

247. Arthur George Green und Arthur Edmund Woodhead: Anilinschwarz und seine Zwischenkörper. II.

[Aus der Abteilung für Farbenchemie und Färberei der Universität Leeds.]

(Eingegangen am 12. Juni 1912.)

Vor einundeinhalb Jahren haben wir gezeigt¹⁾, daß eine Reihe von chinoiden Abkömmlingen der farblosen Base Leukemeraldin existiert, nämlich Prot Emeraldin, Emeraldin, Nigranilin und Pernigranilin, welche wir als mono-, di-, tri- und tetrachinoid charakterisierten. Keine dieser Verbindungen ist, unserer Meinung nach, als Anilinschwarz zu bezeichnen, sondern sie bilden, wie in einer späteren Veröffentlichung von A. G. Green und S. Wolff gezeigt werden wird, indaminartige Zwischenstufen bei seinem Aufbau.

In Widerspruch mit diesen Resultaten stehen die Veröffentlichungen von Willstätter und seinen Schülern²⁾, die nicht nur die primären Oxydationsprodukte als wahres Anilinschwarz betrachten, sondern auch den betreffenden Oxydationsstufen eine höhere Anzahl chinoider Gruppen zuschreiben, als von uns angegeben war. Gleichwohl bekommen diese Autoren bei der Reduktion mit Titanchlorür dieselben analytischen Resultate wie wir; sie fühlen sich aber veranlaßt, die Annahme zu machen, daß das von uns Leukemeraldin genannte Reduktionsprodukt in Wirklichkeit nicht das Leukoprodukt $C_{48}H_{42}N_8$, sondern die monochinoide Oxydationsstufe $C_{48}H_{40}N_8$ ist. Auf diese Weise wollen sie alle diese Verbindungen um eine chinoide Stufe erhöhen.

Die große Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme haben Green und Wolff³⁾ bereits betont, hauptsächlich in Rücksicht auf die beinahe vollständige Farblosigkeit des Reduktionsprodukts. Um diese Sachlage außer jeden Zweifel zu stellen, haben wir das mit Phenylhydrazin bei niedriger Temperatur erhaltene Leukemeraldin der Behandlung mit kochendem Titanchlorür von bekanntem Titer unterworfen. Falls dieses Produkt wirklich noch eine chinoide Gruppe enthält, würde es doch sicher unter diesen Bedingungen mit einem entsprechenden Verbrauch an Titanchlorür weiter reduziert werden. Die Resultate zeigen, daß keine Reduktion stattfindet, denn der minimale Verbrauch an Wasserstoff beträgt nicht mehr, als derjenige, welcher von Luftoxydation der Leukoverbindung und Versuchsfehlern herrührt.

¹⁾ Trans. Chem. Soc. **97**, 2388 [1910].

²⁾ B. **42**, 2147, 4118 [1909]; **43**, 2976 [1910]; **44**, 2162 [1911].

³⁾ B. **44**, 2570 [1911].

Emeraldin.

Das Emeraldin wurde in der Hauptsache wie früher dargestellt, nur haben wir das Verfahren in folgender Weise abgeändert, um ein noch reineres Produkt zu erzeugen.

144 g Anilin, in 3 l Wasser suspendiert, wurden mit Salzsäure neutralisiert (ca. 160 ccm 30-proz. Salzsäure). Ein Überschuß an Salzsäure (93 ccm) wird zugefügt und, sobald die Lösung kalt ist, eine Lösung von 84 g chlor-saurem Natrium in 600 ccm Wasser und 25 Tropfen siropöses Vanadinchlorid zugegeben. Die Mischung haben wir dann im Eisschrank bei 5–10° während 40 Stunden sich selbst überlassen und das so gebildete salzsaure Emeraldin abfiltriert, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, mit einem Überschuß an verdünntem Ammoniak durchgerührt, um die Base zu erhalten, wieder abfiltriert und nochmals sorgfältig ausgewaschen.

Die so erhaltene Emeraldin-Base ist frei von Nigranilin, enthält sehr wenig Asche (unter 0.1%), und löst sich in Pastenform mit Leichtigkeit in 80-prozentiger Essigsäure, wobei eine fast klare, hellgrüne Farbe entsteht. Nach dem Trocknen bei 100° wird sie weniger löslich und noch unlöslicher bei höherer Temperatur. Die Emeraldin-Base oxydiert sich in feuchtem Zustande schnell an der Luft zu Nigranilin und gibt dann mit 80-prozentiger Essigsäure eine klare blaue Lösung. Daß Willstätter und Dorogi kaum mehr als Suspensionen in diesem Lösungsmittel erhielten, kann nur auf Verunreinigungen der Produkte zurückgeführt werden, und dies wird noch dadurch wahrscheinlicher gemacht, daß ihre Präparate vor der Behandlung mit Säure ca. 0.8% Asche enthielten, während unsere beinahe aschenfrei sind. Wir können in der Tat bestätigen, daß die Gegenwart minimaler Mengen von Säuren oder Salzen vollständige Löslichkeit verhindert oder die Bildung eines feinen kolloidalen Niederschlags verursacht.

Leukemeraldin.

Das Leukemeraldin wurde durch Reduktion des Emeraldins im ungetrockneten Zustande mittels Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur dargestellt. Die abgepreßte Emeraldin-Paste wurde mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in einem Mörser verrührt, wobei sich die Farbe von dunkelviolet durch blau in grau-weiß veränderte. Für die Reduktionsversuche mit Titanchlorür wurde das Produkt mit Äther ausgewaschen und schnell auf einer porösen Platte getrocknet. Es enthielt noch 49.42% Wasser. Der Gehalt an Chlor im trocknen Produkt betrug 0.73%.

Für die Analyse wurde die Base durch Waschen mit trockenem Äther vollständig vom Wasser befreit und dann im Vakuum bei 50–70° getrocknet. Sie bildete ein grauweißes Pulver, welches nach einigen

Stunden beim Stehen an der Luft blau wird. Die folgenden Analysenzahlen (korrigiert für Chlor) wurden damit erhalten:

$C_{48}H_{42}N_8$.	Ber.	C	78.91,	H	5.75,	N	15.34.
Gef. C (Mittel von drei Bestimmungen) 79.06.							
H		(» » » »)	5.58.				
N		(» » zwei »)	15.44.				

Versuche zur weiteren Reduktion mittels Titanchlorür.

Zu einer abgemessenen Menge einer Titanchlorürlösung von beliebigem Gehalt, die sich in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten Kolben befand und zum Sieden erhitzt war, wurde eine abgewogene Menge des feuchten Leukemeraldins (enthaltend 50.58% der trocknen Base) dazugegeben und das Ganze während fünf Minuten gekocht. Der Inhalt des Kolbens wurde dann schnell durch Eintauchen in Eiswasser gekühlt und nach dem Erkalten abfiltriert. Alle diese Operationen führten wir in einer Kohlensäure-Atmosphäre durch und titrierten dann einen beliebigen Teil des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ -Eisenalaun-Lösung. In zwei blinden, unter diesen Bedingungen durchgeführten Vorversuchen verbrauchten 45 ccm der Titanchlorür-Lösung 24.12 ccm der $\frac{1}{10}$ -Eisen-Lösung.

I. 1.0222 g feuchtes Leukemeraldin (50.58% trockne Base) und 45 ccm Titanchlorür verbrauchten 20.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Eisen-Lösung. Die Differenz zwischen dieser Zahl und der aus dem blinden Versuch ist 3.5 ccm, welche einen Verbrauch an Wasserstoff von 0.00035 g für die angewandte Menge Leukemeraldin bedeuten oder von 0.00059 g Wasserstoff für 1 g trocknes Leukemeraldin.

II. 1.0795 g feuchtes Leukemeraldin (50.58%) und 45 ccm Titanchlorür verbrauchten 19.8 ccm der $\frac{1}{10}$ -Eisen-Lösung. Die Differenz ist 4.32 ccm, welche 0.00043 g Wasserstoff entspricht oder 0.00077 g Wasserstoff für 1 g trocknes Leukemeraldin.

III. 1.7270 g feuchtes Leukemeraldin (50.58%) und 45 ccm Titanchlorür verbrauchten 16.92 ccm der $\frac{1}{10}$ -Eisen-Lösung. Die Differenz ist 7.2 ccm, welche 0.00072 g Wasserstoff entspricht oder 0.00083 g Wasserstoff für 1 g trocknes Leukemeraldin.

Die steigenden Zahlen für den Wasserstoffverbrauch in den drei Versuchen rühren von der fortschreitenden Luftoxydation des Leukemeraldins her.

Die theoretische Menge Wasserstoff für eine monochinoide Verbindung beträgt 0.00275 g für 1 g Substanz, also mehr als dreimal so viel, wie die höchste erhaltene Zahl.

Infolgedessen kommen wir zu den folgenden Schlußfolgerungen:

1. Das Reduktionsprodukt von Emeraldin oder Nigranilin mittels Titanchlorür oder Phenylhydrazin in der Kälte ist Leukemeraldin $C_{48}H_{42}N_8$, eine farblose Base, die keine chinoiden Gruppen enthält.

2. Emeraldin ist die dichinoide Stufe $C_{43}H_{38}N_8$.
3. Nigranilin ist die trichinoide Stufe $C_{48}H_{36}N_8$.
4. Wie wir früher gezeigt haben, sind die Produkte von Willstätter und Dorogi keine Anilinschwarze, sondern Gemenge von Emeraldin (bezw. Nigranilin) mit seinen Zersetzungs- oder Polymerisations-Produkten.

248. Adolf Sonn: Über das Cyanamid. I: Cyanamid und Acetessigester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 15. Juni 1912)

Im vorletzten Heft der »Berichte« beschreibt P. Brigl¹⁾ die durch Natriumalkoholat bewirkte Kondensation von Cyanamid und Acetessigester zu dem Natriumsalz des β -Cyanamido-crotonsäure-äthylesters. Durch Einwirkung von technischem Cyanamidnatrium und auch von reinem Mononatriumcyanamid auf Acetessigester habe ich die gleiche Verbindung erhalten.

Versuche, den Ester durch Anlagerung von Wasser in den β -Ur-amido-crotonsäureester überzuführen, führten nicht zum Ziel; er zerfällt zu leicht in Acetessigester und Cyanamid oder Harnstoff. In alkoholischer Lösung reagiert der Ester beim Erwärmen leicht mit Anilin-chlorhydrat. Das erhaltene Produkt krystallisiert aus Wasser in kugeligen, zuerst gallertartigen Aggregaten; es scheint gegen Kochen mit Wasser empfindlich zu sein. Da Hr. Brigl ähnliche Versuche schon angekündigt hat, habe ich den Körper nicht weiter untersucht.

Die Äthylen-Doppelbindung des Esters ließ sich durch Anlagerung von Quecksilbersalz nachweisen. Das Produkt aus dem Ester und Quecksilberchlorid stellt feine, glänzende Nadeln dar (Schmp. 101°). Nach einer Chlorbestimmung enthält der Körper auf 2 Moleküle Ester 1 Molekül Quecksilberchlorid.

$(C_7H_{10}O_2N_2)_2HgCl_2$. Ber. Cl 12.23. Gef. Cl 12.16.

Durch Natronlauge wird das Quecksilber nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Die Quecksilberverbindungen sollen noch näher untersucht werden.

Gleichzeitig habe ich das Verhalten der Cyanamidsalze zu Diacetessigester geprüft. Mit Dinatrium-cyanamid erhielt ich bis jetzt nur einen stickstofffreien Körper. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften ist er mit dem Isocarbopyrotritsäureester²⁾ (Ace-

¹⁾ B. 45, 1557 [1912].

²⁾ Knorr und Haber, B. 27, 1158 [1894].