

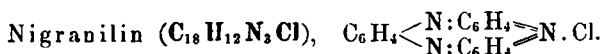
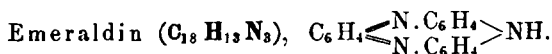
**284. Richard Willstätter und Carl Cramer:  
Über Anilinschwarz. V.**

(XXV. Mitteilung über Chinoide<sup>1)</sup>)

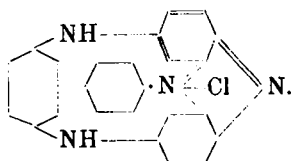
[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

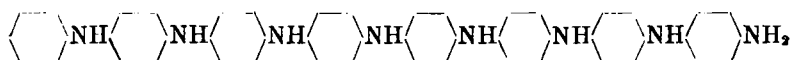
Die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Anilinschwarz hat Arthur G. Green<sup>2)</sup> im Jahre 1909 in folgenden Strukturformeln ausgedrückt:



Unvergrünlisches Schwarz  
( $C_{24}H_{17}N_4Cl$ ).



In einer zweiten vor kurzem erschienenen Abhandlung sind A. G. Green und A. E. Woodhead<sup>3)</sup> auf die so formulierten Ansichten mit keinem Wort zurückgekommen. Vielmehr haben sie sich die Annahme von Willstätter und Dorogi zu eigen gemacht, daß die Oxydationsprodukte des Anilins Derivate folgender Leukobase sind:



Zugleich greifen aber Green und Woodhead die meisten Resultate von Willstätter und Dorogi an. Sie untersuchen den chinoiden Zustand der verschiedenen Oxydationsstufen von Anilinschwarz durch die Reduktion mit Titanchlorür und kommen dabei zu anderen Ergebnissen als wir bei der Bestimmung mit Phenylhydrazin. Wir haben nun die Arbeit von Green und Woodhead nachgeprüft und diejenigen Irrtümer festgestellt, welche die hauptsächlichlichen Ursachen vieler Meinungsverschiedenheiten zwischen Green und uns sind: die vermeintliche Leukobase von Green und Woodhead ist ein chinoides Produkt.

Green und Woodhead beklagen, daß unsere Nomenklatur verwickelt und unzweckmäßig sei. Wir hatten die Stufen von Anilin-

<sup>1)</sup> Fortsetzung der Untersuchungen: »Über Anilinschwarz«. I. B. **40**, 2665 [1907]; II. B. **42**, 2147 [1909]; III. B. **42**, 4118 [1909]; IV. B. **43**, 2976 [1910].

<sup>2)</sup> Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists XXV, Juli 1909.

<sup>3)</sup> Soc. **97**, 2388 [1910].

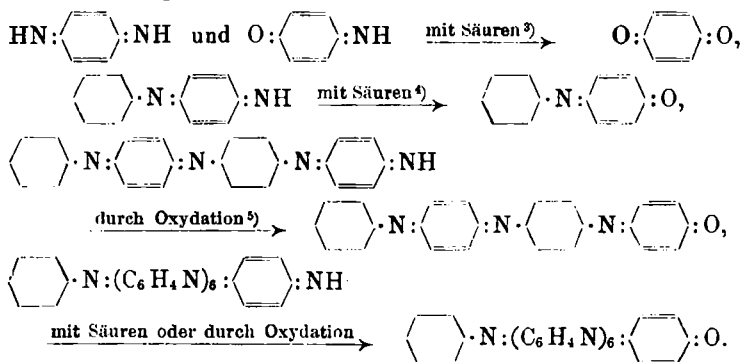
schwarz definiert durch den chinoiden Zustand der Leukobase  $C_{48}H_{42}N_8$ , z. B. dreifach-chinoides Anilinschwarz ( $C_{48}H_{36}N_8$ ), vierfach-chinoides Anilinschwarz ( $C_{48}H_{34}N_8$ ).

Statt dessen schlagen Green und Woodhead vor, die Oxydationsstufen von »Leukoemeraldin« folgendermaßen zu bezeichnen:

- die einfach-chinoide Stufe: Protoemeraldin,
- die zweifach-chinoide Stufe: Emeraldin,
- die dreifach-chinoide Stufe: Nigranilin,
- die vierfach-chinoide Stufe: Pernigranilin.

Wir finden in dieser Bezeichnung keine Verbesserung; übrigens muß sie umgeändert werden, weil die Oxydationsstufen unrichtig bestimmt sind.

Wiewohl nun Green und Woodhead ihre Resultate auf unsere Formel der Leukobase beziehen, erklären sie die Frage für ungelöst, ob die acht Anilinkerne sich zu einem offenen oder zu einem ringförmigen Indaminmolekül kondensiert haben. Und doch ist gerade diese Frage durch unsere Versuche längst entschieden. Wir haben z. B. aus dreifach- und vierfach-chinoidem Schwarz durch Hydrolyse <sup>1)</sup> mit verdünnter Schwefelsäure bei 200° genau ein Achtel des Stickstoffs abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt, und dieselbe Änderung haben wir durch Überoxydieren <sup>2)</sup> von Anilinschwarz bewirkt. Damit ist deutlich gezeigt worden, daß von den acht Stickstoffatomen ein einziges die besonderen Bindungsverhältnisse einer endständigen, offenen Chinonimgruppe und deren Verhalten aufweist, wie es von einfacheren Beispielen her bekannt ist:



<sup>1)</sup> B. 42, 2164, 4130 [1909]; 43, 2984, 2986 [1910].

<sup>2)</sup> B. 42, 4131 [1909].

<sup>3)</sup> R. Willstätter und E. Mayer, B. 37, 1505 [1904]; R. Willstätter und A. Pfannenstiel, B. 37, 4608 [1904].

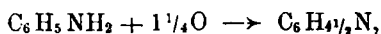
<sup>4)</sup> R. Willstätter und Ch. W. Moore, B. 40, 2676 [1907].

<sup>5)</sup> Dieselben, B. 40, 2684 [1907].

Den Oxydationsgrad von Anilinschwarz ermitteln Green und Woodhead mit Hilfe der Titanmethode von E. Knecht<sup>1)</sup>. Sie bestimmen ihr Emeraldin, das mit unserem dreifach-chinoiden Schwarz identisch ist, als nur zweifach-chinoid, und sie finden in ihrem Nigranilin, das sie nach unserer Methode für vierfach-chinoides Schwarz durch Nachoxydieren des Emeraldins gewinnen, nur drei chinoid Kerne. Dabei setzen Green und Woodhead stillschweigend voraus, daß der Farbstoff bis zur Leukobase reduziert werde, und sie glauben auch die Leukobase durch Befeuchten von Nigranilin oder Emeraldin mit Äther und Verreiben mit Phenylhydrazin zu gewinnen. Aus unseren quantitativen Bestimmungen mit Phenylhydrazin<sup>2)</sup> ist aber hervorgegangen, daß von den verschiedenen Stufen von Anilinschwarz manche mit Phenylhydrazin in der Kälte noch gar nicht reagieren, andere dreifach- und zweifach-chinoides Produkt, aber durchaus keine Leukobase liefern. Auch das mit Titanchlorür dargestellte, als »pale brown amorphous powder« beschriebene Reduktionsprodukt ist keine Leukoverbindung.

Alle Präparate der vierfach-, dreifach- und zweifach-chinoiden Oxydationsstufen lassen sich mit Titantrichlorid in der Kälte wie in der Wärme nur bis zum einfach-chinoiden Derivat  $C_{18}H_{40}N_8$  reduzieren, und das mit Hilfe von Phenylhydrazin bei 100° dargestellte einfach-chinoides Derivat wird von Titanlösung garnicht angegriffen. Mit Phenylhydrazin läßt sich aber das Reduktionsprodukt der Titanmethode bei 150° zur Leukobase weiter reduzieren. Dabei erfolgt deutliche Aufhellung der braunen Masse. Die Leukobase ist farblos.

Nach unseren Analysen stimmt somit der Wasserstoffverbrauch von Anilinschwarz bei der Reduktion überein mit dem von Willstätter und Dorogi ermittelten Sauerstoffverbrauch des Anilins bei der Oxydation zum dreifach-chinoiden Bichromatschwarz. Es war nämlich gezeigt worden<sup>3)</sup>, daß die Bildung desselben nach dem Schema verläuft:



während die neue Formel von Green und Woodhead den Verbrauch von  $1\frac{1}{8}$  At. O bei der Oxydation des Anilins zum sog. Emeraldin fordern würde.

Alle bisher dargestellten Präparate von Anilinschwarz halten Green und Woodhead für wesentlich verschieden von dem »wahren

<sup>1)</sup> E. Knecht, B. 36, 166 [1903]; E. Knecht und E. Hibbert, B. 37, 1549 [1904] und 38, 3318 [1905].

<sup>2)</sup> B. 43, 2976 [1910].    <sup>3)</sup> B. 42, 2156 [1909].

Anilinschwarz<sup>a</sup> oder „unvergrünlichen Schwarz“ der Technik, dem sie nach wie vor Azinstruktur zuschreiben. Das Hauptargument von Green und Woodhead ist die von ihnen angenommene Unbeständigkeit der chinoiden Derivate der Base  $C_{48}H_{42}N_8$ . Green und Woodhead geben an, ihr Pernigranilin verwandle sich mit der allergrößten Leichtigkeit in Nigranilin, die Nigranilinsalze spielend leicht in Emeraldin. Diese Angaben sind irrtümlich. Im Verhalten von dreifach- und vierfach-chinoidem Anilinschwarz gegen Schwefelsäure bei  $200^{\circ}$  sowie in dem beschriebenen Verhalten gegen Titanchlorür zeigt sich eine außerordentliche Beständigkeit der chinoiden Verbindungen. Es sind keine Tatsachen bekannt, die der Identität unserer Stufen und Sorten von Anilinschwarz mit den auf der Faser erzeugten Produkten entgegenstehen.

#### Die Stufen von Anilinschwarz.

Die Leukobasen der Gruppen  $C_{48}H_{42}N_8$  und  $C_{48}H_{41}ON_7$  entstehen aus allen Präparaten von Anilinschwarz mit Phenylhydrazin bei  $150^{\circ}$ .

Einfach-chinoide Präparate lassen sich am besten mit Phenylhydrazin bei  $100^{\circ}$  aus dreifach-chinoidem Schwarz und mit Titantrichlorid in der Kälte gewinnen.

Die zweifach-chinoide Stufe ist leicht in reinem Zustand zu gewinnen durch die freiwillige Oxydation der Leukobase oder des einfach-chinoiden Derivates an der Luft.

Die Oxydation von Anilinsalz mit Bichromat, Persulfat, Chlorat und anderen Mitteln führt, wenn man das Oxydationsprodukt durch einen Überschuß von Anilinsalz schützt, zum reinen dreifach-chinoiden Anilinschwarz, dem historischen Emeraldin,  $C_{48}H_{36}N_8$ .

Durch Nachoxydieren, am besten mit Wasserstoffsperoxyd, entsteht vierfach-chinoides Anilinschwarz, Oxydationsschwarz, auch Nigranilin genannt,  $C_{48}H_{34}N_8$ .

Durch Überoxydieren z. B. mit Bichromat oder Persulfat entsteht das sauerstoffhaltige, vierfach-chinoide Schwarz,  $C_{48}H_{33}ON_7$ , ein vollkommenes, mattschwarzes, gegen schweflige Säure beständiges Anilinschwarz.

#### Experimenteller Teil.

##### Reduktion von Anilinschwarz mit Titantrichlorid in der Kälte.

Der maßanalytischen Bestimmung mit Titanchlorür haben wir unterworfen:

## 1. Die einfach-chinoide Stufe aus Anilinschwarz.

Zur Darstellung wurde Bichromatschwarz mit Phenylhydrazin bei 100° reduziert: die Stickstoffzahl war 7.68 und 7.82, entsprechend dem theoretischen Werte 7.73 für die Reduktion von nur zwei Kernen. Das Reduktionsprodukt haben wir abfiltriert und mit Äther gewaschen und zwar in Kohlensäureatmosphäre, da es sich namentlich in feuchtem Zustand nicht unbeträchtlich oxydiert.

## 2. Die zweifach-chinoide Oxydationsstufe.

Das Präparat war durch Autoxydation aus der Leukobase von vierfach-chinoidem Chloratschwarz entstanden, nämlich aus dem Produkt der Reduktion mit Phenylhydrazin bei 150°.

## 3. Dreifach-chinoides Anilinschwarz, und zwar:

- a) Bichromatschwarz nach Willstätter und Dorogi<sup>1)</sup>,
- b) Hydroperoxydschwarz nach Green und Woodhead (Emeraldin)<sup>2)</sup>.

Das so dargestellte Schwarz, welches Green und Woodhead für das reinste Präparat halten, gab 0.79 und 0.78% ziegelrote Asche. Es konnte zunächst mit Phenylhydrazin nicht bestimmt werden, da die katalytische Wirkung des Eisens einen explosiven Verlauf der Reduktion bei einer Temperatur von über 100° herbeiführte. Daher war es notwendig, durch Auskochen mit 2-n. Schwefelsäure das Eisen zu beseitigen; die mit Ammoniak wieder isolierte und noch mit Wasser ausgekochte Farbbase lieferte 0.21 und 0.19% weiße Asche. Die Reduktion mit Phenylhydrazin bei 150° bestätigte den dreifach-chinoiden Zustand (Stickstoffzahl gef. 11.71 und 11.90, ber. für 3 Kerne 11.60).

## c) Hydrolysiertes Bichromatschwarz.

Alle Präparate von Anilinschwarz sind für die quantitative Reduktion zuerst im Exsiccator, dann im Vakuum einer guten Quecksilberpumpe bei 105° getrocknet worden.

## 4. Vierfach-chinoides Anilinschwarz, nämlich:

- a) Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi<sup>3)</sup>,
- b) Nachoxydiertes Schwarz nach Willstätter und Dorogi

und zwar nach der Vorschrift von Green und Woodhead<sup>4)</sup> für Nigranilin durch Nachbehandeln des dreifach-chinoiden Anilinschwarz mit Wasserstoff-superoxyd unter Zusatz von etwas Vanadinsalz gewonnen. Da die vorgeschriebene Reinigung mangelhaft ist, lieferten die Präparate 1.76 und 1.80% weiße Asche. Durch die Stickstoffzahl erwies sich der Farbstoff als genau vierfach-chinoid (gef. 15.22 und 15.76, ber. für vier Kerne 15.51).

Die Salze dieser Stufe von Anilinschwarz sind dunkelgrün, während Green und Woodhead angeben, sie seien, entgegen den Angaben der Literatur, blau. Green und Woodhead halten die Salze von

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

<sup>2)</sup> Soc. 97, 2392 [1910].

<sup>3)</sup> B. 42, 4128 [1909].

<sup>4)</sup> Soc. 97, 2396 [1910].

Nigranilin (d. i. von unserem vierfach-chinoiden Schwarz) für sehr unbeständig, nach ihren Angaben sollen sie sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen rapid zersetzen unter Reduktion zum Emeraldin und gleichzeitiger Bildung von Benzochinon. Diese Annahme wird durch das Verhalten gegen 17-prozentige Schwefelsäure im Einschlußrohr bei gegen 200° widerlegt. Als einzige Änderung erfolgt die quantitative Hydrolyse einer Chinonimgruppe.

Bei der Reduktion von Nigranilin mit Titanlösung muß nach Green und Woodhead Erwärmen vermieden werden; wir fanden aber mit und ohne Erwärmen dieselben Werte.

Dieser Irrtum von Green und Woodhead beruht wahrscheinlich darauf, daß das vierfach-chinoide Schwarz durch Additionsreaktionen in Substitutionsprodukte von dreifach-chinoidem überzugehen vermag. Eine solche Umwandlung ist von Willstätter und Dorogi bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff beobachtet worden<sup>1)</sup>. Ähnlich verhält sich vierfach-chinoides Schwarz gegen 80-proz. Essigsäure. Die anfangs blaugrüne Suspension von Nigranilin wird in 1—2 Tagen grün, noch rascher beim Erhitzen. Danach weist der Farbstoff bei der quantitativen Reduktion einen chinoiden Kern weniger auf, nämlich nur noch zwei mit Titanchlorür reduzierbare Kerne.

Reduktion: Die Titration mit Titantrichlorid in Kohlensäure-Atmosphäre haben wir im wesentlichen nach den Angaben von Green und Woodhead ausgeführt.

0.5000 g Anilinschwarz wurden mit 250 ccm 80-prozentiger Essigsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt und nach kräftigem Umschütteln von der feinen Suspension je 25 ccm mit der Pipette herausgenommen und mit 25 ccm Wasser verdünnt. Dann setzen wir in Kohlensäureatmosphäre überschüssige Titanlösung hinzu, etwa das Doppelte der erforderlichen Menge. Nach 10 Minuten langem Stehen wird das braune Reduktionsprodukt in Kohlensäureatmosphäre abfiltriert, vom klaren Filtrat 50 ccm herauspipettiert und mit Eisenchlorid unter Anwendung von Rhodankalium als Indicator zurücktitriert.

Um die Resultate einfach darzustellen, verzeichnen wir nur die für die Reduktion wirklich verbrauchten Kubikzentimeter des Titantrichlorids. Die Werte der Titanlösung, die anfangs fast  $\frac{1}{20}$  war und später schwächer wurde, sind auf  $\frac{1}{20}$  umgerechnet. Die in Parallelversuchen bestimmte Oxydation der Titanlösung durch Luftsauerstoff war viel geringer als bei Green und Woodhead, z. B. 0.2 ccm.

Alle Versuche sind mit 0.05 g Substanz ausgeführt.

Das Ergebnis der Reduktion drücken wir durch die Zahl von Wasserstoffatomen aus, welche 1 Mol. Anilinschwarz aufgenommen hat.

<sup>1)</sup> B. 42, 4120 und 4133 [1909].

Präparat	TiCl <sub>3</sub> , $\frac{n}{20}$ , ccm	Zahl der aufgenommenen Wasserstoffatome
1. Einfach-chinoide Stufe . . .	0.07, 0.29	0.05, 0.20
2. Zweifach-chinoide Stufe . . .	2.97, 2.83	2.15, 2.06
3. Dreifach-chinoides Schwarz		
a) Bichromatschwarz . . .	5.48, 5.53, 5.53	3.97, 4.00, 4.00
b) Hydroperoxydschwarz . . .	5.43, 5.54, 5.49, 5.49	3.93, 4.01, 3.97, 3.97
c) Hydrolysiertes Schwarz . . .	5.42, 5.47, 5.53, 5.50	3.92, 3.96, 4.00, 3.98
4. Vierfach-chinoides Schwarz		
a) Chloratschwarz . . .	8.29, 8.29, 8.38, 8.36	5.99, 5.99, 6.05, 6.03
b) Nachoxydiertes Schwarz . . .	8.22, 8.26, 8.26, 8.29	5.93, 5.96, 5.96, 5.99

Chromchlorür reduziert schneller, aber nicht weiter als Titantrichlorid und die Bestimmung wird viel weniger genau, da die Korrektur wegen der Absorption von Luftsauerstoff bedeutend ist.

Die Reduktion mit Titantrichlorid hat also um zwei Atome Wasserstoff weniger verbraucht, als unsere Formeln für die Bildung der Leukobase fordern. Auch in der Wärme führt die Einwirkung dieses Reduktionsmittels nicht weiter. Die Temperatur von 90° darf dabei nicht überschritten werden, sonst erfolgt in der Titanlösung eine Änderung, bei welcher die Farbe in grau umschlägt und das Reduktionsprodukt unfiltrierbar wird. Die in Parallelversuchen ermittelte Korrektur wegen der Absorption des Luftsauerstoffs ist bei der Reduktion in der Wärme erheblicher. Arbeitet man zur katalytischen Beeinflussung der Reduktion nach J. Piccard<sup>1)</sup> mit einem Zusatz von Flußsäure, so wird die Reduktion wesentlich beschleunigt, aber auch in diesem Fall bleibt der letzte chinoide Kern unangegriffen. Übrigens wird auch die Korrektur wegen der Einwirkung der Luft bei Anwendung des Katalysators bedeutender. Das Zurücktitrieren mit Eisenlösung und Rhodanat wird erschwert, da die Farbe des Eisenrhodanats bei Gegenwart der Flußsäure, Oxalsäure oder Weinsäure nicht auftritt. Diesem Übelstand vermochten wir abzuwehren, indem wir die Lösung mit Äther überschichteten; dann trat in der ätherischen Schicht die Rhodanatfarbe ungestört auf und das überschüssige Titantrichlorid ließ sich scharf bestimmen.

Reduktion mit TiCl<sub>3</sub> bei 90°.

Präparat	TiCl <sub>3</sub> , $\frac{n}{20}$ , ccm	Korrektur für Oxydation der Luft	TiCl <sub>3</sub> , $\frac{n}{20}$ , ccm, wirklich verbraucht	Zahl der aufgenommenen Wasserstoffatome
Dreifach-chinoid. Schwarz	5.99, 6.01, 6.11, 6.06, 6.23, 6.58, 6.16	0.60	5.39, 5.41, 5.51, 5.46, 5.63, 5.98, 5.56	3.90, 3.92, 3.99, 3.95, 4.07, 4.31, 4.02
Vierfach-chinoid. Schwarz	9.90, 10.12, 9.97	1.67	8.23, 8.45, 8.30	5.94, 6.10, 5.99

<sup>1)</sup> B. 42, 4342 [1909].

Bestimmung der mit  $TiCl_3$  erhaltenen Reduktionsprodukte  
mit Phenylhydrazin.

Das mit Titantrichlorid erhaltene bräunliche Reduktionsprodukt läßt sich mit Phenylhydrazin quantitativ zur Leukobase weiter reduzieren und ergibt dabei die für die Reduktion eines chinoiden Kernes berechnete Stickstoffzahl. Die Reduktion erfolgte unter deutlicher Aufhellung der Substanz zwischen  $100^\circ$  und  $150^\circ$ . Nach ihrem Verlaufe kam die Stickstoffentwicklung im Apparate vollkommen zum Stillstand.

Wir filtrierten nach Beendigung der Reduktion mit Titanlösung das Reduktionsprodukt in Kohlensäureatmosphäre ab und füllten das ausgeschiedene Chlorhydrat in feuchtem Zustand in das leer gewogene Helmgeläschen unseres Reduktionsapparates. In diesem ist das Salz im Vakuum bei  $105^\circ$  zur Konstanz getrocknet und gewogen worden.

I. Reduktionsprodukt aus dreifach-chinoidem Hydroperoxydschwarz, mit  $TiCl_3$  in der Kälte erhalten.

0.1123 g Sbst.: 4.6 ccm N ( $18^\circ$ , 722 mm).

II. Reduktionsprodukt aus vierfach-chinoidem (nachoxydiertem) Schwarz, mit  $TiCl_3$  in der Kälte gebildet.

0.1108 g Sbst.: 4.6 ccm N ( $18^\circ$ , 720 mm).

III. Reduktionsprodukt aus vierfach-chinoidem (nachoxydiertem) Schwarz, mit  $TiCl_3$  bei  $90^\circ$  erhalten.

0.1238 g Sbst.: 5.4 ccm N ( $18^\circ$ , 720 mm).

N-Zahl. Ber. für Reduktion von 1 Kern in  $C_{48}H_{44}N_3 \cdot HCl$ : 3.65.

Gef. I. 4.08, II. 3.95, III. 4.21.

Verhalten der Reduktionsprodukte gegen Luftsauerstoff.

Wir haben früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß die Leukobase aus Bichromat-schwarz in wäßriger Suspension bei Gegenwart von etwas Ferrosalz durch Luftsauerstoff wieder zum Ausgangsprodukt oxydiert wird.

Dasselbe Verhalten zeigt die Leukobase aus Oxydationsschwarz (Nr. 1 aus vierfach-chinoidem Chloratschwarz, Nr. 2 aus unserem Greenschen Schwarz); sie verwandelt sich gleichfalls in dunkelblaues dreifach-chinoides Schwarz. Die Bestimmung geschah mit Phenylhydrazin nach dem Auskochen mit Schwefelsäure zur Befreiung von Eisen.

<sup>1)</sup> Bei allen Bestimmungen mit Phenylhydrazin ist, wenn die Temperatur  $100^\circ$  oder höher war, wie in der vorangehenden Mitteilung (B. 43, 2981 [1910]) angegeben, von den angeführten beobachteten Stickstoffvolumen der Korrekturwert 0.6 ccm für die Berechnung der Resultate subtrahiert worden.



Nr. 1. 150°. 0.0996 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 725 mm).

N-Zahl. Ber. für 3 Kerne 11.60. Gef. 11.49.

Nr. 2. 120°. 0.1015 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 720 mm).

N-Zahl. Ber. für 3 Kerne 11.60. Gef. 11.25.

Beim Stehen der Leukobase an der Luft in trockenem Zustand und in dünner Schicht geht die Oxydation nur bis zur zweifach-chinoiden Stufe, die dadurch leicht in reinem Zustand zugänglich ist. Das bei der Oxydation gebildete Wasser entweicht, die Präparate werden um eine Spur leichter. Die Umwandlung war in etwa 8 Tagen beendigt, in einem halben Jahr erfolgte keine weitere Änderung. Die Leukobasen aus den Präparaten von dreifach- und vierfach-chinoidem Schwarz nahmen zwar ein etwas verschiedenes Aussehen an, die einen wurden emeraldinartig, die anderen nigranilinähnlich, aber bei der quantitativen Bestimmung zeigt sich keine Differenz zwischen den oxydierten Präparaten. Etwas weiter scheint sich nur die Leukobase aus dem Greenschen Schwarz zu oxydieren, bei welchem auch die Reduktion unter einer besonderen katalytischen Wirkung verlaufen ist.

#### Bestimmung der wiederoxydierten Leukobase aus

Bichromatschwarz . . . . . 150°. 0.1004 g: 7.0 ccm N (16°, 725 mm).

N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. 7.04.

Dreifach-chinoid. Chloratschwarz 150°. 0.1014 g: 7.2 ccm N (16°, 725 mm).

N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. 7.19.

Vierfach-chinoid. Chloratschwarz 150°. 0.1006 g: 6.8 ccm N (16°, 725 mm).

N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. 6.82.

Greens Schwarz. Präparat I. 120°. 0.1002 g: 8.2 ccm N (17°, 725 mm).

» » » II. 120°. 0.1019 g: 8.2 ccm N (21°, 725 mm).

» » » III. 120°. 0.1033 g: 8.6 ccm N (20°, 728 mm).

N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. I. 8.34, II. 8.05, III. 8.43.

Auch die mit Titanchlorür gewonnenen einfach-chinoiden Salze aus dreifach- (Nr. 1) und vierfach-chinoidem Schwarz (Nr. 2) oxydieren sich trocken an der Luft zu derselben Stufe wie die Leukobasen.

Nr. 1. 150°. 0.1004 g Base: 7.8 ccm N (18°, 721 mm).

N-Zahl. Ber. 7.73. Gef. 7.81.

Nr. 2. 150°. 0.1010 g Base: 7.6 ccm N (15°, 719 mm).

N-Zahl. Ber. 7.73. Gef. 7.63.

#### Verhalten von Anilinschwarz gegen Essigsäure und Ameisensäure.

Green und Woodhead beschreiben als Hauptmerkmal von reinem dreifach- und vierfach-chinoidem Schwarz, daß es sich leicht und vollständig in wasserhaltigen organischen Säuren, nämlich in 80-proz. Essigsäure und 60-proz. Ameisensäure löse. Diese Angabe ist vollkommen unrichtig. Man bekommt nur Suspensionen. Von jedem Präparat löst sich nur ein Teil und

zwar nicht unverändert. Verwandelt man das ungelöste in Chlorhydrat und von neuem in Base, so läßt sich wieder ein Teil in Lösung bringen. Behandelt man das Gelöste mit Ammoniak, so erweist es sich jetzt der Hauptmenge nach als unlöslich. Der in Ameisensäure lösliche Anteil von dreifach-chinoidem Schwarz zeigt, als Base analysiert, nur gegen 13% Stickstoff anstatt 15.5%. Das beim Behandeln mit Ameisensäure, Essigsäure und Chlor-essigsäure Unlösliche hat sein Aussehen geändert und besteht nach der Analyse der nur mit Wasser gewaschenen Präparate aus Verbindungen von Anilinschwarz mit den organischen Säuren in verschiedenen Verhältnissen.

Mit dem Verhalten gegen die organischen Säuren prüfen Green und Woodhead die nach Willstätter und Dorogi dargestellten Präparate, und sie kommen, da sich dieselben nur unvollständig lösen, zu dem Schlusse, daß unsere Präparate Gemische von Emeraldin und Nigranilin mit komplizierten Kondensationsprodukten seien. Überhaupt erklären Green und Woodhead alle Präparate der früheren Autoren für unrein und nur ihre eigenen, übrigens nach den alten Methoden gewonnenen Präparate für vollkommen rein. Die Elementaranalyse von Anilinschwarz halten sie für wertlos, und so geben sie für ihre Substanzen keine analytischen Daten, abgesehen von den beträchtlichen Aschengehalten.

Green und Woodhead bemerken nicht die Widersprüche in ihren eigenen Angaben. Als Resultat der Nachprüfung wird verzeichnet:

Seite 2401 oben: dreifach-chinoides Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi in 80-proz. Essigsäure: small part soluble.

Seite 2401 unten: dreifach-chinoides Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi in 80-proz. Essigsäure: soluble portion 80.0%.

Die Meinung von Green und Woodhead über die Zusammensetzung der Anilinschwarzpräparate von Willstätter und Dorogi ist durch die fast quantitative Oxydation zum Benzochinon widerlegt.

## 285. Richard Willstätter und Fritz Müller:

### Zur Kenntnis der *o*-Chinone.

(XXVI. Mitteilung über Chinoid<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Bei dem *o*-Chinon ist es zum ersten Mal gelungen, zwei verschiedene Modifikationen eines Chinons zu isolieren. Durch sehr rasches Behandeln von Brenzcatechin in möglichst trockner Lösung mit Silberoxyd können wir die Abscheidung des Oxydationsproduktes in völlig farblosen, äußerst unbeständigen Krystallen herbeiführen,

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der XVI. Mitteilung: »Zwei Formen von *o*-Chinon«, B. 41, 2580 [1908] und der IV. Mitteilung: »Über *o*-Chinon«, B. 37, 4744 [1904].