

des Isoleucin-Kupfers. Für die Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0.2330 g Subst.: 0.0579 g CuO.

$C_{12}H_{24}N_2O_4Cu$. Ber. Cu 19.65. Gef. Cu 19.84.

Das Kupfersalz bildet blaßblaue, beim Befeuchten tiefblaue Blättchen. Es löst sich verhältnismäßig leicht in Wasser mit intensiv blauer Farbe und ist deutlich in Methylalkohol löslich, wenn auch schwerer wie die Kupfer-Verbindung des aktiven Isoleucins.

Über die Spaltung des inaktiven synthetischen Isoleucins mittels Hefe werde ich in einer demnächst folgenden Abhandlung berichten.

Berlin N., Institut für Zuckerindustrie.

254. Richard Willstätter und Jean Piccard: Über die Farbsalze von Wurster.

(XV. Mitteilung über Chinoide).

[Aus dem Chem. Laboratorium des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. April 1908).

In der Absicht, einen Beitrag zur Erklärung der Anilinfarben zu geben durch Untersuchung ihrer aromatischen Muttersubstanzen, haben wir vor vier Jahren die Beschreibung der einfachen Chinonimine begonnen. Die Untersuchung hat wenig zur Erklärung der Art und Intensität der chinoiden Farbstoffe beigetragen, da diese Imine der Erwartung entgegen farblos oder wenig gefärbt waren. Das eigentliche Ziel der Arbeit über Chinonimine wird erst jetzt erreicht, indem wir endlich¹⁾ über die Zusammensetzung der Wursterschen Salze Klarheit schaffen und mit diesen einfachsten Farbstoffen die Anilinfarben vergleichen.

In der Triphenylmethanreihe sind einige den Farbstoffen zugrunde liegende Imine bekannt durch die großen Arbeiten von Baeyer und Villiger und durch die Mitteilungen von Homolka, sowie von Nölting. Diese Imine sind alle mehr oder weniger gelb, und sie ändern sprunghaft und ganz und gar ihr optisches Verhalten bei der Bildung der Farbsalze.

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist eine durch meine Übersiedelung nach Zürich verzögerte Fortsetzung der VI. Mitteilung (mit A. Pfannenstiel, diese Berichte 38, 2244 [1905]); sie steht auch in Beziehung zur VIII. und XIII. Mitteilung (mit L. Kalb, diese Berichte 39, 3474 [1906] und mit Ch. M. Moore, diese Berichte 40, 2665 [1907]).

Willstätter.

Formel des Imins	Farbe des Imins		Farbsalz
	in Substanz	in Lösung	
$\text{HN:C}_6\text{H}_4\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2)^1)$. .	—	gelb	Döbners Violett
$\text{HN:C}_7\text{H}_6\text{:C}(\text{C}_7\text{H}_6\text{.NH}_2)^2)$	—	orange gelb	Neufuchsin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:C}_6\text{H}_4\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_5)^3)$	Kryst. rot ⁴⁾	rot ⁵⁾	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:C}_6\text{H}_4\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH.C}_6\text{H}_5)^4)$	braun durchsichtig	braunrot	Viridin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:C}_6\text{H}_4\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH.C}_6\text{H}_5)^2)^1)$.	Krystalle schwarz ⁴⁾	rotbraun	Anilinblau
$\text{C}_2\text{H}_5\text{.N:C}_{10}\text{H}_6\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{.N}[\text{CH}_3]_2)^6)$.	rotbraun	orange gelb	Viktoria- blau R.

In der Benzolreihe liegen scheinbar die Verhältnisse gerade so wie bei den Anilinfarbstoffen:

$\text{O:C}_6\text{H}_4\text{:NH}$ farblos,

$\text{O:C}_6\text{H}_4\text{:N.CH}_3$ Lösung hellgelb, Krystalle schwach gelblich,

$\text{O:C}_6\text{H}_4\text{:N.C}_6\text{H}_5$ Lösung gelb, Pulver gelbrot,

$\text{HN:C}_6\text{H}_4\text{:NH}$ farblos,

$\text{HN:C}_6\text{H}_4\text{:N.CH}_3$ Lösung hellgelb, Krystalle farblos,

¹⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte **37**, 2848 [1904].

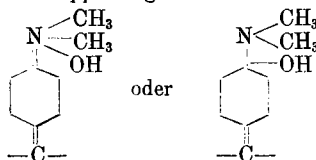
²⁾ Privatmitteilung von Homolka; cfr. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe (III. Aufl.), S. 119; A. Hantzsch, diese Berichte **33**, 758 [1900].

³⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte **37**, 597 [1904].

⁴⁾ Die Pulverfarbe ist nicht beschrieben worden.

⁵⁾ Die Bezeichnung »rot« besagt nichts über die Intensität, die wahrscheinlich weit hinter der eines Farbstoffs zurücksteht.

⁶⁾ E. Nölting und K. Philipp, diese Berichte **41**, 579 [1908]. Es ist Nölting und Philipp gelungen, auch aus einem tertiären Farbstoff, dem Naphthoblau, außer dem farblosen Carbinol eine damit isomere Farbbase zu isolieren. Diese Base ist sehr interessant. Nölting und Philipp wollen die Frage, ob die Base die Gruppierung:



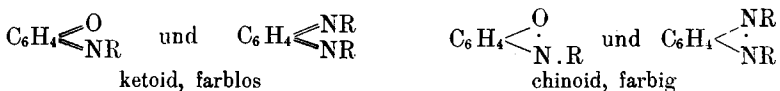
enthalte, unerörtert lassen; aber ihre genauen Angaben reichen wohl schon hin, um die Formel eines Ammoniumhydroxyds auszuschließen. Die Substanz ist ja löslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Und sie kann auch deshalb nicht die Konstitution des Farbstoffes haben, weil sie andere Farbe hat.

$\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ Lösung hellgelb, Krystalle farblos,
 $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Lösung gelb, Krystalle hellgelb,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Lösung hellrot, Pulver hellgelbrot.

Da sind die Mono- und Di-imine des Benzochinons farblos bis gelb. Es sind aber auch seit langem rote und blaue Farbsalze bekannt, die an Nuance und Intensität den Triphenylmethanfarbstoffen beinahe gleichen. Sie entstehen bei der Oxydation der *p*-Phenylen-diamine; es sind die Salze von Wurster. Auf diese Parallele zwischen Benzolreihe und Triphenylmethanreihe in den Iminen und andererseits in den Farbsalzen haben wir in der VI. Mitteilung hingewiesen; wir folgerten: »Die Untersuchung der Chinonimine hat nun als etwas Neues ergeben, daß chinoide Verbindungen in zwei verschiedenen Zuständen existieren.« Und wir nahmen damals an, die Existenz der gefärbten Reihe lasse sich am besten verstehen, wenn man darin nach den Ideen von Baeyers eine andere Natur der Doppelbindung annehme.

Den gelben Iminen und den Farbsalzen (z. B. in der Triphenylmethanreihe) darf man nicht die gleiche Struktur zuschreiben. Das ginge gegen die Umlagerungstheorie von A. Hantzsch¹⁾: »Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen.« Wir möchten hinzufügen: die Umlagerung ist auch intermolekular möglich; das wird aus dem Folgenden ersichtlich sein.

Neuerdings hält es Hantzsch²⁾ für möglich, die intensive Farbe einiger Chinonimine und die Farblosigkeit anderer, naheverwandter Chinonimine durch Strukturverschiedenheit im Sinne der Formel zu erklären:



Zusammensetzung und Konstitution der Wursterschen Salze.

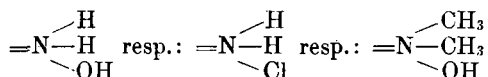
Schon ehe Hantzsch diesen Gedanken präzisiert hat, und während wir mit der Untersuchung der Chinonimoniumsalze beschäftigt waren, hat F. Kehrman³⁾ sehr beachtenswerte Ansichten »Über farbige und farblose Diimine« geäußert. Er hält es für »sehr wahrscheinlich, daß viele der tiefgefärbten Oxydationsprodukte chinoider Natur, welche aus einfachen Aminen durch Oxydationsmittel entstehen und durch Reduktion in dieselben zurückverwandelt werden können,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1084, 3072 [1906].

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **20**, 1889 [1907].

³⁾ Diese Berichte **38**, 3777 [1905].

chinhydronartige Substanzen sind«. Und im besonderen spricht er die von C. L. Jackson und D. F. Calhane¹⁾ beschriebenen grünen und blauen Oxydationsprodukte des *p*-Phenylendiamins und des Dibrom-*p*-phenylendiamins als chinhydronartige Additionsprodukte an. Kehrman sagt endlich: »Ob es für die Wursterschen Oxydationsprodukte zutrifft, darüber müssen weitere Versuche Aufschluß geben, und an anderer Stelle²⁾: »Die von v. Baeyersche modifizierte Rosenstielsche Carboniumformel ist zweifelsohne der beste Ausdruck der Tatsachen. Es ist garnicht sicher, ob Farbstoffe mit den Gruppen:



überhaupt jemals dargestellt worden sind und nicht vielmehr bisher nur in der Phantasie der Chemiker existiert haben. Jedenfalls bedarf die Verbindung $HN : \langle \text{---} \rangle : N(CH_3)_2 Cl$ und ähnliche nochmaliger eingehender Untersuchung.«

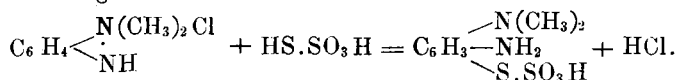
Diese von ihm selbst gegebene Anregung hat allerdings Kehrman im folgenden Jahre unbeachtet gelassen, als er³⁾ gemeinsam mit H. Prager eine Reihe tieffarbiger Oxydationsprodukte aus Diaminophenol, Diaminokresol, Diaminothymol beschrieben und ihnen allen die Konstitutionsformeln ganz chinoider Verbindungen zuerteilte, ohne sie mit einer Bestimmung des Oxydationswertes zu bestätigen.

C. Wurster⁴⁾ hat in v. Baeyers Laboratorium bei der Oxydation der alkylierten *p*-Diamine die unbeständigen, tiefgefärbten Verbindungen entdeckt, die wir nach ihm benennen. Er hat folgende empirische Formeln aufgestellt:

Roter Farbstoff aus Aminodimethylanilin: $C_6H_{11}N_2Br$.

Blauer Farbstoff aus Tetramethylphenylendiamin: $C_{10}H_{15}N_2Br$.

Als chinoide Salze gelten diese Oxydationsprodukte, seitdem A. Bernthsen⁵⁾ in seinen schönen Arbeiten über Methylenblau den Nachweis geführt hat, daß das Rot von Wurster chinonartig reagiert, indem es Thioschwefelsäure anlagert. Bernthsen formuliert diese Reaktion folgendermaßen:



¹⁾ Diese Berichte **35**, 2495 [1902]; Amer. Chem. Journ. **31**, 209 [1904]; H. H. Pringsheim, diese Berichte **38**, 3354 [1905].

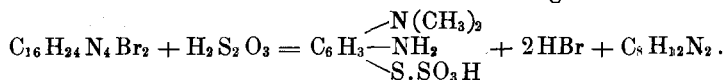
²⁾ Diese Berichte **38**, 2960 [1905]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 3437 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **12**, 1803 (mit R. Sendtner), 1807 (mit E. Schobig), 2071 [1879]. Siehe auch diese Berichte **19**, 3195, 3217 [1886].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **230**, 162 [1885] und **251**, 11, 49, 82 [1889].

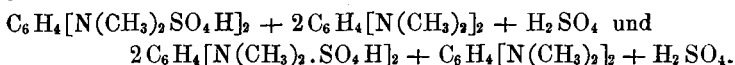
Diese Auffassung des Farbstoffs als Chinonimoniumsalz hat dann R. Nietzki¹⁾ durch die Formel: $\text{HN}:\langle \text{---} \rangle:\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$ ausgedrückt.

Wir haben den roten Farbstoff von Wurster in reiner Form dargestellt, monatelang haltbar. Er ist in Substanz grün; die Lösung ist an Farbe und Intensität fuchsinähnlich. Diese Verbindung ist halbbichinoid; zur Bestimmung der Oxydationsstufe von Chinonimoniumsalzen haben wir an diesem Beispiel Methoden ausgebildet. Die Elementaranalyse entscheidet eigentlich schon für $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{Br}$ anstatt $\text{C}_8 \text{H}_{11} \text{N}_2 \text{Br}$. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür zur Ausgangsbasis werden 2 Atome Wasserstoff verbraucht von 432 g des Farbstoffs. Die Oxydation des Diamins führt mit 1 Atom Brom pro Molekül zur maximalen Färbung und mit 1 Molekül Brom zur Entfärbung, nämlich zur Bildung eines ganz chinoiden Salzes. Die Addition von Thio-sulfat an den Farbstoff verläuft nach der Gleichung:



Viel weniger beständig als der Farbstoff ist das ganz chinoides Derivat des Amino-dimethylanilins. Aber auch seine Isolierung und zwar in der Form des krystallisierenden Nitrats ist gelungen. Es ist fast farblos. Mit der Leukobase vereinigt es sich zum Wursterschen Rot; auch bei partieller Reduktion entsteht der Farbstoff.

Das Oxydationsprodukt des Tetramethyl-phenylendiamins ist von Wurster nur als Ferrocyanat zur Analyse gebracht worden. Wir haben zwei chinoides Sulfate aus der tetramethylierten Base untersucht: ein schön krystallisierendes, tieffarbiges Salz, das sich mit intensiver blauer Farbe löst und ein in festem Zustand farbloses, in Lösung schwach gefärbtes Salz. Die Bestimmung der Oxydationsstufe ergibt hier kompliziertere Verhältnisse. Das Farbsalz scheint $1/3$ -, das schwachfarbige Salz $2/3$ -chinoid zu sein, gemäß den Formeln:



In ihrer Zusammensetzung, namentlich in dem einfacheren Fall bei dem roten Farbstoff, entsprechen also die Salze von Wurster den Chinhydrone. Daß überhaupt bei Chinoniminen chinhydroneartige Verbindungen auftreten können, daran hat F. Kehrmann erinnert; bei dem Dihydrophenazin²⁾ und Phenyl-dihydrophenazin³⁾ kennt

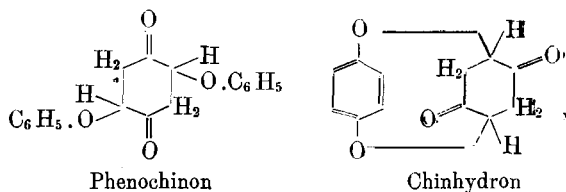
¹⁾ Organische Farbstoffe, z. B. V. Aufl. [1906], S. 199.

²⁾ A. Claus, Ann. d. Chem. **168**, 10 [1873]; O. Hinsberg und H. Garfunkel, Ann. d. Chem. **292**, 260 [1896].

³⁾ F. Kehrmann, Ann. d. Chem. **322**, 71 [1902].

man solche Derivate seit langem. Auch die Erscheinungen bei der vorsichtigen Oxydation von Benzidin, die tiefblauen Oxydationsprodukte des Benzidins, sind von R. Willstätter und L. Kalb auf die Bildung einer chinhydronartigen Zwischenstufe zurückgeführt worden¹⁾.

Es fragt sich nun, ob nur hinsichtlich der Oxydationsstufe oder auch im Verhalten und in der Konstitution Analogie besteht zwischen den Chinhydrone und den entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen. Für die Konstitution der Chinhydrone haben C. L. Jackson und G. Oenslager²⁾ einen Ausdruck gesucht in der bekannten Acetalformel, und dann A. Valeur³⁾, sowie in einer eingehenden Arbeit Th. Posner⁴⁾ in Strukturbildern, z. B.:



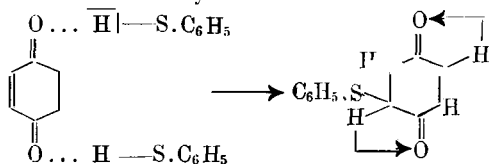
die man als Phenolätherformeln bezeichnen könnte. Aber alle diese Versuche, mit Strukturformeln die Chinhydrone zu erklären, sind unzulänglich, indem sie den Hauptmerkmalen, der Farbe und der Leichtdissoziierbarkeit⁵⁾, nicht Rechnung tragen. Es bleibt gewiß nichts anderes übrig, als die Addition der Komponenten in den Chinhydrone und ähnlichen Verbindungen mit den Partialvalenzen zu erklären. Die Chinone betätigen ihre starke Residualaffinität hauptsächlich an den beiden Sauerstoffatomen (damit läßt sich das Verhalten der Chi-

¹⁾ Dissertation von L. Kalb, München, Juli 1905. — Diese Dissertation ist von der öfters zitierten Arbeit von Kehrman unabhängig und vor ihr gedruckt. — Ferner R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte **39**, 3474 [1906].

²⁾ Diese Berichte **28**, 1614 [1895].

³⁾ Thèses, Paris 1900, Gauthier-Villars, und Ann. chim. phys. [7] **21**, 546 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **336**, 85 [1904]. Als ein Hauptargument für seine Chinhydronformeln betrachtet Posner den Verlauf der Oxydation von Thiophenochinon. Im Sinne unserer Anschauung über Chinhydrone würde das Schema die erste Phase der Oxydation ausdrücken:

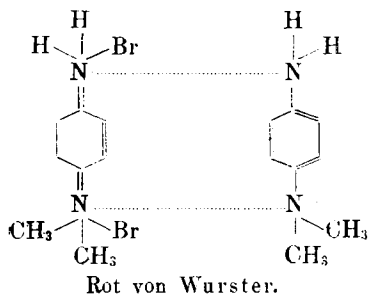


⁵⁾ vfr. H. A. Torrey und H. Hardenbergh, Amer. Chem. Journ. **33**, 167 [1905].

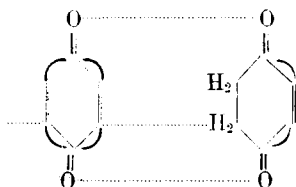
noide an Hand der Ketonformeln am besten verstehen), und auch die Phenole bekunden bei vielen Additionsreaktionen Partialaffinität an den Hydroxylgruppen. Diese Auffassung führt zu folgenden Formeln¹⁾ der Phenochinone und Chinhydrone:



und zu einem gleichartigen²⁾ Ausdruck für die Salze von Wurster, wie z. B.:

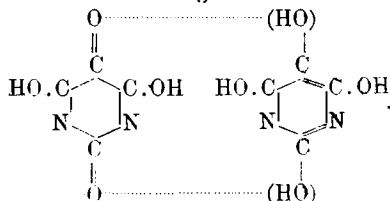


¹⁾ Diese Ansicht hat bereits mein Mitarbeiter J. Parnas in seiner Dissertation (Über Naphthochinone, München 1907, S. 38) niedergelegt. Schon zuvor hat G. Urban eine ähnliche Anschauung in folgender Chinhydroneformel ausgedrückt:



(Monatsh. f. Chem. 28, 299 [1907]); diese Formel trägt aber der Salzbildung der Chinhydrone nicht Rechnung. Willstätter.

²⁾ Als eine chinhydroneartige Verbindung von Alloxan und Dialursäure ist das Alloxantin nach O. Piloty und R. Finckh (Ann. d. Chem. 333, 22 [1904]), sowie nach M. Sillmer und J. Stieglitz (Amer. Chem. Journ. 31, 661 [1904]) aufzufassen. Die von diesen Forschern vorgeschlagenen acetalartigen Formeln wären nach unserer Auffassung zu modifizieren wie folgt:



Die Salze von Wurster sind nun wohl in der Zusammensetzung den Chinhydrone streng analog, aber nicht konstitutionell: während die Chinhydrone durch Lösungsmittel äußerst leicht zerlegt werden, existieren die Wursterschen Salze in wäßriger Lösung mit intensiver Farbe ohne merkliche Dissoziation in die Komponenten; nur in saurer Lösung sind sie dissoziiert. Diesen wichtigen Unterschied kann man durch einen Vergleich mit dem Benzol erklären, das nach der Formel von Kekulé ein Olefin, nach der Interpretation von Thiele ein gesättigtes, stabiles Gebilde ist. Wenn bei den Chinhydrone, wie es bei Phenochinonen und dem Chinonresorcín angenommen werden muß, die Formel ein einseitig-chinoides, starres Gebilde darstellt, so bedeutet sie ein leicht dissoziierbares Produkt, dem spezifische Lösungsfarbe fehlt. In den Wursterschen Salzen denken wir uns aber die Komponenten zu einem homogenen Gesamtmolekül verbunden. Für die der Zusammensetzung nach teilweise chinoiden Verbindungen, die wir ihrer Eigenart nach als verteilt chinoid erklären, schlagen wir die Bezeichnung *meri*-chinoid vor (von »μερικόν« teilweise). Das Rot von Wurster ist demnach *meri*-Chinondimethyldiimoniumbromid zu nennen. Die ganz chinoiden Verbindungen, z. B. die schwachfarbigen Immoniums Salze aus *p*-Phenylendiamin und Dimethylphenylendiamin, bezeichnen wir als *holo*-chinoid.

Mit den Chinhydrone und den *meri*-Chinoiden zeigen manche anorganische, tieffarbige Verbindungen das Gemeinsame¹⁾, daß sie einen Bestandteil in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthalten, z. B. Schwefelsesquioxyd, Ferriferrohydroxyd, Berliner Blau und Ultramarin²⁾.

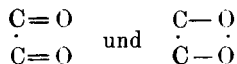
Nach unserer Erklärung soll in den *meri*-chinoiden Verbindungen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei oder drei Molekülen (oder Benzolkernen) angenommen werden, ähnlich wie es intranuclear die Theorie der Isorrhopesis von E. C. C. Baly³⁾, C. H. Desch und A. W. Stewart zur Erklärung der Absorption bei gewissen Carbonylverbindungen annimmt. Nach Baly und Desch zeigt bei aliphatischen Tautomeren (z. B. Acetessigester) weder Keto- noch Enolform ein Absorptionsband, hingegen tritt es bei dynamischem Gleichgewicht zwischen beiden Formen auf. Eine ähnliche Art von Oszillation, wie in den tautomeren Wasserstoffverbindungen, nehmen

¹⁾ cfr. J. Parnas, Dissertation, München 1907, S. 38.

²⁾ K. A. Hofmann und W. Metzner, diese Berichte **38**, 2482 [1905].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **85**, 1029 [1904]; **87**, 766 [1905]; Proc. Chem. Soc. **22**, 33, 34, 35 [1906].

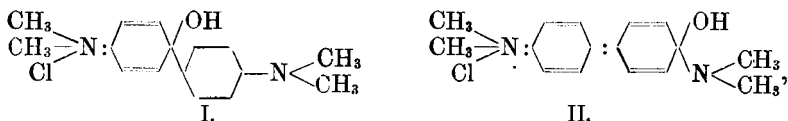
Baly und Stewart bei Dicarbonylverbindungen an, und sie bezeichnen den Bindungswechsel bei α -Diketonen zwischen den Formen:



und ebenso zwischen den Carbonylen der Chinone als Isorrhöpesis, und sie führen darauf die gelbe Farbe dieser Verbindungen zurück. Diese Erklärung der Farbe durch die Annahme einer intramolekularen Oszillation könnte von den Chinonen nur übertragen werden (und das ist zweifelhaft) auf die analogen *holo*-chinoiden Imine in der Benzolreihe und Triphenylmethanreihe, welche schwachfarbig und gelb sind.

Den weiteren Schritt zur Annahme intermolekularen (oder auch internuclearen) Zustandsausgleichs wird man machen müssen, um den Sprung von der Farbe der Chinone und der Imine zu den optischen Eigenschaften der Farbstoffe zu erklären.

Es sind schon auf den verschiedensten Gebieten auffallend tieffarbige Verbindungen beschrieben, die man nun durch die Betrachtung als *meri*-chinoid und durch die Parallele mit den Wursterschen Salzen erklären kann. Ein sehr interessanter Fall ist die Oxydation des Tetramethylbenzidins¹⁾ zu chinoiden Verbindungen. Eine gelbe Salzreihe (*holo*-chinoid) wurde beschrieben und eine auf derselben Oxydationsstufe stehende tiefgrüne. Für die letztere sind zwei Formeln zur Wahl gestellt worden:



von denen wir heute der ersten den Vorzug geben. Sie zeigt den einen Kern chinoid, den andern aromatisch, und sie stellt die Möglichkeit innermolekularen Ausgleichs dar.

Ähnlich ist die Bildung von Farbsalzen aus Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen²⁾ zu interpretieren. Auch die tieffarbigen Salze der Tetraarylhydrazine von H. Wieland³⁾ erscheinen in diesem Zusammenhang als *meri*-chinoid verständlich.

Der *meri*-chinoiden Zustand scheint gewöhnlich in Salzen der teilweise chinoiden Oxydationsstufe aufzutreten, aber nicht ausschließlich. Daß gewisse Farbbasen, z. B. viele Derivate des Diphenylamins, spezifische Farben aufweisen, deutet auf eine ähnliche intra-

¹⁾ R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte **37**, 3761 [1904].

²⁾ R. Willstätter und M. Goldmann, diese Berichte **39**, 3765 [1906].

³⁾ H. Wieland und St. Gambarjan, diese Berichte **39**, 1499 und 3036 [1906].

molekulare Beziehung hin zwischen Chinoniminkern und amidiertem oder hydroxyliertem aromatischem Kern. So fassen wir die Base des Emeraldins¹⁾ (Azurin) als *meri*-chinoid, das durch Oxydation daraus gebildete rote Imin als *holo*-chinoid auf, dessen Polymerisationsprodukt Anilinschwarz wieder als *meri*-chinoid. Man macht durch diesen Vergleich mit den Salzen von Wurster einen Schritt zur Erklärung des Satzes²⁾ von R. Scholl³⁾: »Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert — oder verändert — werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.«

Zur Erklärung der chinoiden Farbstoffe.

Zwischen dem Rot von Wurster und dem Fuchsin besteht weitgehende Ähnlichkeit: in der Farbe der Lösung, in der Farbe der sauren Lösung und in der Farbe der Imine⁴⁾. Das Rot von Wurster entsteht aus einem Molekül Imoniumsalz und einem Molekül Amin; das Blau von Wurster erhielten wir aus einem Molekül Imoniumsalz und zwei Molekülen Amin. Die schwachfarbige Komponente addiert die farblose und bildet dadurch den Farbstoff. Ebenso setzen sich Döbners Violett und Fuchsin im Molekül zusammen aus einem schwachfarbigen Imoniumsalz mit einem oder zwei Aminen. Die Zusammensetzung der Wursterschen Salze erklärt also die Eigenschaften des Anilinfarbstoffs aus seinen Komponenten und macht die bisher so auffällige Erscheinung verständlich, daß die Triphenylmethanfarbstoffe Salze gelber Imine sind.

Bei diesem Vergleich ist die Konstitution der Wursterschen Salze und namentlich die physikalische Erklärung ihrer Farbe noch ganz außer Betracht geblieben; sie kommt in zweiter Linie.

Die Beständigkeit der *meri*-Chinonimoniumsalze in Lösungen, die einen Gegensatz zum Verhalten der Phenochinone und Chinhydrone bildet, macht es sehr wahrscheinlich, daß die Komponenten zu einem Gebilde von einem eigentümlich ausgeglichenen Zustand verbunden sind, den man mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol ver-

¹⁾ R. Willstätter und C. W. Moore, diese Berichte **40**, 2665 [1907].

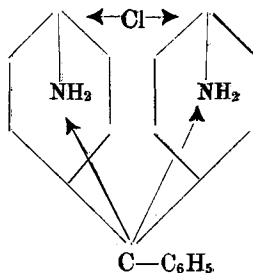
²⁾ Man könnte den Satz auch formulieren: »teilweise Umwandlung der chromophoren Gruppen einer Verbindung in auxochrome ermöglicht sprunghafte Farbvertiefung«.

³⁾ Diese Berichte **40**, 934 [1907].

⁴⁾ Das symmetrische Chinondimethylimin ist als Base bekannt, das asymmetrische natürlich nur in Salzform.

gleichen kann. Das gilt für die Wursterschen Salze und für die analogen Farbstoffe, die gleichfalls *meri-chinoid* sind.

Mit dieser Schlußfolgerung aus den Eigenschaften der Wursterschen Salze bringen wir eine Stütze zu der neuen Theorie Adolf von Baeyers¹⁾ für die Konstitution der Anilinfarbstoffe. Die Theorie von Baeyers besteht erstens darin, daß eine Verteilung des chinoiden Zustands im Molekül des Anilinfarbstoffs auf zwei oder drei Benzolkerne angenommen wird. Und zweitens geht von Baeyer noch einen Schritt darüber hinaus mit einer speziellen physikalischen Erklärung, die auf der Annahme von Oszillationen beruht. Die Anschauung von Baeyers findet in folgender Formel des Violetts von Döbner Ausdruck:

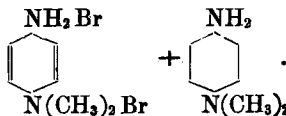


In unserer Betrachtung liegt nur der eine Unterschied von der Theorie v. Baeyers, daß wir in den Fuchsoniminen auf Grund ihrer Farbe lediglich einen Zustand der Isorrhöpesis beschränkt auf den chinoiden Kern selbst, in den Farbsalzen aber *meri-chinoiden* Ausgleich zwischen zwei oder drei Kernen annehmen.

Zusammenfassung. Die Imine in der Triphenylmethanreihe und in der Benzolreihe sind analog; die chinoiden Farbstoffe und die Wursterschen Salze sind analog. Da diese *meri-chinoid* sind, nehmen wir einen ähnlichen Zustand in den Farbstoffen an, die früher als einseitig chinoid betrachtet worden sind. *Meri-chinoid* nennen wir die Verteilung des teilweise chinoiden Zustandes in der ganzen Verbindung.

Experimenteller Teil.

Asymm. *meri-Chinon-dimethyldiimoniumbromid*
(Rot von Wurster).



Die Salze von Dimethyl- und Tetramethylphenylendiamin eignen sich sehr gut zur Unterscheidung von Chinonen hinsichtlich ihrer

¹⁾ Ann. d. Chem. 351, 152 [1907].

Oxydationsenergie. Willstätter und Parnas¹⁾ haben gezeigt, daß *o*- und *p*-Benzochinon, Diphenochinon und *amphi*-Naphthochinon auf verdünnten Jodwasserstoff, auf Guajactinktur u. a. kräftig wirken, α - und β -Naphthochinon dagegen nicht. Ebenso wenig reagieren die letzteren mit den alkylierten Diaminen. (Nur β -Naphthochinon minimal auf Tetrasalz), während die zwei Benzochinone und Diphenochinon sofort intensive Farbe hervorrufen.

Wurster und Sendtner geben an, daß für die Oxydation der Dimethylbase nahezu 2 Atome Brom erforderlich seien, daß man aber vorteilhaft etwas weniger Brom und zwar nur $1\frac{1}{2}$ Atome anwende. Wir finden, daß der Farbstoff am glattesten mit 1 Atom Brom gebildet wird. Läßt man in die Lösung des Diamins in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform unter Kühlung Brom, verdünnt mit dem gleichen Solvens, tropfenweise einfließen, so fällt in quantitativer Ausbeute ein trocknes Pulver von grüner Farbe aus; seinen Gehalt an chinoider Substanz fanden wir aber bei der colorimetrischen Untersuchung nicht entfernt der angewandten Brommenge entsprechend, und beim Umkrystallisieren verminderte sich die Ausbeute an Farbstoff stark. Es ist vorteilhafter, das *meri*-chinoide Salz nach Wurster und Sendtner in Eisessiglösung zu bereiten. Die Ausbeute ist etwas geringer, aber es ist reiner. Wir ließen unter Rühren und gelinder Kühlung in die Eisessiglösung der Base die verdünnte Bromlösung einfließen mit der Vorsicht, daß sie weder auf die Kolbenwand noch auf den Rührer auftropfte. Der Niederschlag war schwarzgrün und feinflockig. Er wurde an der Pumpe mit Eisessig, mit Äther, mit Holzgeist und wieder mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute schwankt zwischen 80 und 90% der Theorie.

Zur Reinigung des Farbsalzes krystallisiert man es wiederholt aus siedendem Methylalkohol um. Man übergießt kleine Portionen (0.6 g) des Rohproduktes mit heißem Holzgeist (30 ccm), kocht unter kräftigem Schütteln kurz auf und filtriert schnell in ein auf -40° gekühltes Gefäß. Die warm gesättigte Lösung ist etwa einprozentig. Zwischen 40 und 50% an reinem Salz scheiden sich aus. So erhält man das Bromid als eine flimmernde, voluminöse, schwarze Krystallisation mit starkem metallischem Glanz. Sie besteht aus länglichen, meist sechseckigen, mitunter rechteckigen Blättchen. Bei langsamer Abscheidung entstehen mehr als millimetergroße Täfelchen. Die Farbe der festen Substanz ist merkwürdigerweise niemals rot. Das feine Pulver ist grün, die Krystalle sind unter dem Mikroskop in der Durchsicht grün, die dünneren blaugrün. Die Substanz ist luft-

¹⁾ Diese Berichte 40, 1406 [1907].

beständig: Reine Präparate sind monatelang unverändert haltbar. Den Schmelzpunkt finden wir in Übereinstimmung mit der Literaturangabe bei 146—147° (korr.); dabei findet Zersetzung statt.

Das Bromid löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer, Eisessig wird in der Kälte nicht angefärbt. Die Farbe ist in verdünnter Lösung bläulichrot, in dicker Schicht gelblich rot, in großer Konzentration mehr blaustichig. Sie stimmt mit großer Annäherung in der Nuance überein mit der Farbe des Diamantfuchsin (B. A. S. F. extra), nur konzentriert ist sie mehr blau. 1 g Wurstersches Rot (Bromid) ist colorimetrisch äquivalent 0.26 g Diamantfuchsin (Chlorid).

Verdünnte Mineralsäuren entfärben die Lösung des Farbstoffes, Neutralisation stellt die Farbe wieder her. In sehr wenig doppelt-normaler Salzsäure löst sich das Bromid mit gelber Farbe auf, in viel Säure farblos. Die konzentrierte Lösung wird in einer Minute dunkelblau, dabei kondensiert sich das Wurstersche Rot zu einem neuen Farbsalz, dessen Base mit roter Farbe in Äther löslich ist. Wir sind im Begriff, diese Umwandlung eingehender zu untersuchen.

Sehr verdünnte Alkalien zerstören das Wurstersche Rot, und beim Neutralisieren bildet sich nur ein kleiner Teil des ursprünglichen Farbstoffes von neuem.

Die rote Lösung wird sowohl durch schweflige Säure und durch Zinnchlorür entfärbt, wie auch schon bei vorsichtiger Oxydation durch Eisenchlorid oder Brom. Im letzteren Fall ruft Zufügen von Leukochlorid die Farbe wieder hervor. Verdünnte Lösungen des Wursterschen Rotes werden durch sehr wenig Tetramethylphenylendiaminsalz violett gefärbt, durch mehr blau; auf Zusatz von viel Dimethylverbindung schlägt die Farbe wieder in Rot um.

Das Wurstersche Salz, in verdünnter Salzsäure gelöst, bläut Jodkaliumstärkepapier. In viel Wasser gelöst, zeigt es mit Jodkalium keine Reaktion, aber auf Zusatz der geringsten Spur Säure erfolgt Entfärbung. In konzentrierter Lösung wird durch Jodkalium ein krystallisiertes, schwarzes Jodid gefällt.

Quantitative Untersuchung des Wursterschen Rotes.

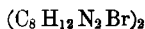
I. Durch Ausbeutebestimmung: Die Oxydation von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin mit 1 Atom Brom liefert in 80—90-prozentiger Ausbeute ein Oxydationsprodukt, das sich beim Umkrystallisieren an Farbwert und Oxydationswert nur geringfügig ändert. Bei einem nicht besonders günstigen Versuch erhielten wir 87% eines Präparates (27.3 g aus 19.8 g Base), das verglichen mit umkrystallisiertem, reinem Wursterschen Salz 94.5-prozentig war.

Wäre der Farbstoff ganz chinoid, so könnte die Ausbeute höchstens $\frac{1}{2}$ Mol. 100-prozentiger oder 1 Mol. 50-prozentiger Substanz sein.

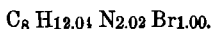
II. Durch Elementaranalyse. Sie soll zwischen der ganz chinoiden Formel:



und der halbchinoiden



Ausschlag geben, deren Differenz im Wasserstoff 0.44% beträgt. Trotzdem wir mit besonderer Sorgfalt zu hohen Wasserwerten vorbeugten, entschied die Verbrennung zugunsten der wasserstoffreicheren Formel. Die Analysen ergaben das Atomverhältnis:



Für die Bestimmung II haben wir dreimal umkrystallisierte Substanz verwendet, für alle übrigen zweimal umkrystallisierte. Bei der Bestimmung IV wurde das Brom in verdünnter, kalter Lösung gefällt, die Bestimmung V geschah nach Carius. Die Angabe Wursters, daß das Brom durch verdünnte Salpetersäure nur langsam herausgenommen werde, hat sich also nicht bestätigt.

I. 0.2410 g Sbst.: 0.3899 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — II. 0.2366 g Sbst.: 0.3865 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — III. 0.2522 g Sbst.: 29.4 ccm N (17°, 735 mm). — IV. 0.2165 g Sbst.: 0.1881 g Ag Br. — V. 0.1951 g Sbst.: 0.1644 g Ag Br.

C₈H₁₁N₂Br. Ber. C 44.62, H 5.15, N 13.05, Br 37.17.

C₈H₁₂N₂Br. » » 44.43, » 5.59, » 12.97, » 37.01.

Gef. C I 44.12, II 44.55, H I 5.56, II 5.67.

» N 13.01, Br IV 36.97, V 36.88.

III. Colorimetrisch. a) Bestimmung der maximalen Färbung einer gegebenen Menge Diaminsalz mit wechselnden Mengen Brom. Ergebnis: für 1 Mol. Diaminsalz ist 1 Atom Brom erforderlich.

Je 1.05 mg Dimethylphenylendiaminchlorhydrat in 100 ccm Wasser werden versetzt mit 0.4, 0.5, 0.6 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Bromlösung. Die maximale Färbung trat deutlich mit 0.5 ccm (entsprechend 1 Atom Brom) ein.

b) Ermittlung derjenigen Menge von Wursterschem Salz, die colorimetrisch übereinstimmt mit der Farbe aus überschüssiger Leukoverbindung mit 1 Atom Brom. Ergebnis: Annähernd 216 g Wurstersches Rot sind farbäquivalent einem Atom Brom plus überschüssigem Diaminsalz.

Wir fanden z. B. mit der Lösung aus 60 mg Diaminsalz mit 8 mg Brom in 2 Liter Wasser übereinstimmend die Lösung von 20.0 mg Wursterschem Rot (ber. 21.5 mg).

IV. Durch titrimetrische Reduktion mit Zinnchlorür. 432 g Wurstersches Rot erfordern 2 Atom Wasserstoff.

Beschreibung	Angewandte Substanz	Zinnchlorür $\frac{1}{100}$ -n.	Atome Wasserstoff für $C_{16}H_{24}N_4Br_2$	Prozentgehalt an halbchinoider Substanz
Rohprodukt	0.1074	45.6	1.83	91.6
1-mal kryst.}	0.0514	22.9	1.93	96.6
	0.0500	22.4	1.93	96.6
2-mal kryst.}	0.0537	24.2	1.94	97.2
	0.0500	22.7	1.96	98.0
3-mal kryst.}	0.0519	23.2	1.93	96.3
	0.0500	22.6	1.95	97.7

Für die Titration wurde die Substanz in ca. 25 ccm 2-n. Salzsäure gelöst. Sie ist darin leichter löslich als in Wasser, und das Ende der Reaktion ist schärfer erkennbar als in einer schwächer sauren Lösung. In der sauren Flüssigkeit ist das Rot entfärbt, man kann das Ende am sichersten, wenn auch etwas umständlich, durch Tüpfeln auf eine weiße Marmorplatte erkennen; darauf färbt sich anfangs ein Tropfen der Lösung schnell rot, gegen Ende der Titration hellrot, schließlich bleibt er farblos. (Empfindlicher ist die Probe im Reagensglas mit Kreide). Bequemer und schärfer erkennt man das Ende, indem man den blauen Kondensationsfarbstoff, der oben erwähnt wurde, als Indicator dienen läßt. Er bildet sich in so verdünnter Lösung in recht geringer Menge und verschwindet nach der Reduktion des Wursterschen Salzes mit einem Schlage. Die Lösung bleibt meist ganz schwach rosa. Drittens kann man das Ende der Titration auch scharf mit Hilfe von Tetramethylphenylendiamin erkennen, dessen Oxydationsfarbe in der sauren Lösung nur aufgehellt wird. Wenn man irgend eine Menge der Tetrabase zufügt, so dient das Wurstersche Blau als Indicator. Das erste und das dritte Verfahren eignen sich allgemein für die Titration chinoider Salze.

Bei der Reduktion des Wursterschen Rotes wird Dimethylphenylendiamin zurückgebildet, das wir mit dem Ausgangsmaterial identifiziert haben.

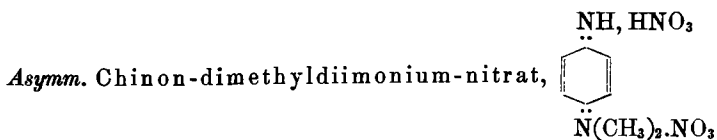
V. Durch Oxydation zum farblosen ganzchinoiden Salz: 1 Mol. Dimethylphenylendiamin wird durch 2 Atome Brom unter intermediärer Bildung von Wursterschem Farbsalz entfärbt.

0.0418 und 0.0610 g Dimethylphenylendiaminchlorhydrat, gelöst in 2-n. Salzsäure wurden entfärbt durch 0.0334 und 0.0435 g, entsprechend 2.09 und 1.86 Atomen Brom. Dabei ergab die Tüpfelprobe auf Marmor zunehmendes, dann abnehmendes Rot.

0.0615 g Wurstersches Bromid wurden entfärbt durch ca. 0.0215 g, entsprechend 1.89 Atomen Brom.

VI. Addition von Thiosulfat: Die Hälfte des im Wursterschen Rot enthaltenen Dimethylphenylendiamins wird zurückgebildet.

1.08 g Wurstersches Rot wurde mit überschüssigem Natriumthiosulfat und 2-n. Essigsäure bis zur Auflösung und Entfärbung geschüttelt. Aus der Flüssigkeit isolierten wir durch Alkalischemachen und Ausäthern das Dimethylphenylendiamin in einer Ausbeute von 0.34 g (berechnet 0.34 g).



Wir begegneten dem farblosen *holo*-chinoiden Salz, als wir mit Hilfe von nitrosen Gasen Dimethylphenylendiamin in schwefelsaurer Lösung oxydierten, wie bei der Darstellung des chinoiden Sulfates aus der Tetramethylbase. Unter diesen Bedingungen liefert aber das Sulfat der Dimethylbase das chinoide Nitrat. Zur Darstellung löst man 0.5 g Dimethylbase in 50 ccm Alkohol und 2.5 ccm 40-prozentiger Salpetersäure, kühlt mit Eis-Chlorcalcium-Mischung ab und leitet nitrose Gase ein. Zunächst fällt grünes *meri*-chinoides Salz aus. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis Flüssigkeit und Niederschlag hell sind und ein Tropfen der Suspension mit Wasser keine rote Färbung mehr gibt. Die aus hellgelben Prismen bestehende Ausscheidung wird auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton abgepreßt und für die Analyse ganz kurz im Vakuum getrocknet.

0.2080 g Sbst.: 40.5 ccm N (14°, 727 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 21.66. Gef. N 21.80.

Titration mit Zinnchlorür: 0.0725 g und 0.0482 g Sbst. erforderten 50.1 und 33.8 ccm $\frac{1}{100}$ -n. SnCl_2 , d. i. 90 und 92 % der Theorie für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$.

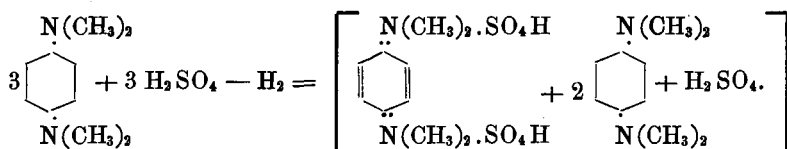
Das chinoide Salz ist sehr unbeständig. Es zersetzt sich schon bei kurzem Aufbewahren vollständig. Beim Erhitzen verpufft es, beim Kochen mit Alkohol wird es zu Wursterschem Rot reduziert, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entwickelt es lebhaft Formaldehyd. In Wasser löst es sich fast ohne Farbe, konzentriert hellgelb; auf Zusatz von Dimethylphenylendiaminsalz entsteht das intensive Rot. Dasselbe tritt bei partieller Reduktion mit Zinnchlorür ein, wenn man mit Calciumcarbonat die Säure abstumpft. Mit sehr wenig Tetramethylphenylendiaminsalz gibt das chinoide Nitrat ein blaustichiges Rot, mit mehr Tetrasalz tritt rein blaue Farbe auf.

Chinoide Salze des Tetramethyl-phenylendiamins.

Das gefärbte Oxydationsprodukt der Tetrabase soll als Wurstersches Blau bezeichnet werden. Wurster und Schobig haben es als Ferrocyanat, aber nicht in der Form eines einfachen Salzes analysiert. Bei der Oxydation des Diaminsulfates mit Stickoxyden entstehen sukzessive zwei partiell chinoide Salze: zuerst schöne schwarze Kristalle, die mit intensiv blauer Farbe löslich sind, dann ein so gut wie farbloses Salz, das aber in Lösung Farbe zeigt, allerdings viel schwächer als das erstere. Im Oxydationswert verhalten sich die zwei Salze wie 1 : 1.5.

Zur Darstellung des Farbsalzes lösten wir 1 g Tetramethylphenylendiamin in 10 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol und leiteten unter Kühlung nitrose Gase bis zur Bildung eines reichlichen Niederschlages ein, der nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther dunkle Prismen mit grünlichem Metallglanz bildet. Sie sind in der Durchsicht unter dem Mikroskop grau mit grünlicher oder violetter Nuance. Das Pulver ist dunkelviolett. An der feuchten Luft riecht die Substanz nach Formaldehyd, auch trocken läßt sie sich nur kurz aufbewahren. Aus Alkohol kann man sie schön umkrystallisieren, aber nur unter starker Abnahme des Oxydationswertes. In verdünnter Salzsäure löst sich der Farbstoff mit schwacher, in Wasser mit intensiver Farbe, rein blau in großer Verdünnung, konzentriert violett, in dicker Schicht schließlich rot. In verdünnter Lösung ist die Farbe weniger, in konzentrierter Lösung mehr rot als Krystallviolett. Die Farbe läßt sich weder durch Zufügen von Leukobase, noch durch vorsichtige Oxydation mit Brom verstärken.

Dieses Farbsalz ist nicht halbchinoid, sondern nur $\frac{1}{3}$ chinoid. Aus Analyse und Titration scheint nämlich hervorzugehen, daß ein chinoides Molekül mit 2 Molekülen Diamin verbunden ist, daß also aus 3 Molekülen Tetramethylphenylendiaminsulfat unter Verlust von H_2 das partiell chinoides Salz entstanden ist:



Titration (mit Präparaten von 4 Darstellungen).

Subst.: 0.1352, 0.0792, 0.1203, 0.1580 g. 35.8, 20.4, 32.6, 43.0 ccm $\frac{1}{100}$ -SnCl₂.

Atome H für C₃₀H₅₂N₆(SO₄)₃. Ber. 2.0. Gef. 2.08, 2.06, 2.13, 2.14.

Schwefel: 0.2520 g Sbst.: 0.2060 g BaSO₄. — 0.3938 g Sbst.: 0.3290 g BaSO₄.

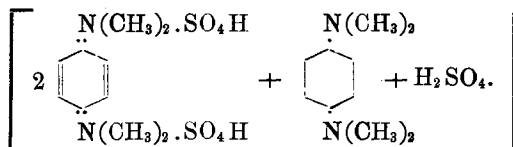
C₃₀H₅₂N₆(SO₄)₃. Ber. S 12.26. Gef. S 11.22, 11.47.

Die Substanz zeigt etwas niedrigeren Gehalt an Schwefelsäure und infolgedessen etwas höheren Oxydationswert, als der Formel entspricht.

Läßt man auf die alkoholisch-schwefelsaure Suspension des Farbsalzes überschüssige nitrose Gase einwirken, so bildet sich das höher oxydierte Salz. Da es bedeutend leichter löslich ist, so wenden wir für 1 g Tetramethylbase 3 ccm 50-prozentige Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol an und leiten unter guter Kühlung nitrose Gase ein, bis der

anfangs gebildete schwarze Niederschlag sich in eine fast farblose Krystallisation umgewandelt hat. Dieses Salz ist in trockenem Zustand bedeutend haltbarer als das vorige. An feuchter Luft entwickelt es ebenfalls Formaldehyd. In Wasser löst es sich mit viel schwächer blauer Farbe auf, als das drittelchinoide Salz, und diese Farbe wird auf Zusatz von Leukochlorid eine multiple.

Die Analysen stimmen annähernd zur Annahme, daß hier ein $\frac{2}{3}$ chinoides Sulfat vorliegt, entsprechend der Formel:



Titration (mit Präparaten von 3 Darstellungen).

Sbst.: 0.1589, 0.0981, 0.1265 g. 66.6, 41.7, 52.5 ccm $\frac{1}{100}$ -SnCl₂-Lösung.

Atome H für C₃₀H₅₄N₆(SO₄)₅. Ber. 4.0. Gef. 4.12, 4.16, 4.06.

Schwefel: 0.3725 g Sbst.: 0.4666 g BaSO₄

C₃₀H₅₄N₆(SO₄)₅ Ber. S 16.41. Gef. S 17.20.

255. Richard Willstätter und Erwin W. Mayer: Über Reduktion mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen
Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Die Reduktion von Phytol (C₂₀H₄₀O) zum gesättigten Alkohol bot uns eine Aufgabe, die mit den bekannten chemischen Methoden nicht zu lösen war. Da das Phytol unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist, versagt die so fruchtbare Methode von Sabatier und Senderens, die das Überleiten der Dämpfe über den erhitzten Katalysator fordert; auch das Verfahren von W. Ipatiew¹⁾ ist nicht anwendbar, weil Phytol schon beim mäßigen Erhitzen (gegen 150°) Zersetzung erleidet. Natrium oder Kalium mit Alkoholen sind ohne Wirkung. Der indirekte Weg der Reduktion, Addition von Halogenwasserstoff und darauf folgende Reduktion, führt nicht zum Dihydrophytol; das ungesättigte Phyten (C₂₀H₄₀) ist vielmehr auf diese Weise erhalten worden²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1281 [1907].

²⁾ R. Willstätter und F. Hocheder, Ann. d. Chem. **354**, 255 [1907].