

hält sie in diesem Zustande einige Zeit. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und oxydiert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist. In der so gewonnenen Lösung kann man die Schwefelsäure bestimmen.

In 2 Stunden kann man die ganze Schwefelbestimmung ausführen.

Aus dem Warunisschen Privatlaboratorium zu Athen.

470. Richard Willstätter und Carl Cramer: Über Anilinschwarz. IV.

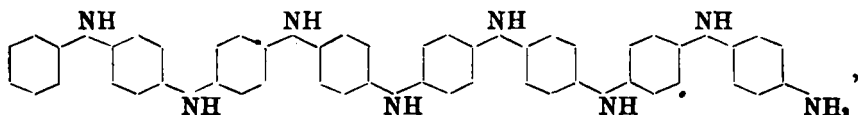
(XXIV. Mitteilung über Chinoide.)

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Stufenweise Reduktion.

In den Untersuchungen¹⁾ über Anilinschwarz wird durch die fast quantitative Oxydation zum Benzochinon bewiesen, daß der Farbstoff nur *para*-substituierte Benzolkerne enthält. Da bei der Hydrolyse durch Mineralsäure ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, ist das Anilinschwarz aus acht Molekülen Anilin durch *para*-Kondensation gebildet. Die verschiedenen Oxydationsstufen von Schwarz leiten sich daher von der Leukobase ab:



deren wasserstoffärmere Derivate

dreifach chinoides Anilinschwarz, $(C_6H_4\frac{1}{2}N)_3 = C_{48}H_{36}N_3$, und

vierfach chinoides Anilinschwarz, $(C_6H_4\frac{1}{4}N)_4 = C_{48}H_{34}N_4$, sind.

Die beiden Oxydationsstufen, die man kurz als Anilin- und Oxydationsschwarz bezeichnen kann, unterscheiden sich im Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Die vierfach chinoiden Verbindungen addieren ein Molekül Chlorwasserstoff im Kern, die dreifach chinoiden nicht.

Die Richtigkeit dieser Theorie haben wir durch die Reduktion der verschiedenen Stufen und Sorten von Anilinschwarz geprüft.

Als Reduktionsmittel eignet sich sehr gut Phenylhydrazin, das schon bei den verschiedensten Verbindungen, Chinonen, Azo-

¹⁾ I. Diese Berichte 40, 2665 [1907]; II. diese Berichte 42, 2147 [1909]; III. diese Berichte 42, 4118 [1909].

Nitro-, Nitrosokörpern u. a. oft angewandt worden ist. Um den Gang der Reduktion zu verfolgen, haben wir eine Methode der quantitativen Bestimmung¹⁾ von Chinon- und Azogruppen ausgearbeitet und an einfacheren Beispielen erprobt. Wir reduzieren mit dem Carbamat des Phenylhydrazins in Kohlensäure-Atmosphäre bei bestimmten Temperaturen und messen den entbundenen Stickstoff.

Bei allen Verbindungen der Anilinschwarz-Gruppe erfolgt die Reduktion in scharf getrennten Phasen. Bei dreifach chinoidem Schwarz, dem Bichromatschwarz, beobachtet man den ersten Schritt der Reduktion durch Phenylhydrazincarbat bei 30—45°, dann kommt beim weiteren Erhitzen eine Pause, bis bei etwa 80° eine zweite und bei über 120° eine dritte Phase der Reduktion erscheint. Die dunkelblaue Base geht in ein schön hellblaues, dann in ein graues, endlich in ein farbloses Produkt über. Die Leukobase wird durch Luft-sauerstoff bei Gegenwart einer kleinen Menge Ferrosalz wieder in ein dreifach chinoides Schwarz zurückverwandelt, das in seinem Verhalten bei der Reduktion mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt. Das vierfach chinoide Oxydationsschwarz verhält sich ähnlich, nur lassen sich hier vier Stufen der Reduktion festhalten.

Alle Präparate, nämlich dreifach und vierfach chinoides Schwarz und die hydrolysierten Anilinschwarz-Stufen, verbrauchen in der ersten Phase der Reduktion ein Molekül Wasserstoff, berechnet für das Molekül des Farbstoffs mit 48 Atomen Kohlenstoff. Das Resultat könnte auch gedeutet werden als Reduktion von zwei Molekülen mit C₂₄ zu einem Chinhydron; aber dem steht die wesentliche Aufhellung der Farbe bei der Reduktion entgegen und der Verbrauch von drei Molekülen Wasserstoff für Bichromatschwarz bis zum Ende der Reduktion.

Der Wasserstoffverbrauch in der ersten Stufe der Reduktion ist eine Bestimmung des Molekulargewichts auf chemischem Wege. Sie bestätigt das Ergebnis der früher ausgeführten chemischen Molekulargewichtsbestimmung, die auf der Abspaltung von Ammoniak durch Schwefelsäure beruhte.

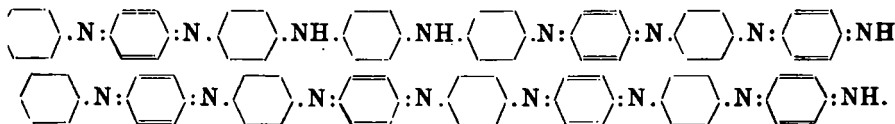
Alle Resultate dürfen daher auf das Molekül mit 48 Atomen Kohlenstoff bezogen werden.

Bei der quantitativen Reduktion erfordern dreifach chinoides Anilinschwarz und sein hydrolysiertes Derivat sechs Atome, die ver-

¹⁾ Auch eine quantitative Reduktion mittels Phenylhydrazin durch Messung des entbundenen Stickstoffs ist schon bekannt, nämlich die Bestimmung der Nitrosogruppe nach R. Clauser (diese Berichte 34, 889 [1901]; R. Clauser und G. Schweitzer, diese Berichte 35, 4280 [1902]). Wir haben für das Verfahren eine zweckmäßigere Form gesucht, um die Reduktionsphasen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

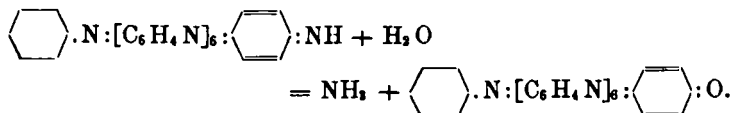
schiedenen Präparate von vier fachchinoidem Oxydationsschwarz acht Atome Wasserstoff.

Hieraus folgt, daß diese Stufen von Schwarz drei und vier chinoide Kerne enthalten gemäß den Formeln:



Die von H. Bucherer¹⁾ vorgeschlagene Formel von Anilinschwarz bietet auch mit ihren denkbaren Modifikationen keine Möglichkeit, das Molekül C_{48} mit vier chinoiden Kernen darzustellen.

Auch unsere Annahme findet Bestätigung, daß bei der Einwirkung von Mineralsäure und beim Überoxydieren Sauerstoff durch Hydrolyse der endständigen Iminogruppe in das Anilinschwarz eintritt:



Hydrolysiertes Anilin- und Oxydationsschwarz verbrauchen bei der Reduktion genau so viel Wasserstoff als die sauerstofffreien Farbstoffe, aus welchen sie gebildet sind. Wie im allgemeinen die Chinone weniger reaktionsfähig sind als die Chinonimine, so sind die hydrolysierten Schwarzpräparate viel widerstandsfähiger gegen das Reduktionsmittel als die sauerstofffreien. Da überdies vierfach chinoides Anilinschwarz beständiger ist als dreifach chinoide, so ist das vierfach chinoide hydrolysierte Schwarz, das wir in der letzten Arbeit als das vollkommenste Anilinschwarz bezeichnet haben, von allen untersuchten Präparaten am schwersten zu reduzieren. Noch bei Temperaturen über 150° , bei welchen die beginnende Selbstreduktion des Phenylhydrazins die quantitative Beobachtung der Reduktion vereitelt, ist es erst zur zweifach chinoiden Stufe reduziert; ohne einen besonderen Kunstgriff hätte sich die Reduktion nicht zu Ende führen lassen.

Sehr merkwürdig sind die Unterschiede zwischen den nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparaten ein- und derselben Stufe von Oxydationsschwarz. Greensches Schwarz, gewonnen durch Oxydation von Anilinsalz bei Gegenwart von Kupfervitriol und Phenyldiamin mit Luftsauerstoff, wird weit leichter reduziert als vierfach chinoide Chloratschwarz. Man könnte an der Identität der beiden

¹⁾ Diese Berichte 40, 3412 [1907].

Präparate zweifeln. Aber es ist am wahrscheinlichsten, daß das Oxydationsschwarz nach der Methode von Green eine kleine Beimischung enthält, welche katalytisch die Reduktion beeinflusst. Dieser Einfluß ist so bedeutend, daß es sogar mit einer Spur von Greenschem Schwarz gelingt, die Reduktion bei den anderen Sorten von Schwarz zu katalysieren. Auf diese Weise können wir die Reduktionstemperaturen wesentlich erniedrigen und auch die an sich mit unserer Methode nicht reduzierbaren Farbstoffpräparate glatt reduzieren. Wir nennen dieses Verfahren »katalysierte Reduktion«.

Es wird hierdurch verständlich, daß die verschiedenen Präparate von Anilinschwarz sich nicht nur zu Beginn der Reduktion, sondern in mehreren Fällen bis zum Ende ungleich verhalten, obwohl sie durch die Reduktion identisch werden sollten. Die katalytisch wirkenden Beimischungen sind wahrscheinlich daran schuld, daß die Stoffe nach den Umwandlungen noch ihre Geschichte haben.

Die folgende Tabelle veranschaulicht die Ergebnisse der Reduktion, indem sie den chinoiden Zustand der Anilinschwarz-Stufen bei der Behandlung mit Phenylhydrazin für verschiedene Temperaturen angibt.

Zahl der chinoiden Kerne.

	Anfangs- zustand	50°	100°	150°	katalys. Red. 150°
Bichromatschwarz	3	2	1	0	—
hydrolysiertes Bichromatschwarz . .	3	3	2	1	0
Schwarz nach Green	4	3	1	0	—
hydrolysiertes Greensches Schwarz	4	4	3	0	—
Chloratschwarz	4	3	2	0	—
hydrolysiertes Chloratschwarz . . .	4	4	3	2	0

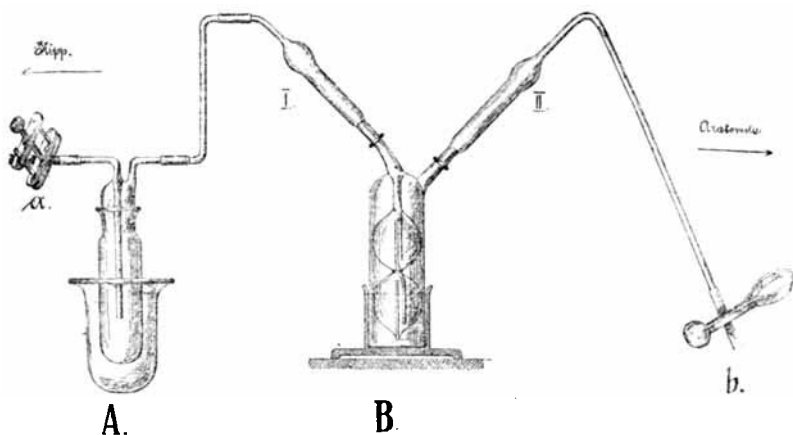
Experimenteller Teil.

I. Methode der quantitativen Bestimmung von chinoiden und Azogruppen mit Phenylhydrazin-carbamal.

Als Reduktionsmittel dient das von E. Fischer¹⁾ beschriebene Carbamat des Phenylhydrazins (phenylcarbaminsaures Phenylhydrazin). Während es an der Luft zersetzlich ist, hält es sich wochenlang in gut verschlossenem, mit Kohlensäure gefülltem Gefäß, wenn man jedesmal nach dem Öffnen der Flasche die Luft wieder verdrängt. Das Carbamat sintert und schmilzt bei ungefähr 78° unter Entwicklung von Kohlensäure. Es ist schon bei Temperaturen weit unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 123 [1877].

dem Schmelzpunkt (z. B. 35—40°) anwendbar, da es im Gemisch mit festen Stoffen reduzierend zu wirken vermag. Vor dem Phenylhydrazin, dessen Anwendung im Kohlensäurestrom mit Schwierigkeiten¹⁾ verknüpft ist, hat die Kohlensäureverbindung den Vorzug, daß die Reaktion im allgemeinen nicht zu früh und nicht zu heftig erfolgt. Die Reduktion wird in einem 25-cem-Gläschen (A der Figur) mit gut aufgeschliffenem Helm ausgeführt. Wir füllen zuerst ca. 1 g Phenylhydrazincarbat ein, darauf die gewogene Substanz, sodann wieder ca. 1 g Carbamat. Durch Bewegen des Glases wird die Substanz mit dem Reagens vermengt, endlich schütten wir noch mehr Phenylhydrazinverbindung auf und stampfen sie mit einem Glasstopfen ein wenig fester. Darauf verbindet man das Helmgläschen, dessen Schliff mit einer Spur Phenylhydrazin gedichtet werden kann, auf der einen



Seite mit einem Kohlensäure-Entwickler, auf der anderen mit dem Absorptionsgefäß (B der Figur). Dieses ist einem bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Kaliapparat ähnlich, nur trägt es auf beiden Seiten Ansatzröhrchen. Das an der Eintrittsstelle (I) ist mit wasserfreier Oxalsäure beschickt, um Phenylhydrazin-Dämpfe zu binden, das Röhrchen am Ende (II) wird locker mit einem Absorptionsmittel für saure Dämpfe z. B. mit einem Gemisch von Eisenoxyd und Glaswolle gefüllt. Der Absorptionsapparat selbst dient zum Zurückhalten von

¹⁾ Bei Chinoiden, die zu leicht, nämlich schon beim Vermischen mit Carbamat reagieren, haben wir mit Phenylhydrazin selbst reduziert. Wir ließen es nach dem Füllen der Apparatur mit Kohlensäure durch einen in den Helm von A eingesetzten Tropftrichter zufließen, dessen Rohr vom Hahn abwärts mit Xylol gefüllt war.

Benzol¹⁾, er enthält konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von nur 2.5 Vol.-Proz. Salpetersäure. An diesen Apparat wird ein Azotometer angeschlossen.

Wir verdrängen in 3—4 Minuten die Luft aus dem Apparat, schließen den Quetschhahn *b* vor dem Azotometer und lassen die Kalilauge dieses anfüllen. Dann wird mit Hahn *a* die Kohlensäure abgestellt und *b* geöffnet. Durch Anheizen eines Paraffinölbades bringt man das Helmglass mit der Mischung auf die Reaktionstemperatur und beobachtet den Gang der Gasblasen im Azotometer. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird bis zum Verschwinden der Blasen im Azotometer Kohlensäure eingeleitet. Eine Reduktion dauert einige Minuten, 2 Minuten bei einem einfacheren Chinon, 10 Minuten bei Anilinschwarz, wenn eine Reduktionsphase vorsichtig ermittelt werden soll. Die ganze Bestimmung erfordert 20—40 Minuten. Besonders gut sind die Reaktionen über dem Schmelzpunkt des Carbamats zu verfolgen; die Kohlensäure aus der Verbindung drängt den Stickstoff bis ins Azotometer; in der Schmelze beobachtet man leicht die Gasentwicklung.

Die Methode war in allen untersuchten Fällen bis 150—160° brauchbar, nur manchmal darüber hinaus bis 180—200° (Azoanilin, Stilbenchinon). Im allgemeinen beginnt bei 160° in erheblichem Maß die Selbstersetzung des Phenylhydrazins²⁾. Sie scheint in den Ausnahmefällen, welche noch bei höheren Temperaturen scharfe Endwerte ergeben, katalytisch verlangsamt, in anderen Fällen aber katalytisch beschleunigt zu werden. Dies ist sehr deutlich der Fall beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Aminophenol auf 150°; Azophenol, das bei 150° Aminophenol bildet, kann daher nicht mit der Methode bestimmt werden.

In kleinem und konstantem Maße scheint auch schon zwischen 100° und 150° Phenylhydrazin sich unter Stickstoff-Entwicklung zu zersetzen. Wir finden nämlich bei blinden Versuchen mit Phenylhydrazincarbat in der erforderlichen Versuchszeit bei 100—150° 0.6 ccm, unter 100° dagegen keinen Stickstoff. Für Versuche über 100° führen wir daher eine Korrektur ein, indem wir von den ab-

¹⁾ Zur Absorption von Benzol-Dampf bei der Bestimmung des Stickstoffs aus Phenylhydrazin haben schon F. Kaufler und W. Smith (Chem. News 93, 83 [1906]) Salpeterschwefelsäure angewandt, und zwar eine Zehnkugelhöhle mit einem Gemisch molekularer Mengen von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure nebst einer Waschflasche mit Wasser.

²⁾ Diese Selbstreduktion hat R. Walther (Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 433, 471 [1896]) beobachtet; er findet ihren Beginn erst bei vierstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 300°.

gelesenen Stickstoffvolumen 0.6 ccm subtrahieren; bei den folgenden Angaben ist die Korrektur vorgenommen.

Berechnung. Ein Molekül verbrauchten Wasserstoffs entspricht einem Molekül entbundenen Stickstoffs. Eine chinoide Gruppe liefert 1 Molekül, eine Azogruppe 2 Moleküle Stickstoff. Wir geben als Resultat den gefundenen Stickstoff an in Gewichtsprozenten der angewandten Substanz $\left(\frac{\text{Stickstoff in g}}{\text{Substanz in g}} \cdot 100 \right)$ und bezeichnen ihn als »Stickstoffzahl«.

Die Methode ist hauptsächlich für die Bestimmung chinoider Gruppen anwendbar, außerdem für die Analyse mancher Azoverbindungen. Eine besonders nützliche Anwendung findet sie zur Beobachtung stufenweiser Reduktion. Manche Chinone geben mit Phenylhydrazin in einer ersten Phase Chinhydrone, gewisse stickstoffhaltige chinoide Verbindungen liefern zuerst Azokörper, andere Hydrazoverbindungen, dann deren Spaltungsprodukte. In mehrfach chinoiden Verbindungen läßt sich ein chinoider Kern nach dem anderen quantitativ bestimmen.

Beispiele.

1. Stilben-chinon¹⁾. Bei 70–80° tritt die Reduktion zum Chinhydrone ein, die Schmelze ist dunkelbraun. Die zweite Phase, Reduktion zum Dioxystilben, beginnt erst über 150°.

2. Chinonazin²⁾, $O: \langle \text{Benzolring} \rangle : N.N : \langle \text{Benzolring} \rangle : O$. Da die Substanz zu leicht mit dem Carbamat reagiert, wurde sie mit Xylol vermischt und durch Zugabe von Phenylhydrazin in den geschlossenen Apparat reduziert. Die Reduktion bis zum *p*-Azophenol war bei 120° beendet.

3. *p*-Azoanilin. Die Reduktion erfolgt erst bei 180–200°.

4. Carboxäthyl-oxy-azobenzol³⁾, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, reduziert bei 130–150°.

5. Chinon-carboxäthyl-phenylhydrazon⁴⁾,
 $O:C_6H_4:N.N(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$.

6. α -Naphthochinon-carboxäthyl-phenylhydrazon⁴⁾,
 $O:C_{10}H_6:N.N(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$.

7. α -Naphthochinon-carbonamid-phenylhydrazon⁵⁾,
 $O:C_{10}H_6:N.N(C_6H_5)(CONH_2)$.

¹⁾ Th. Zincke und S. Münch, Ann. d. Chem. **335**, 157 [1904].

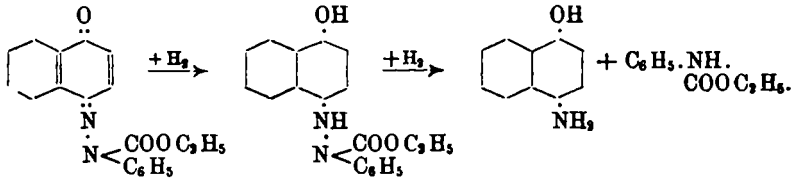
²⁾ R. Willstätter und M. Benz, diese Berichte **39**, 3482 [1906].

³⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte **40**, 1436 [1907].

⁴⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, loc. cit.

⁵⁾ Unveröffentlicht. László Pogány, Zur Kenntnis der Chinonhydrazone und Oxyazoverbindungen. Inaug.-Diss. Zürich 1909.

Diese drei Chinon-acylhydrazone reagieren in zwei Stufen. Bei gelinder Wärme werden sie zu hydrochinoiden Derivaten reduziert, nach einer Steigerung der Temperatur werden diese acylierten Hydrazoverbindungen gespalten; z. B.



Substanz	Reduktions-temperatur °	Angewandt g	Stickstoff ccm	t°	Bar.	Stickstoffzahl		Reduktionsstufe
						gefunden	berechnet	
1	110	0.1124	7.4	18	728	6.65	6.66	Chinhydron
1	110	0.0966	7.4	15	717	6.69	6.66	•
1	110	0.0959	6.6	16	719	6.86	6.66	•
1	180	0.0827	10.4	16	734	13.26	13.32	Dioxystilben
2	120	0.1003	12.2	15	724	13.04	13.20	Azophenol
2	120	0.1031	13.1	18	716	13.11	13.20	•
3	200	0.0978	24.4	17	729	26.93	26.41	Phenylendiamin
3	200	0.0982	24.4	16	724	26.75	26.41	•
4	150	0.1180	23.0	17	709	20.42	20.72	2 Mol. Amin
5	110	0.1058	10.0	17.5	727	10.38	10.36	Hydrazoverbindung
5	110	0.1069	10.1	16	726	10.46	10.36	•
5	180	0.1046	19.8	15	727	20.41	20.72	2 Mol. Amin
6	80	0.1007	8.1	15	715	8.81	8.75	Hydrazoverbindung
6	150	0.1994	31.4	20	722	17.01	17.50	2 Mol. Amin
6	150	0.0913	14.7	16	723	17.03	17.50	•
7	60	0.1005	9.3	16	724	10.21	10.11	Hydrazoverbindung
7	110	0.1001	19.2	16	728	20.51	20.21	2 Mol. Amin
7	110	0.1006	19.5	18	723	20.52	20.21	• •

II. Reduktion von Anilinschwarz.

1. Von dreifach chinoidem Schwarz (Bichromatschwarz).

Das Anilinschwarz beginnt mit Phenylhydrazin schon bei Zimmertemperatur unter Erwärmung zu reagieren, mit dem Carbat tritt die erste Phase der Reduktion erst bei 30–35° ein und ist bei 45° beendet. Im Intervall 45° bis über 65° erfolgt keine Reduktion, erst bei 75–85° geht sie einen Schritt weiter. Dann muß man die Temperatur von 90° bis über 120° steigern, um zwischen 120–150° die letzte Phase der Reduktion zu bewirken. Hiernach steht die Gasentwicklung still bis zu der langsamen Zersetzung des Phenylhydrazins.

Das Bichromatschwarz ist als Base dunkelblau. Sein zweifach chinoides Reduktionsprodukt ist schön hellblau, das einfach chinoides grau, und die Leukobase wird weiß erhalten.

Die angewandten Präparate enthalten 0.18 und 0.17% Asche.

Bei 45°: 0.2012 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 723 mm). — 0.2010 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 719 mm). — Bei 100°: 0.2013 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 719 mm). — 0.2011 g Sbst.: 14.4 ccm N (16.5°, 717 mm). — 0.2032 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 709 mm). — Bei 150°: 0.2000 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1997 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 719 mm).

45°	N-Zahl.	Gef.	3.96,	3.90.	Ber.	3.87 für Reduktion von 1 Kern
100°	»	»	7.78,	7.60,	»	7.73 » » » 2 Kernen
150°	»	»	11.57,	11.63.	»	11.60 » » » 3 Kernen

2. Von hydrolysiertem dreifach chinoidem Schwarz.

Das hydrolysierte Anilinschwarz haben wir durch eintägiges Erhitzen von Bichromatschwarz mit 17-prozentiger Schwefelsäure auf 200° im Schüttel-Schießofen gewonnen; in Übereinstimmung mit der Angabe von Willstätter und Dorogi wurde ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten.

1.8547 g Anilinschwarzbase lieferten 26.65 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃, berechnet 25.50 ccm. — 1.8075 g lieferten 24.24 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃, berechnet 24.83 ccm.

Das hydrolysierte Schwarz ist bis etwa 80° gegen Phenylhydrazin beständig. Dann erst erfolgt die Reduktion eines Kernes und nach einer großen Pause zwischen 130° und 150° die eines zweiten Kernes. Das gebildete einfach chinoide Derivat läßt sich erst bei der Temperatur der Selbstzersetzung des Phenylhydrazins weiter reduzieren. Hingegen bewirkt die Beimischung einer Spur von Greenschem Schwarz, daß bei 150° die Reduktion quantitativ fortschreitet bis zur Leukobase.

Das Präparat enthielt 0.24% Asche.

Bei 100°: 0.0996 g Sbst.: 3.8 ccm N (19°, 728 mm). — Bei 150°: 0.0996 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 728 mm). — 0.1001 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 729 mm). — 0.0999 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 729 mm). — Katalys. Red. 150°: 0.1003 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 724 mm). — 0.1010 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 725 mm).

100°	N-Zahl.	Gef.	3.52.	Ber.	3.87 für Redukt. von 1 Kern	
150°	»	»	7.25,	7.45,	»	7.73 » » » 2 Kernen
Katalys. Red. 150°	»	»	11.01,	11.88.	»	11.60 » » » 3 Kernen

3. Von vierfach chinoidem Schwarz.

a) Von Chloratschwarz.

Das Oxydationsschwarz ist nach der Vanadin-Chlorat-Methode bei Zimmertemperatur dargestellt und zur Erzielung chlorfreier Präparate nach sechs Stunden isoliert worden. Zur Befreiung von Asche wurde es zweimal einen Tag mit 2-n. Schwefelsäure geschüttelt und vier bis

fünfmal ausgekocht und zur Umwandlung in die Schwarzbasis mit konzentriertem und mit 2-n. Ammoniak erhitzt.

Zwei Präparate enthielten 0.26 und 0.25% Asche.

0.1016 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 721 mm). — 0.1014 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 725 mm).

$C_6H_{4\frac{1}{2}}N$. Ber. N 15.51. Gef. N 15.22, 15.19.

Bei diesem Oxydationsschwarz tritt die erste Phase der Reduktion bei 35—40° und nach einer Pause von 50—80° die zweite Phase bei 80—110° ein. Dann folgt ein kurzes, aber deutliches Intervall, und bei 120—150° findet die Reduktion der beiden letzten chinoiden Kerne mitsamt statt.

Durch Vermischen von Chloratschwarz mit einer Spur von Greenschem Schwarz wird die Temperatur der partiellen Reduktion nicht, die der vollständigen Reduktion aber auf 130° herabgesetzt.

Das Chloratschwarz ist dunkelviolet, seine Reduktionsprodukte zeigen keine so reine Färbung wie die von Bichromatschwarz. Die Farbe geht über trübes Blau in Braun und schließlich in helles bräunliches Grau über.

Bei 50°: 0.1003 g Sbst.: 3.6 ccm N (16°, 720 mm). — 0.2023 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 717 mm). — Bei 110°: 0.0998 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 724 mm). — 0.1002 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 727 mm). — Katalys. Red.: 0.1019 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 725 mm). — Bei 150°: 0.1988 g Sbst.: 29.0 ccm N (17°, 716 mm). — 0.1002 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 724 mm). — 0.1002 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 724 mm). — 0.2002 g Sbst.: 29.0 ccm N (15°, 708 mm). — Katalys. Red. 130°: 0.1008 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 725 mm).

50°	N-Zahl. Gef. 3.94, 3.98.	Ber. 3.88 für Redukt. von 1 Kern
110°	» » 7.74, 7.78, 7.63.	» 7.75 » » » 2 Kernen
150°	» » 15.57, 15.57, 15.64, 15.40.	» 15.51 » » » 4 Kernen
Katalys.Red. 130°	» » 15.42.	» 15.51 » » » 4 Kernen

b) Von Greenschem Schwarz.

Dieses nach der Angabe von Willstätter und Dorogi bei Zimmertemperatur bis zu 30° dargestellte Oxydationsschwarz ist gegen verdünnte Mineralsäure viel empfindlicher als das Chloratschwarz. Es durfte zur Reinigung von Mineralstoffen nicht mit Schwefelsäure ausgekocht werden. Bei mehreren Präparaten fanden wir schon nach zweimaligem kurzen Kochen den Stickstoffgehalt erheblich zu tief, nämlich 14.61, 14.65, 14.71, 14.77 anstatt 15.52%. Zur Reinigung ist daher das Greensche Schwarz wiederholt in der Kälte mit 2-n. Schwefelsäure, dann etwa 10-mal mit Schwefelsäure von 60° ausgeschüttelt worden, bis sich die Säure nur noch rosa anfärbte.

Die Base enthielt 0.37% Asche.

0.1009 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 721 mm). — 0.1002 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 722 mm).

$C_6H_{4\frac{1}{2}}N$. Ber. N 15.52. Gef. N 15.25, 15.30.

Bei dem Schwarz nach Green erfolgt wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß einer geringen Verunreinigung die Einwirkung des Phenylhydrazins merklich leichter als bei dem Oxydationsschwarz der Vanadin-Chlorat-Methode. Wir beobachten wieder die Reduktion eines Kernes bei 50°, aber die zweite Phase schon bei 60° bis gegen 80°. Nach einer scharfen Pause wird zwischen 95° und 105° ein dritter chinoider Kern reduziert, und dann wird nach einer nur sehr kurzen Unterbrechung der letzte chinoide Kern schon bei 110° angegriffen, also 40° niedriger wie beim Chloratschwarz.

Bei 50°: 0.1001 g Sbst.: 3.6 ccm N (23°, 725 mm). — Bei 80°: 0.1008 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 724 mm). — 0.1010 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 726 mm). — Bei 100°: 0.1005 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 726 mm). — 0.1011 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 723 mm). — 0.1007 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 726 mm). — Bei 120°: 0.1026 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 720 mm). — 0.1022 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 719 mm).

50°	N-Zahl.	Gef. 3.84.	Ber. 3.88 für Reduktion von 1 Kern
80°	>	> 7.85, 7.78.	> 7.75 > > > 2 Kernen
100°	>	> 11.57, 11.72, 11.70.	> 11.63 > > > 3 Kernen
120°	>	> 15.41, 15.59.	> 15.51 > > > 4 Kernen

4. Von hydrolysiertem vierfach chinoidem Schwarz.

a) Von hydrolysiertem Chloratschwarz.

Das vierfach chinoide Schwarz des Chloratverfahrens verhält sich gegen Mineralsäure bei 200° wie die andern Sorten von Oxydationsschwarz, deren Hydrolysen von Willstätter und Dorogi schon untersucht worden sind; es verliert genau $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffs.

1.2971 g Base lieferten 17.73 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃; berechnet 17.92. — 1.1989 g lieferten 16.93 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃; berechnet 16.56. — 2.0020 g lieferten 27.88 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃; berechnet 27.66.

Das Schwarz enthielt 0.86% Asche.

0.1064 g Sbst.: 14.0 ccm N (23°, 723 mm). — 0.1011 g Sbst.: 13.0 ccm N (22°, 725 mm). — 0.1023 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{10}H_{23}ON_7$. Ber. N 13.56. Gef. N 14.01, 13.81, 13.39.

Das hydrolysierte Chloratschwarz ist von den verschiedenen Präparaten am beständigsten gegen das Reduktionsmittel. Es beginnt wie das hydrolysierte dreifach chinoide erst über 80° mit einem Kern auf das Phenylhydrazin zu reagieren. Dann wird nach einem langen

Intervall nochmals ein Kern reduziert, aber die zweifach chinoide Verbindung bleibt unverändert, bis über 150° das Phenylhydrazin sich selbst zu zersetzen beginnt.

Die Reduktion gelingt in diesem Falle nur durch die katalytische Wirkung einer Spur von Greenschem Schwarz, mit welchem wir unser Präparat verreiben. Dann erfolgt die halbe Reduktion schon bei 120° und die quantitative Reduktion bei 130—150°. Die Leukoverbindung erhielten wir hier nur in etwas bläustichig hellgrauem Zustand.

Bei 100°: 0.1009 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 724 mm). — Bei 150°: 0.1010 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 721 mm). — 0.1008 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 724 mm). — 0.1019 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 723 mm). — Katalys. Red. bei 120°: 0.0850 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 725 mm). — Bei 150°: 0.0850 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 725 mm).

	100°	N-Zahl.	Gef.	3.42.	Ber.	3.87 für Redukt. von 1 Kern
	150°	•	•	7.48, 7.52, 7.64.	•	7.74 • • 2 Kernen
Katalys.Red.	120°	•	•	7.73.	•	7.74 • • 2 Kernen
•	• 150°	•	•	15.46.	•	15.51 • • 4 Kernen

b) Von hydrolysiertem Greenschem Schwarz.

Durch die Hydrolyse ist auch dieses Schwarz beständiger geworden, doch ist es nicht so schwer angreifbar wie das hydrolysierte Chloratschwarz. Die erste Phase der Reduktion beobachten wir bei 80—100°, die zweite bei 115—130°. Sehr kurz nachher wird zwischen 130—140° ein dritter und mit einem unsichern Intervall zwischen 140° und 150° der letzte chinoide Kern reduziert.

Bei 100°: 0.1005 g Sbst.: 4.2 ccm N (19°, 720 mm). — 0.1008 g Sbst.: 4.3 ccm N (20°, 719 mm). — Bei 120°: 0.1005 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 720 mm). — Bei 140°: 0.0992 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 719 mm). — Bei 150°: 0.1011 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 719 mm). — 0.0992 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 719 mm).

	100°	N-Zahl.	Gef.	3.87, 3.94.	Ber.	3.87 für Reduktion von 1 Kern
	120°	•	•	7.53.	•	7.74 • • 2 Kernen
	140°	•	•	11.39.	•	11.61 • • 3 Kernen
	150°	•	•	15.67, 15.90.	•	15.51 • • 4 Kernen

Verhalten der Anilinschwarz-Leukobase.

Die Reduktionsprodukte von Anilinschwarz sollen in einer späteren Arbeit beschrieben werden. Fürs erste haben wir den Nachweis geführt, daß aus der Leukobase von dreifach chinoidem Schwarz mit Luftsauerstoff das Ausgangsprodukt zurückgebildet wird.

Läßt man die aus verschiedenen Präparaten erhaltene Leukobase trocken an der Luft stehen, so färbt sie sich mehr oder weniger dunkelblau, die Salze vergrünen an der Luft. Suspensiert man die Leukobase in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak, so bläut sie sich beim Durchblasen von Luft langsam; die Reduktionsprodukte von Bichromat-, Chlorat- und Greenschem Schwarz waren übereinstimmend nach vierzehntägigem Behandeln erst wenig mehr als einfach chinoid. Viel rascher ging die Oxydation beim Versetzen der Suspension mit ein wenig Eisenchlorür und Durchleiten von Luft. Die Leukobase aus Bichromatschwarz nahm die ursprüngliche dunkelblaue Farbe der dreifach chinoiden Anilinschwarzbase an.

Ohne besondere Reinigung kann man das oxydierte Produkt nicht mit Phenylhydrazin bestimmen, weil es eine störende Beimischung von Eisen enthält, welche katalytisch die Zersetzung von Phenylhydrazin bewirkt. Wenn man aber das regenerierte Schwarz wiederholt mit 2-n. Schwefelsäure auskocht und dann mit Ammoniak wieder die Base frei macht, so zeigt sie gegen Phenylhydrazin dasselbe Verhalten, wie das angewandte Bichromatschwarz.

Bei 150°: 0.1033 g Subst.: 11.0 ccm N (19°, 725 mm).

Stickstoffzahl, gefunden 10.98, berechnet 11.60 für die Reduktion von drei Kernen.

471. Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert: Über acylierte Salicylsäureanhydride.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 118267 von Knoll & Co.¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von $\text{Cl.COO C}_2\text{H}_5$ auf Salicylsäure oder Carbothoxysalicylsäure in Gegenwart tertiärer Basen Salicylsäure-diäthylcarbonat, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O.COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO.COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. In Gemeinschaft mit von Bagh²⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß diese Substanz, wenn sie nicht ganz sorgfältig von dem zu ihrer Darstellung benutzten Pyridin befreit wird, allmählich in Dicarbothoxy-salicylsäureanhydrid übergeht.

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 6, 146.

²⁾ Diese Berichte 43, 324 [1910].