

deren Schmelzpunkt bei etwa  $115^{\circ}$  lag. Die Mutterlaugen des Phenyl-urethans enthielten noch niedriger schmelzende Anteile, aus denen nach 5-maligem fraktioniertem Krystallisieren ein Phenyl-urethan isoliert wurde, das aus Petroläther in warzenförmig gruppierten, kleinen, harten Nadeln krystallisierte und bei  $90-92^{\circ}$  schmolz. Ausbeute je 4 g der beiden Phenyl-urethane.

Zerlegung der Phenyl-urethane: 15 g Phenyl-urethan vom Schmp.  $90-92^{\circ}$  wurden mit starker alkohol. Kalilauge (10 g KOH in 30 g Alkohol) 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit Dampf destillierte Verseifungsprodukt wurde mit konz. Citronensäure-Lösung so lange geschüttelt, bis alles Anilin entfernt war. Zur weiteren Reinigung wurde der Alkohol mit 1-proz., eiskalter Permanganat-Lösung mehrere Stunden behandelt und nochmals mit Dampf destilliert. Ausbeute 6 g Alkohol.

Sdp.<sub>750</sub> =  $210-210.5^{\circ}$ ,  $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$ ,  $d_{15}^{15} = 0.9164$ ,  $d_{20}^{20} = 0.9124$ ,  $n_D^{20} = 1.46550$ , ber.  $M_D = 47.70$ , gef.  $M_D = 47.40$ .

Erstarrte nicht beim Abkühlen auf  $-15^{\circ}$ .

Mit Phenylisocyanat reagierte das flüssige Dihydro-terpineol wieder unter Bildung des bei  $90-92^{\circ}$  schmelzenden Phenyl-urethans; bei der Zerlegung des bei  $115^{\circ}$  schmelzenden Phenyl-urethans wurde das feste Dihydro- $\alpha$ -terpineol zurückgewonnen. Die alkohol. Verseifung hat also keinerlei Veränderungen der beiden raumisomeren Dihydro- $\alpha$ -terpineole hervorgerufen.

#### 248. R. Wizinger: Über Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe. (Über Auxochrome und Anti-auxochrome, I.; unter experimenteller Mitarbeit von J. Fontaine.)

(Eingegangen am 14. Mai 1927.)

Seit über einem halben Jahrhundert bildet die Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen den Gegenstand zahlreicher Erörterungen. Durch die vor kurzem veröffentlichte Diltheysche Chromophor-Theorie<sup>1)</sup> sind nun endlich die Chromophore klar und scharf erkannt: Farbige organische Verbindungen enthalten ein oder mehrere koordinativ ungesättigte Atome; der Übergang eines koordinativ ungesättigten Atoms in den ionoiden Zustand ist von sprunghafter Farbvertiefung begleitet.

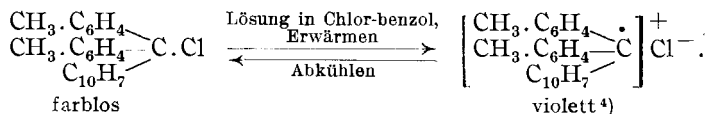
So sind z. B.  $(C_6H_5)_3CH$  und  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3CH$  beide für das Auge farblos, während  $(C_6H_5)_3C$  und  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C$ , bei denen das zentrale C-Atom koordinativ ungesättigt ist, orangegelb sind.

Triphenyl-chlor-methan und zahlreiche seiner Homologen sind farblos. Das zentrale C-Atom ist koordinativ gesättigt. Wird auf geeignete Weise Ionisation hervorgerufen, d. h. wandert das Cl-Atom aus der Bindungssphäre des Zentralatoms als Chlor-Ion fort, so tritt sprunghaft Farbe auf, denn es ist ein positiv geladenes Triphenyl-methyl-Ion mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom<sup>3)</sup> entstanden, z. B.:

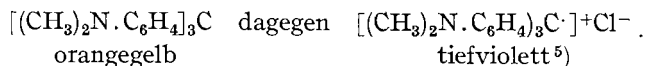
<sup>1)</sup> W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 273 [1925]; C. **1925**, I 2687.

<sup>2)</sup> H. Wieland, B. **55**, 1821 [1922].

<sup>3)</sup> Hierbei werden als „koordinativ gesättigt“ bezeichnet die Atome, welche eine ihrer maximalen Koordinationszahl entsprechende Zahl von Liganden in erster Sphäre gebunden enthalten (bei C also 4). Nach dieser Bezeichnungsweise ist im Triphenyl-methyl-Ion u. a. das Zentralatom „koordinativ einfach ungesättigt“, nicht aber wird von der „Koordinationszahl 3“ gesprochen.



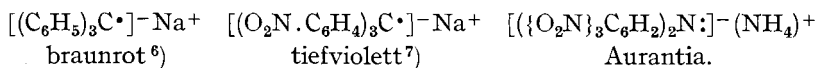
Die mit dem Ionoid-werden auftretende Farbe ist in der Regel tiefer und vor allem intensiver als die Farbe der entsprechenden freien Radikale. Es sei nur hingewiesen auf den bekannten Fall:



Dieser Fall erregte seinerzeit größtes Erstaunen und wurde bisher zur Stützung der chinoiden Formulierung der Triphenyl-methan-Farbstoffe herangezogen. Im Lichte der Diltheyschen Chromophor-Theorie ist diese Erscheinung nicht nur nicht merkwürdig, sondern sie wird von der Theorie geradezu gefordert: Im Farb-Ion des Krystallvioletts ist genau wie im entsprechenden Radikal das Zentralatom koordinativ ungesättigt, darüber hinaus hat beim Farb-Ion der Übergang in den ionoiden Zustand und damit Farbvertiefung und Farbverstärkung stattgefunden.

Die Farbstoffe enthalten meist Auxochrome. Der Begriff des Auxochroms wird gewöhnlich etwa folgendermaßen gefaßt: Auxochrome sind Atomgruppen, welche, ohne selber chromophore Eigenschaften zu besitzen, die Farbe eines chromophor-haltigen Moleküls vertiefen. Diese Begriffsbestimmung ist jedoch zu unscharf und muß abgeändert werden.

Die meisten Farbsalze enthalten positive farbige Ionen. Schon lange sind aber auch eine ganze Reihe farbige organische Verbindungen — darunter einige technisch brauchbare Farbstoffe — mit tieffarbigem, negativen Ion bekannt. Erwähnt seien nur:



In diesen negativen Ionen wirken aber ganz andere Gruppen farbvertiefend und farbverstärkend als in den farbigen Kationen. Im [Trinitro-triphenyl]-methyl-natrium beispielsweise übt die Nitrogruppe im negativen Ion die analoge Wirkung aus wie die Dimethyl-amino-Gruppe im positiven Farbion des Krystallvioletts.

Die systematische Betrachtung farbiger organischer Verbindungen nach den Gesichtspunkten der Diltheyschen Chromophor-Theorie hat mich veranlaßt, eine Abänderung der bisher üblichen Anschauungen über die Auxochrome in Vorschlag zu bringen.

Folgende drei Arten von Auxochromen sind zu unterscheiden:

I. Positivierende Auxochrome: Es sind die bisher als Auxochrome bezeichneten Gruppen, sowie die Alkyle. Sie begünstigen den elektropositiven Zustand. Sie erleichtern die Oxydation und analoge Reaktionen. Sie wirken farbvertiefend in positiven Ionen.

<sup>4)</sup> W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 317 [1925];  $\cdot$  dient zur Hervorhebung einer freien Koordinationsstelle am Hauptchromophor.

<sup>6)</sup> H. Wieland, B. **55**, 1822 [1922].

<sup>7)</sup> W. Schlenk, B. **47**, 1665 [1914].

<sup>8)</sup> V. v. Richter, B. **21**, 2476 [1888].

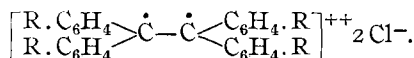
2. Negativierende Auxochrome: Es sind folgende Gruppen:  $-\text{NO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ , chinoide Systeme,  $>\text{C}:\text{O}$ ,  $-\text{N}:\text{N}-$ ,  $-\text{C}:\text{N}-$  u. a. Sie begünstigen den elektronegativen Zustand. Sie erleichtern die Anlagerung positiver Reste und analoge Reaktionen. Sie wirken farbvertiefend in negativen Ionen.

3. Amphotere Auxochrome: Es sind die Aryle und die Gruppe  $>\text{C}:\text{C}<$ . Sie begünstigen das Ionid-werden sowohl im elektropositiven wie im elektronegativen Sinne. Sie erleichtern die Substitution von H sowohl durch Metalle wie durch negative Gruppen. Sie wirken farbvertiefend sowohl in positiven wie in negativen Ionen.

Auf die Folgerungen aus dieser Auxochrom-Theorie soll im einzelnen nicht eingegangen werden<sup>8)</sup>. Es sei nur berichtet über einige Versuche an Derivaten des Tetraphenyl-äthylens, welche unternommen wurden, um die Theorie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Bekanntlich hat das Tetraphenyl-äthylen nur ein sehr geringes Additionsvermögen. Jod und Brom werden überhaupt nicht mehr addiert. Nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln gelingt es, das Tetraphenyl-dichlor-äthan<sup>9)</sup> zu erhalten. Allein das Chlor ist locker gebunden; beim Erwärmen wird es wieder abgegeben. Das Tetraphenyl-dichlor-äthan besitzt die Eigenschaften eines normalen homöopolaren Äthan-Derivates. Es ist farblos, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich aber in Wasser.

Durch Einführung positiverer Auxochrome müßte sich nun das Verhalten des Tetraphenyl-äthylens folgendermaßen ändern: Die beiden Äthylen-Kohlenstoffatome müßten befähigt werden, negative Reste zu addieren. Die negativen Reste sollten aber nicht homöopolar addiert werden, sondern heteropolar. Addition von Chlor z. B. dürfte also nicht zu einem Dichlor-äthan führen, das farblos, in Wasser unlöslich, in Benzol, Äther u. ä. dagegen löslich wäre, sondern es müßte ein heteropolares Dichlor-äthan entstehen, d. h. eine ionisierte Verbindung mit Salz-Charakter — löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol u. ä., und diese Verbindung müßte farbig sein. Sie enthält ja zwei Kohlenstoffatome, die koordinativ ungesättigt und ionoid sind, sie enthält ein positiv zweiwertiges Dicarbonium-Ion:



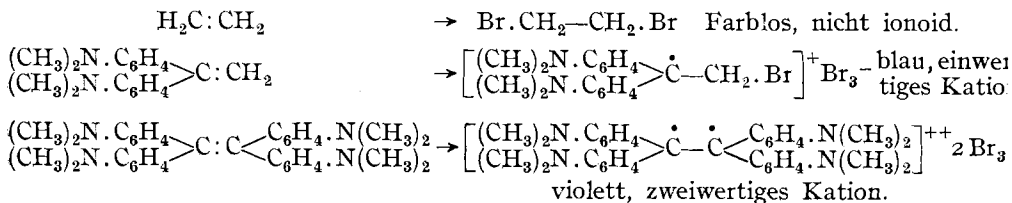
Der Versuch bringt eine restlose Bestätigung dieser Ableitung: Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen<sup>10)</sup> zeigt ein völlig anderes Verhalten als das Tetraphenyl-äthylen. Es addiert so leicht negative Reste, daß es bereits an der Luft allmählich unter Farbsalz-Bildung violett wird. Nicht nur Chlor, auch Brom und Jod werden augenblicklich addiert unter Bildung violetter Salze. Die Ausbeute ist quantitativ (s. Versuchsteil). Das Chlorid hat normale Zusammensetzung, Bromid und Jodid sind Perhalogenide. Wohl infolge des großen Volumens des Kations ist die Bildung von Perhalogeniden begünstigt (vergl. Alkalimetalle).

<sup>8)</sup> vergl. R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 564, **1927**, 503.

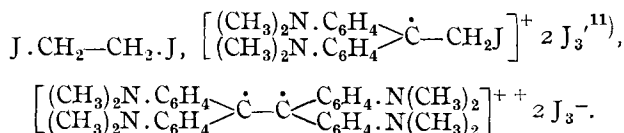
<sup>9)</sup> H. Finkelstein, B. **43**, 1533, 2940 [1910].

<sup>10)</sup> L. Gattermann, B. **28**, 2874, 2876 [1895]; R. Willstätter und M. Goldmann, B. **39**, 3375 [1906]; S. Fischl, Monatsh. Chem. **35**, 525 [1914].

Recht anschaulich ist der Vergleich folgender Reaktionen:



Die Gruppe  $\text{CH}_2 <$  addiert homöopolar ein Bromatom, die Gruppe  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} <$  addiert heteropolar das Anion  $\text{Br}_3^-$ . Ganz entsprechend entstehen mit Jod die Verbindungen:



Außer durch Halogen-Addition lassen sich die verschiedensten Farbsalze darstellen durch Behandeln des Äthylen-Derivats mit beliebigen Säuren und den verschiedensten Oxydationsmitteln. Die Eisessig-Lösung des Äthylen geht bereits durch den Sauerstoff der Luft in das violette Acetat über. Ferner lassen sich Salze gewinnen durch doppelten Umsatz der Halogenide und anderer Salze mit geeigneten Säuren und Salzen. Die Verbindungen sind alle tiefviolett mit goldiggrünem Oberflächenglanz. Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Oxalat, Acetat sind leicht wasserlöslich, Perchlorat, Chloraurat, Chloroplatinat, Jodid sind schwer löslich. In Benzol, Äther, Ligroin und anderen organischen Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante sind alle ganz unlöslich. In konz. Mineralsäuren lösen sich die Salze blutrot (Ausschaltung der Auxochrome). Beim Verdünnen mit Wasser kehrt die violette Farbe wieder. Durch Behandeln mit Kupferpulver in geeigneten Lösungsmitteln lassen sich die Halogenide wieder in das Äthylen überführen.

Die Versuche wurden ausgedehnt auf andere Auxochrome. Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Farbsalze sind um so beständiger, je mehr und je stärkere Auxochrome eingeführt werden.

Tetra-[amino-phenyl]-äthylen liefert schön grüne Farbsalze. Das Äthylen wurde dargestellt durch Reduktion von 4.4'-Diamino-benzophenon, wie durch Reduktion des [Tetranitro-tetraphenyl]-äthylens<sup>12)</sup>. Dadurch ist auch die Parastellung der Nitrogruppen in letzterem, die bisher nicht ganz sicher war, erwiesen.

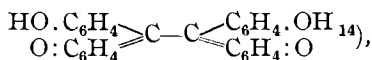
[Tetramethyldiamino-tetraphenyl]-äthylen<sup>13)</sup> liefert rote Salze. Ihre Beständigkeit ist bereits wesentlich geringer als bei den violetten Salzen mit vier Dimethyl-amino-Gruppen. So wird z. B. das Acetat durch Wasser leicht zersetzt. Chlorid und Bromid zersetzen sich in Lösung allmählich unter Kern-Substitution.

<sup>11)</sup> P. Pfeiffer und R. Wizinger, Eingehende Beschreibung in Kürze.

<sup>12)</sup> H. Biltz, A. **296**, 275 [1897].

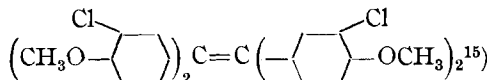
<sup>13)</sup> L. Gattermann, l. c.; R. Willstätter und M. Goldmann, l. c.

Vom [Tetraoxy-tetraphenyl]-äthylene leiten sich tiefblaue Farbsalze der Formel  $[(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2]^{++}\text{X}_2$  ab. Mit Wasser und anderen Lösungsmitteln spalten sie die Säure ab unter Übergang in den roten Körper



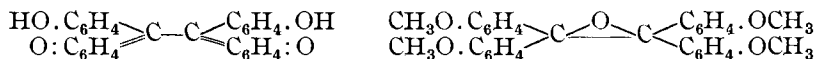
der blaugrüne Alkalisalze bildet.

Noch unbeständiger sind die Farbsalze des [Tetramethoxy-tetraphenyl]-äthylens. Schon 1895 hatte Gattermann beobachtet, daß dieser Körper durch Brom-Dampf vorübergehend intensiv blau wurde. Eine Isolierung des unbeständigen blauen Körpers gelang damals nicht. Gattermann beobachtete auch, daß das Chlor-Substitutionsprodukt



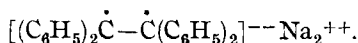
mit Brom keine Farbreaktion mehr zeigt. Eine Erklärung für beide Erscheinungen war damals nicht möglich. Jetzt ergibt sich die Erklärung von selbst: Die vier schwachen Auxochrome  $\text{CH}_3\text{O}-$  bedingen die ioneide Addition stark negativer Reste wie  $-\text{ClO}_4$ ,  $-\text{AuCl}_4$ ,  $-\text{SO}_4\text{H}$ ,  $-\text{Br}$ . Aber diese Salze sind noch unbeständig. Uns ist die Isolierung des schön blauen, unbeständigen Perchlorats gelungen. Die Salze gehen leicht in das zugehörige Äthylenoxyd über. Mit schwach negativen Resten, wie Jod, tritt noch keine Farbsalzbildung ein. Das Ausbleiben der Farbreaktion beim chlorierten Produkt wird von der Theorie gefordert. Halogene sind negativierende Auxochrome und heben die positivierende Wirkung der Methoxyle auf.

Die diesen Farbstoffen zugrunde liegenden Carbinol-Basen sind die auxochrom-haltigen Benzpinakone. Tatsächlich haben wir aus Tetra-[dimethylamino-tetraphenyl]-glykol und [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenylglykol] die zugehörigen violetten und roten Farbsalze dargestellt. Die blauen Salze der Tetraoxy- und Tetramethoxy-Reihe erhielten wir nicht aus den Pinakonen, sondern aus ihren Wasser-Abspaltungsprodukten:



Durch Einführung von negativierenden Auxochromen oder Anti-auxochromen in das Tetraphenyl-äthylene müßten Verbindungen entstehen, welche sich ganz entgegengesetzt verhalten müßten, wie die eben besprochenen Äthylene. Während die Äthylene mit positivierenden Auxochromen sich leicht oxydieren lassen und leicht negative Reste addieren unter Bildung von Salzen mit zweiwertigem, farbigem Kation, müßten die Äthylene mit Anti-auxochromen sich schwer oxydieren lassen und leicht positive Reste addieren unter Bildung von Salzen mit zweiwertigem, farbigem Anion.

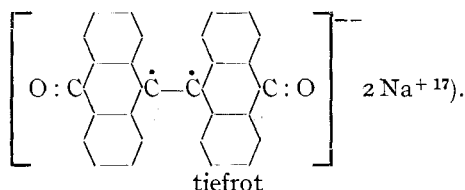
Schon bei der Durchsicht der Literatur zeigt sich, daß schon das vorhandene Tatsachenmaterial diese Folgerungen der neuen Auxochrom-Theorie bestätigt. Bereits Tetraphenyl-äthylene addiert, wie Schlenk<sup>16)</sup> gezeigt hat, unter geeigneten Bedingungen Natrium zum gelbroten Salz:



<sup>14)</sup> A. Behr, B. 5, 277 [1872].    <sup>15)</sup> L. Gattermann, B. 28, 2869 [1895].

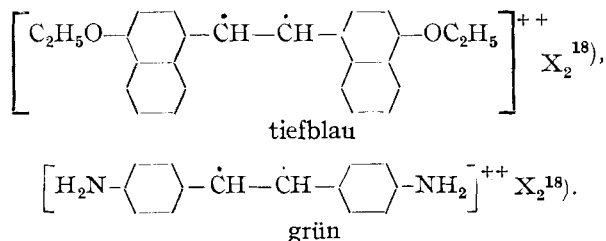
<sup>16)</sup> W. Schlenk, B. 47, 477 [1914].

Diese Verbindung ist noch unbeständig und wird vom Wasser augenblicklich zersetzt zu NaOH und Tetraphenyl-äthan. Durch Einführung des Anti-auxochroms C=O wird das Tetraphenyl-äthylen zu Bianthron. Von diesem leiten sich ganz beständige Salze ab:



Wir sind damit beschäftigt, das Gebiet weiter auszubauen (Dixanthylen-Derivate, Dipyrone, Polynitro-äthylene u. a.) und insbesondere das Gebiet der Tetraphenyl-äthylene mit amphoteren Auxochromen (Tetrabiphenyl-äthylen, Di-biphenyl-äthylen) zu untersuchen. Es kann schon jetzt gesagt werden, daß auch diese Gruppe von Verbindungen sich so verhält, wie die Theorie voraussieht.

Außerdem haben wir analoge Stilben-Derivate untersucht und auch hier eine neue Gruppe von Farbsalzen isoliert (und analysiert) z. B.:



Zum Schluß sei hervorgehoben, daß die Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe schon 1872 von A. Behr und 1906 von R. Willstätter und M. Goldmann, allerdings nur in Lösung, beobachtet wurden. Die genannten Forscher scheinen jedoch das Gebiet nicht weiter bearbeitet zu haben. Durch die neue theoretische Auffassung ist es leicht zugänglich geworden<sup>19)</sup>. Die chinoide Auffassung trug die Gefahr in sich, die einfachste Darstellungsmethode — Addition von Halogen an die Äthylene — übersehen zu lassen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen.

Dargestellt nach S. Fischl<sup>20)</sup>. Wir ergänzen die Beschreibung des Präparats: Derbe, grünelbe Prismen. Schmp. 295—300°. Die gelbe Eisessig-Lösung wird an der Laboratoriumsluft braungrün und schließlich tiefviolett.

<sup>17)</sup> H. Meyer, Monatsh. Chem. **30**, 165 [1909].

<sup>18)</sup> R. Wizinger und O. Lückner, vergl. Ztschr. angew. Chem. **1927**, 594.

<sup>19)</sup> Über diese neue Theorie und die Isolierung der Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe wurde von R. Wizinger schon vorgetragen in der Niederrheinischen Gesellschaft für Naturkunde in Bonn am 8. 2. 1926 (Ztschr. angew. Chem. **1926**, 564) und am 15. 11. 1926 (Referat in der Ztschr. angew. Chem.), außerdem vor Bezirksverein Niederrhein d. Vereins Deutscher Chemiker (Ztschr. angew. Chem. **1927**, 593) am 27. 1. 1927.

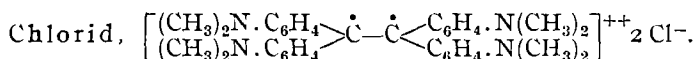
<sup>20)</sup> S. Fischl, Monatsh. Chem. **35**, 525 [1914].

Lösung in konz. Mineralsäuren fast farblos; Oxydationsmittel rufen Blutrot-Färbung hervor, die beim Verdünnen in violett übergeht. Mit Brom-Dampf intensive Violett-Färbung; auf Alkohol-Zusatz schöne violette Lösung. Mit Chlorwasser oder Bromwasser nur schmutzige Färbungen.

Das Verhalten gegen Brom-Dampf, Schwefelsäure und Eisessig kann zur Unterscheidung des Äthylens, Pinakons, Pinalolins, Michlerschen Ketons, Tetramethyldiamino-benzhydrols und Tetramethyldiamino-diphenylmethans dienen:

	Schmp.	mit Bromdampf	mit Schwefelsäure	mit Eisessig
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} = \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	295°	tiefviolett + Alkohol violette Lsg.	fast farblos	gelbe Lösung wird allmähl. violett
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	195°	—	blutrot, + viel Wss. violett farblos	kalt blaßgrün, heiß tiefblau
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	233°	—	—	kalt farblos heiß tiefblau
$[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CO} \dots\dots\dots$	173°	strohgelb	fast farblos	citronengelb
$[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	96°	tiefblau + Alkohol blaue Lösung	gelb	violettblau
$[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2 \dots\dots\dots$	91°	tiefblau + Alkohol blaue Lösung	farblos	fast farblos

#### Farbsalze aus Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen.

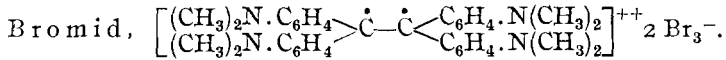


Über eine Lösung von 2 g Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen in 100 ccm  $\text{CCl}_4$  wird unter dauerndem Schütteln vorsichtig Chlor geleitet. Violetter Niederschlag. (Bei unvorsichtigem Arbeiten braune Zersetzungsprodukte.) Sobald Bildung des violetten Niederschlags aufhört, absaugen, nachwaschen mit trockenem Äther, trocknen auf Ton im Vakuum.

Mikrokrystallines, violettes Pulver mit goldgrünem Oberflächenglanz. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig mit schön dunkelvioletter Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin. Beim Liegen an feuchter Luft backt das Pulver allmählich zusammen. Zersetzt sich im Laufe mehrerer Tage. In der Hitze Zersetzung. Mit konz. Schwefelsäure rote Lösung unter Entwicklung von HCl.

Für die Analyse wurden 1.5 g Chlorid in 100 ccm Chloroform gelöst (in der Kälte, in der Wärme Zersetzung). Zugegeben 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Im Laufe einiger Stunden Ausscheidung goldgrün schillernder Nadelchen. Absaugen, nachwaschen mit  $\text{CCl}_4$ , trocknen im Vakuum.

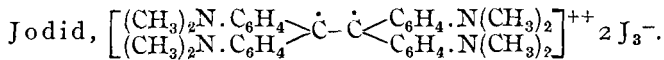
o.1840 g Sbst.: 0.0930 g AgCl. —  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 12.50.



2 g Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen in 100 ccm  $\text{CCl}_4$  lösen. Zugeben erst 70 ccm einer Lösung von Brom in  $\text{CCl}_4$ , welche in 1 ccm 0.2 g Brom enthält; dann kleine Anteile, bis kein violetter Niederschlag mehr erfolgt. 2 g absolut reines Äthylen brauchen 103 ccm Bromlösung. Niederschlag absaugen, nachwaschen mit Äther, trocknen auf Ton. Bei vorsichtigem Arbeiten ist das Produkt ganz rein. Ausbeute quantitativ.

Umkrystallisieren wie beim Chlorid. Goldiggrüne Nadelchen. In festem Zustand haltbar. In Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin,  $\text{CCl}_4$ . Beim Erhitzen Zersetzung unter Entfärbung.

0.1694 g Sbst.: 0.1947 g AgBr. —  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Br}_6$ . Ber. Br 48.74. Gef. Br 48.91.



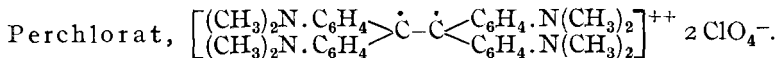
Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen in  $\text{CCl}_4$  lösen und Jod, gelöst in  $\text{CCl}_4$ , zugeben, bis kein dunkelvioletter Niederschlag mehr entsteht. Jod-Überschuß unbedenklich. Ausbeute quantitativ. Mit Jodlösung von bekanntem Gehalt kann man das Äthylen geradezu titrieren. Absaugen, nachwaschen mit  $\text{CCl}_4$ , trocknen an Luft. Umkrystallisieren durch Auflösen in Chloroform (0.75 g in 100 ccm) und Zugabe des anderthalbfachen Volumens  $\text{CCl}_4$ . Schöne, goldiggrüne Nadeln oder Blättchen.

Oder: 2 g Äthylen unter Erwärmen lösen in 50 ccm Chloroform; zugeben Lösung von 3 g Jod in möglichst wenig warmem Chloroform. Nach einiger Zeit krystallisiert das Jodid aus. Aus der Mutterlauge krystallisiert auf Zusatz des gleichen Volumens  $\text{CCl}_4$  noch eine kleine Menge aus.

Schöne, lange, goldiggrüne Nadeln oder Blättchen. In Wasser, Alkohol, Eisessig nur spurenweise löslich, in Chloroform zu etwa 1%, leicht löslich in Nitro-methan und Aceton, ganz unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Tetra-chlorkohlenstoff. Beim Erhitzen Zersetzung. Mit Silbernitrat sofort tiefviolette Lösung des Nitrats unter Abscheidung von AgJ.

0.2012 g Sbst.: 0.2245 g AgJ (nach Baubigny).

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{J}_6$ . Ber. J 60.64. Gef. J 60.31.



2 g Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen lösen in 25 ccm Eisessig. Zugeben Eisessig-Lösung von 2 g Bleitetraacetat. Lösung wird tiefviolett. Verdünnen mit 100 ccm Wasser. Zugeben Lösung von Natriumperchlorat. Farbstoffperchlorat fällt krystallin aus. Absaugen, nachwaschen mit Wasser, trocknen.

Krystallines Pulver mit goldiggrünem Oberflächenglanz. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin,  $\text{CCl}_4$ , Essigester. In kaltem Eisessig wenig löslich, leichter in heißem Eisessig; kann daraus umkrystallisiert werden. In Überchlorsäure rote Lösung, durch Wasser wird es wieder ausgefällt.

0.0962 g Sbst.: 0.0371 g AgCl. —  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 10.04. Gef. Cl 9.91.

Lösungen beliebiger Farbsalze können erhalten werden durch Erwärmen von Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen mit Säuren und Wasserstoff-superoxyd oder anderen Oxydationsmitteln. Bei Überschuß von Säure ist



die Lösung blutrot, wird aber beim Verdünnen violett. Dargestellt wurden so Lösungen des Chlorids, Sulfats, Nitrats, Phosphats, Oxalats usw. Die Lösung des Acetats wird auch bequem erhalten durch Zugabe der berechneten Menge Bleitetraacetat zur Eisessig-Lösung des Äthylens. Durch Zugabe von Überchlorsäure, Platinchlorwasserstoffsäure, Goldchlorwasserstoffsäure werden die entsprechenden schwerlöslichen Salze ausgefällt.

#### Tetra-[dimethylamino-phenyl]-glykol.

Darstellung nach S. Fischl<sup>21)</sup>. Der Beschreibung fügen wir hinzu: Die blutrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen violett. In kaltem Eisessig Lösung schwach bläulich, in der Hitze Umschlag nach tief dunkelblau. Die Lösung in Alkohol wird beim Erwärmen mit einer Spur einer starken Säure ebenfalls tief dunkelblau<sup>22)</sup>. Mit Bromdampf keine Farbreaktion, es wird lediglich mißfarben.

#### Farbsalze aus Tetra-[dimethylamino-phenyl]-glykol.

2 g Tetra-[dimethylamino-phenyl]-glykol lösen unter Kühlung in 6 ccm konz. Schwefelsäure. Blutigrote Lösung eingießen in 100 ccm 15-proz. Natriumacetat-Lösung. Filtrieren. Mit Natriumperchlorat-Lösung fällt das Perchlorat, das in jeder Hinsicht identisch ist mit dem aus dem Äthylen hergestellten.

0.0838 g Sbst.: 0.0345 g AgCl. —  $C_{34}H_{40}N_4O_8Cl_2$ . Ber. Cl 10.04. Gef. Cl 10.18.

Ausbeute wechselnd, da das Pinakon durch konz. Schwefelsäure in das Pinakolin umgelagert wird. Mit Jod-Jodkalium-Lösung statt Überchlorsäure erhält man das Jodid, das in Eigenschaften und Analyse mit dem Anlagerungsprodukt von Jod an das Äthylen übereinstimmt.

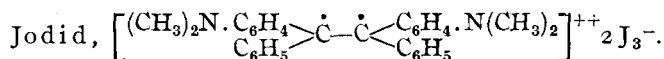
#### Farbsalze aus [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenyl-äthylen].

0.5 g feinstzerriebenes [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenyl-äthylen]<sup>23)</sup> werden mit etwas Alkohol befeuchtet und in 10 ccm Wasser suspendiert. Unter Schütteln vorsichtig Chlor einleiten. Sobald tiefrote Lösung entstanden ist, abfiltrieren. Ungelöstes Äthylen wieder in 10 ccm Wasser aufschlänmen und wieder vorsichtig Chlor einleiten. Vorgang wiederholen, bis nahezu alles gelöst ist. Lösung in gutem Vakuum unter ganz gelindem Erwärmen fast zur Trockne eindampfen und schließlich im Vakuum über Phosphor-pentoxyd völlig trocknen.

Tiefrote, krystalline Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin,  $CCl_4$ . Wenig beständig, sogar im festen Zustand.

Auch bei vorsichtigem Arbeiten läßt sich die Chlorierung im Kern nicht völlig vermeiden, daher zeigen die Analysen stets zu hohe Chlorwerte.

0.1022 g Sbst.: 0.0722 g AgCl. —  $C_{30}H_{30}N_2Cl_2$ . Ber. Cl 14.52. Gef. Cl 17.56.



Darstellung und Umkrystallisieren wie beim Jodid des Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylens.

<sup>21)</sup> S. Fischl, *Monatsh. Chem.* **34**, 346, **35**, 523.

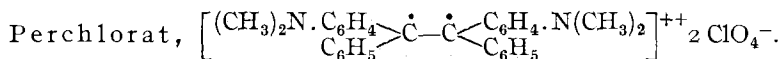
<sup>22)</sup> Mit der Aufklärung dieser Reaktion sind wir beschäftigt. Das zugehörige Pinakolin zeigt die gleiche Reaktion.

<sup>23)</sup> R. Willstätter und M. Goldmann, *B.* **39**, 3768 [1906].

Fast schwarze Nadeln. Durchaus beständig. Beim Erhitzen Zersetzung. In Wasser, Alkohol schwer löslich, etwas löslich in Eisessig, leichter in Chloroform mit roter Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin,  $\text{CCl}_4$ .

0.3060 g Sbst.: 0.3858 g AgJ (nach Baubigny).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{J}_6$ . Ber. J 68.33. Gef. J 68.14.

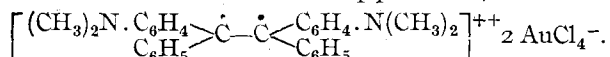


1 g feinst zerriebenes [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenyl-äthylen] wird mit einer konz. Lösung von 3 g Eisenchlorid vorsichtig erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist. Filtrieren. Zugeben Lösung von Natriumperchlorat. Farbstoff-Perchlorat fällt aus und wird nach einigem Stehen krystallin. Absaugen, nachwaschen mit wenig Wasser, trocknen an der Luft.

Tiefdunkelrote Nadelchen. In Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform ziemlich löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin,  $\text{CCl}_4$ .

0.1123 g Sbst.: 0.0490 g AgCl. —  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 11.36. Gef. Cl 11.05.

Goldchlorid-Doppelsalz,



Auflösen von 1 g [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenyl-äthylen] wie beim Perchlorat angegeben. Rote Lösung auf 30 ccm verdünnen. Dann tropfenweise Goldchlorwasserstoffsäure zugeben, bis nichts mehr ausfällt. Absaugen, nachwaschen mit Wasser, trocknen.

Tiefdunkelrotes, krystallines Pulver. Unlöslich in Wasser, ein wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, löslich in Nitro-methan, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin,  $\text{CCl}_4$ .

0.1049 g Sbst.: 0.0380 g Au. —  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Au}_2$ . Ber. Au 35.95. Gef. Au 36.18.

Weitere Salze, z. B. Sulfat und Nitrat, wurden dargestellt durch doppelten Umsatz des Chlorids mit Silbersalzen und Eindunsten der alkoholischen (oder wäßrigen) Lösung im Vakuum. Sie sind auch erhältlich aus dem Äthylen, Säure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{PbO}_2$ .

Farbsalze aus [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenyl-glykol].

0.5 g [Tetramethyl-diamino]-[tetraphenyl-glykol]<sup>24)</sup> in 20 ccm konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen lösen. Sobald Lösung tiefblutrot, mit 20 ccm Wasser verdünnen. Tropfenweise Goldchlorwasserstoffsäure zugeben. Es fällt das Chlorgold-Doppelsalz aus. Absaugen, nachwaschen mit Wasser, trocknen. Das Produkt ist in jeder Beziehung identisch mit dem Chlorgold-Doppelsalz aus dem Äthylen.

0.0784 g Sbst.: 0.0280 g Au. —  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Au}_2$ . Ber. Au 35.95. Gef. Au 35.70.

Bei Zugabe von Platinchlorwasserstoffsäure, Jod-Jodkalium-Lösung, Quecksilberchlorid-Lösung zur roten salzsauren Lösung wird das Chloroplatinat, Jodid, Quecksilberchlorid-Doppelsalz erhalten. Zur Herstellung des Perchlorats wird die konz. salzsaure Lösung nur mit 10 ccm Wasser verdünnt und dann mit Natriumperchlorat-Lösung versetzt.

Tetra-[amino-phenyl]-äthylen.

Wurde dargestellt durch Reduktion von Diamino-benzophenon oder [Tetranitro-tetraphenyl]-äthylen. Beide Produkte sind in jeder Beziehung identisch, die Mischprobe zeigt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung<sup>25)</sup>.

<sup>24)</sup> R. Willstätter und M. Goldmann, l. c.

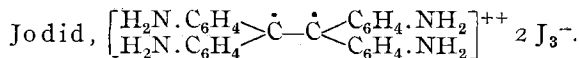
<sup>25)</sup> Die genaue Darstellungsweise wird demnächst beschrieben werden. Wir sind mit der Verbesserung derselben beschäftigt. Als Nebenprodukte erhielten wir das zugehörige Pinakon und Pinakolin.

Schmp. 250°. Kleine, hellgelbe Nadelchen. Wird an der Luft sehr bald grün. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform,  $\text{CCl}_4$ , schwer löslich in Petroläther, Äther, unlöslich in Wasser. Mit Chlor oder Bromdampf wird das feste Äthylen grünschwarz, auf Zusatz von Wasser, Alkohol oder Eisessig schön dunkelgrüne Lösung. Lösung in konz. Mineralsäuren farblos.

4.380 mg Sbst.: 12.650 mg  $\text{CO}_2$ , 2.41 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.761 mg Sbst.: 0.468 ccm N (19°, 720 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4$ . Ber. C 79.54, H 6.17, N 14.29. Gef. C 79.68, H 6.23, N 13.8.

Farbsalze aus Tetra-[amino-phenyl]-äthylen.

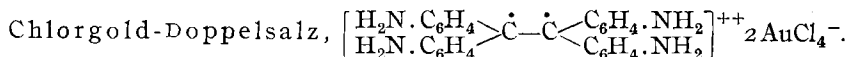


0.5 g [Tetraamino-tetraphenyl]-äthylen lösen in 25 ccm Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, zugeben Lösung von 1 g Jod im gleichen Lösungsmittel. Schwarzer Niederschlag. Absaugen, nachwaschen mit  $\text{CCl}_4$  bzw. Benzol, dann mit Äther. Trocknen an der Luft. Kann durch Eindunstenlassen der alkoholischen Lösung umkrystallisiert werden.

Schwarzes, krystallines Pulver. In Wasser etwas löslich, löslich in Alkohol, Eisessig, Nitro-methan, unlöslich in Äther, Benzol,  $\text{CCl}_4$ , Ligroin. Beim Erhitzen Zersetzung.

0.2520 g Sbst.: 0.3080 g AgJ (nach Baubigny).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{J}_6$ . Ber. J 66.03. Gef. J 66.33.



0.4 g Äthylen mit 15 ccm 10-proz. Eisenchlorid-Lösung gelinde erwärmen, bis nahezu alles gelöst ist. Tiefdunkelgrüne Lösung. Filtrieren. Verdünnen auf 50 ccm. Zugeben eines geringen Überschusses von Goldchlorwasserstoffsäure. Fast schwarzer Niederschlag. Schnell absaugen, nachwaschen mit Wasser, trocknen auf Ton. Kann durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther umkrystallisiert werden. Dunkelgrüne Nadeln.

Unlöslich in Wasser. In Alkohol, Eisessig, Nitro-methan löslich, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

0.1128 g Sbst.: 0.0410 g Au. —  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Au}_2$ . Ber. Au 36.15. Gef. Au 36.35.

Überführung von Farbsalzen in die Äthylene.

a) 2.0 g Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylenhexajodid mit 5 g Ullmann-Kupfer und 50 ccm Chloroform etwa 4 Stdn. geschüttelt. Dann ist die Chloroform-Lösung grün. Chloroform bis fast zur Trockne abdestillieren, Rückstand 3-mal mit je 50 ccm Benzol bis zum beginnenden Sieden erwärmen. Vereinigte Benzol-Lösungen filtrieren und eindampfen bis auf ca. 25 ccm. Zugeben doppeltes Volumen Ligroin oder Petroläther. Tetra-[dimethylamino-phenyl]-äthylen krystallisiert aus. Schmp. unscharf 295—300°. Mit Äthylen aus Michlers Keton keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Reaktionen mit Bromdampf, Eisessig, Schwefelsäure ebenfalls wie bei diesen.

b) 1.5 g [Tetramethyldiamino-tetraphenyl]-äthylenhexajodid mit 5 g Kupferpulver in 50 ccm Chloroform behandeln wie unter a). Hellgelbe Chloroform-Lösung filtrieren. Einengen bis auf ca.  $\frac{1}{6}$ . Zugeben ca. 10 bis 15 ccm Alkohol. Das Äthylen fällt in gelben Nadeln aus. Nach noch-

maligem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol. Schmp. 224°. Mit Äthylen aus Dimethylamino-benzophenon keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Farbreaktionen mit Brom, Eisenchlorid wie bei diesen.

#### Derivate des Tetra-[oxy-phenyl]-äthylens.

Tetra-[oxy-phenyl]-äthylen<sup>26)</sup> wird mit Bromdampf fast schwarz, nach Eisessig-Zusatz blaue Lösung, mit mehr Eisessig rotviolette Lösung, mit Alkohol dagegen braunrote Lösung.

Anhydro-tetra-[oxy-phenyl]-glykol, 
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \end{array}$$

In Eisessig rote Lösung. Auf Zusatz von wenig Überchlorsäure rotviolett, mit mehr Überchlorsäure rein tiefblau. In Alkalien blaugrüne Lösung.

Perchlorat,  $[(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot - \text{C} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2]^{++} (\text{ClO}_4)_2$ .

0.7 g Anhydro-tetra-[oxy-phenyl]-glykol mit ca.  $\frac{1}{2}$  ccm Eisessig anfeuchten. Zugabe 2 ccm Überchlorsäure (70%  $\text{HClO}_4$ ). Einige Minuten gelinde erwärmen unter Schütteln. Kühlen. Nach 20 Min. auf Ton streichen. Trocknen im Vakuum-Exsiccator.

Schwarzblaues Pulver. Wird durch Wasser und Alkohol sofort zersetzt. Ganz wenig Eisessig löst blau, mehr violett bis rot (Abspaltung von  $\text{HClO}_4$ ).

0.2017 g Sbst.: 0.0995 g  $\text{AgCl}$ . —  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 11.92. Gef. Cl 12.21.

#### Derivate des Tetra-[methoxy-phenyl]-äthylens.

Eisessig-Lösung des Tetra-[methoxy-phenyl]-äthylens<sup>27)</sup> wird mit  $\text{PbO}_2$  vorübergehend blau (unbeständiges Acetat). Festes Tetra-[oxy-phenyl]-äthylen wird mit Bromdampf vorübergehend intensiv blau, ebenso in Eisessig-Lösung (unbeständiges Bromid). Dieselben Färbungen treten auf beim Behandeln der Eisessig-Lösung des Äthylens mit konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure und Oxydationsmitteln (Farbsalze). Mit Jod keine Farb-reaktion.

Tetra-[methoxy-phenyl]-äthylenoxyd löst sich in Eisessig farblos, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure, Überchlorsäure, Goldchlorwasserstoffsäure ziemlich beständige, intensive Blaufärbung (Farbsalze).

Perchlorat,  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \dot{\text{C}} - \dot{\text{C}} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{array} \right]^{++} (\text{ClO}_4)_2^-$ .

0.45 g Tetra-[methoxy-phenyl]-äthylen, 0.41 g Silberperchlorat, 0.25 g Jod einzeln in möglichst wenig Eisessig lösen. Zur Äthylen-Lösung erst Jodlösung, dann Silberperchlorat-Lösung zugeben; intensive Blaufärbung, Niederschlag von  $\text{AgJ}$ . Filtrieren unter völligem Abschluß der Luft-Feuchtigkeit (Sinter-Tiegel). Zu Filtrat 10-faches Volumen absol. Äther zugeben.

Tiefblauer, mikrokrystalliner Niederschlag. Absitzenlassen, Hauptmenge der Flüssigkeit abgießen, Niederschlag mit Rest der Flüssigkeit auf vorgetrocknete kalte Tonplatten gießen. Trocknen im Vakuum.

Mikrokrystallines, schön tiefblaues Pulver. Im Vakuum-Exsiccator einige Tage haltbar. Löst sich in Eisessig blau, Lösung einige Zeit haltbar. Mit Chloroform oder Alkohol augenblickliche Zersetzung. Durch Luft-Feuchtigkeit backt es zusammen unter Zersetzung.

<sup>26)</sup> A. Behr, B. 5, 277 [1872].

<sup>27)</sup> L. Gattermann, B. 28, 2869 [1895].

(Analyse ergab nicht genau stimmende Werte, da das Präparat noch etwas AgJ enthielt.) Seine Zusammensetzung ließ sich indirekt bestimmen: Das Salz wurde gelöst in Eisessig und zur blauen Lösung Natriumacetat zugegeben. Sofortige Entfärbung. Aus der Lösung schied sich beim Einengen das Äthylenoxyd aus. Mit Äthylenoxyd nach Gattermann keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Das Präparat gab mit Eisessig und Überchlorsäure sofort intensiv blaue Lösung; auf Zusatz von Äther fiel wiederum das Perchlorat aus.

#### 249. R. Lang: Notiz über katalytische Wirkungen des Silberchlorids bei Oxydations-Reduktions-Vorgängen.

[Aus d. Laborat. für anorgan., physikal. u. analyt. Chemie  
d. Deutsch. Technisch. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

An etwas unauffälliger Stelle<sup>1)</sup> vermerkte ich kurz die Beobachtung, daß Mn(III)-Salz in Gegenwart von Silberchlorid, Natriumchlorid und verd. Schwefelsäure unter Chlor-Entbindung reduziert wird, und schrieb diese bei Abwesenheit von Silbersalz praktisch nicht stattfindende Reaktion der katalytischen Wirkung von fein verteiltem Silberchlorid zu.

Diese Reaktion scheint indessen nicht näher bekannt geworden zu sein; darum, ferner weil die Silberchlorid-Katalyse, wie im Folgenden kurz gezeigt wird, bei ähnlichen Vorgängen wirksam ist und analytisch verwertet werden kann, soll hier ausdrücklich auf dieselbe hingewiesen werden.

Durch Versuche wurde Folgendes festgestellt: Eine Mangansulfat-Lösung mit etwa 0.2 g Mn wurde durch Zusatz von konz. Salzsäure auf eine Konzentration von 2.5-n. HCl gebracht; hierauf wurden 20 ccm  $n/_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zugefügt. Die entstandene braune Mn(III, IV)-Chlorid-Lösung blieb 3 Tage stehen. Sie zeigte nach dieser Zeit keine nach außenhin merkbare Veränderung und roch kaum nach Chlor. Nun wurden 5 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> zugefügt. Daraufhin entfärbte sich die Lösung innerhalb einiger Minuten vollkommen und nahm intensiven Chlor-Geruch an. Durch  $3/4$ -stdg. Durchblasen eines kräftigen Luftstromes wurde das Chlor aus der Lösung fortgebracht. Zugefügtes Kaliumjodid und Stärke riefen jetzt keine Blaufärbung hervor. Es war nunmehr das gesamte Mangan als Manganosalz vorhanden. Ebenso wie diese mehrere Tage alte verhielt sich auch eine frisch bereitete Mn(III, IV)-Salz-Lösung von gleicher HCl-Konzentration gegen Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei geringerer, etwa  $n/_{2}$ -HCl-Konzentration bewirkt der Zusatz des Silbernitrates erst bei Siedehitze rasche Reduktion des Mn(III, IV)-Chlorids. Auch in alkalischer Lösung gefälltes Mangandioxyd-Hydrat wurde nach Herstellung einer  $n/_{2}$ -HCl-Konzentration und Zufügen von Silbernitrat durch etwa 15 Min. lang fortgesetztes Kochen vollständig reduziert. Ohne den Zusatz von Silber-Lösung konnte bei der gleichen HCl-Konzentration stundenlang gekocht werden, ohne daß Mangandioxyd-Hydrat in größerem Umfange reduziert worden wäre.

Weiter zeigte eine etwa  $n/_{1}$ -salpetersaure Cerinitrat-Lösung nach Zusatz von 10 ccm HCl (1:1) zunächst keine Veränderung und nahm erst allmählich Chlor-Geruch an. Dagegen entfärbte sich die Cerisalz-Lösung fast

<sup>1)</sup> R. Lang, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 197 [1926].