

*p*-Amino-phenoxyessigsäure<sup>1)</sup>, sowie der Mono- und Dinitro-derivate des *p*-Anisidins<sup>2)</sup>, und endlich haben wir auch eines der beiden möglichen Trinitro-*p*-anisidine gekennzeichnet.

Seit unserer letzten Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> ist es uns gelungen, diese Verbindung, die höchst wahrscheinlich das 2.3.5-Trinitro-*p*-anisidin ist, in einer Ausbeute darzustellen, die uns ihr eingehendes Studium ermöglicht, das wir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. de Luc ausführen wollen. Wir haben nämlich gefunden, daß, wenn man das 2.3-Dinitrobenzoylanisidin<sup>2)</sup> einer neuen Nitrierung unterwirft, man ein im Kern dreifach nitriertes Produkt erhält, das bei der Verseifung mit Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen das von uns als Trinitro-*p*-anisidin vermutete Produkt gibt; eine neuere Analyse hat diese Voraussetzung bewiesen.

Wir hoffen, daß die Beobachtungen, die wir während unserer Untersuchungen gemacht haben, trotz der geringen Wichtigkeit, die sie — an und für sich betrachtet — zu haben scheinen, dennoch einen nützlichen Platz bei dem Studium der so kompliziert verlaufenden Reaktion der Nitrierung aromatischer Verbindungen finden werden.

Laboratorium für organische Chemie, Universität Genf.

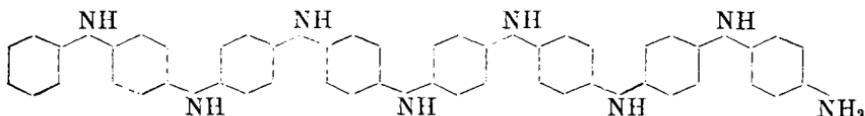
### 597. Richard Willstätter und Stefan Dorogi: Über Anilinschwarz. III.

(XX. Mitteilung über Chinoide.)

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

(Eingegangen am 16. Oktober 1909.)

Wie in unserer letzten Mitteilung<sup>3)</sup> gezeigt worden ist, leitet sich Anilinschwarz ab von der Leukobase:



Unsere Annahme wird durch zwei Beobachtungen bewiesen: Anilinschwarz liefert fast quantitativ Benzochinon, also sind die Anilinkerne nur in ihren Parastellungen verknüpft. Die Zahl dieser Anilinreste ist acht, denn bei der Hydrolyse mit verdünnter Säure wird ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten.

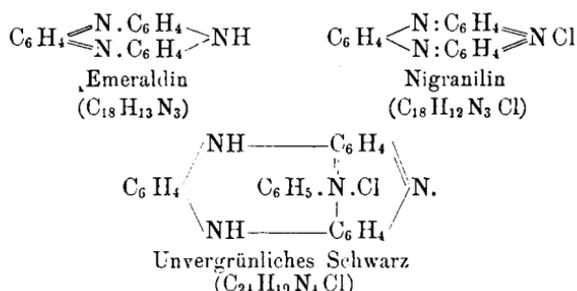
Das wasserstoffreichste Anilinschwarz, das dargestellt werden kann, entsteht durch Verbrauch von  $1\frac{1}{4}$  Atom Sauerstoff für 1 Mol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2679 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1523 [1909].

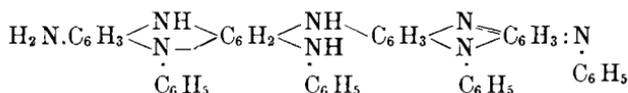
<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 2147 [1909].

Anilin; es ist daher ein dreifach chinoides Derivat der Leukobase nach der Formel  $C_{48}H_{36}N_3$ . Diese Ableitung läßt erwarten, daß man zu einem wasserstoffärmeren, vierfach chinoiden Schwarz und zu sauerstoffhaltigen Anilinschwarzen gelangen kann. In der Tat kommen wir schrittweise von dem am wenigsten oxydierten Farbstoff, welcher als Base blau, in Salzform grün ist und mit schwefliger Säure hellgrün wird, zu tiefschwarzem Anilinschwarz, das durch schweflige Säure nicht vergrünt wird. Diese Variationen erklären die auf der Faser erzeugten Sorten von Anilinschwarz und die Vorgänge bei ihrer Bildung.

Sehr verschieden von unserer Auffassung sind die Gedanken, die A. G. Green<sup>1)</sup> vor kurzem ausgesprochen und in folgenden Strukturformeln für die Stufen von Anilinschwarz niedergelegt hat:



Gegen unsere indaminartigen Formeln wendet sich auch H. Bucherer<sup>2)</sup>, indem er seine Azinformel für Anilinschwarz mit folgenden Worten aufrecht hält: »Die Azinformeln für die Körper der Anilinschwarz-Gruppe haben, trotz der Überführbarkeit des Anilinschwarz in Chinon, mindestens den gleichen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich wie die Willstätter-Mooreschen Indaminformeln.« Die Darlegungen von Bucherer erklären indessen mit keinem Wort, wie Chinon fast quantitativ entstehen soll aus einem Azin der Formel:



#### Die Stufen von Anilinschwarz.

I. Dreifach chinoides Anilinschwarz. Dasselbe Oxydationsprodukt wie bei der Einwirkung von Bichromat auf einen Überschuß

<sup>1)</sup> Die chemische Technologie von Anilinschwarz, Vortrag in Sekt. IVb des VII. Internat. Kongr. f. angew. Chem., London 1909.

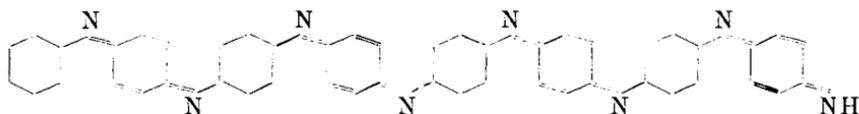
<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 2931 [1909].

von Anilinlösung entsteht mit anderen Oxydationsmitteln, z. B. mit Chlorat und mit Persulfat, allerdings nicht nach den Angaben der Literatur, die sich auf eine weitergehende Oxydation beziehen, sondern beim Arbeiten mit nur einem Teil des theoretisch erforderlichen Sauerstoffs in der Kälte.

Das Chlorat- und Persulfat-Anilinschwarz stimmen in der Zusammensetzung  $C_{48}H_{36}N_8$ , in Eigenschaften und Basizität und der vollkommenen Oxydierbarkeit zu Chinon mit dem beschriebenen Bichromat-Schwarz überein.

II. Vierfach chinoides Anilinschwarz,  $C_{48}H_{34}N_8$ . Es gelingt leicht, die erste Stufe nachzuoxydieren, z. B. mit Hydroperoxyd. Die Elementaranalyse läßt den Verlust von 2 Atomen Wasserstoff wohl erkennen. Die Eigenschaften sind wesentlich geändert, die Farbe ist viel dunkler, blauschwarz, und in den Salzen dunkelgrün. Durch Schwefeldioxyd wird sie nicht stark beeinflußt, das Schwarz wird damit sehr dunkelgrün.

Die einzige Veränderung des Moleküls bei dem vorsichtigen Nachoxydieren ist der Übergang eines vierten Kernes in den chinoiden Zustand. Der Farbstoff zeigt nämlich noch dasselbe Verhalten bei der Oxydation und Hydrolyse. Seine Konstitution wird daher durch folgende Formel eindeutig ausgedrückt:



Einen schönen Unterschied zwischen beiden Oxydationsstufen von Anilinschwarz finden wir im Verhalten gegen Salzsäuregas. Wenn man die Basen in Chlorwasserstoff-Atmosphäre aufstellt und den locker gebundenen Chlorwasserstoff im Vakuum über Ätzkali wegdissoziieren läßt, so hält die dreifach chinoiden Substanz vier, die nachoxydierte nur etwa  $2\frac{1}{2}$  Mol. Salzsäure zurück. Aus dem Salz wird durch Ammoniakgas das dreifach chinoiden Schwarz unverändert wieder hergestellt, das vierfach chinoiden hat aber 1 Mol. Chlorwasserstoff im Kern addiert<sup>1)</sup>, und es liefert mit Ammoniak eine Anilinschwarzbase, die ein Atom, d. i. ca. 4.5%, kerngebundenes Chlor enthält<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Reaktion entspricht dem Verhalten des doppelt chinoiden Imins  $C_{24}H_{18}N_4$  gegen Salzsäure nach R. Willstätter und Ch. W. Moore, diese Berichte **40**, 2652 [1907].

<sup>2)</sup> Eine andere Erscheinung ist die von P. Liechti und W. Suida (Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, 1. Folge, August **1884**, Nr. 3—4, S. 21) beschriebene Bildung von chloriertem Anilinschwarz bei der Anwendung von Chlorat-Überschuß, also Einwirkung von freiem Chlor.

Das vierfach chinoide Anilinschwarz ist nicht das einzige, aber es ist das einfachste Oxydationsschwarz, das aus Anilin entsteht. Es kann daraus direkt erhalten werden, indem überschüssige Oxydationsmittel, und zwar langsam wirkende, zur Anwendung kommen.

So entsteht genau dieselbe Substanz, wenn man nach der schönen Methode von A. G. Green<sup>1)</sup> Anilinsalz bei Gegenwart von Kupfervitriol und ein wenig *p*-Phenylendiamin mit Luftsauerstoff in der Kälte oxydiert.

Ferner erhält man gerade dieses Schwarz mit Chlorsäure. Diese wirkt langsamer als Chromsäure, und sie kann infolgedessen im Überschuß so benutzt werden, daß sie im Gegensatz zur Chromsäure das Schwarz über die Bildung der vierfach chinoiden Stufe hinaus nicht verändert. Das Kupfervitriol-Chlorat-Schwarz, das in Substanz nach den Vorschriften<sup>2)</sup> von A. Müller und besser (in der Kälte) von R. Nietzki gewonnen wird, und das Vanadin-Chlorat-Schwarz nach der Vorschrift von R. Kayser<sup>2)</sup> sind vierfach chinoides Anilinschwarz und zwar gewöhnlich Chlor enthaltend<sup>3)</sup>. Um aber das Chlorat-Schwarz rein und chlorfrei darzustellen, braucht man nur die Oxydation in der Kälte kurz auszuführen.

Endlich gehört hierher auch das Polymerisationsschwarz der Synthese von Willstätter und Moore<sup>4)</sup>. Es entsteht beim Erhitzen des doppelt chinoiden roten Imins der Emeraldin-Reihe ( $C_{24}H_{18}N_4$ ) mit Wasser im Einschmelzrohr. Nach dieser Bildung war zu erwarten, daß die Zusammensetzung dieses Schwarz  $C_{48}H_{36}N_8$  sei. In der Tat hat seine stufenweise Bildung zu der Folgerung geführt, daß Anilinschwarz wasserstoffärmer ist, als man allgemein angenommen hatte. Das Polymerisationsschwarz ist indessen nicht dreifach chinoides Schwarz, sondern es steht dem vierfach chinoiden Schwarz am nächsten, indem wahrscheinlich bei seiner Bildung Wasserstoff abgespalten worden ist.

Alle diese verschiedenen Präparate von oxydiertem Schwarz stimmen in drei Reaktionen überein, die ihre Identität erkennen lassen:

1. Die fast quantitative Oxydation zu Chinon zeigt, daß nur *p*-Kondensationen im Molekül existieren.
2. Die Abspaltung von einem Achtel des Stickstoffs als Ammoniak beweist, daß das Molekül nur zu  $C_{48}$  kondensiert ist.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 204514 vom 13. Februar 1907 und D. R.-P. Nr. 208518 vom 25. Januar 1908. Engl. Pat. Nr. 16189 [1907].

<sup>2)</sup> Im exper. Teile zitiert.

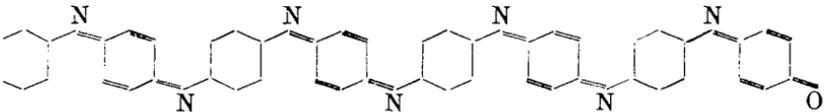
<sup>3)</sup> Siehe hierüber Untersuchungen von E. Nölting und J. Brandt, mitgeteilt in Nölting und Lehne, Anilinschwarz, II. Auflage, S. 21 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 2665 [1907].

3. Die Addition von 4.5% Chlorwasserstoff an den Kern zeigt den reaktionsfähigen vierten chinoiden Kern an.

III. und IV. Hydrolysiertes dreifach und vierfach chinoides Anilinschwarz. Obwohl wir beobachtet haben, daß schon beim Kochen mit verdünnter Säure die Hydrolyse von Anilinschwarz langsam erfolgt, haben wir die Reaktion viel energischer ausgeführt, durch Erhitzen in Einschmelzröhren auf 200°, um so in allen Fällen festzustellen, daß nicht mehr als die endständige Iminogruppe angegriffen wird.

Das hydrolysierte dreifach chinoide Schwarz  $C_{48}H_{35}ON_7$  gibt bei der Nachbehandlung mit Hydroperoxyd das vierfach chinoide von der Formel:



das ebensogut aus nachoxydiertem Schwarz durch Hydrolyse gewonnen wird:

Schon der erste von den beiden hydrolysierten Farbstoffen ist weit dunkler gefärbt als das Ausgangsprodukt, er zeigt ein blautichiges mattes Schwarz und in seinen Salzen grünlich schwarze Farbe.

Das hydrolysierte vierfach chinoide Produkt endlich ist das vollkommenste von den verschiedenen Anilinschwarzen. Man beobachtet an ihm keinen Unterschied zwischen Base und Salz: in beiden Formen ist es mattschwarz, und es verrät auch beim Behandeln mit Schwefeldioxyd keine Änderung.

Für den Vergleich der beschriebenen Stufen von Anilinschwarz dient die nachstehende tabellarische Übersicht:

Anilinschwarz	Formel	Base	Salze	Base mit $SO_2$	Lösung in konz. $H_2SO_4$
Dreifach chinoid	$C_{48}H_{36}N_8$	dunkelblau	grün	wird hellgrün	rötlich violett
Vierfach chinoid	$C_{48}H_{34}N_8$	blauschwarz	dunkelgrün	sehr dunkelgrün	violett, mehr blautichig
Hydrolysiert dreifach chinoid	$C_{48}H_{35}ON_7$	blautichig mattschwarz	grünlich schwarz	grünlich schwarz	
Hydrolysiert vierfach chinoid	$C_{48}H_{33}ON_7$	mattschwarz	mattschwarz	bleibt schwarz	

Verbindung bilden können, während das Antimonpentafluorid nach unseren Versuchen mit Brom eine wenig beständige Verbindung etwa der Zusammensetzung  $\text{SbF}_5 \cdot \text{Br}$  eingeht, können wir die negative Affinität des Antimonpentafluorids jetzt noch genauer dahin definieren, daß sie zwischen derjenigen des elementaren Fluors und Chlors gelegen ist.

In ähnlicher Weise läßt sich nun aber auch die Affinität des Antimonpentachloridmoleküls schätzen. Dasselbe reagiert nicht mehr mit Brom, wohl aber mit Jod<sup>1)</sup> und bildet mit dem letzteren zunächst eine wenig beständige Verbindung, aus der schließlich unter Rückbildung von Antimonpentachlorid ein Antimonpentachlorid-Jodchlorid, etwa der Zusammensetzung  $\text{SbCl}_5 \cdot 3(\text{JCl})$  und ein unbeständiges Antimonchlorojodid bzw. Antimontrichlorid und Chlorjod hervorgehen. Ein derartiger Umsatz läßt das Jod als den dem Antimonpentachlorid gegenüber positiveren Teil erscheinen, und wir schätzen danach die Affinität des Antimonpentachloridmoleküls negativer als diejenige des Jodmoleküls und ähnlich stark wie diejenige des Brommoleküls.

Wir kommen damit zu dem Schluß, daß die Verschiedenheit in der Affinität zwischen Antimonpentafluorid und Antimonpentachlorid eine ähnliche sein muß, wie zwischen Fluor und Brom oder Chlor und Jod und finden eine gewisse Bestätigung hierfür vor allem in der Zusammensetzung der Grenzform  $(\text{SbF}_5)_3 \cdot \text{SbCl}_5$  (entsprechend  $\text{F}_3\text{Br}$  und  $\text{Cl}_3\text{J}$ ); daß die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen im vorliegenden Fall eine noch weit größere ist als bei den Chlorjodverbindungen, dürfte in dem größeren Volumen der sich verbindenden Komplexe eine ungezwungene Deutung finden.

Es ist eine offenbar nicht zufällige Erscheinung, daß die negative Affinität unserer bis zur Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit an Fluor bzw. Chlor gesättigten Antimonpentafluorid- und Antimonpentachloridmoleküle nur um ein wenig geringer ist als diejenige des Fluor- bzw. Chlormoleküls selbst. Die Bezeichnung der ihretwegen betätigten Valenzen als »Restvalenzen« oder »Nebervalenzen« erscheint uns deshalb wenig glücklich; die Stärke der Affinitäten weist vielmehr darauf hin, daß diese Valenzen an den mit Fluor bzw. Chlor gesättigten Molekülen nicht etwa als Rest blieben bzw. daselbst schon von vornherein vorhanden waren, sondern darauf, daß sie durch die Verbindung des Fluors bzw. Chlors mit dem Antimon eben erst erzeugt wurden. Die Erscheinung ist — um eine etwas anschaulichere Parallele zu ziehen — etwa dieselbe, als wenn eine elektrostatische,

<sup>1)</sup> 5 g Brom und 18 g Antimonpentachlorid zeigten nach dem Zusammenbringen keinerlei merkbare Wärmetönung; über die Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Jod werden wir noch eingehender berichten.

gelbem Schwefelammonium vollständig gelöst und zerstört werde. Witz<sup>1)</sup> dagegen findet diese Angabe für Emeraldin nicht zutreffend.

Das maßgebende Werk »Anilinschwarz« von Nölting und Lehne beschreibt Emeraldin folgendermaßen<sup>2)</sup>: »Dieser Körper ist als Base blau, in Verbindung mit Säure lebhaft grün. Er ist wenigstens teilweise in Alkohol, Eisessig, Anilin, Phenol usw. löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotvioletter Farbe.«

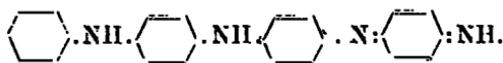
Für die neuere Verwendung des Namens Emeraldin ist eine wichtige Arbeit von H. Caro<sup>3)</sup> entscheidend gewesen. Caro erhielt durch Oxydation von Anilin und von Amidodiphenylamin Phenylchinondiimin und schreibt darüber:

»Besonders charakteristisch ist dessen Verhalten gegen Säuren, durch welche es, nach einer schnell vorübergehenden Rotfärbung, in einen grünen, unlöslichen Farbstoff von den wesentlichen Eigenschaften des bei der Oxydation des Anilins in saurer Lösung entstehenden »Emeraldins« übergeführt wird.«

Dieses Phenylchinondiimin haben in der jüngsten Zeit Willstätter und Moore<sup>4)</sup> rein dargestellt und seine Polymerisation untersucht. Gemäß dem Vorschlag von Caro haben Willstätter und Moore dem blauen Imin  $C_{24}H_{20}N_4$  aus Phenylchinondiimin den Namen der Emeraldinbase gegeben<sup>5)</sup>, ohne die Identität mit dem alten englischen Emeraldin zu behaupten.

Es ist jetzt gewiß, daß dieses Emeraldin von Caro, sowie Willstätter und Moore nicht das historische Emeraldin ist. Diese Ansicht hat auch A. G. Green vor kurzem geäußert.

Für die Bedeutung der Synthese von Polymerisationschwarz ist es ja unerheblich, welchen Namen das Zwischenprodukt erhält. Da aber technisches Emeraldin längst nicht mehr existiert, darf wohl der Name jetzt in Benützung genommen werden für das Polymere des Phenylchinondiimins von der Formel:



Die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen dem Emeraldin von Willstätter und Moore und unserem reinen, dreifach chinoiden Anilinschwarz (Hauptbestandteil des historischen Emeraldins) zeigt folgende Zusammenstellung:

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 2, S. 4123.

<sup>2)</sup> II. Auflage, S. 25.

<sup>3)</sup> Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturforscher und Ärzte, 68. Versamml. (Frankfurt a. M. 1896), II. 119.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> S. auch W. Nover, diese Berichte 40, 288 und 3339 [1907].

	Dreifach chinoides Anilinschwarz	Emeraldinbase von Willstätter und Moore.
Formel	$C_{48}H_{36}N_8$	$C_{24}H_{20}N_4$
Base	dunkelblau	dunkelblau
Salze	grün	grün
in Alkohol	unlöslich	schwer löslich, blau
in Chloroform	unlöslich	leicht löslich, rotviolett
in konz. $H_2SO_4$	rötlich violett angefärbt	intensiv carminrot
$(NH_4)_2S$	unverändert	entfärbt

### Die technische Erzeugung von Anilinschwarz.

Nachdem die ersten Versuche der Oxydation von Anilin auf der Faser das dreifach chinoides Anilinschwarz geliefert hatten, haben die einfachen und billigen Prozesse der Erzeugung von Anilinschwarz (Einbadschwarz) eine weitergehende Oxydation ausgeführt, die im wesentlichen zum vierfach chinoiden Farbstoff führt. Dieses Schwarz ist vergrünlich. Die Bedeutung der Nachbehandlung in der Wärme, der Mehrbadverfahren und der Dämpfprozesse, überhaupt derjenigen technischen Prozesse, welche gutes, unvergrünliches Schwarz liefern, liegt in der Hydrolyse der endständigen Iminogruppe. Das hydrolysierte Oxydationsschwarz, das wir durch Überoxydieren mit starken Oxydationsmitteln schon in der Kälte erhalten, ist unvergrünliches Schwarz.

Die Bildung von Schwarz auf der Faser erfolgt mit zwei verschiedenen chemischen Prozessen. Der erste derselben ist in der vorliegenden Mitteilung beschrieben, der zweite ist durch die Synthese von Willstätter und Moore aus *p*-Amidodiphenylamin in seinen einzelnen Phasen erklärt worden.

1. Anilin wird durch Oxydation direkt in eine Verbindung der Reihe  $C_{18}$  verwandelt, an welcher noch weitere Verbesserungen vorgenommen werden.

Das ist der Verlauf der Oxydation bei Gegenwart von Mineralsäure.

2. Aminodiphenylamin wird zu Verbindungen der Reihe  $C_{24}$  oxydiert, zum blauen und roten Imin von Willstätter und Moore, und dann wird die Polymerisation dieser Zwischenprodukte zum Schwarz ausgeführt.

Auch die Oxydation von Anilin nimmt den letzteren Verlauf unter bestimmten Bedingungen<sup>1)</sup>, wenn nämlich die Mineralsäure z. B. durch Weinsäure oder Milchsäure ersetzt wird. Unter solchen Um-

<sup>1)</sup> Nölting und Lehne, Anilinschwarz, II. Auflage, S. 53, 140, 146.

ständen treten zum Unterschied von der Oxydation bei Gegenwart der starken Säuren blaue und rote Zwischenprodukte auf, die sich in der Wärme zu Schwarz polymerisieren.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung von dreifach chinoidem Anilinschwarz mit Persulfat und Chlorat.

**Persulfat-Schwarz.** Die Darstellung von Anilinschwarz mit Hilfe von Persulfat ist von E. Börnstein<sup>1)</sup> versucht worden; er oxydierte Anilin mit seinem dreifachen Gewicht Ammoniumpersulfat bei 40—45°. Da der Farbstoff auf diese Weise sauerstoffhaltig wird<sup>2)</sup>, arbeiten wir gerade so, wie bei unseren Verfahren für Bichromat-Schwarz, nämlich in der Kälte und mit nur einem Viertel vom berechneten Oxydationsmittel (d. i.  $\frac{5}{16}$  Atome O).

Die Lösung von 46.5 g Anilin in 1600 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure wird unter guter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 72 g gepulvertem Ammoniumpersulfat in kleinen Portionen während ca. 20 Minuten versetzt. Das Reagens geht sofort in Lösung unter Ausfällung des äquivalenten Anilinschwarz-Sulfates; Chinongeruch tritt nicht auf, die Mutterlauge ist schwach violett.

**Chlorat-Schwarz.** Die Oxydationen mit Bichromat und Persulfat sind mit stark sauren Lösungen ausgeführt worden. Die Darstellung von Anilinschwarz mit Chlorat wird ohne überschüssige Mineralsäure ausgeführt unter Anwendung von Kupfersulfat als Überträger nach der Methode von J. Lightfoot<sup>3)</sup> (Vorschrift von A. Müller<sup>4)</sup>, verbessert von R. Nietzki<sup>5)</sup>) und bei Gegenwart einer Spur Vanadat nach der Methode von A. Guyard<sup>6)</sup> (Vorschrift von R. Kayser<sup>7)</sup>). Auch unter solchen Bedingungen erhalten wir dasselbe Schwarz, wenn wir nur einen Teil des theoretisch erforderlichen Oxydationsmittels anwenden. Nur verläuft die Reaktion langsamer als die Oxydation in stark saurer Lösung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1284 [1901].

<sup>2)</sup> Siehe die Inauguraldissertation von Ch. W. Moore: Über Emeraldin und Anilinschwarz. München 1907, S. 38.

<sup>3)</sup> Engl. Patent vom 17. Januar 1863; franz. Patent 57192 vom 28. Januar 1863

<sup>4)</sup> Dingers polytechn. Journ. **201**, 363 [1871]; chem. Zentralbl. **1871**, 288.

<sup>5)</sup> Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfließes in Preußen **58**, 227 [1879].

<sup>6)</sup> Bull. soc. chim. [2] **25**, 58 [1876].

<sup>7)</sup> Untersuchungen über Anilinschwarz, Nürnberg 1877, S. 2 und Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfließes in Preußen **58**, 217 [1879].

Wir haben 25.9 g Anilinsalz in 300 ccm Wasser mit 2.5 g  $\text{KClO}_3$  ( $\frac{5}{16}$  Atome O) und 0.03 g vanadinsaurem Ammonium versetzt. Die Abscheidung wurde nach 6 Stunden isoliert, obwohl die Ausbeute dann noch nicht die Hälfte der dem Oxydationsmittel äquivalenten Menge betrug. Die Schwarzbasis enthielt nur eine Spur Chlor.

Die Anilinschwarzbasis beider Darstellungen, isoliert und gereinigt wie das Bichromat-Schwarz<sup>1)</sup>, ist dunkelblau und gibt grüne Salze. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich rötlich violett. Das Perlsulfat-Präparat ist das aschenärmste von den Anilinschwarzen.

Die Trocknungen<sup>1)</sup> für die Analyse sind im absoluten Vakuum bei 100° zu Ende geführt worden.

Die Analysen ergeben die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4\frac{1}{2}\text{N}$  für das wasserstoffreichste Schwarz der verschiedenen Oxydationsmethoden. Den Wasserstoff finden wir also niedriger wie die älteren Autoren, obwohl diese ihre Chloratschwarz-Präparate mit überschüssigem Sauerstoff hergestellt haben.

I. Perlsulfat-Schwarz: 0.2084 g Sbst.: 0.6082 g  $\text{CO}_2$ , 0.0960 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2012 g Sbst.: 28.2 ccm N (18°, 724 mm).

II. Chlorat-Schwarz: 0.1852 g Sbst.: 0.5382 g  $\text{CO}_2$ , 0.0836 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1798 g Sbst.: 25.2 ccm N (19°, 727 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\frac{1}{2}\text{N}$ . Ber. C 79.52, H 5.01, N 15.47, S —, Asche —.

Präp. I. Gef. » 79.59, » 5.15, » 15.33, » 0.15, » 0.08.

» II. » » 79.26, » 5.05, » 15.32, » — » 0.08.

### Vierfach chinoides Anilinschwarz.

#### I. Durch Nachoxydieren von Anilinschwarz.

Die Bichromatschwarz-Basis (5 g lufttrocken) wurde in Wasser (100 ccm) suspendiert, mit etwas Eisenvitriol (0.25 g) versetzt und portionenweise 4–5-prozentiges reines Hydroperoxyd (im ganzen 100 ccm) hinzugefügt. Dabei trat bald Schäumen ein; die Behandlung setzen wir 24 Stunden lang fort (Präparat a).

Der nicht ganz vollständige Verlauf der Chlorwasserstoff-Addition an den Kern machte es wahrscheinlich, daß die in der Kälte mit Hydroperoxyd behandelten Präparate nicht quantitativ nachoxydiert waren. Wir haben deshalb die Nachbehandlung energischer vorgenommen, mit konzentrierterem Wasserstoffperoxyd und warm. 5 g Anilinschwarz wurden mit 50 ccm 7.5-prozentigem Hydroperoxyd bei Gegenwart von 0.25 g Eisenvitriol 6 Stunden lang auf 60° erwärmt und dann nach nochmaligem Zufügen der gleichen Menge Hydroperoxyd über Nacht stehen gelassen (Präparat b).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2159 [1909].

Um den Farbstoff möglichst von Eisen zu befreien, haben wir ihn mit 2-*n*. Schwefelsäure wiederholt ausgekocht, dann mit Wasser gründlich gewaschen und, wie früher beschrieben, mit Ammoniak in freie Base übergeführt.

## II. Nach dem Verfahren von Green.

Die Beispiele der Patente von A. G. Green betreffen die Oxydation von Anilin auf der Faser; über die Darstellung von Anilinschwarz in Substanz nach der Methode von Green sind noch keine Angaben veröffentlicht worden. Wir haben unter Verzicht auf eine gute Ausbeute nur Wert darauf gelegt, die Oxydation bei tiefer Temperatur auszuführen; unsere Vorschrift soll aber nicht die zweckmäßigste Anwendung des Greenschen Prinzips darstellen.

25.9 g Anilinsalz in 300 ccm Wasser wurden mit 10 g Kupfervitriol und 0.5 g *p*-Phenylendiamin versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort grün und schied beim Durchblasen von Luft langsam das sehr dunkelgrüne Salz vom Oxydationsschwarz ab. Nach 30 Stunden betrug die Ausbeute 1--1.3 g (als getrocknete Base gewogen). Das Schwarz wurde zur Beseitigung der aus dem Phenylendiamin gebildeten Beimischung mit 2-*n*. Schwefelsäure 5—6 Mal kurz ausgekocht, bis sich die Säure nur schwach rotviolett anfärbte; die ersten Auszüge waren stark blau gefärbt. Dann ist der Farbstoff ausgewaschen und in üblicher Weise mit Ammoniak in freie Base verwandelt worden.

## III. Nach der Vanadin-Chlorat-Methode.

Nach der Vorschrift von R. Kayser (Verfahren von Guyard) oxydiert man Anilin mit  $1\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff. Die Oxydation verläuft langsam; wir beobachteten, daß dabei selbst in der Kälte immer Chlor in den Kern eintritt. Nur dann finden wir das so dargestellte Schwarz chlorfrei, wenn die in den ersten Stunden gebildete Ausbeute alsbald separiert wird.

25.9 g Anilinsalz wurden in 300 ccm Wasser mit 13 g Kaliumchlorat und 0.04 g vanadinsaurem Ammonium versetzt. Nach 6 Stunden isolierten wir das Präparat a, welches für alle folgenden Bestimmungen diente (Ausbeute 5.8 g trockne Base). Nach weiteren 22 Stunden isolierten wir eine zweite Ausscheidung (Präparat b, 11.3 g Base). Bei einem Versuche ließen wir die Einwirkung ein paar Wochen andauern (Präparat c, Ausbeute quantitativ).

a) 0.1980 g Sbst.: 0.0018 g AgCl. — b) 0.2016 g Sbst.: 0.0143 g AgCl. — 0.4556 g Sbst.: 0.0496 g AgCl.

Gef. Cl a) 0.21, b) 1.39, c) 2.69.

## Beschreibung und Analyse.

Das oxydierte Schwarz der verschiedenen Methoden unterscheidet sich im Aussehen sehr charakteristisch von dreifach chinoidem Anilinschwarz, es ist viel dunkler. Als Base zeigt es dunkelviolette bis blauschwarze Farbe, die Salze sind grünlichschwarz. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich violett und zwar mit viel blauerer Farbe, als das erste Anilinschwarz. Die Löslichkeit in Kresol und in Anilin ist bei beiden Schwarzstufen ähnlich. Wichtig ist der Unterschied gegenüber gasförmiger schwefliger Säure. Anilinschwarz (dreifach chinoid) wird in schwefliger Säure lebhaft grün, ziemlich hell, das oxydierte Schwarz (Base) ändert seine Farbe auch etwas, aber es wird nur dunkelgrün.

Das Polymerisationsschwarz der Synthese von Willstätter und Moore hat keine Ähnlichkeit mit dreifach chinoidem Schwarz, sondern es ist den verschiedenen Präparaten von Oxydationsschwarz sehr ähnlich. Infolge der kompakten Form, in der es bei der hohen Temperatur im Einschmelzrohr erhalten wird, ist es schwer angreifbar, so daß eine Änderung durch Schwefligsäure nicht wahrnehmbar ist. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist wie bei oxydiertem Schwarz violett; rotviolett, wie früher bezeichnet, erscheint die Färbung nicht, sobald man sie vergleicht mit der Farbreaktion von dreifach chinoidem Schwarz.

Das Oxydationsschwarz ist schwierig zu trocknen. Alle Präparate sind für die Analyse vom lufttrocknen Zustand an im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und dann bei 100° im Vakuum einer guten Quecksilberpumpe zur Konstanz getrocknet worden. Die exsiccatorgetrocknen Präparate verloren noch etwa 3%. Der Wassergehalt ist nicht konstant, er scheint vom Erhitzen beim Reinigen und Auswaschen beeinflußt zu werden. Längeres und höheres Erhitzen macht wasserärmer.

Präparat nach I. Das nachoxydierte Schwarz wies beträchtlichen Aschengehalt auf und ergab zu niedrige Werte für Kohlenstoff.

a) 0.27% Asche (ziegelrot). 0.2008 g Sbst.: 0.5786 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst.: 28.6 ccm N (18°, 727 mm). — 0.30% Asche, 0.09% S. 0.2033 g Sbst.: 0.5862 g CO<sub>2</sub>, 0.0887 g H<sub>2</sub>O. — 0.2100 g Sbst.: 29.9 ccm N (17°, 722 mm).

b) 0.23% Asche, 0.13% S. — 0.2327 g Sbst.: 0.6745 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.2074 g Sbst.: 29.8 ccm N (18°, 727 mm).

Präparat nach II. 2 Darstellungen.

0.24% Asche. — 0.1817 g Sbst.: 0.5263 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.2008 g Sbst.: 0.5832 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.1736 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 727 mm). — 0.2014 g Sbst.: 28.4 ccm N (22°, 729 mm).

Präparat nach IIIa.

0.10% Asche, 0.21% Cl. — 0.1802 g Sbst.: 0.5241 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1806 g Sbst.: 25.1 ccm N (18°, 726 mm).

Präparat nach Willstätter und Moore<sup>1)</sup>.

0.24 % Asche. — 0.2048 g Sbst.: 0.5965 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O. — 0.1906 g Sbst.: 26.6 ccm N (19°, 728 mm).

	C	H	N	Asche	S oder Cl
(Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>1/2</sup> N)	(79.52)	(5.01)	(15.47)	—	—
Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>1/4</sup> N	79.74	4.74	15.52	—	—
Gef. nachoxyd. Schwarz	78.57, 78.64	4.85, 4.88	15.63, 15.14	0.27, 0.30	0.09, 0.13
	79.06	4.75	15.52	0.23	
Schwarz nach Green	79.01, 79.21	4.79, 4.80	15.25, 15.23	0.24	—
Chlorat-Schwarz	79.32	4.86	15.22	0.10	—
Schwarz nach Willstätter und Moore	79.44	4.82	15.28	0.24	—

### Hydrolysiertes Schwarz.

#### I. Hydrolysiertes dreifach chinoides Anilinschwarz.

Beim Erhitzen größerer Mengen von Anilinschwarz mit Schwefelsäure hat die Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks und die Analyse des veränderten Farbstoffs unsere Angabe über die Hydrolyse bestätigt.

Etwa 3 g Anilinschwarz erhitzen wir in zwei Röhren mit 60 ccm 17-prozentiger Schwefelsäure 12 Stunden lang im Schüttelschießofen auf 200°; die Flüssigkeit färbte sich rötlichbraun an.

2.7434 g Schwarzbase lieferten 39.0 ccm <sup>11</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub>; berechnet 37.9 ccm.

Die mit Ammoniak isolierte Farbbase bildet ein matschwarzes, nur ein wenig bläulichiges Pulver, ist also weit tiefer gefärbt als das Ausgangsmaterial, auch tiefer als Oxydationsschwarz. Die Salze sind grünlichschwarz; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich wie Oxydationsschwarz. Mit Schwefligsäuregas zeigt das hydrolysierte Schwarz nur recht geringe Änderung, die Farbe wird etwas grünlichschwarz.

Trocknung wie oben. Exsiccator trocken verlor die Substanz im absoluten Vakuum bei 100° nur 1.5 %.

Zwei Darstellungen. Asche 0.16 und 0.18 %. — Schwefel 0.22 und 0.21 %.

0.2080 g Sbst.: 0.6032 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O. — 0.1960 g Sbst.: 0.5676 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O. — 0.2142 g Sbst.: 27.0 ccm N (19°, 719 mm). — 0.2144 g Sbst.: 27.2 ccm N (18°, 722 mm).

C<sub>48</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>7</sub>. Ber. C 79.45, H 4.82, N 13.52.

Gef. » 79.09, 78.98, » 4.71, 4.74, » 13.63, 13.81.

<sup>1)</sup> Die von Willstätter und Moore veröffentlichte Analyse hat ergeben: C 79.71, H 5.02, N 15.19.

## II. Hydrolysiertes vierfach chinoides Schwarz.

a) Nachoxydiertes hydrolysiertes Schwarz. Das hydrolysierte Schwarz wurde durch Erwärmen mit Wasserstoffsperoxyd ebenso zur vierfach chinoiden Stufe weiteroxydiert, wie das Bichromat-Schwarz; wir behandelten 2 g Base unter Zusatz von 0.15 g Eisenvitriol mit 25 ccm Hydroperoxyd von 7.5 % 6 Stunden lang bei 60° und mit weiteren 25 ccm einen Tag lang in der Kälte.

b) Hydrolysiertes Oxydationsschwarz. Das durch Nachbehandlung von Bichromat-Schwarz mit Hydroperoxyd gewonnene oxydierte Schwarz läßt sich durch Erhitzen mit 17-prozentiger Schwefelsäure im Rohr auf 200° ebenso unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak hydrolysieren wie das dreifach chinoides Präparat.

Auch das Schwarz von Green und das Polymerisationsschwarz von Willstätter und Moore verlieren genau  $\frac{1}{8}$  ihres Stickstoffs bei dieser Behandlung.

Schwarz	An- gewandte Substanz g	Ammoniak $\frac{1}{10}$ -n.	
		Gebildet ccm	Berechnet ccm
Nachoxydiertes Schwarz . . . . .	0.6640	9.49	9.19
»            »            » . . . . .	0.7130	10.18	9.87
»            »            »            » . . . . .	2.3210	33.30	32.13
Schwarz nach Green . . . . .	0.4474	6.30	6.19
Schwarz nach Willstätter und Moore .	0.4500	5.96	6.23

Die in der verschiedenen Reihenfolge der Operationen nach a) und b) gewonnenen Präparate des Farbstoffs sind vollkommen identisch. Die Base und ebenso ihre Salze sind mattschwarz, etwa wie gute Tierkohle. Schweflige Säure bewirkt keine Vergrünung. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich wie mit den zuletzt beschriebenen Sorten violett an; auch in Anilin und Kresol löst es sich wie diese.

Das hydrolysierte Oxydationsschwarz enthält viel Wasser; die im Vakuum-exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Präparate verloren bei 100° im absoluten Vakuum noch 6—7 %.

a) 0.1899 g Sbst.: 0.5515 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 22.1 ccm N (21°, 727 mm). — b) 0.1827 g Sbst.: 0.5298 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.1821 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 729 mm). — 0.15 % Asche, 0.18 % Schwefel.

C<sub>48</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>7</sub>. Ber. C 79.63, H 4.60, N 13.56.

Gef. » 79.21, 79.09, » 4.84, 4.73, » 13.37, 13.61.

c) Überoxydiertes Anilinschwarz, d. h. hydrolysiertes vierfach chinoides Schwarz, durch Oxydation gebildet.

Die für dreifach chinoides Schwarz berechnete Menge Chromsäure oder Überschwefelsäure ( $1\frac{1}{4}$  Atom O) haben wir überschritten. Das Oxydationsmittel wurde unter guter Kühlung auf einmal zur sauren Anilinlösung zugefügt. Wenn wenig mehr Oxydationsmittel auf Anilin einwirkte, so bestand der Niederschlag von Anilinschwarz selbst bei vorsichtigstem Arbeiten in der Kälte schon zum Teil aus hydrolysiertem Schwarz. Er enthielt dann weniger als 15.6 % Stickstoff und gab bei der Hydrolyse weniger als 14 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ammoniak aus 1 g Substanz.

#### 1. Oxydation mit Chromsäure ( $1\frac{6}{16}$ Atome O).

Präparat I. Aschengehalt 0.38 %. — 0.2318 g Sbst.: 30.1 ccm N ( $18^\circ$ , 724 mm) entsprechend 14.20 % N. — 0.2122 g Sbst.: 27.8 ccm N ( $18^\circ$ , 723 mm) entsprechend 14.31 % N.

1.0014 g Sbst.: 7.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub> (mit Schwefelsäure bei  $200^\circ$ ).

Präparat II. Asche 0.29 %. — 0.3040 g Sbst.: 2.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

#### 2. Oxydation mit Chromsäure ( $1\frac{7}{16}$ Atome O).

Präparat I. Aschengehalt 0.44 %. — 0.2170 g Sbst.: 28.1 ccm N ( $18^\circ$ , 721 mm) entsprechend 14.10 % N.

1.0244 g Sbst.: 8.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>. — 1.0034 g Sbst.: 7.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

Präparat II. Asche 0.41 %. — 0.3050 g Sbst.: 2.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

#### 3. Oxydation mit Perschwefelsäure ( $1\frac{6}{16}$ Atome O).

Präparat I. Aschengehalt 0.27 %. — 0.4994 g Sbst.: 4.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

Präparat II. Asche 0.31 %. — 0.4018 g Sbst.: 3.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

#### 4. Oxydation mit Perschwefelsäure ( $1\frac{7}{16}$ Atome O).

Präparat I. Aschengehalt 0.32 %. — 0.1956 g Sbst.: 25.8 ccm N ( $18^\circ$ , 721 mm) entsprechend 14.40 % N.

0.5012 g Sbst.: 4.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

Präparat II. Asche 0.45 %. — 0.4058 g Sbst.: 3.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

Wendet man erheblicheren Überschuß der Oxydationsmittel an, so wird schon in der Kälte die Iminogruppe fast quantitativ entfernt. Da man nur mit Persulfat leicht aschefreien Farbstoff gewinnt, haben wir den Versuch nur mit diesem Oxydationsmittel quantitativ verfolgt.

#### 5. Oxydation mit Perschwefelsäure ( $1\frac{12}{16}$ Atome O).

Aschengehalt 0.30 %. — 0.1952 g Sbst.: 25.10 ccm N ( $17^\circ$ , 726 mm) entsprechend 13.93 % N.

1.0250 g Sbst. gaben mit 17-prozentiger Schwefelsäure bei  $200^\circ$  1.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -NH<sub>3</sub>.

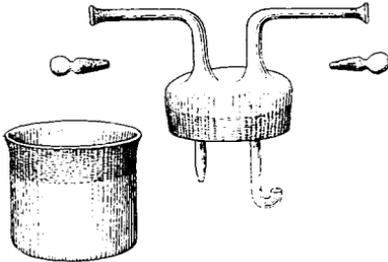
## 6. Oxydation mit Perschwefelsäure (2 Atome O).

Asche 0.33 %o. — 0.2042 g Sbst: 25.50 ccm N (18°, 726 mm).

 $C_{48}H_{35}ON_7$ . Ber. N 13.52. Gef. N 13.69.0.9978 g Sbst. gaben mit Schwefelsäure bei 200° 0.9 ccm  $n_{10} NH_3$ .

## Verhalten der Anilinschwarz-Stufen gegen Chlorwasserstoff.

Die Präparate von Anilinschwarz wurden in flachen Wäggläsern mit eingeschliflenen Stopfen einem Strom von Chlorwasserstoff aus-



gesetzt, bis keine Zunahme mehr erfolgte. Wir verwenden für die Bestimmung von Gasabsorptionen Wäggläser mit Helm (siehe die Figur). Dieser trägt das Einleitungsrohr und das fast capillar ausgezogene Ableitungsrohr, welche mit geschliffenen Stopfen zu verschließen sind.

Das dreifach-chinoide Anilinschwarz nimmt fast die Hälfte seines Gewichts an Chlorwasserstoff auf, d. h. 9—10 Äquivalente. Diese Behandlung ergibt aber keine bemerkenswerten Differenzen zwischen den verschiedenartigen Präparaten. Das hydrolysierte Schwarz absorbiert gegen 7, Oxydationsschwarz verschiedener Darstellungen 7 bis über 8, das hydrolysierte Oxydationsschwarz 8 Mol. Chlorwasserstoff.

Wichtiger sind die Zahlen von gebundenem Chlorwasserstoff, die man beim Aufstellen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Präparate im Vakuum über Ätzkali findet. Das dreifach-chinoide Anilinschwarz hält 4 Äquivalente zurück, alle anderen (hydrolysiertes, oxydiertes und hydrolysiert-oxydiertes Schwarz) halten ca. 2.5 Mol. Chlorwasserstoff zurück.

Wenn man die durch Sättigung mit Chlorwasserstoff und darauf folgende Dissoziation gebildeten Salze mit Ammoniakgas sättigt, so bindet das Anilinschwarzsalz viel mehr Ammoniak als seinem Chlorwasserstoff äquivalent ist. Das Chlorhydrat von dreifach chinoidem Anilinschwarz [ $C_{48}H_{35}N_8 \cdot 4 HCl$ ] z. B. absorbiert genau 8 Äquivalente Ammoniak (d. i. 19 %o).

Nach dem Sättigen mit Ammoniak haben wir alle Anilinschwarzsalze im Vakuum über Schwefelsäure aufgestellt. Das nunmehr zurückbleibende gebundene Ammoniak war bei allen dreifach chinoiden Präparaten genau äquivalent dem gebundenen Chlorwasserstoff. Ammoniak machte unter Bildung von Salmiak einfach die Base frei.

Anilinschwarz	Ange- wandte Substanz	Auf- genommener HCl	Auf- genommenes NH <sub>3</sub>	HCl in Mol.	NH <sub>3</sub> in Mol.
	g	g	g		
Darstellung mit Bichromat	0.2010	0.0421	0.0201	4.16	4.25
Darstellung mit Persulfat	0.2005	0.0431	0.0214	4.27	4.54
Darstellung mit Chlorat	0.2010	0.0430	0.0204	4.25	4.31
Hydrolysiert	0.2085	0.0255	0.0125	2.43	2.55

Anders bei allen vierfach chinoiden Präparaten, also Oxydations-  
schwarzen und hydrolysiertem Oxydationsschwarz; es zeigt sich hier,  
daß die Salzsäure nicht ganz abgesättigt wird von Ammoniak.

Oxydationsschwarz	Angewandte Substanz	Aufgenommener HCl	Aufgenommenes NH <sub>3</sub>	HCl in Mol.	NH <sub>3</sub> in Mol.
	g	g	g		
Nachoxyd. Schwarz	0.1994	0.0246	0.0080	2.45	1.71
Schwarz nach Green	0.2019, 0.2016, 0.1730	0.0246, 0.0260, 0.0218	0.0094, 0.0096, 0.0063	2.42, 2.52, 2.50	1.98, 2.1 1.55
Nachoxyd. hydroly- Schwarz	0.2014	0.0240	0.0082	2.37	1.73
Hydroly Oxydations- schwarz	0.2002	0.0256	0.0084	2.54	1.78

Der Grund hierfür liegt darin, daß die (mehr oder weniger voll-  
ständig) vierfach chinoiden Präparate im Kern 1 Mol. Chlorwasserstoff  
aufgenommen haben, das mit Ammoniak nicht reagiert. Die Chlor-  
wasserstoff-Zahlen sind also in allen diesen Fällen keine richtigen  
Maße für die Basizität.

Für C<sub>48</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>Cl oder für C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>7</sub>Cl berechnet Cl 4.67.

Kalt nachoxydiertes Schwarz . . .	0.1760 g Sbst.:	0.0288 g AgCl.	Gef. Cl 4.05.
Warm nachoxydiertes Schwarz . . .	0.1298 » »	0.0234 » »	» » 4.46.
Schwarz nach Green . . . . .	0.1858 » »	0.0312 » »	» » 4.15.
» » » . . . . .	0.1868 » »	0.0322 » »	» » 4.26.
Vanad.-Chlorat-Oxyd.-Schwarz . . .	0.1948 » »	0.0372 » »	» » 4.72
Polymer. Schwarz nach Willstätter und Moore . . . . .	0.1769 » »	0.0277 » »	» » 3.87.
Nachoxydiertes hydroly. Schwarz	0.1726 » »	0.0298 » »	» » 4.26.
Hydrolysiertes Oxydat.-Schwarz . .	0.1835 » »	0.0308 » »	» » 4.15.
» » » . . . . .	0.1935 » »	0.0324 » »	» » 4.14.
Übexoxyd. Schwarz, Bichrom.-Präp. 1.	0.1780 » »	0.0235 » »	» » 3.26
» » » 2.	0.1812 » »	0.0310 » »	» » 4.23
» » Persulf.-Präp. 5.	0.1753 » »	0.0292 » »	» » 4.11

Wir haben den gebildeten Salmiak ausgewaschen und das Chlor in der wieder getrockneten chlorierten Anilinschwartzbase nach Carius bestimmt.

Unter ganz gleichen Umständen hat das Anilinschwartz (3-fach chinoid) nur 0.22, das hydrolysierte 0.24% Chlor aufgenommen.

#### Oxydation zu Benzochinon.

Die verschiedenen Präparate von Schwarz sind nach der in unserer letzten Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen Methode mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zu Chinon oxydiert worden. Während die Ausbeuten bei Bichromat-Schwartz sich in den Grenzen 93—95.5% bewegten, erreichten die hier angeführten Bestimmungen nur die untere von diesen Grenzen, vielleicht weil die angewandte Wasserkühlung beim Arbeiten im Sommer eine etwas höhere Temperatur ergab.

Schwarz	Angewandt g	<sup>1</sup> / <sub>10</sub> -n. Thiosulfat		Chinon in Prozent. der Theorie
		verbraucht ccm	berechnet ccm	
Anilinschwartz (Persulfat) . .	0.2006	41.40	44.32	93.40
Anilinschwartz (Chlorat) . .	0.2020	41.50	44.60	93.00
Oxydationsschwartz (Chlorat)	0.1992	41.00	44.14	92.89
Warm nachoxyd. Schwartz . .	0.2015	41.10	44.63	92.09
Schwartz nach Green . . .	0.1805	36.82	40.00	92.00
Hydrolysiertes Anilinschwartz	0.2002	39.80	44.16	90.00

### 598. Richard Willstätter und Heinrich Kubli: Über die Polymerisation von Chinondiäminen.

(XXI. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums in Zürich.]  
(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

Phenylchinondiimin<sup>2)</sup> kondensiert sich leicht zu einem blauen Dimeren, dem Emeraldin<sup>3)</sup> von Willstätter und Moore, das durch einen weiteren Kondensationsprozeß Anilinschwartz liefert. Für das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2167 [1909].

<sup>2)</sup> R. Willstätter und Ch. W. Moore, diese Berichte **40**, 2665 [1907]

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu die voranstehende Mitteilung von R. Willstätter und S. Dorogi in diesem Heft der Berichte.