktion ist, ähnlich der Bildung von Anilinschwarz, ungemein abhängig von geeigneten Katalysatoren. Wenn man die Oxydation mit einer kleinen Menge von Chromtrioxyd unterstützt, so verläuft sie gut in 1—4 Stunden bei rohem Aminodiphenylamin²⁾; das mit Zinnchlorür aus der Nitrosoverbindung dargestellt worden war, aber nur ganz träge und infolgedessen mit reichlicher Bildung von Schwarz bei Anwendung von destilliertem Aminodiphenylamin oder von roher Base, die mit Hilfe von Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte 12, 1402 [1879].

²⁾ Es gab 0.6 % Asche.

natrium gewonnen war. Ausgezeichnet wirkt Eisenvitriol bei der Oxydation; sie verläuft, wenn man diesen Katalysator anwendet, gleichmäßig bei allen Präparaten des Ausgangsmaterials in wenigen Minuten. 50 g Amino-diphenylamin lösten wir in 135 ccm konzentrierter Salzsäure und $5\frac{1}{2}$ l Wasser bei 20—25° und vermischten mit wenig mehr als der theoretisch erforderlichen Menge von 3-prozentigem Wasserstoffsperoxyd (9.66 g Wasserstoffsperoxyd); dann leiteten wir unter gutem Umrühren die Reaktion durch Zufügen der Lösung von 0.5—0.75 g Eisenvitriol ein. Die Flüssigkeit verwandelt sich durch die Ausscheidung der grünblauen Flocken in einen Brei.

Man prüft auf das Ende der Reaktion durch Tüpfeln auf Filterpapier und Versetzen der äußeren Zone des Tropfens mit Eisenchlorid. Ohne das Salz zu isolieren macht man ammoniakalisch. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wird die Base mit siedendem Benzol von den unlöslichen Nebenprodukten (ca. 10 g) getrennt und aus der eingeeengten Lösung mit Gasolin ausgefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 35 g.

Auf diese Weise erhält man die Emeraldinbase viel reiner als durch die langsame Polymerisation des Chinonphenyldiimins; sie enthält keine Beimischung von schwächer basischen Verbindungen. Nur für die Analysen wurde die Substanz noch aus benzolischer Lösung umkrystallisiert.

Emeraldinbase (»Azurin«), $C_{24}H_{20}N_4$.

Bei seiner Abscheidung aus Benzol hält das Imin stets Lösungsmittel zurück. Die Analysen der im Exsiccator konstanten Substanz entsprechen dem Gehalt von einem halben Molekül Krystallbenzol. Für die folgenden Bestimmungen haben Präparate des durch Polymerisation von Phenylchinondiimin dargestellten Emeraldins gedient, die als »A« bezeichnet werden sollen, wie auch direkt aus dem Amino-diphenylamin gewonnene Substanz (B).

A. 0.1410 g Sbst.; 18.0 ccm N (17°, 724 mm). — B. 0.1780 g Sbst.: 23.0 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{24}H_{20}N_4 + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. N 13.92. Gef. (A) N 14.03, (B) 14.09.

Die im Vakuum getrocknete Substanz erlitt in der Tat beim Erhitzen auf 80° und dann auf 120° in einigen Stunden 10.5 % Gewichtsverlust, während sich für $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol berechnet: 9.68 %. Mit dem so getrockneten Präparat wurden die folgenden Analysen ausgeführt; anscheinend war es noch immer nicht ganz frei von Benzol.

B. 0.2500 g Sbst.: 0.7300 g CO_2 , 0.1270 g H_2O . — B. 0.1840 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{24}H_{20}N_4$. Ber. C 79.06, H 5.53, N 15.41.

Gef. » 79.64, » 5.68, » 14.93.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Konstante 50) mit A. (aus Äther krystallisiert) und in Nitrobenzol (Konstante 70) mit B (aus Äther krystallisiert).

I. 57.25 g Benzol. 0.560 g Stbst.: c 0.132°. — II. 20.74 g Nitrobenzol 0.280 g Stbst.: c 0.245°.

$C_{24}H_{20}N_4$. Ber. M 362. Gef. M I 367, II. 378.

Am schönsten erhielten wir die Emeraldinbase, und zwar in gut krystallisiertem Zustand, durch die Reduktion und Wiederoxydation der gereinigten Leukobase. 1 g von dieser wurde in 250 ccm Aceton gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge von trockenem Silberoxyd ein paar Stunden lang geschüttelt. Die vom Silber abfiltrierte Lösung haben wir eingedampft und den Rückstand aus viel Hexan (mehrere Liter sind erforderlich) umkrystallisiert. Das Imin schied sich als tiefblaues Pulver ab, das aus mikroskopischen Rosetten zugespitzter Prismen bestand; die dünneren Krystalle erschienen im durchfallenden Licht hellblau, während die dickeren undurchsichtig waren. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, er liegt ungefähr bei 165°.

Die Base löst sich leicht in Aceton und in Chloroform, dagegen in Alkohol auch in der Hitze schwer (1 g in ca. 150 ccm). In Äther ist sie sehr schwer löslich, noch viel schwerer als in Alkohol, in Benzol ziemlich schwer (1 g kalt in ca. 150 ccm). Unlöslich ist sie in Hexan in der Kälte, sehr schwer löslich beim Kochen.

Die Farbe ist in den Lösungen sehr ungleich, und zwar am verschiedensten in Alkohol und in Hexan: rein blau im ersteren, kirschrot im letzteren, ähnlich in Benzol, heiß mehr rotstichig als in der Kälte; rötlich-violett in Äther und Chloroform. Die Lösung in Kohlenwasserstoffen wird blau auf Zusatz von etwas Alkohol. Anilin löst die Base mit blauer Farbe, die beim Erhitzen in violett und rötlich-violett übergeht und beim Erkalten wiederkehrt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiver karminroter Farbe.

Die Substanz ist so stark basisch, daß ihre verdünnte ätherische Lösung von $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 , sogar von $\frac{1}{40}$ - H_2SO_4 vollkommen entfärbt wird; dabei fällt das Sulfat quantitativ in grünen Flocken aus.

Beim Kochen mit 2-n- H_2SO_4 wird das Imin wenig angegriffen, aber durch Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.12 wird es rasch unter Bildung von Chinon gespalten.

Chlorhydrat. Aus der alkoholischen Lösung der Emeraldinbase wird durch Chlorwasserstoff das salzsaure Salz in blaugrünen Flocken gefällt. Es ist in Wasser ein wenig löslich mit grüner Farbe; die Lösung wird von überschüssiger Salzsäure gefällt. An Äther gibt die wäßrige Lösung freie Base ab.

0.3160 g Sbst. (in Vak. konst.): 0.1980 g AgCl.

$C_{24}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 16.22. Gef. Cl 15.49.

Leukobase, $C_{24}H_{22}N_4$.

Beim Erhitzen der Emeraldinbase mit Wasser im Einschlußrohr wird sie zur Hälfte reduziert und anderenteils zu Schwarz oxydiert. Um für den Versuch das blaue Imin in feine Verteilung zu bringen, haben wir die heiße, alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen und die gefällten Flocken abfiltriert. Sie werden mit Wasser 5 Stunden auf 150—170° erhitzt. Das Rohr enthielt dann eine Mischung von laugen, farblosen Nadeln der Leukobase und einer harten, gesinterten Masse von Polymerisationsschwarz; die Trennung gelingt leicht mit heißem Alkohol.

Ohne Nebenprodukt entsteht die Leukobase bei der Reduktion des blauen Imins mit Zinnchlorür und Salzsäure oder noch glatter mit Phenylhydrazin. Sie ist übrigens auch beständig beim Kochen mit Zinn und Salzsäure.

Wir haben 10 g Emeraldinbase mit 10—12 g Phenylhydrazin bis zum Verschwinden der blauen Farbe verrieben. Unter Stickstoffentwicklung erwärmte sich die Masse und verwandelte sich in eine hellgraue Paste.

Das schwer lösliche Reduktionsprodukt wurde mit viel trockenem Äther aufgenommen, abfiltriert und mit einer Mischung von Äther und Petroläther nachgewaschen. Die Ausbeute an fast reiner Substanz betrug 8 g.

Man krystallisiert die Leukobase am besten aus siedendem Alkohol um, unter Zusatz von einer Spur Phenylhydrazin; sie scheidet sich als flockig-krystallinischer Niederschlag aus, der sich aus mikroskopischen Prismen zusammensetzt.

0.2150 g Sbst. (im Vakuum bei 100—120° getrocknet): 0.6185 g CO_2 , 0.1190 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 20.8 ccm N (17°, 712 mm).

$C_{24}H_{22}N_4$. Ber. C 78.62, H 6.05, N 15.33.

Gef. » 78.46, » 6.19, » 15.19.

Die Substanz schmilzt konstant, aber nicht völlig scharf bei 185°. Sie löst sich geradezu spielend in kaltem Aceton, aber fast gar nicht in Äther. In Alkohol sowie in Benzol ist sie auch heiß schwer löslich, äußerst schwer in kaltem Alkohol.

Im reinen Zustand oxydiert sich die Base nur ganz langsam zum Blau, aber ziemlich leicht, wenn die Suspension in Wasser mit ein wenig Natronlauge versetzt wird. In indifferenten Lösungen wird sie von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd rapid oxydiert, und zwar zuerst zum Emeraldin, mit einem Überschuß aber zum roten Imin.

Die Leukoverbindung ist stark basisch; sie wird aus ihrer Lösung in Aceton-Äther von $\frac{1}{10}$ -HCl oder $\text{-H}_2\text{SO}_4$ herausgenommen; dabei entsteht ein schwer lösliches Chlorhydrat bezw. ein unlösliches Sulfat. Die Lösung der Substanz in ziemlich starker Salzsäure wird von Wasser gefällt und scheidet mit Zinnchlorür ein sehr schwer lösliches Doppelsalz aus.

Rotes Imin, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$.

Die Emeraldinbase wird in kalter, benzolischer Lösung von trockenem Bleisuperoxyd zum wasserstoffärmeren Imin oxydiert. Man schüttelt die Lösung von 5 g blauer Base in 1250 ccm Benzol mit 50 g Bleisuperoxyd unter Zufügen von ca. 50 g Natriumsulfat drei Stunden lang an der Maschine; dann wird die blutrote Lösung mehrere Male sorgfältig filtriert, um Spuren von durchgerissem Bleisuperoxyd zu beseitigen. Nach dem Konzentrieren auf etwa 200 ccm scheidet sich das Oxydationsprodukt (4 g) krystallinisch ab; durch Umkrystallisieren aus Benzol wird es in dunkelroten, zugespitzten Krystallblättchen gewonnen.

Prüft man das Verhalten der umkrystallisierten Substanz gegen $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure, so findet man darin die Beimischung eines gleichfalls roten, viel schwächer basischen Imins. Zum großen Teil wird es zwar von den benzolischen Mutterlaugen zurückgehalten, aber es war nie möglich, durch Umkrystallisieren die Verunreinigungen vollständig abzutrennen. Die Reinigung gelingt durch Überführung des Imins in sehr verdünnte Säure, aber nur, wenn man dabei sehr vorsichtig und rasch arbeitet, da die chinoide Verbindung, wie später gezeigt wird, in Säure sehr leicht zersetzt wird.

Wir lösen 2 g Imin in 100 ccm Chloroform und verdünnen mit Äther auf 4 l; die Lösung wird in 8 Portionen geteilt. Jede derselben wird im Scheidetrichter zusammen mit 600 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure fünf Sekunden lang vorsichtig bewegt und 15 Sekunden zum Absitzen stehen gelassen. Dann lassen wir von der sauren Schicht, in der das fein verteilte Sulfat suspendiert ist, 500 ccm schnell in überschüssiges verdünntes Ammoniak einlaufen und werfen das Übrige, weil Emulsionen die Abtrennung verzögern. Jede Portion wird zu frischem Ammoniak gegeben. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit verjagt man mit einem raschen Luftstrom den darin enthaltenen Äther. Die ausgeschiedenen Flocken saugt man ab, wäscht mit Eiswasser rasch und trocknet sie auf Tonplatten und im Vakuumexsiccator; die Substanz ist so gut wie vollständig vom schwächer basischen Rot befreit. Das schokoladebraune Produkt wird schließlich aus trockenem Benzol umkrystallisiert; es scheidet sich beim Konzentrieren und Abkühlen der Lösung in schönen, seidenglänzenden Blättchen aus. Da das Präparat hartnäckig etwas Benzol zurückhält, wurde es für die Analyse bei 120° im Vakuum zur Konstanz getrocknet; die Farbe wird dabei dunkler braun. Für die Bestimmung I diente das rohe, für II das mit Säure gereinigte Produkt.

I. 0.2126 g Sbst.: 0.6225 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — II. 0.1860 g Sbst.: 0.5420 g CO_2 , 0.0875 g H_2O . — I. 0.1472 g Sbst.: 20.6 ccm N (20° , 723 mm). — II. 0.1374 g Sbst.: 19.0 ccm N (20° , 735 mm).

$C_{24}H_{18}N_4$. Ber. C 79.50, H 5.01, N 15.49.

Gef.(I) » 79.86, » 5.37, » 15.14.

» (II) » 79.47, » 5.26, » 15.21.

Das rote Imin schmilzt bei 195—196° unter Polymerisation. Es löst sich außerordentlich schwer in Äther und in siedendem Hexan, auch schwer in heißem Alkohol und Aceton, leicht in heißem, schwer in kaltem Benzol, in Chloroform schon in der Kälte leicht. Die Farbe in all diesen Solvenzien ist tief gelbstichig rot. In Anilin löst sich die Substanz leicht mit bläustichig roter Farbe, die beim Erhitzen allmählich in rötlich-violett umschlägt und dann beim Erkalten noch blauer violett wird.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlich violett, viel blauer als die von Emeraldin.

Die Chloroform-Äther-Lösung der Base wird von $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure sofort entfärbt; dabei wird das Salz fast vollständig in grünen Flocken abgeschieden. Zersetzung unter Chinonbildung tritt viel leichter ein als bei dem blauen Imin, z. B. beim Kochen mit doppelt-normaler Schwefelsäure.

Chlorwasserstoff wird von dem roten Imin leicht an den chinoiden Kern angelagert. Die Lösung der Base in Chloroform und Alkohol liefert mit alkoholischer Salzsäure eine dunkelblaue flockige Fällung, deren Chlorgehalt der Aufnahme von 3 Mol. Chlorwasserstoff entspricht.

0.3170 g Sbst.: 0.2840 g AgCl.

$C_{24}H_{18}N_4 + 3HCl$. Ber. Cl 22.55. Gef. Cl 22.15.

Das Salz ist kein Trichlorhydrat, sondern es enthält einen Teil vom Chlor aromatisch gebunden. Bei dieser Reaktion entsteht aber keine einheitliche Substanz, sondern Gemische von schwachen violetten Basen mit wenig von einer blau gefärbten, indifferenten Substanz.

Polymerisation des roten Imins.

Am glattesten erfolgt die Bildung eines Polymerisationsschwarzes beim Erhitzen des Imins mit Wasser im Einschlußrohr. Wir brachten die Substanz dafür in feine Verteilung durch Anreiben mit Wasser (für 1 g Sbst. 100 ccm Wasser) und Schütteln mit Glaskugeln an der Maschine; dann wurde die Suspension in ein Rohr eingefüllt und 4 Stunden lang auf 150—170° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine zusammengebackene, feste Masse, tiefschwarz und glänzend. Das Wasser hatte nichts von der Substanz aufgenommen; Ammoniak war nicht abgespalten.

Das Schwarz wurde nach sorgfältigem Pulvern mit siedendem Alkohol extrahiert zur Entfernung von Spuren löslicher blauer Substanz und dann bis zur völligen Konstanz (die bei 100° nicht zu erreichen war) bei 150° getrocknet. Die Substanz ist sehr schwer ver-

brennlich. Für die Stickstoffbestimmung wurde sie gut mit pulverförmigem Kupferoxyd vermischt, doch dauert die Analyse auch dann 6—8 Stunden.

0.2183 g Sbst.: 0.6380 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 15.5 ccm N (26°, 730 mm).

(C₂₄H₁₈N₄)_x. Ber. C 79.50, H 5.01, N 15.49.

Gef. » 79.71, » 5.02, » 15.19.

Um dem Polymerisationsprodukt für die Versuche feinere Verteilung zu geben, wurde es mit verdünnter Salzsäure und Glaskugeln lange geschüttelt und dann aus dem Chlorhydrat wieder frei gemacht durch Kochen mit 5-prozentiger Sodalösung, so lange, als Salzsäure in Lösung ging.

In den gewöhnlichen Solvenzien ist die Substanz unlöslich; gegen konzentrierte Schwefelsäure und einige Lösungsmittel, die man bei Anilinschwarz anwenden kann, verhält es sich diesem sehr ähnlich, aber es scheint noch etwas schwerer löslich zu sein. Für den folgenden Vergleich hat ein nach den Angaben von A. Müller¹⁾ und von R. Nietzki²⁾ dargestelltes Präparat gedient, das sorgfältig von löslichen Verunreinigungen befreit worden war.

Lösungsmittel	Anilinschwarz	Polymerisationsschwarz
Schwefelsäure	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe.	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe.
Phenol	Beim Verreiben und gelinden Erwärmen schwer löslich mit tiefblauer Farbe. Bei stärkerem Erhitzen wird die Flüssigkeit weniger gefärbt; beim Abkühlen wird sie blaugrün.	Äußerst schwer löslich, färbt blau an, wird beim Erhitzen violett, beim Erkalten wieder blau.
Anilin	Sehr schwer löslich mit violetter Farbe beim Erwärmen.	Äußerst schwer löslich mit violetter Farbe.
Nitrobenzol	Beim Erwärmen schwer löslich, tiefblaue Farbe. Beim Erhitzen weniger gefärbt, röter.	Beim Erwärmen schwer löslich, etwas violetter. Beim Erhitzen ebenso.
Naphthalin	Schwer löslich mit rötlich violetter Farbe.	Schwer löslich mit rotvioletter Farbe.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1871, 228 und Wagners Jahresber. 1871, 775.

²⁾ Diese Berichte 9, 616 [1876]; Verhandl. des Vereins zur Beförder. des Gewerbefleißes 58, 227 [1879].

Das Polymerisationsschwarz wird von schwefliger Säure nicht verändert und von verdünnter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.12) beim Kochen nicht angegriffen. Es liefert aber Chinon beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure.

Bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt das Polymerisationsprodukt ein Acetylderivat, das in Anilin und Schwefelsäure unlöslich ist; es war nur dunkler grau gefärbt, aber sonst sehr ähnlich und ebenso zusammengesetzt wie das unter gleichen Bedingungen gebildete Derivat von Anilinschwarz.

Chlorhydrat von Polymerisationsschwarz. Wir haben die feingepulverte Substanz mit Salzsäure geschüttelt und das abfiltrierte, grünlich schwarze Chlorhydrat im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet bis zur Konstanz, die sehr langsam erreicht wurde. Für Bestimmung I. schüttelten wir 24 Stunden mit *n*-Salzsäure, dann 20 Stunden mit starker ätherischer Salzsäure, für II. 50 Stunden mit *n*-Salzsäure, für III. 24 Stunden mit 20-prozentiger Salzsäure.

I. 0.1470 g Sbst.: 0.0560 g AgCl. — II. 0.2350 g Sbst.: 0.0950 g AgCl. — III. 0.2550 g Sbst.: 0.1010 g AgCl (Bestimmungen nach Carius).

(C₂₄H₁₈N₄.HCl)_x. Ber. Cl 9.10.

Gef. » I. 9.42, II. 9.99, III. 9.79.

Verschiedene Präparate von Anilinschwarz (Müller-Nietzkis Schwarz für I. und Guyards Schwarz für II.) nahmen beim Schütteln mit *n*-Salzsäure mehr Chlorwasserstoff auf; das Chlor in dem gebildeten Salz zeigt kein einfaches Verhältnis zum Stickstoff.

I. 0.2375 g Sbst.: 0.1350 g AgCl. — II. 0.2330 g Sbst.: 0.1340 g AgCl.

Gef. Cl I. 14.05, II. 14.22.

Polymerisation unter anderen Bedingungen. Das Imin erleidet auch schon größtenteils Polymerisation, wenn man es in fein verteilter Form stundenlang mit Wasser am Rückflußkühler kocht. Dabei entsteht ein schönes Schwarz, das sich von dem beschriebenen Polymerisationsschwarz wie von gewöhnlichen Anilinschwarzpräparaten durch viel größere Löslichkeit in Schwefelsäure, Phenol, Anilin usw. unterscheidet. Schwarze Polymerisationsprodukte von wiederum etwas abweichenden Eigenschaften entstehen bei der Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure auf das Imin in der Kälte; in diesem Falle wird ein Teil des Stickstoffs durch Sauerstoff ersetzt. Neben dem Schwarz entstehen zugleich in wechselnden Mengen blaue Basen, nämlich Emeraldin und noch mehr von dem schwächer basischen sauerstoffhaltigen Imin, das im folgenden beschrieben wird.

Erste Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins.

Erstes rotes Imin, C₂₄H₁₇ON₃.

Das rote Imin der Emeraldinreihe mußte zur Reinigung durch Salzbildung mit sehr verdünnter Mineralsäure von einem schwächer

basischen, ähnlich gefärbten Imin befreit werden, das stets bei der Oxydation des Emeraldins in benzolischer Lösung durch Bleisuperoxyd als Nebenprodukt auftritt. Wenn es sich nur um die Isolierung der schwächeren Base handelte, haben wir die oxydierte Emeraldinlösung auf die Hälfte konzentriert und mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Äther vermischt. Dann haben wir mehrmals mit H_2SO_4 ausgeschüttelt und die Lösung, wenn sie neue Säure nicht mehr anfärbte, mit etwas Ammoniak und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie eingeengt und mit Petroläther gefällt. Wir erhielten die schwache Base als backsteinrotes Pulver in einer Ausbeute von 8—10 % des Emeraldins. Das Imin läßt sich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol gut reinigen; es bildet eine prächtige, dunkelrotbraune, bronzeglänzende Krystallisation, die aus zweiseitig zugespitzten, mikroskopischen Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 216—217°, also weit höher wie der des sauerstofffreien Imnis, und zum Unterschied von diesem schmilzt es unverändert.

Für die Analyse ist die Substanz bei 120° im Vakuum von anhaftendem Benzol befreit worden.

0.2416 g Sbst.: 0.7048 g CO_2 , 0.1055 g H_2O . — 0.1330g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 732 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 79.29, H 4.72, N 11.59.
Gef. » 79.56, » 4.88, » 11.20.

Die Lösungen des Imins in indifferenten Solvenzien sind tief gelblichrot, verglichen mit der Base des Emeraldins weniger gelb und eher zugleich etwas blautichig. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rein und tief blau.

Die Substanz ist in Chloroform und in heißem Benzol sehr leicht löslich, auch in kaltem Benzol leicht, in Äther äußerst wenig und in siedendem Hexan nur minimal löslich. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in siedendem, schwer in kaltem Aceton; die Löslichkeit ist also in Alkohol warm beträchtlicher als in Aceton, in der Kälte umgekehrt. Anilin löst leicht mit tieferer Farbe, die beim Kochen langsam violett und dann beim Abkühlen rein blau wird.

Das Imin reagiert nicht mit HNO_3 -Säuren, dagegen mit H_2SO_4 -Schwefelsäure reagiert es etwas. Mit 2-n-Schwefelsäure entsteht blaugrünes Sulfat, das durch Erwärmen unter reichlicher Chinonbildung zer setzt wird.

Beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 150—170° wird die Substanz ähnlich dem stark basischen Imin zu unlöslichem Schwarz polymerisiert. Das Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure

schwer mit rein blauer Farbe; es ist in siedendem Anilin fast unlöslich und färbt nur ein wenig violett an.

Erste Leukobase, $C_{24}H_{21}ON_3$.

Das rote Imin läßt sich glatt mit Phenylhydrazin reduzieren. Wir versetzten die siedende Lösung von 1 g Substanz in 400 ccm Benzol tropfenweise mit einer verdünnten, benzolischen Lösung des Phenylhydrazins; zuerst schlug die Farbe in Blau um, und dann hellte sie sich zu schwachem Gelb auf. Durch Konzentrieren auf 30 ccm und Versetzen mit demselben Volumen Gasolin wurde die Leukobase abgetrennt. Man kann sie aus Benzol umkrystallisieren. Besser löst man sie in wenig Aceton, verdünnt mit viel Äther und entfärbt mit Tierkohle; dann wird die Flüssigkeit konzentriert und wieder mit Petroläther gefällt. In krystallisierter Form, farblosen mikroskopischen Prismen, bekamen wir die Substanz nur bei langsamem Abkühlen ihrer Lösung in Ligroin. Die Leukobase ist sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Sie schmilzt, nicht ganz scharf, bei 194—195°.

0.1400 g Sbst.: 0.4010 g CO_2 , 0.0733 g H_2O . — 0.1040 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber. C 78.42, H 5.77, N 11.46.

Gef. » 78.12, » 5.86, » 11.43.

Die Substanz ist schwächer basisch als die Leukobase des Emeraldins; die Aceton-Äther-Lösung reagiert nicht mit $\frac{1}{10}$ -Säuren.

Oxydation der Leukobase.

In der sauerstoffhaltigen Reihe oxydiert sich die Leukobase viel leichter als in der Emeraldinreihe; die Einwirkung des Luftsauerstoffs führt nur zum halbchinoiden blauen Imin, das sich zum roten leicht weiter oxydieren läßt mit Hilfe von Silberoxyd. Wenn man die Acetonlösung des Leukoprodukts in Wasser gießt und die feine Suspension mit etwas Natronlauge versetzt, so entsteht an der Luft ein dunkelblaues Pulver. In allen Lösungen ist es schön blau gefärbt, auch in konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Zwischenglied der Oxydation ist stärker basisch als das rote Imin, aber schwächer als Emeraldin.

Zweite Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins.

Blaues Imin, $C_{24}H_{19}ON_3$.

Wir lösen je 5 g *p*-Oxy- und *p*-Amino-diphenylamin zusammen mit 50 ccm Salzsäure in 1 l heißen Wassers, kühlen auf 15—20° ab und versetzen mit 64 g 3-prozentigem Wasserstoffsuroxyd; durch Einrühren von etwas Eisenvitriollösung (ca. 0.25 g) wird die Oxy-

dation eingeleitet, die in 5 Minuten beendet ist. Man verdünnt mit etwas mehr Wasser, macht sodaalkalisch und wäscht auf dem Filter gründlich aus; beim Trocknen erhält man in fast quantitativer Ausbeute das dunkelblau gefärbte Rohprodukt. Es ist durch etwas Schwarz und eine kleine Menge des zugehörigen roten Imins verunreinigt, aber wider Erwarten nur mit Spuren von Emeraldin. Zur Reinigung schüttelt man das Blau aus Chloroform-Äther-Lösung mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure aus, die mit dem roten Imin nicht reagiert. Aus dem grünlich-blauen Sulfat wird die Base mit Soda frei gemacht und dann aus konzentrierter, benzolischer Lösung mit Gasolin gefällt oder aus heißem Benzol umkrystallisiert.

Schön krystallisiert, in Rosetten blauer Nadelchen, erhielten wir das Imin aus warmem Hexan, worin es äußerst schwer löslich ist. Es schmilzt bei 148—149°.

0.1220 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber. N 11.53. Gef. N 11.77.

Die Substanz ist in Alkohol und Benzol sehr leicht in der Wärme löslich, leicht in der Kälte, sehr leicht in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Äther. Die Lösungen sind rein blau, nur die ätherische und benzolische ist blauviolett. In Eisessig ist die Farbe grün, in Anilin kalt blau, beim Kochen wird sie violett und nach dem Erkalten wieder wie anfangs. In jeder Hinsicht ist dieses Imin der entsprechenden Verbindung in der I. sauerstoffhaltigen Reihe äußerst ähnlich. Auch in der Basizität; es läßt sich mit $\frac{1}{40}$ -Säure aus ätherischer Lösung extrahieren, aber nicht, wenn sie sehr verdünnt ist.

Das sauerstoffhaltige Blau verhält sich wie Emeraldin beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150°; es wird zum Teil zur Leukobase reduziert, die sich in farblosen, silberglänzenden Blättchen abscheidet, anderenteils unter Oxydation zu einem unlöslichen Schwarz polymerisiert.

Zweites rotes Imin, $C_{24}H_{17}ON_3$.

Die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die kalte, benzolische Lösung der beschriebenen blauen Base nach Art der Oxydation des Emeraldins verläuft sehr rasch; nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendet. Das Oxydationsprodukt krystallisiert leicht; beim Konzentrieren der Lösung erhält man es sogleich in schönen, hellroten Blättchen mit kupfrigem Glanze; sie sind lanzett- und wetzsteinförmig. Beim Umkrystallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 222—223° (das isomere Rot: dunkler rote, lange Nadeln. Schmp. 216—217°).

0.2254 g Sbst.: 0.6524 g CO₂, 0.0974 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 14.4 ccm N (12°, 732 mm).

C₂₄H₁₇ON₃. Ber. C 79.29, H 4.72, N 11.59.
Gef. » 78.94, » 4.83, » 11.29.

Das Imin ist mit etwas bläulichiger, tieferer Farbe in Chloroform sehr leicht löslich, in siedendem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer, in Äther minimal-löslich. In diesen Eigenschaften ist es dem Isomeren sehr ähnlich; einen deutlichen Unterschied gibt konzentrierte Schwefelsäure: es löst sich zunächst rötlich-violett, und die Farbe wird erst allmählich blauviolett. In Lösung ist die Farbe des zweiten roten Imins etwas weniger intensiv als die des ersten; wir fanden (mit 0.05 g Sbst. in 10 ccm Chloroform und 90 ccm Alkohol) das Verhältnis 5:6.

ⁿ/₁₀-Schwefelsäure reagiert nicht mit der Substanz; 2-*n*-H₂SO₄ bildet ein blaugrünes Salz und allmählich schon in der Kälte Chinon.

	Emeraldinbase	Rotes Imin der Emeraldinreihe	Rote Imine der beiden sauerstoffhaltigen Emeraldinreihen	Blaue Imine der beiden sauerstoffhaltigen Emeraldinreihen
Formel	C ₂₄ H ₂₀ N ₄	C ₂₄ H ₁₈ N ₄	C ₂₄ H ₁₇ ON ₃	C ₂₄ H ₁₉ ON ₃
Löslichkeit in Alkohol	schwer löslich	sehr schwer löslich	ziemlich leicht in der Wärme, ziemlich schwer kalt	leicht
Löslichkeit in Aceton	leicht löslich	schwer löslich	ziemlich schwer warm, schwer kalt	sehr leicht
Farbe in Alkohol	blau	gelbstichig rot	rot, etwas bläulichiger	blau
Farbe in Benzol	violettrot	gelbstichig rot	rot, etwas bläulichiger	blauviolett
Farbe in konzentrierter Schwefelsäure	karminrot	rötlich-violett	Imin d. I. Reihe: blau; Imin d. II. Reihe: zuerst rötlich-violett, dann blau	blau
Verhalten der indifferenten Lösung gegen ⁿ / ₁₀ -Schwefelsäure	vollständig gefällt	vollständig gefällt	wirkt nicht ein	vollständig gefällt.

Zweite Leukobase, $C_{24}H_{21}ON_3$.

Auch in dieser Reihe lassen sich die beiden gefärbten Basen mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung leicht reduzieren. Das Leukoderivat, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 198—200°; am schönsten krystallisiert erhält man es aus dem blauen Imin beim Erhitzen mit Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse* sind dieselben wie bei den vorausgehend beschriebenen Leukobasen.

0.2470 g Sbst.: 0.7109 g CO_2 , 0.1264 g H_2O . — 0.1186 g Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber. C 78.42, H 5.77, N 11.46.
Gef. » 78.50, » 5.71, » 11.69.

Die Leukoverbindung wird vom Luftsauerstoff leicht oxydiert, namentlich bei Gegenwart einer Spur Alkalilauge.

Die wichtigsten Merkmale der beschriebenen Imine sind in der Tabelle auf S. 2688 zusammengestellt.

364. F. Straus und F. Caspari: Über Dicinnamenyl-chlorcarbinole.

(II. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan¹⁾.)

(Eingegangen am 15. Mai 1907.)

Wirkt feuchtes Silberoxyd auf die Ketochloride der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons in ätherischer Lösung, so wird eines der beiden Chloratome durch die Hydroxylgruppe ersetzt.



Die Körper wurden früher schon als Di-cinnamenyl-chlor-carbinole bezeichnet²⁾ und stehen zu den Ketochloriden in der gleichen Beziehung wie Triphenylcarbinol zum Triphenylchlormethan. Derivate der Carbinole, Anhydride und Äther, sind bereits beschrieben und im Anschluß daran Vermutungen über die Eigenschaften der Carbinole selbst geäußert worden, die sich jedoch als unzutreffend erwiesen haben.

Wir haben wieder den gleichen Weg eingeschlagen, der sich bei der ersten Untersuchung in diesem Gebiete bewährt hatte, die Reaktion bei den durchweg höherschmelzenden und schwerer löslichen Derivaten des *p*-dichlor substituierten Ketons studiert und dann auf das

¹⁾ I. Mitteilung: F. Straus u. O. Ecker, diese Berichte **39**, 2977 [1906].

²⁾ Ebenda S. 2980.