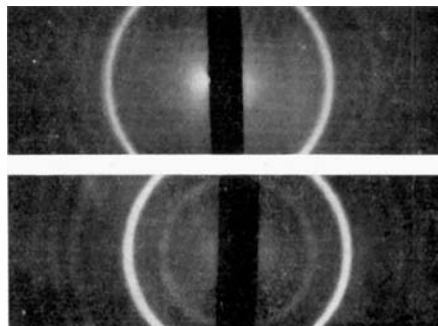


Die Mischprobe mit *d*-Isoketopinsäure (Schmp. 250°) zeigt den Schmp. 255° (unter Zers.).

Die Debye-Scherrer-Diagramme¹³⁾ der beiden Säuren sind in der Abbild. wiedergegeben.



Semicarbazon: Farblose Plättchen aus Alkohol, Schmp. 252—253° (unter Zers.). Die Mischprobe mit dem Isoketopinsäure-semicarbazon (Schmp. 255°) schmilzt bei 249—250° (kleine Erniedrigung).

2.990 mg Sbst.: 0.441 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.49.

236. Deodata Krüger und Fridel Oberlies: Katalytische Oxydation aromatischer Amine an der Oberfläche negativer Adsorbentien, II. Mitteil.: Verwirklichung eines verschiedenen Reaktionsverlaufes bei der Oxydation von Dimethylanilin und einigen seiner Homologen an Bentonit und an anderen Oberflächen.

(Aus Berlin eingegangen am 2. September 1941.)

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde über den Übergang von Mono- und Dimethylanilin in Triphenylmethanfarbstoffe an der Oberfläche von Cellulosefasern mit freien CO_2H -Gruppen berichtet und erwähnt, daß dieselbe Reaktion -- und zwar noch wesentlich rascher als bei Cellulose -- bei verschiedenen Silicaten eintritt. Sie ist demnach keineswegs für eine bestimmte Atomgruppierung charakteristisch, also auch nicht, wie Eisenack²⁾ annahm, für Silicatkomplexe. Voraussetzung scheint lediglich eine Oberfläche mit negativ polaren freien Affinitäten zu sein, die die Adsorption des aromatischenamins und seiner weiteren basischen Oxydations- und Kondensationsprodukte unter Bildung salzartiger oder salzähnlicher Komplexe ermöglicht. Titandioxyd verfärbt sich nicht in einer Dimethylanilin-Atmosphäre. Daß bei negativen Adsorbentien die Reaktion auf feinere Unterschiede im Gitterbau wenig anspricht, geht auch daraus hervor, daß

¹³⁾ Sie wurden mit Cu-K α -Strahlung ausgeführt.

¹⁾ B. 74, 663 [1941].

²⁾ Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 1938, 305.

z. B. Talkum und gewisse Kaoline (Schnaittenbacher Kaolin) sich sehr ähnlich verhalten oder daß lufttrockner, bei 105° getrockneter und auf verschiedene höhere Temperaturen erhitzter Asbest (kanadischer Pappenasbest) erst ab 800° eine merkliche Abnahme der Farbstoffbildung erkennen läßt, obwohl die auf 700° erhitzte Probe schon 12.5% Wasser, also über 90% ihres Krystallwassers (Glühverlust bei 900° 13.38%), verloren hat; auch bei Kaolin verändert der oberhalb etwa 400° rasch zunehmende Gewichtsverlust sein Anfärbevermögen in Dimethylanilin-Atmosphäre nicht in auffälliger Weise. Die Reaktion kann also zur Differenzierung von Silicaten nur mit großer Vorsicht herangezogen werden, um so mehr als die Intensität der Violettfärbung, d. h. die Menge des gebildeten Farbstoffs, in hohem Maße von der Größe der freiliegenden Oberfläche abhängt, die in vielen Fällen nicht durch die Struktur des Materials, sondern durch den Grad der mechanischen Aufbereitung bedingt ist.

Nicht nur der Eintritt der Farbstoffbildung überhaupt, sondern auch der Ablauf der Reaktion erwies sich ferner im allgemeinen als weitgehend unspezifisch. Cellulosefasern und verschiedene pulverige oder faserige Silicate nehmen zwar in einer Dimethylanilin-Atmosphäre eine etwas verschiedene — mehr rot- oder blautichig-violette Nuance an, und es liegt zunächst nahe, dies darauf zurückzuführen, daß an verschiedenen Adsorbenzien verschieden hoch methylierte Homologe des Krystallvioletts entstanden sind.

Der Mechanismus des Überganges von Dimethylanilin in Triphenylmethanfarbstoffe ist im einzelnen noch unklar; als erste Stufe ist aber wohl Entmethylierung eines Teils des Dimethylanilins anzunehmen, und das so entstandene Monomethylanilin beteiligt sich dann zusammen mit unverändertem Dimethylanilin an der Kondensation zum Triphenylmethanderivat, derart, daß bei den technischen Verfahren der Oxydation von Dimethylanilin in Lösung im allgemeinen Gemische verschieden hoch methylierter Farbstoffe erhalten werden. Es wäre nun sehr wohl möglich gewesen, daß infolge von Unterschieden in der Adsorbierbarkeit, Polarisation u. a. der Moleküle der beiden Basen an verschiedenen Oberflächen³⁾ die Beteiligung des Mono- oder Dimethylanilins am Aufbau der Farbstoffmoleküle begünstigt würde und damit an den verschiedenen Adsorbenzien im Methylierungsgrad verschiedene Farbstoffe entstehen.

Die absorptionspektroskopische Untersuchung der Lösungen der mit Alkohol extrahierten Farbstoffe hat jedoch diese Vermutung nicht bestätigt; das Absorptionsmaximum des gebildeten Farbstoffes ist in allen Fällen dasselbe und mit demjenigen von Krystallviolett identisch (vergl. Abbild. 1)⁴⁾. Der manchmal etwas abweichende Farbton der Pulver und Fasern beruht also nicht auf einer verschiedenen Natur des vorhandenen Farbstoffs. Wenn auch mit einer Veränderung der Absorptionskurve in der Adsorptionsschicht zu rechnen ist⁵⁾, so beruht doch im vorliegenden Falle der verschiedene Farbton mancher Präparate wohl mindestens teilweise auf dem gleichen Effekt, der den starken Dichromatismus von Krystallviolett-Lösungen hervorruft. Auch bei Monomethylanilin und in

³⁾ Vergl. hierzu Gortner, Trans. Faraday Soc. **36**, 65 [1940].

⁴⁾ Die Absorptionsmessungen wurden am Kaiser Wilhelm-Institut für Silicat-Forschung, Berlin-Dahlem, ausgeführt. — Der Maßstab der Kurven ist verschieden, so daß die Höhe der Maxima kein Maß für die gebildete Farbstoffmenge darstellt.

⁵⁾ Vergl. J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937; ferner für basische Farbstoffe: D. Krüger, Melliand Textilber. **12**, Heft 8 [1941].

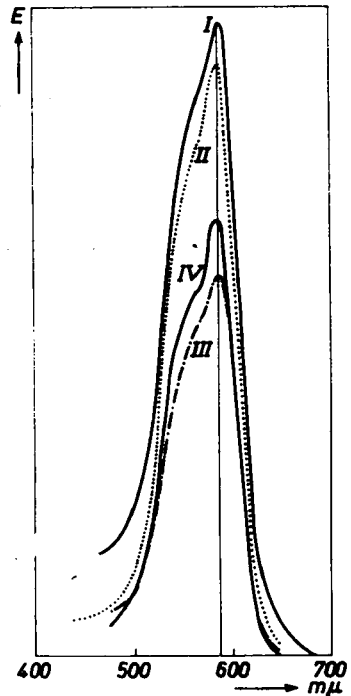
einer gemischten Monomethylanilin-Dimethylanilin-Atmosphäre sind die an Cellulosefasern, Kaolin und Asbest gebildeten Farbstoffe identisch.

Bei der katalytischen Oxydation von Dimethylanilin an Cellulose- oder Silicatoberflächen ist die Bildung irgendwelcher Vorstufen des Krystallvioletts optisch nicht erkennbar. Tetramethyl-4,4'-diaminobenzhydrol (Michlers Hydrol), das man schematisch als Zwischenprodukt formulieren könnte, liefert in Berührung mit Cellulosefasern, Kaolin u. a. sofort tiefblaue Salze. Beim Stehenlassen dieser Stoffe in einer Dimethylanilin-Atmosphäre ist jedoch eine der Violettfärbung vorangehende Blaufärbung nicht festzustellen. Dies entspricht dem Befund, daß das Tetramethyldiaminobenzhydrol an den genannten Oberflächen nicht beständig ist, sondern sich rasch unter Bildung violetter Farbstoffe zersetzt (s. a. weiter unten).

Die Oxydation des Dimethylanilins verläuft aber an den bisher genannten Oberflächen nicht nur in bezug auf die eigentliche Farbstoffbildung weitgehend einheitlich, sondern auch diejenigen Reaktionen, die die bekannte Bräunung aromatischer Amine an der Luft herbeiführen, finden an diesen Oberflächen innerhalb der hier angewandten Reaktionszeiten, bei denen die Bildung der Triphenylmethanfarbstoffe praktisch abgeschlossen ist, nicht in merklicher Umfang statt. Weder bei Cellulosefasern noch bei Kaolin, Asbest u. a. ging der Violettfärbung in der Dimethylanilin-Atmosphäre eine Mißfärbung voraus, und die blavioletten Färbungen blieben im allgemeinen auch bei längerem Stehenlassen in der Dimethylanilin-Atmosphäre rein. Offenbar wird also an diesen Oberflächen die Farbstoffbildung erheblich stärker katalysiert als andere Oxydationsvorgänge, die bei aromatischen Aminen eintreten können.

Dagegen läuft Bentonit in der Dimethylanilin-Atmosphäre in wenigen Minuten (das Sichtbarwerden der Violettfärbung bei anderen Silicaten erfordert mindestens eine Reihe von Stunden, oft Tage) von der Oberfläche des Pulvers her gelb und bald darauf grünlich an. Die Grünfärbung wird dann allmählich schmutzig hellgrau und macht schließlich einer Violettfärbung Platz, die bei weiterem Stehenlassen sehr tief wird. Das Sichtbarwerden der Violettfärbung tritt dabei an Bentonit nicht, wie man aus seiner größeren Oberflächenentwicklung⁹⁾ erwarten möchte, früher, sondern wesentlich später ein als an Kaolin, Asbest u. a. Offenbar sind an Bentonit andere Arten des Verlaufs der Oxydation von Dimethylanilin gegenüber der Krystallviolett-Bildung bevorzugt. Geisenheimer Bentonit und amerikanischer Bentonit verhalten sich dabei grundsätzlich gleich.

⁹⁾ Vergl. Eitel u. Radczewski, Naturwiss. 28, 397 [1940].



Abbild. 1. Lichtabsorption.

- I. Asbest-Farbstoff
- II. Zellstoff-Farbstoff
- III. Kaolin-Farbstoff
- IV. Krystallviolett

Ähnlich reagierten auch verschiedene Bleicherden⁷⁾. Dagegen färbten sich verschiedene Tone (Großalmeroder Hafenton, Wildsteiner Blauton, Klingenbergertone), die in anderen Eigenschaften zwischen Kaolin und Bentonit liegen, über Dimethylanilin zwar z. Tl. etwas rascher und intensiver violett als Zettlitzer und insbesondere Schnaittenbacher Kaolin, verhielten sich aber untereinander praktisch gleich und zeigten die bei den Bentoniten und Bleicherden beobachteten Erscheinungen auch nicht andeutungsweise.

Es gelingt nun sogar, bei Bentonit die Bildung von Krystallviolett in der Dimethylanilin-Atmosphäre vollständig zu unterdrücken, und zwar wenn man die Reaktion in Gegenwart der Dämpfe aromatischer Aldehyde stattfinden läßt, also z. B. in einen Exsiccator, in dem Bentonit in dünner Schicht ausgebreitet ist, ein Schälchen mit Dimethylanilin und ein Schälchen mit Benzaldehyd stellt. Während bei Kaolin und Asbest die gleichzeitige Gegenwart von Benzaldehyddampf lediglich die Wirkung hat, die Bildung von Krystallviolett zu verlangsamen und zu verringern, ohne die Natur des Farbstoffes zu verändern, nehmen die Bentonite in Dimethylanilin-Benzaldehyd-Atmosphäre, nachdem sie wie über Dimethylanilin allein rasch gelb und danach hellgrün angelaufen sind, in einigen Tagen schön grüne bis blaugrüne Färbungen an, und nach der Entfernung des adsorbierten Dimethylanilins und Benzaldehyds durch Extraktion mit Äther, Benzol, Alkohol u. a.⁸⁾ werden leuchtend und intensiv blaue bis blaugrüne Präparate erhalten.

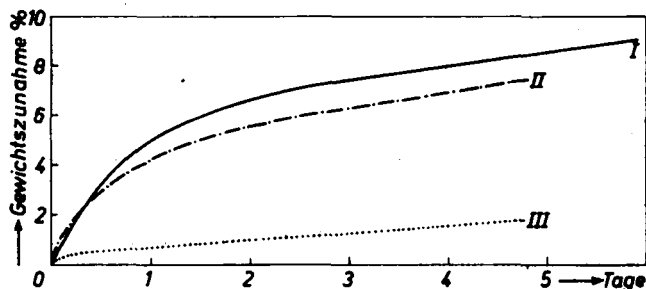
Man beobachtet dabei, daß die äther- oder benzolfeuchten Bentonite beim Liegen an der Luft zwecks vollständigen Abdunstens des organischen Lösungsmittels noch eine ausgesprochene Vertiefung der Farbe durchmachen. Nicht extrahierte Präparate — so wie sie aus dem Exsiccator kommen — zeigen die Erscheinung ebenfalls, sie wird aber bei diesen durch eine schmutziggelbe Verfärbung überlagert, die durch die Entstehung bräunlicher Oxydationsprodukte des noch in beträchtlicher Menge vorhandenen adsorbierten Dimethylanilins hervorgerufen wird. Die rasche, charakteristische Farbvertiefung an der Luft tritt aber anscheinend nur bei solchen extrahierten Präparaten ein, die noch Benzaldehyd enthalten, der dem Bentonit ziemlich hartnäckig anhaftet; möglicherweise spielt dieser hierbei die Rolle, im Verlauf seiner eigenen Oxydation aktiven Sauerstoff zu liefern, der dann eine weitere Oxydation der gebildeten farbigen Verbindung bzw. ihrer Vorstufen herbeiführt.

Im Gegensatz zu den über Dimethylanilin allein entstehenden hellgrünen bzw. graugrünen Zwischenstufen sind nun die bei Gegenwart von Benzaldehyd erhaltenen schön blaugrünen Produkte mindestens Monate hindurch beständig, und ihre intensive und leuchtende Farbe weist darauf hin, daß hier nach einem, von dem zur Krystallviolett-Bildung

⁷⁾ Für die Überlassung von Proben danken wir der Süddeutschen A.-G., München, der Bleichton G. m. b. H., München, und der Norddeutschen Chemischen Fabrik in Harburg.

⁸⁾ Die Extraktion erfolgte im allgemeinen durch mehrmaliges Ausschütteln mit der 10-fachen Menge Äther oder Benzol. Der 1. Extrakt ist dabei mehr oder minder intensiv gelb, der 3. Extrakt praktisch farblos. Die in Gegenwart von Benzaldehyd hergestellten Präparate weisen nach 3—4-maliger Extraktion mit Benzol noch einen deutlichen Geruch nach Benzaldehyd auf, die mehrfach mit Äther extrahierten Präparate sind dagegen praktisch geruchlos. Ein Teil der Präparate wurde nach der Extraktion noch bei 100° in der Trockenpistole bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wobei sie einen Gewichtsverlust von 10—15% erlitten.

an Cellulose- und anderen Oberflächen führenden, verschiedenem aber ebenfalls weitgehend einheitlichen Reaktionsverlauf, in erheblicher Menge ein anderer Farbstoff oder wohl eher ein Stoff entstanden ist, dessen Adsorptionskomplex mit Bentonit stark farbig ist⁹⁾. Denn es handelt sich bei der Anfärbung von Bentonit in Dimethylanilin-Benzaldehyd-Atmosphäre nicht um die Synthese eines anderen Triphenylmethanfarbstoffes, indem sich der Benzaldehyd selbst — nach dem Schema der Malachitgrün-Bildung — am Aufbau des Farbstoffmoleküls beteiligt, sondern die ersten Stufen der Oxydation des Dimethylanilins an Bentonit sind wahrscheinlich bei Abwesenheit oder bei Gegenwart von Benzaldehyd dieselben; d. h. die Wirkung des Aldehyds besteht lediglich darin, einerseits den zum Krystallviolett führenden Reaktionsmechanismus gegenüber einem anderen, an Bentonit von vornherein begünstigten Oxydationsverlauf vollständig zu unterdrücken und andererseits die grünen Zwischenstufen zu stabilisieren. Diese Wirkung dürfte damit zusammenhängen, daß 1.) der Benzaldehyd selbst an Bentonit sehr stark adsorbiert wird (vergl. Kurve I, Abbild. 2), und 2.) ebenfalls in der Adsorptions-



Abbild. 2. Zeitlicher Verlauf der Adsorption.
I. Bentonit — Benzaldehyd, II. Bentonit — Dimethylanilin,
III. Kaolin — Dimethylanilin

schicht der katalytischen Oxydation unterliegt, wobei die Oxydation des Aldehyds und des Dimethylanilins möglicherweise gekoppelt¹⁰⁾ und die so gebildete Benzoesäure am Aufbau der farbigen Komplexe beteiligt ist. Andere aromatische Aldehyde, z. B. Salicylaldehyd und Anisaldehyd, beeinflussen die Oxydation von Dimethylanilin an Bentonit in ähnlicher Weise wie Benzaldehyd.

Die bei Bentonit in der Dimethylanilin-Benzaldehyd-Atmosphäre entstandenen tief blaugrünen Komplexe werden durch Behandlung mit den üblichen organischen Lösungsmitteln weder in Lösung gebracht noch merklich entfärbt; beim Abdunsten des Lösungsmittels kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Im feuchten Zustande zeigen sie dagegen eine auffallende Farbänderung in Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels: Wasser und Aceton blauviolett, absol. Alkohol blaurot, Benzol blaustichig grün, Äther grünstichig blau. Die Erscheinung dürfte die gleiche Ursache haben wie die von anderen Autoren¹¹⁾ beobachtete Abhängigkeit der Lösungsfarbe mancher Farbstoffe von der Dielektrizitätskonstante und anderen Eigenschaften des Lösungsmittels.

⁹⁾ Über farbige Adsorptionskomplexe an oberflächenaktiven Stoffen vergl. auch Weitz, B. 72, 1740, 2099 [1939].

¹⁰⁾ Vergl. Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 460 [1927]; Medd. K. Vetenskapskad. Nobelinst. 6, Nr. 15, 1 [1927].

¹¹⁾ Weitz, B. 72, 2099 [1939]; vergl. auch Kiprianow u. Petrunia, C. 1940 II, 1876.

Auch beim Kochen (15 Min.) mit der 100-fachen Menge absol. Alkohols, der 1% Essigsäure enthält, bleiben die blaugrünen Präparate unverändert, und die alkohol. Lösung ist nur spurenweise gefärbt, während aus violetten, durch längeres Stehenlassen über Dimethylanilin allein erhaltenen Bentonitpräparaten, ebenso wie aus anderen über Dimethylanilin violett gefärbten Silicaten, Cellulosefasern usw. hierbei reichliche Mengen des violetten Farbstoffes in Lösung gehen. Beim Erhitzen der blaugrünen Bentonit-Präparate mit Alkohol, der etwas HCl enthält (0.5 ccm 37-proz. Salzsäure auf 100 ccm absol. Alkohol) schlägt dagegen ihre Farbe in Rotbraun um, und die alkohol. Lösung ist schön blaugrün. Beim Aufnehmen des rotbraunen Rückstands in etwas verd. Natronlauge kehrt die blaue Farbe zurück, während die blaugrüne alkohol. Lösung durch Neutralisation fast vollständig entfärbt wird (blaß gelb-grünlich). Es handelt sich hier also offenbar nicht um ein einfaches in Lösunggehen des färbenden Stoffes. Auch mit anderen Lösungsmitteln, z. B. alkohol. Natronlauge oder wäßr. Lösungen kationenaktiver Stoffe¹³⁾, wie Laurylpyridiniumsulfat, die aus violetten Präparaten schon in der Kälte rasch reichliche Mengen Krystallviolett herauslösen, geben die über Benzaldehyd-Dimethylanilin erhaltenen blaugrünen Produkte ungefärbte oder nur ganz schwach gefärbte Lösungen. Ähnlich gegenüber Extraktionsmitteln (z. B. Bildung einer blaugrünen Lösung beim Kochen mit salzsaurem Alkohol) verhielten sich auch solche Bentonitpräparate, die über Dimethylanilin allein gestanden hatten, aber in bestimmten Stadien der Hellgrünfärbung vor dem Sichtbarwerden der Violettfärbung aufgearbeitet worden waren. Dies spricht für die oben erwähnte Auffassung, daß die ersten Stufen der Oxydation des Dimethylanilins an Bentonit in Gegenwart und in Abwesenheit von Benzaldehyd dieselben sind. Im ersteren Falle zersetzen sich aber die grünen Komplexe bei weiterem Stehenlassen in der Dimethylanilin-Atmosphäre oder auch während der Aufarbeitung unter Bildung hellgrauer bis schwarzgrauer Produkte (unter bestimmten Bedingungen lassen sich bei der Aufarbeitung auch schön blaue Stoffe erhalten).

Die sehr tiefe, fast schwarz-violette Färbung, die Bentonite bei längerem Stehenlassen über Dimethylanilin annehmen, beruht wahrscheinlich mindestens teilweise auf der Beimengung solcher schwärzlicher Zersetzungsprodukte und darf keinesfalls ohne weiteres als Zeichen dafür gewertet werden, daß an Bentonit wesentlich größere Mengen Krystallviolett entstanden sind als z. B. an Kaolin oder Tonen, wie ja auch — infolge der Bevorzugung eines anderen Reaktionsweges — die Violettfärbung in Dimethylanilin-Atmosphäre bei Bentonit nicht früher, sondern wesentlich später sichtbar wird als bei diesen Stoffen.

Die Natur der blaugrünen, beim Stehenlassen von Bentonit und von Montmorillonit enthaltenden Bleicherden in Dimethylanilin-Benzaldehyd-Atmosphäre entstehenden farbigen Adsorptionskomplexe konnte bisher durch Versuche noch nicht völlig aufgeklärt werden. Die erste Stufe bei der Oxydation des Dimethylanilins an Bentonit dürfte aber der — auch bei der Oxydation von Dimethylanilin in Lösung unter Umständen bevorzugte — Übergang in Tetramethylbenzidin sein, und die gelben und grünen Anlauffarben des Bentonits in der Dimethylanilin-Atmosphäre entsprechen vielleicht den unbeständigen gelben oder grünen Färbungen, die man bei der Oxydation von Dimethylanilin in essigsaurer Lösung mit PbO_2 beobachten kann¹³⁾. Bei den intensiv blauen bis blaugrünen Adsorptionskomplexen an Bentonit handelt es sich danach wahrscheinlich um salzähnliche Komplexe, die den von Willstätter und Piccard¹⁴⁾ untersuchten tieffarbigen Salzen von

¹³⁾ Für die Überlassung solcher Mittel sind wir der Böhme-Fettchemie G. m. b. H., Chemnitz, zu großem Dank verpflichtet.

¹³⁾ Giraud, Bull. Soc. chim. France [3] 1, 691 [1889].

¹⁴⁾ Willstätter u. Kalb, B. 37, 3768 [1904]; Willstätter u. Piccard, B. 41, 1466 [1908]; Piccard, B. 41, 3251 [1908].

Oxydationsprodukten des Tetramethylbenzidins analog sind, deren Farbe und Beständigkeit aber im vorliegenden Falle durch die besonderen räumlichen und energetischen Verhältnisse in der Adsorptionsschicht abgewandelt sind. Bei den in Gegenwart von Benzaldehyd erhaltenen Präparaten ist möglicherweise auch Benzoesäure am Aufbau der Komplexe beteiligt und beeinflußt dadurch sowohl ihren Farbton als auch ihre Beständigkeit. Tetramethylbenzidin selbst färbt beim Verreiben mit Bentonit oder in Benzollösung den Bentonit rasch intensiv giftgrün an.

Zur weiteren Bestätigung der Annahme, daß bei der katalytischen Oxydation von Dimethylanilindampf an Bentonit die Reaktion von vornherein einen anderen Verlauf nimmt als an anderen Oberflächen und nicht über die Bildung von Diphenylmethanderivaten führt, wurden Versuche mit verschiedenen Verbindungen angestellt, die als Zwischenprodukte beim Übergang von Dimethylanilin in Krystallviolett in Betracht kommen, nämlich mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Tetramethyldiaminobenzhydrol (Michlers Hydrol) und Leukokrystallviolett, und zwar sowohl in Benzollösung als auch in der Dampfphase, indem Bentonit oder Kaolin mit etwa 10% ihres Gewichtes der festen Verbindung innig verrieben und in dünner Schicht ausgebreitet im Exsiccator stengelassen wurde. Alle diese Verbindungen erleiden an der Oberfläche der Silicatpulver ziemlich rasch Umwandlungen, wie sie auch in homogener Lösung bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, Säuren u. a. stattfinden, und die schließlich zur Bildung violetter Triphenylmethanfarbstoffe führen. In keinem Falle konnte jedoch ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Bentonit und Kaolin, Asbest, Talk u. a. festgestellt werden; der Bentonit reagiert nur rascher und intensiver, Talkum am langsamsten und schwächsten. Mit TiO_2 wurde in keinem Falle eine nennenswerte Reaktion erzielt.

Mit einer Benzollösung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan färben sich Bentonit, Kaolin und Talk zunächst grün und nehmen dann im Laufe von etwa 24 Stdn. eine blaue Farbe an, offenbar infolge Bildung der blauen Salze des Tetramethyldiaminobenzhydrols. Beim Stehenlassen mit festem Tetramethyldiaminodiphenylmethan werden Bentonit und Kaolin zunächst blau und sodann stellenweise violett. — In Berührung mit einer Benzollösung von Michlers Hydrol entstehen mit Bentonit, Kaolin und anderen Silicaten sowie auch mit Cellulosefasern sofort die tiefblauen „halochromen“ Salze, die bei Bentonit und Kaolin im Verlauf einiger Stunden unter Spaltung des Hydrols¹⁴⁾ in violette Triphenylmethanfarbstoffe übergehen. Mit dem festen Hydrol färben sich Bentonit und Kaolin schon beim Verreiben blau an und werden dann bald violett.

In einer Benzollösung von Leukokrystallviolett werden Kaolin, Bentonit und Talk rasch schön violett; beim Stehenlassen von Bentonit und Kaolin, mit Leukokrystallviolett verrieben, entwickelt sich ebenfalls allmählich Violettfärbung, die jedoch viel schwächer ist als die mit denselben Silicaten in den gleichen Zeiten beim Stehenlassen über Dimethylanilin erzielte, offenbar wegen des geringen Dampfdrucks der Leukobase, während in Dimethylanilin-Atmosphäre rasch eine beträchtliche Menge Dimethylanilin adsorbiert wird (vergl. Abbild. 2) und die weiteren Umwandlungen des Dimethylanilins sich dann in der Adsorptionsschicht selbst unter veränderten Verhältnissen der Reaktionsfähigkeit und Beständigkeit der im Laufe der Reaktion auftretenden Produkte vollziehen.

Unterschiede im Oxydationsverlauf und daher auch im Charakter der auftretenden Färbungen bei Bentonit einerseits und

¹⁴⁾ Vergl. Weil, B. 27, 2216 [1894]; Rosenstiehl, Bull. Soc. chim. France [3] 18, 273 [1895].

Kaolin, Asbest, Cellulosefasern usw. andererseits finden sich dagegen auch bei einigen Homologen des Dimethylanilins. Untersucht wurden: Monomethylanilin, Mono- und Diäthylanilin, sowie die drei isomeren Dimethyltoluidine. Die Bildung charakteristischer rot- bis blauvioletter Triphenylmethanfarbstoffe findet dabei an Kaolin, ähnlich wie an Cellulosefasern (vergl. I. Mitteil.)¹⁾ nur noch bei Monomethylanilin und bei Dimethyl-*o*-toluidin (schön rotviolett)¹⁶⁾ in merklichem Umfang statt. Über Mono- und Diäthylanilin färbt sich Kaolin nur ganz schwach graurosa bzw. blaugrau, über Dimethyl-*p*-toluidin und Dimethyl-*m*-toluidin bleibt er praktisch unverändert. Bentonit zeigt dagegen über allen diesen Aminen ähnliche Anlauffarben wie über Dimethylanilin. Diese werden nur bei Monomethylanilin und Dimethyl-*o*-toluidin später von einer Rotviolett färbung überlagert. Bei denjenigen Aminen, bei denen an Kaolin, Cellulose usw. keine merkliche Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen eintritt, unterbleibt sie, also auch an Bentonit, und zwar schon bei Abwesenheit von Benzaldehyd. An Bentonit entstehen aber in diesen Systemen andere Oxydationsprodukte, die z. Tl. von vornherein ziemlich intensiv gefärbt sind oder erst bei der Aufarbeitung in tieffarbige Produkte übergehen. Diese Reaktionen, deren Einzelheiten für den wesentlichen Befund dieser Arbeit ohne Belang sind, werden noch näher untersucht. Allgemein entsprechen die Ergebnisse der Erwartung, daß bei den genannten alkylierten Anilinen und Toluidinen die Reaktionsmöglichkeiten grundsätzlich die gleichen sind, quantitativ aber in der einen wie in der anderen Richtung erhebliche Unterschiede vorhanden sein können. Aus älteren Arbeiten ist die unterschiedliche Fähigkeit alkylierter Aniline und Toluidine zur Bildung von Di- oder Triphenylmethanderivaten bekannt^{13) 17)}; bezüglich des Überganges in Benzidinderivate dürften ähnliche Unterschiede bestehen. Bei den vorliegenden Reaktionen in Adsorptionsschichten treten aber offenbar zu den Einflüssen — wohl vorwiegend elektrischer Art — die durch die Alkylsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit ausgeübt werden, noch Faktoren wie Größe, Form, Dipolmoment, Polarisierbarkeit des betreffendenamins in ihrer Auswirkung auf Adsorbierbarkeit, Orientierung der Moleküle u. a. hinzu.

Nachdem eingangs gezeigt worden ist, daß die Bildung violetter Triphenylmethanfarbstoffe aus Dimethylanilin an der Oberfläche negativer Adsorbentien im allgemeinen wenig spezifisch ist, muß das grundsätzlich abweichende Verhalten des Bentonits (und einiger Bleicherden) wohl darauf zurückgeführt werden, daß nur bei Montmorillonit (Bentonit und Bleicherden) eine Aufnahme des Dimethylanilins zwischen die Elementarschichten des Gitters stattfindet. Daß aromatische Basen, und zwar auch solche mit größeren Molekülen (z. B. basische Farbstoffe), aus wäbr. Lösung zwischen die Elementarschichten des Montmorillonitgitters eingelagert werden, hat Gieseking¹⁸⁾ auf röntgenographischem Wege gezeigt. Daß der Eintritt aromatischer Basen zwischen die Elementarschichten auch dann erfolgen kann, wenn deren Abstand nicht durch Quellung mit Wasser aufgeweitet ist, also in nicht-wäbr. Medium, kann daraus entnommen werden, daß sich der Brechungsindex von Bentonit bei Einbettung in die reinen

¹⁶⁾ Vergl. Renz, B. **35**, 2773 [1902].

¹⁷⁾ Döbner, A. **217**, 267 [1883]; v. Weinberg, B. **25**, 2116 [1892].

¹⁸⁾ Soil Science **47**, 1 [1939].

flüssigen aromatischen Amine in auffälliger Weise ändert (zunimmt¹⁹). Daß schließlich eine Einlagerung des Dimethylanilins zwischen die Elementarschichten aus der Dampfphase eintritt, wird durch die wesentlich stärkere Aufnahme von Dimethylanilin durch Bentonit, verglichen mit Kaolin, wahrscheinlich gemacht (vergl. Abbild. 2, Kurven II und III), wenn auch die stärkere Oberflächenentwicklung des Bentonits für einen Teil des Effektes verantwortlich sein mag. Die Kurven zeigen keine Annäherung an einen Grenzwert, wurden aber nicht weiter verfolgt, da wegen der gleichzeitig ablaufenden Oxydationsvorgänge unter Grün- bzw. Violettfärbung ein Gleichgewichtswert der Dimethylanilin-Aufnahme doch nicht bestimmbar ist.

Der verschiedenartige Verlauf der katalytischen Oxydation des Dimethylanilins und seiner Homologen an Bentonit einerseits und an den anderen negativen Adsorbentien andererseits ist dann so zu verstehen, daß durch die Einlagerung zwischen die Elementarschichten des Silicatgitters die Reaktionsfähigkeit und Reaktionsweise der Basenmoleküle gegenüber den an der äußeren Oberfläche adsorbierten so weitgehend geändert sein können, daß ein Reaktionstyp, nämlich der Übergang in Triphenylmethanfarbstoffe, hinter einem anderen Reaktionsmechanismus zurücktritt. Wahrscheinlich sind dafür im vorliegenden Falle in erster Linie räumliche Verhältnisse verantwortlich zu machen, indem durch das „Einzwängen“ der Basenmoleküle zwischen die Elementarschichten des Montmorillonitgitters nicht nur ihr Energieinhalt und die gegenseitige Anordnung der reaktionsfähigen Gruppen geändert, sondern vor allem auch durch das Sich-Gegenüberliegen von 2 Schichten adsorbierter Dimethylanilinmoleküle, deren Dimethylaminogruppen den Si-O-Schichten zugekehrt sind, besondere Verhältnisse geschaffen werden. Man könnte sich z. B. vorstellen, daß hierdurch die den Dimethylaminogruppen „abgekehrten“, *p*-ständigen H-Atome einander nahe gebracht und dadurch der Übergang von der Benzol- in die Benzidin-Reihe erleichtert wird. Nähere Vorstellungen hierüber zu entwickeln, wie es in letzter Zeit verschiedene Autoren für Reaktionen, die sich in monomolekularen Schichten auf Flüssigkeitsoberflächen abspielen, tun konnten²⁰), erscheint jedoch im vorliegenden Falle nicht angebracht, weil der Mechanismus der — jedenfalls mehrstufigen — Oxydation der aromatischen Amine zu farbigen Verbindungen oder Farbstoffen zu verwickelt und weder die Anordnung der Moleküle der ursprünglichen Base, noch ihrer weiteren Umwandlungsprodukte an der Grenzfläche experimentell bestimmbar ist.

Für die technische Bedeutung der Bentonite bzw. der Montmorillonithaltigen Bleicherden in der Fettbleiche macht man allgemein ihr durch die starke Oberflächenentwicklung bedingtes hohes Adsorptionsvermögen verantwortlich, das ja auch für die adsorbierte Menge der färbenden Bestandteile unmittelbar maßgebend ist. Was dagegen die Oxydation der Verunreinigungen an der Oberfläche des Adsorbens anbetrifft, so scheint die Feststellung dieser Arbeit wichtig, daß die Oxydation oder sonstige Zersetzung adsorbierter Stoffe nicht nur (aber nicht immer) an Bentonit rascher verläuft als an anderen Silicatpulvern, sondern daß auch an Bentonit — infolge seiner Schichtgitter-Struktur — Oxydationsreaktionen einen ganz anderen Verlauf nehmen und u. U. Wege einschlagen können, die an den anderen Oberflächen überhaupt nicht in merklichem Umfang verwickelt werden.

¹⁹) van Baren, Ztschr. Kristallogr. **95**, 464 [1936].

²⁰) Rideal, Schulman u. Mitarbeiter; vergl. auch Kögl u. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 323 [1940].