

Lösung von	H_2SiF_6	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$		$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		$\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$
			I.	II.	I.	II.	
Kohlenstoff	0.518	0.982	1.071	0.873	2.93	0.968	0.102 mg.

Es sei hier bemerkt, daß salpetersaures Quecksilberoxydul keine Spur von Kohlensäure oder Kohlenoxyd geliefert hat.

Aus den obigen Ziffern ist ersichtlich, daß die Elemente der Kohlenstoffreihe ohne Ausnahme Kohlenstoffverbindungen unter der Einwirkung der Emanation liefern; die erzeugten Mengen sind jedoch nicht alle gleich. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diejenigen Elemente, welche ein hohes Atomgewicht besitzen, im allgemeinen leichter spaltbar sind als diejenigen mit niedrigerem Atomgewicht; doch läßt sich vermuten, daß Blei besonders stabil ist und wenig Tendenz besitzt, sich in Kohlenstoff zu verwandeln.

Ähnliche Versuche mit Verbindungen anderer Elemente sind im Gang.

London, University College, 21. Juli 1909.

432. H. Th. Bucherer: Zur Konstitution des Anilinschwarz.

(Eingegangen am 7. Juli 1909.)

Im Heft 9 dieser Berichte S. 2147 ff. veröffentlicht Hr. R. Willstätter in Gemeinschaft mit Hrn. St. Dorogi sehr interessante Versuche, welche die Aufklärung der Konstitution des Anilinschwarz zum Gegenstand haben. Obwohl die genannten Herren noch weitere Beiträge zu dieser Frage in Aussicht stellen, scheint es mir doch angebracht, schon jetzt einige Feststellungen über die Entwicklung dieser, in theoretischer wie praktischer Beziehung gleich bedeutungsvollen Frage zu machen.

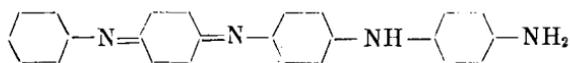
Im September 1906 hielt Hr. R. Willstätter auf der Stuttgarter Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte einen sehr bemerkenswerten Vortrag über die Konstitution des Anilinschwarz. Der wesentliche Inhalt dieses Vortrages ist in der Chemiker-Zeitung¹⁾ in Form eines Autoreferats wiedergegeben.

So einleuchtend mir, auf Grund theoretischer Betrachtungen²⁾ über die Synthese der Azine, Oxazine und Thiazine und der dabei auftretenden Zwischenprodukte, die von Hrn. R. Willstätter in Betracht gezogenen Formeln von anilidochinonartigem Typus für das

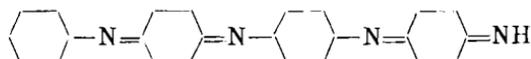
¹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 956 [1906].

²⁾ Bucherer, diese Berichte **40**, 3412 ff. [1907].

Emeraldin und das rote Imin erschienen, so schwere Bedenken glaubte ich gegenüber der von ihm für das Anilinschwarz selbst aufgestellten Formel hegen zu müssen. Hr. Willstätter, dem ich in Stuttgart meine Bedenken gelegentlich mitteilte, scheint diese Formel später selbst aufgegeben zu haben, wenigstens findet sie in der im folgenden Jahre (1907) erschienenen Abhandlung der HHrn. Willstätter und Ch. W. Moore¹⁾ keine Erwähnung mehr. Die Formeln von acilidochinonartigem Typus für das Emeraldin und das rote Imin kehren zwar noch in der Veröffentlichung aus dem Jahre 1907 wieder; doch scheinen die HH. Willstätter und Moore ihnen gegenüber die indaminartigen Formeln:



bezw.



zu bevorzugen. Auf Grund meiner theoretischen Erwägungen, die ich im Anschluß an die Willstätter-Mooreschen Darlegungen veröffentlichte²⁾, war ich zu einem abweichenden Ergebnis gelangt. Ich hielt die in Stuttgart vorgetragenen Willstätterschen Formeln für Emeraldin und rotes Imin durch die inzwischen bekannt gewordenen Tatsachen keineswegs für genügend widerlegt, um sie ohne weiteres zugunsten der indaminartigen Formeln aufzugeben. Sie schienen mir im Gegenteil in so weitgehendem Maße den Erfahrungen über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Azine, Oxazine und Thiazine (wobei bekanntlich die Indamine als höchst labile Zwischenkörper entstehen) zu entsprechen, daß ich bei einem Versuch, die Anilinschwarz-Bildung zu erklären, kein Bedenken trug, mich der von Hrn. Willstätter in Stuttgart aufgestellten Formeln von anilidochinonartigem Typus — für das Emeraldin und das rote Imin — zu bedienen, wenn allerdings auch nur »vermutungsweise« und zu dem ausgesprochenen Zweck, »wenigstens eine ungefähre Vorstellung« zu geben »von den Oxydationsprodukten, die als Zwischenstufen vom Anilin zum Schwarz führen.«

Würde nunmehr mit Sicherheit nachgewiesen werden können, daß auch die Willstätterschen Formeln für die Zwischenstufen, die vom Anilin zum Schwarz führen, nicht mehr in Betracht kommen, so würden freilich damit die wesentlichsten Voraussetzungen fortfallen, auf die sich die von mir aufgestellten Formeln für das Anilinschwarz

¹⁾ Willstätter und Moore, diese Berichte **40**, 2695 ff. [1907].

²⁾ vgl. Fußnote 2 auf S. 2931.

und die ihm vorhergehenden Zwischenstufen von azin- und hydroazinartigem Typus stützten.

So weit aber scheint mir die Sache heute doch noch nicht gediehen zu sein. Der wesentliche Inhalt der eingangs erwähnten Willstätter-Dorogischen Veröffentlichung läßt sich im Sinne der Verfasser wohl etwa folgendermaßen zusammenfassen: 1. Anilinschwarz kann unter geeigneten Bedingungen mit einer Ausbeute bis zu 95.44 % in Benzochinon übergeführt werden, und 2. das Anilinschwarz muß, auf Grund des unter 1. erwähnten Umstandes, als ein Indamin mit offener Kette angesehen werden.

Um mit der unter 2. angeführten These zu beginnen, so scheint sie mit allen über die Indamine und ihre Säurebeständigkeit bekannten Tatsachen derart in Widerspruch zu stehen, daß ich auch heute noch der bestimmten Überzeugung bin, daß die Willstätterschen Indaminformeln für das Emeraldin, das rote Imin und das Anilinschwarz der Wirklichkeit nicht entsprechen. Wie weit die Beständigkeit des Anilinschwarz und selbst des roten Imins geht, ersieht man daraus, daß ersteres 36 Stunden mit 17-proz. Schwefelsäure auf 200°, letzteres 4 Stunden mit Wasser auf 150—170° erhitzt werden kann, ohne (abgesehen von einer geringfügigen Ammoniakabspaltung) einen weitergehenden Zerfall zu erleiden. Vergleicht man damit die außerordentliche Säureempfindlichkeit der Indamine, so erscheint es vielleicht gerechtfertigt, bis auf weiteres etwa auf folgenden Standpunkt sich zu stellen: Die Azinformeln für die Körper der Anilinschwarzgruppe haben, trotz der Überführbarkeit des Anilinschwarz in Chinon mindestens den gleichen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich wie die Willstätter-Mooreschen Indaminformeln, die mit den bisher bekannten Tatsachen über die leichte Spaltbarkeit der Indamine sich nicht in Einklang bringen lassen und daher unannehmbar erscheinen.

Indem ich weitere Erörterungen verschiebe bis nach dem Erscheinen der von den HHrn. Willstätter und Dorogi angekündigten Veröffentlichung, möchte ich zum Schluß noch darauf hinweisen, daß wir in den höheren Indulinen dem Anilinschwarz in ihren Eigenschaften nahestehende Farbstoffe kennen, an deren Azinnatur heute wohl kaum ein Zweifel besteht.

Biebrich a. Rh., den 5. Juli 1909.
