

## Mitteilungen.

### 124. Jean Piccard: Über *holo-* und *meri-chinoide* Salze des Benzidins. Entgegnung an Hrn. Madelung.

(Eingegangen am 4. April 1911.)

In diesen Berichten, S. 626 [1911], gibt Madelung an, auf indirektem Wege den Beweis der Existenz stark gefärbter *holo-chinoider* Imoniumsalze des Benzidins erbracht zu haben. Das violette (\*zweites\*) Chromat von Willstätter und Piccard sei jedenfalls *holo-chinoid*. Die Theorie der Farbstoffe, soweit sie von der Annahme der Nichtexistenz stark gefärbter *holo-chinoider* Imoniumsalze ausgeht, bedürfe der Revision.

Worauf stützt sich Madelung für ein solches Urteil? Auf einen quantitativen Versuch, den er im zweiten Absatz, S. 628, beschreibt und bei welchem er zweierlei übersieht, zunächst daß das zur Oxydation angewandte Brom nicht nur oxydierend, sondern auch substituierend wirkt.

Wenn Madelung ein *meri-chinoide*s Salz ausfällt und zum abfiltrierten Farbsalz nochmals ebenso viel Brom zugibt, als zu dessen Bildung verwendet worden war, so entsteht nicht das *holo-chinoide* Salz des Benzidins, wie er vermutet, sondern das immer noch *meri-chinoide* Salz eines gebromten Benzidins. Das hätte Madelung erkannt, wenn er die Suspension quantitativ mit Zinnchlorür reduziert hätte. Gibt man nämlich zu einer überschüssigen Benzidinlösung erst eine bekannte Menge Brom und titriert sofort mit Zinnchlorür zurück, so braucht man nur einen Bruchteil der dem verwendeten Brom äquivalenten Menge Zinnchlorür, um das Reaktionsgemisch vollkommen zu entfärben<sup>1)</sup>.

Ferner hätte Madelung, um aus seinem Versuch einen beweiskräftigen Schluß zu ziehen, seinen ersten *meri-chinoiden* Niederschlag als wirklich *halb-chinoid* bestimmen müssen; denn *meri* ist nicht synonym mit *halb* (es bedeutet tatsächlich nur \*teilweises\*). Wenn man zu einem beispielsweise *viertel-chinoiden* Salz nochmals ebenso viel Oxydationsmittel gibt, wie zu dessen Bildung aus der Leukobase nötig war, so entsteht kein *holo-chinoide*s Salz, sondern ein *halb-chinoide*s, das natürlich ebenfalls gefärbt ist.

<sup>1)</sup> J. Piccard, Über Konstitution und Farbe der Chinonimine, S. 28 (Zürich 1909, Verlag Speidel).

Madelungs Versuche liefern somit keinen haltbaren Beweis dafür, daß das *holo*-chinoide Salz aus Benzidin intensiv gefärbt sei, wie er angibt. Folgende Titration<sup>1)</sup> zeigt hingegen sehr deutlich, daß Benzidin mit weniger als 2 Atomen Halogen *meri*-chinoide Farbsalze (je nach Umständen blau-violett, blau oder grün) liefert, während das *holo*-chinoide Imoniumsals des Benzidins, welches durch 2 Atome Halogen erzeugt wird, nur gelb gefärbt ist.

Man gibt 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Benzidin (in  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gelöst) in 20 ccm Wasser und läßt eine  $\frac{1}{100}$ -n. Chlorklösung zutropfen:

0.2 ccm Chlorklösung . . .	hellgrün,
1.0 »           »           » . . .	grün <sup>2)</sup> ,
2.0 »           »           » . . .	gelb <sup>3)</sup> .

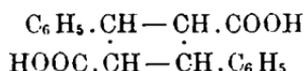
München, März 1911.

## 125. Hans Stobbe: Bleichung und Polymerisation.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Die Polymerisationen einiger Äthylenderivate lassen sich strukturell in der Weise deuten, daß zwei Moleküle der monomeren Verbindung unter Verlust von Doppelbindungen und Herstellung neuer einfacher Bindungen addiert werden. So dimerisiert sich beispielsweise die Zimtsäure zu  $\alpha$ -Truxillsäure<sup>1)</sup>, die nach den Untersuchungen von C. Liebermann die Formel



erhalten hat.

Diese und ähnliche Konstitutionsänderungen bedingen nach unseren bisherigen Erfahrungen große Änderungen der Lichtabsorption, die ja auch in den Fällen, in denen das Monomere farbig und das Dimere farblos ist, schon rein äußerlich durch eine Farbaufhellung wahrgenommen werden. Als Beispiele der letzten Art seien erwähnt die Polymerisation der dunkelgelben Cinnamyliden-malonsäure,

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 88.

<sup>2)</sup> Nach Zusatz von Natriumacetat wird die Lösung blau.

<sup>3)</sup> Nach Zusatz von Natriumacetat bleibt die Lösung gelb.

<sup>4)</sup> Riiber, B. 35, 2908 [1902].