

an Stelle des Säurerestes in die Mittelpunkte der Stickstoffkugeln, so kann man auch die Spaltung (Aktivierung) eines racemischen Ammo-

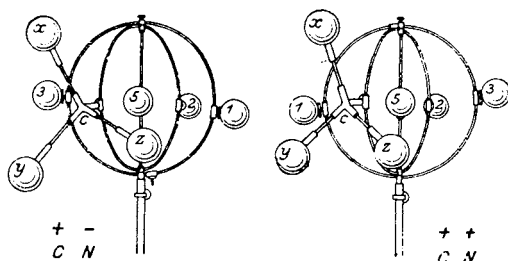


Fig. 5.

niumsalzes mit Hilfe einer optisch-aktiven Säure zur Anschauung bringen: Trennung der beiden zunächst entstehenden Stereoisomeren und Ersatz der aktiven Säure durch einen inaktiven Rest.

Auf die theoretischen Auseinandersetzungen, sowie auf einige Einzelheiten gedenke ich an anderem Orte zurückzukommen.

Das Ammonium-Modell wird von Hrn. Mechaniker E. Bühler in Tübingen, Neue Straße, nach meinen Angaben angefertigt.

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium, im April 1909.

319. Richard Willstätter und Stefan Dorogi: Über Anilinschwarz. II.

(XIX. Mitteilung¹⁾ über Chinoide.)

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

(Eingegangen am 11. Mai 1909.)

I. Theorie der Oxydation von Anilin zu Chinon.

Man nimmt an, der Weg vom Anilin zum Chinon bei der Einwirkung von Bichromat und Schwefelsäure führe über Phenylhydroxylamin und Aminophenol.

Im Handbuch von Beilstein²⁾ steht dies mit den Worten: »Bei der Bildung von Chinon aus Anilin sind als Zwischenprodukte Phe-

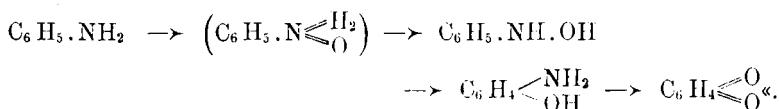
¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der XIII. Mitteilung über Chinoide (Anilinschwarz. I) von R. Willstätter und Ch. W. Moore, diese Berichte **40**, 2665 [1907].

²⁾ Ergänzungsband III, S. 255 [1904].

nylhydroxylamin und *p*-Aminophenol anzunehmen. (Bamberger, Tschirner, B. **31**, 1524 [1898].)«

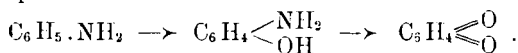
Das Lehrbuch von Bernthsen¹⁾ schreibt vom *p*-Chinon: »Seine Bildung aus Anilin durch Oxydation läßt sich stufenweise verfolgen: zunächst entsteht Phenylhydroxylamin, hieraus unter dem Einfluß von Säure *p*-Amidophenol. Aus diesem entsteht bei weiterer Oxydation das äußerst unbeständige Chiuonimid, C₆H₄O''(NH)'', und aus diesem hydrolytisch Chinon.«

Und die Monographie: »Über Chinone und chinoide Verbindungen« von J. Schmidt²⁾ gibt von Nietzkis Verfahren der Oxydation des Anilins an: Diese allbekannte Reaktion durchläuft verschiedene Zwischenstufen und ist, wie E. Bamberger nachgewiesen hat, durch folgendes Schema widerzugeben:

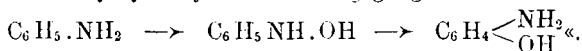


Diese Auffassung von dem Verlaufe der Oxydation wird also zurückgeführt auf die grundlegenden Untersuchungen von E. Bamberger über Arylhydroxylamine.

E. Bamberger und F. Tschirner³⁾ isolierten unter den Produkten der Oxydation von Anilin durch unterchlorige Säure *p*-Aminophenol und gründeten hierauf die Ansicht⁴⁾: »Durch diesen Tatbestand dürfte der Mechanismus der allbekanntesten Chinonbildung enträtelt sein: Anilin wird zu Benzochinon, indem es die Zwischenstufe des *p*-Amidophenols durchläuft:



Offenbar ist aber auch das Amidophenol nicht die erste Etappe auf diesem Oxydationswege, sondern durch Umlagerung aus zunächst erzeugtem β -Phenylhydroxylamin hervorgegangen:



An einer nachfolgenden Stelle⁵⁾ bemerkten Bamberger und Tschirner: »Die genetischen Beziehungen obiger Körper gelten natürlich nur für bestimmte Oxydationsbedingungen.«

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der org. Chemie von A. Bernthsen und E. Mohr, X. Aufl., S. 426 [1909].

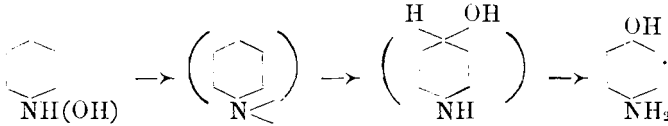
²⁾ l. c. S. 13 [1907].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1522 [1898] und Ann. d. Chem. **311**, 78 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte **31**, 1524 [1898].

⁵⁾ Diese Berichte **31**, 1527 Fußnote [1898].

Diese genetischer Beziehungen zwischen den Oxydationsprodukten des Anilins erörtert Bamberger in ähnlichem Sinne weiterhin in vielen gründlichen Arbeiten¹⁾, und er gibt in den Untersuchungen²⁾: »Über den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidphenole« das folgende genauere Bild von der Entstehung des Aminophenols unter der Annahme unbeständiger Zwischenprodukte:



Freilich wird in den wichtigen Arbeiten, die wir zitiert haben, nur gezeigt, daß man vom Anilin auf dem Umweg über Phenylhydroxylamin und Aminophenol zum Chinon gelangen kann, ob aber die Oxydation des Anilins zu Chinon nach der Methode von Nietzki wirklich über die angeführten Zwischenverbindungen führt, das ist nicht untersucht worden.

Darin stimmt auch Hr. Prof. Bamberger, mit dem wir die Frage zu besprechen Gelegenheit hatten, mit uns überein.

Phenylhydroxylamin.

Phenylhydroxylamin kann bei der Chinonbildung keine Rolle spielen, da es mit Bichromat und Schwefelsäure gar kein Chinon liefert. Wie aus den Arbeiten von E. Bamberger³⁾ bekannt ist, wird das Hydroxylamin von Bichromat und Schwefelsäure in der Kälte einfach zu Nitrosobenzol oxydiert. Wir können hinzufügen, daß auch dann kein oder fast kein Chinon entsteht, wenn Phenylhydroxylamin selbst stundenlang oder einen Tag lang mit 25-proz. Schwefelsäure in der Kälte behandelt wird, ehe man Bichromat einwirken läßt. Die Geschwindigkeit der Umlagerung in Aminophenol ist eben in der Kälte sehr gering.

Anilinschwarz.

Das Schema:

Anilin \rightarrow Phenylhydroxylamin \rightarrow Aminophenol \rightarrow Chinon
wird dem schon von R. Nietzki⁴⁾ erkannten Zusammenhang zwischen Anilinschwarz und Benzochinon nicht gerecht.

¹⁾ E. Bamberger und F. Tschirner, diese Berichte **32**, 1675 [1899].

²⁾ E. Bamberger, diese Berichte **33**, 3600, 3642 [1900]. Diese Berichte **34**, 61 [1901]. Diese Berichte **35**, 3886 [1902]. Diese Berichte **40**, 1893 [1907].

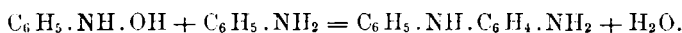
³⁾ Diese Berichte **27**, 1347 und 1548 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte **10**, 1934 [1877]; Ann. d. Chem. **215**, 125 [1882]; diese Berichte **19**, 1467 [1886].

Unter den Bedingungen der Oxydation des Anilins nach Nietzki beobachten wir als erstes Zwischenprodukt Anilinschwarz. Jeder Tropfen Bichromat erzeugt nämlich in der kalten sauren Lösung sofort den äquivalenten Niederschlag von Anilinschwarz-sulfat¹⁾. Sobald alles Anilin gefällt ist, wird der Niederschlag vom weiteren Oxydationsmittel angegriffen und zu Chinon oxydiert.

Das so erhaltene Anilinschwarz enthält keinen Sauerstoff. Es ist kein Derivat des Phenylhydroxylamins oder des Aminophenols; in der Tat liefern diese beiden Verbindungen kein Anilinschwarz.

Aber dann wäre es noch denkbar, daß Phenylhydroxylamin doch intermediär gebildet und mit Anilin zu Amino-diphenylamin kondensiert würde. Diese Annahme ist in einer Arbeit von W. Nover²⁾ entwickelt worden. W. Nover führt nämlich unter Berufung auf Bamberger an, daß *p*-Amidodiphenylamin sich bilde durch Vereinigung von Phenylhydroxylamin und Anilin bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oder Alaunlösung nach folgender Gleichung:



Die Versuche von E. Bamberger und J. Lagutt³⁾ haben aber nur ergeben, daß beim Schmelzen von Phenylhydroxylamin mit Anilin und Anilinsalz oder beim Kochen von Phenylhydroxylamin mit Anilin in schwefelsaurer Lösung neben anderen Produkten eine kleine Menge von Amidodiphenylamin auftritt, und daß Amidodiphenylamin auch aus Phenylhydroxylamin allein bei der Einwirkung von Aluminiumsulfatlösung entsteht⁴⁾. Allein unter den Bedingungen der Nietzkischen Oxydation und mit der Geschwindigkeit der Anilinschwarz-Bildung reagieren Phenylhydroxylamin und Anilin nicht mit einander.

Das Aminodiphenylamin hält Nover für ein Zwischenprodukt der Bildung von Anilinschwarz aus Anilin. Er schreibt: »Das Verhalten der wichtigsten organischen Base, des Anilins, bei der Oxydation ist noch nicht völlig aufgeklärt. Man wußte noch nicht, an welcher Stelle in der tabellarischen Zusammenstellung von Bamberger die Emeraldin- und Anilinschwarz-Bildung abzweigt. Mit vorliegender Arbeit ist dieser Punkt gefunden, so daß jetzt das Verhalten des Anilins bei der Oxydation beinahe vollständig vorliegt. Im Fol-

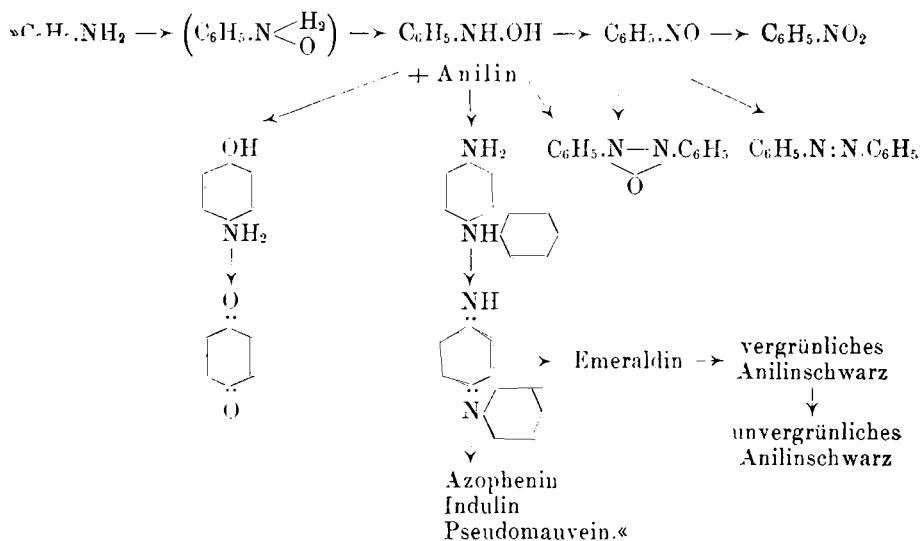
¹⁾ Siehe J. Fritzsche, Journ. für prakt. Chem. [1] **20**, 454 [1840] und **28**, 293 [1843].

²⁾ Diese Berichte **40**, 288 [1907].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1500 [1898]; E. Bamberger und F. Tschirner, diese Berichte **31**, 1522 [1898]; Ann. d. Chem. **311**, 78 [1900].

⁴⁾ E. Bamberger und F. Brady, Ann. d. Chem. **311**, 84 Fußnote [1900].

genden ist die Tabelle, in die die Abzweigung eingetragen ist, wiedergegeben:



Novers Annahme der Rolle von Aminodiphenylamin bei der Oxydation des Anilins zu Schwarz hat keinen Zusammenhang mit den Tatsachen und wird durch folgende Beobachtungen widerlegt:

1. Aminodiphenylamin gibt mit Bichromat-Schwefelsäure in der Kälte überwiegend Emeraldin, während dieses bei der nämlichen Oxydation des Anilins nicht auftritt.

2. Aminodiphenylamin gibt mit Bichromat-Schwefelsäure nur etwa 60 % Chinon unter den bekannten Bedingungen, unter welchen Anilin über 85 % Chinon liefert.

3. Aus einer Mischung von Phenylhydroxylamin und Anilin wird mit Bichromat-Schwefelsäure zuerst das Phenylhydroxylamin zum Nitrosobenzol oxydiert und dann das Anilin zu Anilinschwarz.

Um den Verlauf der Oxydation des Anilins zum Benzochinon genauer beschreiben zu können, ist es notwendig, mehr über die Bildung von Anilinschwarz und über seine Konstitution zu wissen. Bis jetzt ist nur erkannt, daß Anilin zuerst zum Anilinschwarz, einem indaminartigen Farbstoff, oxydiert wird, und daß dessen oxydative Spaltung Chinon liefert.

II. Zur Kenntnis von Anilinschwarz.

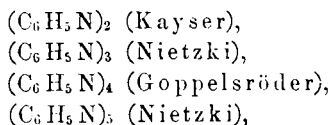
A. Schema der Kondensation.

Die Art der Verknüpfung der Anilinreste im Schwarz ist noch nicht bestimmt worden.

Zwei Annahmen sind dafür vor kurzem von R. Willstätter und Ch. W. Moore entwickelt worden, um die stufenweise Synthese eines Farbstoffs der Anilinschwarz-Gruppe auszudrücken.

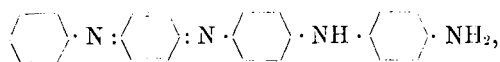
p-Aminodiphenylamin wird durch Silberoxyd zum gelben Phenylchinondiimin oxydiert. Dieses polymerisiert sich zu einem blauen Imin, das als Emeraldinbase (Azurin) bezeichnet worden ist. Das halbchinoide blaue Imin $C_{24}H_{20}N_4$ wird von Bleisuperoxyd in das holochinoide rote Imin $C_{24}H_{18}N_4$ übergeführt, und dieses polymerisiert sich unter verschiedenen Bedingungen zum Schwarz.

Für das Anilinschwarz ziehen Willstätter und Moore aus der Synthese die Folgerung, daß sein Molekül ein einfaches Multiplum von C_{24} enthält, und daß es eine farbvertiefende Wiederholung der halbchinoisiden blauen Emeraldinbase darstellt. — Auch hinsichtlich der Dehydrogenisierungsstufe des Anilins sind die früher angenommenen Formeln:

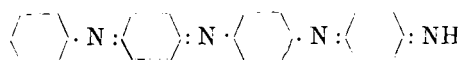


abzuändern. Denn da nicht das Emeraldin $(C_6H_5N)_4$, sondern das wasserstoffärmere rote Imin $(C_6H_{4\frac{1}{2}}N)_4$ sich zum Schwarz polymerisiert, ist der höchstmögliche Wasserstoffgehalt von Anilinschwarz durch die Formel $(C_6H_{4\frac{1}{2}}N)_x$ ausgedrückt.

Für die Kondensation des Phenylchinondiimins zu den erwähnten Zwischenprodukten der Anilinschwarz-Synthese sind nach Willstätter und Moore zwei Auffassungen möglich, entweder indaminartige Formeln:

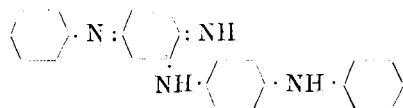


I. Blaues Imin.

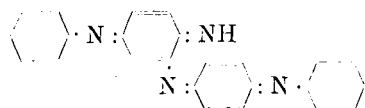


II. Rotes Imin.

oder anilidochinonartige Formeln z. B.:



III. Blaues Imin.

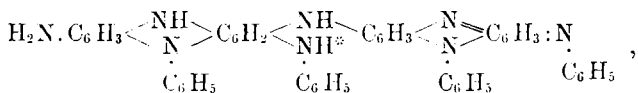


IV. Rotes Imin.

Zugunsten der indaminartigen Formeln I und II sprach die Unmöglichkeit, diese Imine in Azine zu verwandeln. Eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Kondensationstypen wurde von Willstätter und Moore erwartet durch Bestimmung der Chinon-Ausbeute bei der Oxydation. In der Tat werden die indaminartigen Formeln nun auf zwei Wegen bewiesen: durch die Oxydation zum Chinon in der vorliegenden Arbeit und durch eine Untersuchung über die Emeraldin-Synthese in einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit von Willstätter und Kubli.

Eine andere Auffassung hat vor kurzem H. Bucherer¹⁾ ausgesprochen. Für die Zwischenprodukte der Synthese von Willstätter und Moore, das blaue und rote Imin, zieht Bucherer Formeln vom Anilidochinon-Typus vor und zwar mit den Worten: »Eine Indaminbildung, wie sie Willstätter neuerdings anzunehmen geneigt ist (vergl. die Formel I und II für das blaue und rote Imin, a. a. O. S. 2668), besitzt meines Erachtens einen außerordentlich geringen Grad von Wahrscheinlichkeit«. Und über die Bildung von Anilinschwarz sagt Bucherer: »Es scheint bei der hier zu betrachtenden, oxydativen Verknüpfung aromatischer Kerne keine Neigung zur Bildung langer Indaminketten vorhanden zu sein, sondern es streben die einzelnen Komponenten der Entstehung stabiler ringförmiger Gebilde zu«. Und ferner: »Jedenfalls scheint mir außer allem Zweifel zu stehen, daß dem Anilinschwarz selbst die Konstitution eines Azins zukommt. Denn nur die Annahme des Vorhandenseins ringförmiger Gebilde von der Stabilität der Azine ist imstande, die außerordentlich große Beständigkeit des Anilinschwarz zu erklären.«

Für das Schwarz stellt Bucherer die Formel auf:



worin die mit * bezeichnete Stelle den prädisponierten Ort für weitere Azinbildung bedeute.

Sprach schon das Ausbleiben der Azinbildung bei den Iminen gegen diese Anschauung von Bucherer, so hat zu ihrer Widerlegung die bisherige Kenntnis der Chinonbildung aus Anilin hingereicht.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3412 [1907]; siehe auch R. Möhlau und H. Th. Bucherer, *Farbenchemisches Praktikum*, Leipzig 1908, S 341. Die Ausführungen von H. Bucherer bieten großes Interesse, da sie deutlich zeigen, wie unsicher unsere Kenntnis vom Anilinschwarz bis jetzt geblieben ist.

Die Annual Reports on the Progress of Chemistry [1907] der Engl. Chem. Gesellschaft besprechen die kritische Studie von Bucherer, während sie die experimentelle Arbeit von Moore nicht zitieren.

Nach der Anilinschwarz-Formel von Bucherer kann auf dem Wege über Anilinschwarz höchstens die Hälfte von Anilin zum Chinon oxydiert werden, während die Literatur mehr als 80% Chinonausbeute angibt.

Diesen Einwand erhebt in der Tat das vortreffliche Werk: »Le noir d'aniline« von E. Nölting und A. Lehne¹⁾ mit den Worten: »Ces formules ne rendent pas bien compte de la transformation pour ainsi dire quantitative, du noir en quinone«.

Ist man aber bisher schon berechtigt, von einer sozusagen quantitativen Chinonausbeute zu sprechen? Die veröffentlichten Ausbeutangaben reichen zur Begründung dieser Meinung nicht hin.

R. Nietzki²⁾ erhält gemäß seiner letzten Publikation über Benzochinon »bis zu 85% an rohem Hydrochinon«, und zwar bezogen auf angewandtes Anilin, wie aus dem Zusammenhange³⁾ hervorgeht; das ist also bis gegen 72% des theoretisch möglichen Chinons.

Nietzkis⁴⁾ quantitative Chinonbestimmungen durch Titration gehen, so weit sie veröffentlicht sind, nicht so hoch. Die beste Ausbeute hat R. Schniter⁵⁾ angegeben, aber mit einem Irrtum in der Berechnung. Er verzeichnet 19 g rohes Chinon aus 20 g Anilin, das seien 86% der theoretischen Menge, während es in Wirklichkeit 81.8% der Theorie bedeutet⁶⁾.

Nach dieser Kenntnis von der Chinonbildung wäre es wohl möglich, daß Chinon nicht quantitativ, sondern unter Zerstörung eines Ringes, nämlich eines orthosubstituierten Kernes oder eines Azins, aus dem Anilinschwarz-Molekül gebildet würde; von $(C_6H_4\frac{1}{2}N)_8$ könnte der achte Teil zerstört werden. Um nur zu ermitteln, ob Anilinschwarz einfach indaminartig konstituiert ist, haben wir uns bemüht, die maximale Ausbeute von Chinon aus Anilin zu bestimmen. Dabei erreichte unter Nietzkis Bedingungen der Oxydation die Ausbeute zufolge jodometrischer Bestimmungen des Chinons 88—89% der Theorie.

Noch immer geht also fast der achte Teil des Moleküls verloren. Es ist entgegen der herrschenden Ansicht nicht möglich, mit Bi-

1) Traduction française de O. Picquet, revue par E. Nölting, Paris [1908].

2) Diese Berichte **19**, 1467 [1886].

3) Nietzki schreibt: »Ich habe die Ausbeute an Hydrochinon früher auf 40—50% des angewandten Anilins angegeben Bei Operationen im Winter . . . wurden jedoch bis zu 85% an rohem Hydrochinon erzielt.«

4) Diese Berichte **10**, 2003 [1877]; **11**, 1162 [1878]; Ann. d. Chem. **215**, 125 [1882].

5) Diese Berichte **20**, 2282 [1887].

6) Aus 20 g *o*-Toluidin erhält Schniter ca. 19 g fast reines Toluchinon oder 86% der theoretischen Menge«: richtig berechnet 83.3%.

chromat-Schwefelsäure Anilin und Anilinschwarz quantitativ zu Chinon zu oxydieren. Aber dies wird nicht durch die Konstitution von Anilinschwarz notwendig bedingt, sondern durch die Wirkungsweise des Oxydationsmittels. Durch einen überraschenden Versuch wird es wahrscheinlich gemacht, daß ein monosubstituierter Benzolkern (C_6H_5N) im Anilinschwarz sich der Oxydation zum Chinon durch die Chromsäure zum großen Teil entzieht.

Wenn man nämlich Chinonphenylimin unter den Bedingungen von Nietzki oxydiert, so erhält man nur etwas über 50% der Theorie an Chinon, indem das Molekül nicht im Sinne der Formel I¹⁾, sondern überwiegend nach II unter Zerstörung des Phenylrestes oxydiert wird.

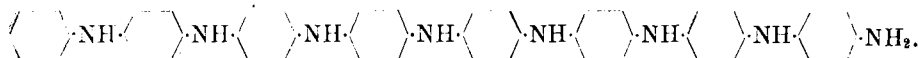


Oxydiert man hingegen Chinonphenylimin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, wie R. Schmitt²⁾ Aminophenol zu Chinon oxydiert hat, so erhält man 95% der Theorie an Benzochinon.

Aber auch mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gibt Anilin nur gegen 85% der Theorie an Chinon: diese Oxydation führt nicht über Anilinschwarz.

Wenn man aber soviel Bichromat zur Anilinsulfatlösung zufügt, als gerade für die Oxydation zum Schwarz erforderlich ist, und dann mit Bleisuperoxyd weiter oxydiert, oder wenn man auf das isolierte Bichromat-Schwarz Bleisuperoxyd und Schwefelsäure einwirken läßt, so steigt die Ausbeute an Chinon auf 95% der theoretischen Menge, das ist fast soviel als die Oxydation von *p*-Phenylendiamin und von *p*-Amidophenol liefert.

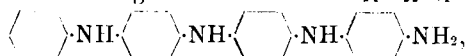
Hierdurch wird bewiesen, daß dem Anilinschwarz folgende indaminartige Kette als Leukoverbindung zugrunde liegt:



B. Zusammensetzung von Anilinschwarz.

Daß diese indaminartige Kette aus nicht weniger als 8 Anilinresten besteht, geht schon aus der Synthese von Willstätter und Moore hervor.

Die Leukoverbindung von der Formel $C_{24}H_{22}N_4$:

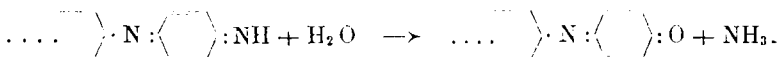


¹⁾ Dies wäre unter Abspaltung von Anilin, das seinerseits zum Chinon oxydiert würde.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, 302, 317 [1879].

mit ihren beiden chinoiden Derivaten ($C_{24}H_{20}N_4$ und $C_{24}H_{18}N_4$) ist in jener Arbeit bereits beschrieben worden. In diese Reihe C_{24} gehört Anilinschwarz nicht, sondern es geht durch Polymerisation daraus hervor.

Eine Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege bietet uns die Hydrolyse von Anilinschwarz durch verdünnte Schwefelsäure. Schon beim Kochen am Rückflußkühler wird sehr langsam Ammoniak abgespalten, schneller und glatt erfolgt die Abspaltung beim Erhitzen im Rohr auf 200° . Dabei wird der achte Teil des Stickstoffs als Ammoniak abgetrennt nach dem Schema:



Danach findet bei erneuter Behandlung mit Schwefelsäure keine Reaktion mehr statt. Der Farbstoff geht bei dieser Behandlung in ein viel tiefer gefärbtes Anilinschwarz über, dessen Salze auch viel dunklere Farbe zeigen als das Ausgangsprodukt.

Aus der Synthese war ferner gefolgert worden, daß dem Anilinschwarz die Formel $C_6H_4\frac{1}{2}N$ zukomme. Wir haben nun die Zusammensetzung eines Anilinschwarz nämlich desjenigen, das bei der Einwirkung von Bichromsäure auf Anilin in der Kälte entsteht, mit folgenden Methoden untersucht:

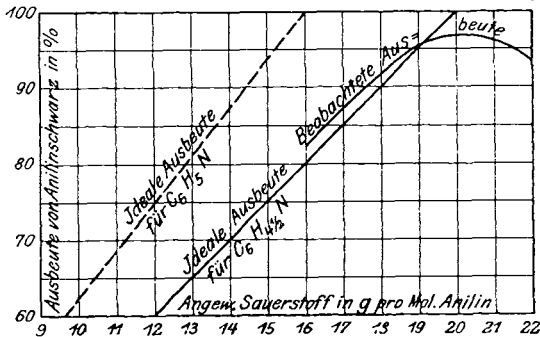
1. Sauerstoff-Verbrauch.

Wir lassen Bichromat in einen großen Überschuß von Anilin in Schwefelsäure einlaufen und wägen den Niederschlag von Anilinschwarz als Base. Da der Farbstoff sauerstofffrei ist, kann man das ihm zugrunde liegende Anilin durch Addieren der dem Bichromat äquivalenten Wasserstoffmenge ohne Hypothese berechnen.

Dann finden wir, daß 1 Mol. Anilin 1.27 Atome Sauerstoff bei der Schwarzbildung verbraucht hat, während die bisherige Formel den Verbrauch von 1 Atom erwarten läßt und die Formel $C_6H_4\frac{1}{2}N$ 1.25 Atome fordert.

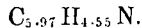
2. Die Ausbeute.

Wir oxydieren Anilin mit wechselnden Mengen von Bichromat. Die Ausbeute von Anilinschwarz erreicht, wie die folgende Kurve zeigt, bei $1\frac{1}{4}$ Atomen Sauerstoff das Maximum, nämlich 97% der Theorie, während sie mit 1 Atom Sauerstoff nur 82% der Theorie beträgt.

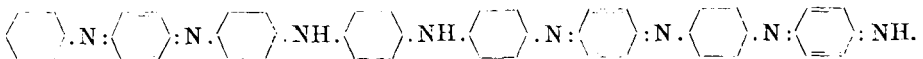


3. Elementaranalyse.

Zur Darstellung der Analysenpräparate von Bichromatschwarz haben wir nur so viel Sauerstoff angewendet, als zur Oxydation des vierten Teiles von Anilin erforderlich war. Das so dargestellte Schwarz ist also keinesfalls überoxydiert; es ist vielmehr gewiß das wasserstoffreichste Anilinschwarz, das dargestellt werden kann. Dennoch stimmt die Analyse gut für $C_6H_{4\frac{1}{2}}N$; die Mittelwerte der Bestimmungen mit 3 Präparaten ergeben nämlich das Atomverhältnis:



Anilinschwarz von dieser Zusammensetzung ist ein dreimal¹⁾ chinoides Derivat der oben angeführten Leukoverbindung gemäß der Formel²⁾:



Diese Konstitutionsformel eröffnet den Ausblick auf verschiedene Oxydationsstufen von Anilinschwarz und auf die durch Hydrolyse entstehenden sauerstoffhaltigen Glieder der Anilinschwarz-Gruppe. Diese Variationen in der Gruppe beabsichtigen wir demnächst zu beschreiben.

Experimenteller Teil.

I. Anilinschwarz.

Sauerstoffverbrauch für die Bildung von Schwarz.

Der Sauerstoffverbrauch bei der Ausfällung von Einbad-Schwarz aus überschüssiger Anilinlösung haben wir bestimmt, indem 1 g Anilin mit 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst

¹⁾ Der Ort der beiden mittleren chinoiden Bindungen ist willkürlich angenommen.

²⁾ Vergl. R. Willstätter und Ch. W. Moore, Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists **24**, 4 [1908].

und bei 5° mit 30 ccm ca. $\frac{1}{10}$ -n. Bichromat versetzt wurde, also mit weniger als einem Fünftel des zur Farbstoffbildung erforderlichen Sauerstoffs. Der Niederschlag von Anilinschwarz-Sulfat wurde im Gooch-Tiegel abfiltriert und ausgewaschen, dann im Tiegel mit Ammoniak behandelt und wieder bis zum Aufhören der Schwefelsäure-Reaktion nachgewaschen, endlich bei 110° getrocknet. Das Filtrat vom Farbstoff enthielt natürlich keine Chromsäure mehr.

Ausbeute an Anilinschwarz	Oxydiertes Anilin (Schwarz + Wasserstoff- äquivalent des ver- brauchten Sauerstoffs)	Angewandter Sauerstoff	Sauerstoff in g pro Mol. Anilin
g	g	g	
0.1830	0.1882	0.04161	20.56
0.1865	0.1918	0.04161	20.18
0.1835	0.1887	0.04161	20.51

Im Mittel ist demnach der Sauerstoffverbrauch für die Farbstoffbildung unter diesen Bedingungen für 93 g Anilin: 20.37 g Sauerstoff.

Eine andere Versuchsreihe ergab die Ausbeute an Schwarz bei der Oxydation von Anilin mit 1—1 $\frac{3}{8}$ Atomen Sauerstoff. Die Bedingungen der Chinondarstellung nach Nietzki sind dafür ungeeignet, weil bei so hoher Konzentration der Anilininlösung die Niederschläge durch Auswaschen im Tiegel nicht hinlänglich von Chrom befreit werden können. Wir haben mit $\frac{1}{4}$ -n. Anilininlösung gearbeitet, welche auf 1 Mol. Anilin 8 Äquivalente Schwefelsäure enthielt und bei 0—5° mit 2-n. Bichromat oxydiert. Der Niederschlag von Schwarz läßt sich nach einigen Minuten abfiltrieren. Aus dem Sulfat wird die Anilinschwarzbase, wie oben beschrieben, frei gemacht und nach der Wägung im Gooch-Tiegel selbst verascht; die Asche war Chromoxyd.

Angewandtes Anilin: 0.2325 g.

Theoretische Ausbeute an Anilinschwarz (gemäß der Formel $C_6H_4\frac{1}{2}N$): 0.22625 g.

Nr.	Angewandter Sauerstoff in g	Sauerstoff in g pro Mol. Anilin	Ausbeute an Anilinschwarz	Asche	Ausbeute in % der Theorie	Mittlere Ausbeute, bezogen auf Vers. 3, in %
				g		
1	0.0400	16	0.1835; 0.1820	nicht bestimmt	82.44; 81.78	83.62
2	0.0475	19	0.2147; 0.2162	0.0038; 0.0049	95.12; 95.78	98.58
3	0.0500	20	0.2192; 0.2179	0.0052; 0.0046	97.09; 96.54	100
4	0.0525	21	0.2180; 0.2155	nicht bestimmt	96.58; 95.26	99.18
5	0.0550	22	0.2106; 0.2116	0.0054; 0.0043	93.30; 93.75	96.59

Darstellung von Bichromat-Schwarz.

Für die analytische Untersuchung ist Anilinschwarz seit J. Fritzsche zumeist mit Chloraten unter Anwendung von Überträgern dargestellt worden. Denn dem Bichromat-Schwarz wird seit den alten Versuchen von Fritzsche¹⁾ der Nachteil zugeschrieben, daß es stark mit Chrom verunreinigt sei; es ist analytisch infolgedessen nie untersucht worden. Indessen erhalten wir gerade das Bichromat-Schwarz in sehr reinem Zustand, wenn wir nur einen Teil des für die Anilinschwarz-Bildung notwendigen Sauerstoffs anwenden, zweckmäßig nur den vierten Teil, d. i. etwa ein Zehntel des zur Chinondarstellung vorgeschriebenen Sauerstoffs. Unter solchen Umständen wird das Anilinschwarz vor dem weiteren Angriff des Oxydationsmittels durch das überschüssige Amin vortrefflich geschützt.

Wir arbeiten dabei genau unter den Bedingungen der Chinondarstellung nach Nietzki, indem wir unter kräftigem Rühren mit der Turbine die Lösung von Bichromat oder von Chromtrioxyd eintropfen lassen in die Lösung von Anilin in 25-proz. Schwefelsäure und die Temperatur konstant zwischen 0° und 5° halten. Die einfließende Bichromsäure erzeugt sofort die grüne, flockige Fällung von Anilinschwarz-Sulfat. Wenn man eine Probe des Niederschlags mit Ammoniak und Äther schüttelt, bleibt der Äther ungefärbt; folglich ist der Farbstoff frei von niedriger molekularen Beimengungen. Das ausgefällte Schwarz ist gut filtrierbar; es wird sofort nach dem Einlaufen des Oxydationsmittels auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat ist chromgrün. Chinon wird bei der Operation nur spurenweise gebildet, gar nicht bei gutem Arbeiten.

Reinigung.

Das Anilinschwarz der beschriebenen Darstellung hinterläßt beim Glühen grüne Asche. Sie betrug bei 2 Darstellungen des Sulfats 0.61% und 0.68%, bei 2 Präparaten der mit Ammoniak isolierten Anilinschwarzbase 0.77% und 0.51%. Wenn man das Sulfat zu wiederholten Malen stundenlang mit 2-n. Schwefelsäure an der Maschine schüttelt, so sinkt die Asche (der Base) auf 0.28% und 0.27%.

Noch viel aschenärmer wurde das so gereinigte Farbsalz, wenn wir es weiterhin mit 2-n. Mineralsäure mehrere Stunden erhitzten; 2 Präparate der wieder isolierten Base hinterließen 0.09% und 0.1% Rückstand.

Die Asche von so gereinigtem Anilinschwarz ist schwach grün, grau oder weiß.

Nach diesen Vorprüfungen haben wir die Präparate I, II, III für die unten angeführten Analysen derart gereinigt, daß die Sulfate 12–24 Stunden

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 20, 454 [1840]; 28, 203 [1843].

mit dem 100-fachen Gewicht 2-n. Schwefelsäure an der Maschine geschüttelt und dann mit neuer Säure 6 Stunden lang gekocht wurden¹⁾. Durch Eintragen des Salzes in viel kochendes 2-n. Ammoniak haben wir die blaue Farbbase frei gemacht. Sie wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Präparate I und II sind dann mit viel Wasser, III mit viel 27-prozentigem Ammoniak 6 Stunden gekocht worden. Diese Präparate zeigten keinerlei Unterschied. Asche 0.12%, 0.11% und 0.12%.

Beim Auskochen mit alkoholischer Salzsäure, was Nietzki²⁾ zur Reinigung von Anilinschwarz empfiehlt, gibt das so dargestellte Schwarz nichts ab. auch Benzol und Äther werden nicht angefärbt, Chloroform und Aceton nur spurenweise.

Trocknung.

Lufttrocknes Anilinschwarz fanden wir stets wasserhaltig und schwierig zu trocknen.

Für die quantitative Trocknung haben wir das Anilinschwarz zuerst luftkonstant werden lassen und es sodann im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet.

I. 1.9727 g Sbst. (lufttrocken): 0.1317 g H₂O. — II. 1.5918 g Sbst.: 0.0738 g H₂O. — III. 1.4770 g Sbst.: 0.0886 g H₂O.

Gef. H₂O I. 6.68. II. 4.64, III. 6.02.

Die exsiccator-trocknen Präparate sind im Bad von 100° im vollkommenen Vakuum einer guten Quecksilberluftpumpe wiederum zur Konstanz getrocknet worden, was in weniger als 24 Stunden erreicht war.

I. 1.8410 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0195 g H₂O. — II. 1.5155 g Sbst.: 0.0348 g H₂O. — III. 1.3970 g Sbst.: 0.0380 g H₂O.

Gef. H₂O I. 1.16, II. 2.28, III. 2.72.

Analytische Angaben der Literatur.

Die gründlichsten analytischen Untersuchungen über Anilinschwarz haben R. Kayser³⁾ und namentlich R. Nietzki⁴⁾ ausgeführt. Kayser teilt folgende Elementaranalysen von Chlorat-Vanadin-Schwarz, Chlorat-Kupfersulfat-Schwarz und Chlorat-Salzsäure-Schwarz mit:

C	78.63	78.51	78.08	78.45	78.23	78.47
H	5.80	5.89	5.73	5.73	5.86	5.83
N	14.97	15.08	14.83	15.02	14.65	14.71.

Nietzki gibt außer vielen wertvollen Analysen der Anilinschwarzsalze folgende Zahlen für die Chlorat-Vanadin-Schwarzbase an:

C	78.80	79.64	79.17	78.76	78.58	78.76	78.27
H	5.84	5.37	5.02	5.03	5.38	5.20	5.07
N	15.28	15.74	15.17	15.03	—	—	—

¹⁾ Unter diesen Bedingungen ist die Abspaltung von Ammoniak ganz unerheblich.

²⁾ Diese Berichte **9**, 616 [1876].

³⁾ Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleißes **58**, 217 [1879].

⁴⁾ Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleißes **56**, 318 [1877] und **58**, 225 [1879].

Die großen Schwankungen sind wahrscheinlich auf den ungleichartigen Verlauf der Chlorat-Oxydation zurückzuführen. Überdies wird der Wert dieser Analysen dadurch beeinträchtigt, daß über die Trocknung, sowie über den Chlor- und Aschengehalt keine Angaben gemacht wurden; die Präparate von Kayser waren vermutlich nicht wasserfrei.

Neue Analysen.

Nur als Vorversuche betrachten wir unsere sämtlichen Analysen mit Präparaten, die ohne Vakuum im Toluolbad getrocknet waren; wir führen kurz die Ergebnisse derselben an, um eine willkürliche Auswahl der Analysen zu vermeiden:

C	78.80	78.67	79.09	79.31	79.25	79.03	78.89
H	5.20	5.08	5.25	5.03	5.07	5.07	5.23
N	—	—	—	—	15.63	15.64	15.84
Asche	ca. 0.1						
	C	—	—	—			
	H	—	—	—			
	N	15.69 15.36		15.56			
	Asche	ca. 0.18		0.09			

Die Elementaranalyse führen wir im Schiffchen und zwar im Sauerstoffstrom aus. Für die Stickstoffbestimmung mischen wir die Substanz mit pulverförmigem Kupferoxyd (drahtförmiges ist dafür unzuweckmäßig, man erhält damit zu niedrige Werte), und wir zünden die Flammen unter der ganzen Schicht der Substanz-Kupferoxyd-Mischung auf einmal an. Unter diesen Umständen geht die Stickstoffbestimmung in der üblichen Zeit glatt zu Ende, während bei allmählichem Anheizen der Substanzschicht eine stickstoffhaltige Kohle entsteht, die nur in vielen Stunden den Stickstoff abgibt.

Die für die Formel des Bicromat-Schwarz entscheidenden Analysen haben wir mit den drei Präparaten ausgeführt, deren Darstellung, Trocknung im vollkommenen Vakuum und Aschengehalt oben bereits angegeben worden ist. Den kleinen Schwefelgehalt dieser Präparate haben wir nach Carius bestimmt.

I. 0.4101 g Sbst.: 0.0026 g BaSO₄. — 0.2120 g Sbst.: 0.6160 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 0.6150 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.2566 g Sbst.: 36.6 ccm N (19°, 725 mm). — 0.2080 g Sbst.: 30.3 ccm N (23°, 723 mm). — 0.2010 g Sbst.: 29.0 ccm N (20°, 715 mm).

II. 0.4670 g Sbst.: 0.0028 g BaSO₄. — 0.2210 g Sbst.: 0.6412 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.2615 g Sbst.: 37.9 ccm N (17°, 707 mm).

III. 0.3730 g Sbst.: 0.0020 g BaSO₄. — 0.2258 g Sbst.: 0.6570 g CO₂, 0.1025 g H₂O. — 0.2336 g Sbst.: 0.6775 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.2460 g Sbst.: 34.7 ccm N (18°, 725 mm).

Die Analysenzahlen sind ohne Auslese und ohne Korrektur für Asche und Schwefelgehalt angegeben.

	C	H	N	S	Asche
Ber. für C_6H_3N	79.06	5.53	15.41	—	—
» » $C_6H_4\frac{1}{2}N$	79.52	5.01	15.47	—	—
Gef. Präparat I	79.25; 79.32	5.02; 5.09	15.55; 15.50; 15.43	0.087	0.12
» » II	79.14	5.06	15.54	0.082	0.11
» » III	79.35; 79.10	5.08; 5.10	15.45	0.070	0.12
» Mittelwert	79.23	5.07	15.49	0.079	0.12

Eigenschaften von Bichromat-Schwarz.

Das in der Kälte dargestellte Einbad-Schwarz ist ein dunkelblaues Pulver, seine Salze sind grün.

In konzentrierter Schwefelsäure ist es ein wenig löslich mit rötlich violetter Farbe.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, so daß sie gar nicht angefärbt werden. Naphthalin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Anisol, Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Benzophenon lösen die Base nur spurenweise und färben sich nur eben ein wenig blau damit an. Hingegen ist das Schwarz beträchtlich löslich in aromatischen Verbindungen mit Hydroxyl- oder primären Aminogruppen. In Aminen mit rein dunkelblauer, in Phenolen mit grünstichig dunkelblauer Farbe. Auch die Salze sind darin löslich. Die folgenden Löslichkeitsbestimmungen sind ausgeführt worden durch Fällen abgewogener Mengen der gesättigten, durch Glaswolle filtrierten Lösungen mittels Äther und Filtrieren durch Gooch-Tiegel; die Zahlen beziehen sich auf die bei 100° zur Konstanz getrockneten Fällungen, welche, wie unten gezeigt wird, einen Gehalt an dem angewandten Lösungsmittel besitzen:

Bei 20°	enthalten	100 g Lösung	in Anilin:	0.46 g	Subst.
» 48°	»	100 »	» » <i>p</i> -Toluidin:	1.29 »	»
» 46°	»	100 »	» » Phenol:	1.85 »	»
» ca. 20°	»	100 »	» » <i>p</i> -Kresol:	2.23 »	»
» 4°	»	100 »	» » <i>m</i> -Kresol:	2.93 »	»
» 19°	»	100 »	» » <i>m</i> -Kresol:	3.09 »	»

Die Umfällung aus diesen Lösungsmitteln eignet sich indessen nicht zur Reinigung für die Analyse, weil das abgeschiedene Anilinschwarz die Lösungsmittel hartnäckig festhält.

Anilinschwarz vom Stickstoffgehalt 15.56 wies nach dem Umfällen aus *m*-Kresol nur noch 13.8 % Stickstoff auf; selbst bei stundenlangem Ausschütteln mit 2-*n*. Ammoniak stieg der Stickstoff nur auf 14.5 %. Normal war die Zusammensetzung des Präparates (N = 15.31 %) erst wieder, als das Sulfat daraus dargestellt, mit Alkohol gut ausgekocht und wieder in Base umgewandelt wurde.

Andere Werte für den Stickstoffgehalt von Präparaten der aus Kresol umgefällten Schwarzbase: 14.25, 14.32, 14.20, 14.39, 14.44 %.

Um den Kresolgehalt als Ursache der zu niedrigen Stickstoffzahlen nachzuweisen, haben wir 40 g umgefälltes Schwarz in Sulfat verwandelt und nach längerem Kochen das Kresol mit Wasserdampf abdestilliert; wir konnten 7.83 g Tribromkresol abscheiden (entsprechend 2.6 g Kresol).

Auf ähnliche Weise wiesen wir in dem aus Anilin umgefällten Anilinschwarz den Gehalt an gebundenem Lösungsmittel nach, das wir aus dem Wasserdampfdestillat in der Form des oxalsauren Salzes isolierten, aus 6.5 g Schwarz 1.14 g Oxalat.

Andersartige Lösungen, in welchen das Bichromat-Schwarz anscheinend nicht unverändert enthalten ist, entstehen mit gewissen Diaminen. *p*-Aminodimethylanilin nimmt das Schwarz reichlich mit dunkelroter Farbe zu einer dickflüssigen Lösung auf, die vom Äther nicht gefällt wird. Auch in *p*-Phenylendiamin löst es sich mit rotbrauner Farbe, in *p*-Aminodiphenylamin mit schön rotvioletter Farbe, fällbar durch Äther.

Salze von Bichromat-Schwarz.

Chlorhydrat. Die Angaben der Literatur über die Zusammensetzung der Anilinschwarzsalze gehen weit aus einander. Nietzki¹⁾ hat bei der gründlichen Analyse des Chlorhydrats festgestellt, daß die im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparate ziemlich konstant 13—14 % Chlor enthalten. Und daß dies wirklich das Maximum von Salzsäure sei, das der Farbstoff binden könne, schließt Nietzki aus Versuchen der Sättigung von Anilinschwarz mit titrierter Salzsäure.

Übereinstimmend mit den Werten von Nietzki finden wir die Zusammensetzung von Bichromatschwarz-Chlorhydrat, das nach der oben gegebenen Vorschrift, aber in salzsaurer Lösung, als ein schön grünes Pulver dargestellt worden war, entsprechend der Formel $C_{48}H_{36}N_8 + 3 HCl$, welche 12.75 % Chlor verlangt, etwas abhängig von der Art der Trocknung. Die exsiccatorrocknen Präparate enthalten ein wenig mehr, die bei 100° getrockneten etwas weniger Salzsäure. Der Sättigungszustand der Base ist indessen damit nicht erreicht, sondern sie nimmt bei der Einwirkung von ätherischer Salzsäure noch Chlorwasserstoff auf.

I. Vakuumtrocken. 0.2388 g Sbst.: 0.1295 g AgCl. — 0.2117 g Sbst.: 0.1142 g AgCl. — 0.4045 g Sbst.: 0.2150 g AgCl.

II. Bei 100° getrocknet. 0.5005 g Sbst.: 0.2516 g AgCl. — 0.2570 g Sbst.: 0.1305 g AgCl. — 0.3575 g Sbst.: 0.1730 g AgCl. (Alle Bestimmungen nach Carius.) — 0.1730 g Sbst.: 21.8 ccm N (22.5°, 724 mm).

$C_{48}H_{36}N_8 \cdot 3 HCl$. Ber. Cl 12.75, N 13.44.

Gef. » I 13.41, 13.34, 13.15.

» » II 12.43, 12.27, 11.97, » 13.41.

¹⁾ Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeleißes 58, 232 [1879].

Sulfate. Das Salz von Bichromat-Schwarz, das durch gründliches Ausschütteln mit 2-n. Schwefelsäure gereinigt worden war, zeigte einen ähnlichen Säuregehalt, wie ihn Nietzki¹⁾ bei dem Chlorat-Schwarz durch Digerieren mit titrierter Schwefelsäure bestimmt hat; er läßt sich jetzt mit der Formel $C_{48}H_{36}N_8 + 2H_2SO_4$ interpretieren. Die Präparate I sind auf dem Filter mit viel Wasser, II dagegen nur mit 2-n. Schwefelsäure gewaschen und auf Ton scharf abgepreßt worden.

I. 0.2815 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1342 g $BaSO_4$. — 0.2565 g Sbst.: 0.1231 g $BaSO_4$.

II. 0.3376 g Sbst.: 0.1707 g $BaSO_4$. — 0.3362 g Sbst.: 0.1760 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{48}H_{36}N_8 \cdot 2H_2SO_4$. Ber. S 6.96. Gef. S I 6.40, 6.59. II 6.96, 7.18.

In dem mit wäßriger Schwefelsäure gebildeten Sulfat ist die Base nicht vollständig mit Schwefelsäure beladen. Wenn man das Bichromat-Schwarz mit ätherischer Schwefelsäure schüttelt, so nimmt es Säure auf, bis etwa zum doppelten Schwefelgehalt; das Pulver wird dabei fast schwarz. Für die Analyse ist dieses Salz mit Äther gewaschen und im absoluten Vakuum bei 100° getrocknet worden.

0.2120 g Sbst.: 0.2072 g $BaSO_4$. — 0.2224 g Sbst.: 0.2110 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{48}H_{36}N_8 \cdot 5H_2SO_4$. Ber. S 13.20. Gef. S 13.42, 13.03.

Hydrolyse von Anilinschwarz.

Beim Erhitzen von Bichromat-Schwarz mit 17-prozentiger Schwefelsäure wird Ammoniak abgespalten; wir haben nach dem Übersättigen der Flüssigkeit mit Lauge das gebildete Ammoniak abdestilliert und maßanalytisch bestimmt.

Schon beim Kochen am Rückflußkühler erfolgt diese Hydrolyse langsam.

3.0014 g Bichromat-Schwarz gaben nach 48-stündigem Kochen 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak und dann nach weiterem ca. 72-stündigem Erhitzen wiederum 9.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak, d. i. 17.8 und weitere 24.1% der für 1 Mol. Ammoniak aus $C_{48}H_{36}N_8$ berechneten Menge. Nach 12 stündigem Erhitzen im Rohr auf 160° fanden wir 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak aus 1.0002 g Schwarz, d. i. 52.69% der zu erwartenden Menge.

Quantitativ verläuft die Hydrolyse der Iminogruppe, wenn man das Bichromat-Schwarz im Einschlußrohr 12 Stunden lang auf 200° erhitzt.

I. Versuch. 1.0244 g Sulfat gaben 11.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak. Für 1 Mol. Ammoniak aus $C_{48}H_{36}N_8$ ist berechnet 11.1 ccm.

¹⁾ loc. cit. 232.

2. Versuch. 0.7656 g Sulfat gaben 7.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak statt berechneter 8.3 ccm. Bei nochmaligem eintägigem Erhitzen auf 200° traten noch 0.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak auf.

Das so entstandene Anilinschwarz $C_{48}H_{35}N_7O$ unterscheidet sich vom Ausgangsprodukt durch seine schöne dunkle Farbe; wir beabsichtigen, dieses neue Schwarz und seine Salze in einer folgenden Mitteilung genauer zu beschreiben.

Bestimmung der Ausbeuten an *p*-Chinon.

Quantitative Bestimmung von Chinon¹⁾. Das jodometrische Verfahren von A. Valeur²⁾ eignet sich nur für reine Chinonlösungen. Man titriert mit Thiosulfat das entbundene Jod bei Gegenwart von starker Salzsäure und Äther; Stärke ist infolgedessen nicht anwendbar, und der Endpunkt ist nicht zu erkennen, wenn gefärbte Verunreinigungen zugegen sind. Das ist bei vielen der im Folgenden erwähnten Versuche der Fall.

Abgeänderte Methode. Wir fügen in einem Scheidetrichter zur ätherischen Chinonlösung für ca. 0.2 g Chinon 1 ccm 50-prozentiger Jodkaliumlösung und 1 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure hinzu und versetzen nach dem Durchschütteln mit konzentrierter Bicarbonatlösung. Dann wird überschüssiges $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat hinzugegeben, die wäßrige Schicht mit dem Rest von Thiosulfat abgelassen und noch mit Wasser nachgewaschen. Nun kann unter Anwendung von Stärke mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurücktitriert werden.

Für die Kontrollbestimmungen diente im Vakuum sublimiertes Chinon.

0.2010 g Chinon erforderten 37.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt ber. 37.7 ccm. Gefunden 100.25 % vom angew. Chinon.

0.2025 g Chinon erforderten 37.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt ber. 37.5 ccm. Gefunden 99.79 % vom angew. Chinon.

Beständigkeit von Chinon gegen Bichromsäure. Chinon wird von Bichromat-Schwefelsäure bei ca. 6° nur sehr langsam angegriffen. Nach 17-stündiger Einwirkung von 1.4 ccm 4-n. Bichromat mit 6.5 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure erforderten 0.1998 g Chinon 36.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Gefunden 98.5 % vom angew. Chinon.

¹⁾ Die Bestimmung mit schwefliger Säure nach R. Nietzki (Ann. d. Chem. **215**, 128 [1882]) hat für verdünnte ätherische Chinonlösungen den Nachteil, daß beim Durchschütteln mit schwefliger Säure ein Teil derselben in den Äther übergeht und diesem durch häufiges Durchschütteln mit Wasser wieder quantitativ entzogen werden muß wegen der Anwendung von Stärke zum Zurücktitrieren. Ein weiterer Übelstand ist die Veränderlichkeit der Schwefligsäurelösung.

²⁾ Compt. rend. **129**, 252 [1899].

Oxydation von *p*-Amino-phenol und *p*-Phenylendiamin. Die Substanzen werden in gut eingeschliffenen Stöpselflaschen bei 6—7° unter den Bedingungen der Chinon-Gewinnung nach Nietzki oxydiert, also in 25-prozentiger Schwefelsäure (pro g Subst. mit 32 ccm) und zwar unter Anwendung von 1½ Atomen Sauerstoff in der Form einer 4-n. Bichromatlösung. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Bildung von Chinon aus Aminophenol sehr viel langsamer verläuft als aus Phenylendiamin. Hier fordert sie nur ein paar Stunden, bei Aminophenol ließen wir über Nacht stehen.

0.2000 g, 0.2016 g Aminophenol, 0.2023 g, 0.1992 g Phenylendiamin erforderten 36.0, 36.1, 35.8, 36.0 ccm ½-n. Thiosulfat. — Gefundenes Chinon 98.15, 98.07, 95.67, 95.99 % der Theorie.

Oxydation von Anilin und Anilinschwarz. Die Mengen von Bichromat und Schwefelsäure entsprachen genau der Vorschrift von Nietzki bei den Versuchen I—III; bei IV haben wir die dreifache Menge Schwefelsäure und (anstatt 3 At.) 4 At. Sauerstoff angewandt. Die Oxydation wurde in 20—24 Stunden unter Kühlung in Stöpselflaschen vorgenommen und die ganze Menge des Oxydationsmittels auf einmal zugetropft. Unter den Bedingungen der Chinondarstellung ist auch Bichromat-Schwarz (V, VI) oxydiert worden und zwar mit 1½ At. Sauerstoff.

Substanz	Angewandt	Verbraucht	Gefunden	Chinon in % der Theorie
	g	½-n. Thio- sulfat ccm	Chinon g	
I. Anilin	0.4650	89.3	0.4822	89.3
II. »	0.4650	88.7	0.4790	88.7
III. »	0.4650	88.3	0.4758	88.3
IV. »	0.4650	86.1	0.464	86.1
V. Bichromatschwarz	0.3015	58.7	0.3170	88.2
VI. »	0.3000	58.3	0.3148	87.9

Oxydation von Chinon-monoanil mit Chromsäure. Das Imin von Bandrowski gibt beim Schütteln allein mit 25-prozentiger Schwefelsäure in der Kälte kein Chinon, sondern ein Kondensationsprodukt.

I. 0.3110 g Chinon-phenylmonoimin, in 25 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure mit 10 ccm ca. 4-n. Bichromat (12 At O) oxydiert, liefert eine unreine, braungefärbte, ätherische Chinonlösung. Sie erforderte 35.8 ccm ½-n. Thiosulfat. Gefundenes Chinon 51.1% der theoretisch möglichen 2 Mol. Chinon.

II. 0.2010 g Imin, mit 1.2 ccm ca. 4-n. Bichromat (2¼ At. O) oxydiert, erforderten 26.8 ccm ½-n. Thiosulfat. Chinon-Ausbeute 58.6% der Theorie.

Oxydationen mit Bleisuperoxyd. — Chinon-monoanil. 0.2110 g Subst. wurden mit 50 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure und

3 g PbO_2 unter Kühlung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Beim Ausäthern erhielten wir eine reine Chinonlösung, die 46.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat entsprach. Demnach betrug die Ausbeute 95.3 % der theoretisch möglichen 2 Mol. Chinon.

Anilin. 0.4650 g Anilin wurden in 50 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure mit 5 g PbO_2 unter Kühlung geschüttelt. Das nach 20 Stunden ausgeätherte Chinon erforderte 83.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, entsprechend einer Chinon-Ausbeute von 83.2% der Theorie.

Anilinschwarz. Anilin läßt sich am glattesten und schnellsten zu Benzochinon oxydieren, wenn man in die Lösung des Sulfates zunächst die für die Bildung von Einbad-Schwarz berechnete Menge Bichromat ($1\frac{1}{4}$ At. O) und dann Bleisuperoxyd unter Kühlung einträgt.

0.4650 g Anilin wurden in 16—50 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure tropfenweise mit 2.8 ccm. ca. 4-n. Bichromat und nach einigen Minuten mit 5 g Bleisuperoxyd versetzt. In etwa 5 Stunden war die Reaktion beendet. Man äthert zweckmäßig in der für die Oxydation benutzten Stöpselflasche durch Dekantieren aus und erhält das Chinon in schön reinem Zustande.

Verbrauchtes Thiosulfat	93.60	93.70	93.56	94.14
Ausbeute an Chinon in g	0.5055	0.5060	0.5052	0.5084
» in % der Theorie	93.60	93.70	93.56	94.14

Geht man bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd von isoliertem reinem Bichromat-Schwarz aus, so läßt sich die Ausbeute noch etwas höher steigern.

Wir haben 5 g PbO_2 mit 5 g konzentrierter Schwefelsäure verrieben und diese Paste unter Kühlung mit 25 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure verdünnt. Dann wurde diese Bleisuperoxyd-Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen zur Suspension von Anilinschwarz in 25 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure und die Mischung über Nacht stehen gelassen.

0.2018, 0.1996, 0.2200 g Bichromat-Schwarz entsprachen 42.30, 41.10, 46.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt ber. 44.60, 44.11, 48.62 ccm.

Die Chinonausbeute betrug also 94.85, 93.18, 95.44% der Theorie, während bei der Chromsäure-Oxydation nur 88% zu erzielen waren.

Oxydation von Phenyl-hydroxylamin.

Phenylhydroxylamin gibt mit Bichromat und Schwefelsäure bekanntlich momentan Nitroso-benzol, das krystallinisch ausfällt. Um neben dem Nitrosobenzol etwa gebildetes Chinon nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, haben wir einen charakteristischen Unterschied in der oxydierenden Wirkung beider Verbindungen gesucht. Nitrosobenzol macht aus angesäuertes Jodkaliumlösung sofort Jod frei, aber es oxydiert nicht schwellige Säure, und Chinon läßt sich infolgedessen mit dieser nach der Methode von R. Nietzki neben Nitrosobenzol bestimmen.

Phenylhydroxylamin (0.3780, 0.2830, 0.2900 g) haben wir genau unter den Bedingungen der Chinondarstellung nach Nietzki mit Bichromat und Schwefelsäure in der Kälte oxydiert und quantitativ ausgeäthert. Nach dem Durchschütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefligsäure (18.2 ccm) wurde zurücktitriert und gefunden: 17.8, 18.1 und 17.7 ccm unverbrauchte schwellige Säure.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung vom Phenylhydroxylamin zum *p*-Aminophenol ist unter den Bedingungen der Chinongewinnung (bei 0° sogar mit 25-prozentiger Schwefelsäure) sehr gering.

Phenylhydroxylamin (0.6110 g) wurde 1 Stunde in 25-prozentiger Schwefelsäure bei 0° stehen gelassen und dann mit Bichromat oxydiert. Der Ätherextrakt verbrauchte von 41.75 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefligsäure 1.55 ccm, entsprechend einer Ausbeute an Chinon von 1.1% der Theorie. Bei 24 Stunden langer Einwirkung von 25-prozentiger Schwefelsäure und darauf folgender Oxydation lieferten 0.4550 g Phenylhydroxylamin eine ätherische Nitrosobenzollösung, welche von 40.5 ccm Schwefligsäure 37.0 ccm unverbraucht ließ. Chinon-Ausbeute 4.2% der Theorie.

In einer Mischung von Anilin und Phenylhydroxylamin in schwefelsaurer Lösung wird durch Chromsäure zuerst Phenylhydroxylamin angegriffen und zu Nitrosobenzol oxydiert. Erst nachdem dieses vollständig ausgefallen ist, beginnt das Anilin unter Bildung von Schwarz zu reagieren; der Niederschlag färbt sich dann plötzlich grün.

320. F. Straus und W. Hüsey: Über Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in der Gruppe $-\text{CCl}_2-$. IV. Mitteilung¹⁾ über Dibenzalacetone und Triphenylmethane.

(Eingegangen am 12. Mai 1909.)

In weiterer Verfolgung des Gedankens, aus den Beziehungen der Ketohalogenide ungesättigter Ketone zum Triphenylchlor-methan neue Gesichtspunkte für die von dieser Verbindung ausgehenden Probleme der Valenzlehre zu gewinnen, sind inzwischen zahlreiche neue Glieder dieser Körperklasse dargestellt worden, über die in nächster Zeit ausführlich berichtet werden wird. Ihre Untersuchung bestätigt das Bild, das man aus dem bisher veröffentlichten, beschränkteren Material gewinnt; daß diesen Körpern eine Reihe charakteristischer Reaktionen gemeinsam zukommt, daß bei den einzelnen Individuen aber sich gra-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 2978 [1906]; 40, 2689 [1907]; 42, 1804 [1909].