

4. Arthur George Green und Salomon Wolff:
Anilinschwarz und seine Zwischenkörper. III.

(Aus der Abteilung für Farbenchemie und Färberei der Universität Leeds.)
 (Eingegangen am 2. Dezember 1912.)

Obwohl das wahre Anilinschwarz schon viele Jahre lang auf der gefärbten Faser gut bekannt ist, scheint es noch nicht in Substanz dargestellt oder als chemisches Individuum charakterisiert worden zu sein. Die indaminartigen Oxydationsprodukte, Protemeraldin, Emeraldin, Nigranilin und Pernigranilin, die frühere Autoren und auch Willstätter und seine Schüler für Anilinschwarz gehalten haben, sind, wie von Green und Woodhead¹⁾ gezeigt worden ist, nur Vorstufen seiner Bildung.

Vor etwa drei Jahren hat Green auf Grund von Beobachtungen auf der gefärbten Faser die Ansicht vertreten, daß Anilinschwarz eine Phenylazonium-Verbindung sei und zum Nigranilin etwa in demselben Verhältnis, wie Safranin zum einfachsten blauen Indamin stehen solle. Die Gründe für diese Ansicht waren die folgenden:

1. Es ist den Technikern längst bekannt, daß die Umwandlung des Emeraldins bzw. Nigranilins in unvergrünliches Schwarz durch weitere Oxydation (z. B. mit Chromsäure) nur dann stattfindet, wenn auch freies Anilin anwesend ist.

2. Unvergrünliches, auf der Faser erzeugtes Anilinschwarz, wird von Hydrosulfiten zu einer bräunlichen Leukoverbindung reduziert, eine Reaktion, die nach der Greenschen Regel auf die Gegenwart einer orthochinoiden Gruppe hindeutet.

3. Unvergrünliches Schwarz wird nicht von schwefriger Säure verändert, obwohl Nigranilin durch sie sofortige Reduktion erleidet.

4. Unvergrünliche schwarze Färbungen werden auch erhalten, wenn Emeraldin oder Nigranilin statt mit Anilin mit anderem primären Aminen, wie *o*- oder *p*-Toluidin, *p*-Chlor-anilin, *p*-Sulfanilsäure usw., auf der Faser oxydiert werden. So kann z. B. *p*-Toluidin, welches seiner besetzten *para*-Stellung wegen zur Emeraldin-Bildung unfähig ist, gut dazu benutzt werden, um Emeraldin in Schwarz umzuwandeln.

5. Andererseits konnte kein Anilinschwarz erhalten werden, wenn Emeraldin oder Nigranilin mit Dimethyl-anilin zusammen oxydiert wurde.

Diese Beobachtungen zeigen deutlich, daß die Endstufe der Schwarzbildung durch eine andere Reaktion, als die zu den Vorstufen (Emeraldin-Bildung) führende, zustande kommt, und zwar unter Teilnahme der Aminogruppe des Anilins; eine Schlußfolgerung, welche

¹⁾ Soc. 97, 2388 [1910]; 101, 1117 [1912]; B. 45, 1955 [1912]; siehe auch Green und Wolff, B. 44, 2570 [1911].

vollständig mit der Tatsache übereinstimmt, daß diese letzte Reaktion, wie die der Safranin-Bildung, nur unter neutralen Bedingungen vor sich geht und durch starke Säuren gehemmt wird.

Nachdem wir in Besitz einer guten Darstellungsmethode für reines Emeraldin und Nigranilin gelangt waren, haben wir jetzt die Kondensationen dieser Produkte mit Anilin und anderen Aminen weiter studiert, um das wahre Anilinschwarz in reinem Zustand zu erhalten und seine Struktur klarzustellen. Wegen der großen Schwerlöslichkeit, des Unvermögens zu krystallisieren und der kolloidalen Beschaffenheit dieser Körperklassen mußten wir spezielle Untersuchungsmethoden anwenden; im besonderen haben wir unsere Schlußfolgerungen auf die folgenden Daten gestützt:

A. Die Gewichtszunahme des Nigranilins, wenn es mit Anilin oder mit anderen Aminen unter verschiedenen Bedingungen behandelt wird.

B. Die Bestimmung des Aminverbrauchs eines gewissen Quatums Nigranilin mit einer Lösung des Amins von bekanntem Gehalt.

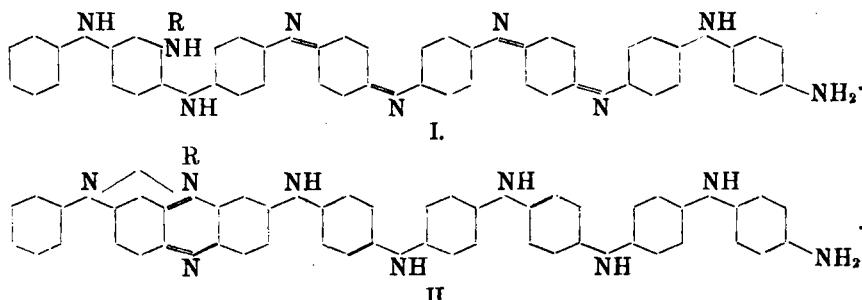
C. Die Analyse der Kondensationsprodukte und besonders die Brombestimmung in den Kondensationsprodukten mit *m*- und *p*-Brom-anilin.

In Pastenform verwendet (ohne Trocknung), reagiert die Nigranilin-Base mit merkwürdiger Leichtigkeit und zwar schon in der Kälte nicht nur mit Anilinsalzen, sondern auch mit den Salzen der meisten anderen primären Amine in neutralen oder schwach sauren, wäßrigen Lösungen. Ohne Anwendung eines Oxydationsmittels kondensiert sich ein Molekül Nigranilin mit einem Molekül des Amins, wobei die ursprüngliche trichinoide Struktur des Ausgangsmaterials bis zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduziert wird, welche sich durch sofortigen Farbenumschlag nach Grün und Verschwinden der Indaminreaktion (siehe später) zu erkennen gibt. Zu gleicher Zeit findet eine Nebenreaktion statt, welche beim Anilin und seinen Homologen sehr klein ist, aber zur Hauptreaktion wird, wenn leicht oxydable Amine, wie α -Naphthylamin und *p*-Phenyldiamin, verwendet werden. Diese Nebenreaktion besteht in der Oxydation des Amins selbst, bei der das Nigranilin als Oxydationsmittel wirkt und zum Emeraldin oder Protemeraldin reduziert wird.

Wie sich aus der Gewichtszunahme und dem Aminverbrauch ergibt, reagieren Anilin, *o*-Tolidin, *p*-Tolidin, *m*-Brom-anilin, *p*-Brom-anilin und β -Naphthylamin mit Nigranilin in monomolekularen Verhältnissen. Mit Tolidin und Diamino-diphenylmethan waren die Resultate zwar annähernd monomolekular, aber nicht ganz so genau, wie bei den vorigen Basen, wahrscheinlich weil die extramolekulare

Oxydation hier eine größere ist. Bei der Anwendung von Dimethyl-anilin findet unter denselben Bedingungen überhaupt keine Reduktion des Nigranilins statt, der Niederschlag erleidet infolgedessen auch keine Gewichtsvermehrung. Diese Beobachtung stimmt vollständig mit dem früher erwähnten Verhalten auf der Faser überein und zeigt, daß es notwendig ist, eine primäre Aminogruppe in dem reagierenden Amin zu haben.

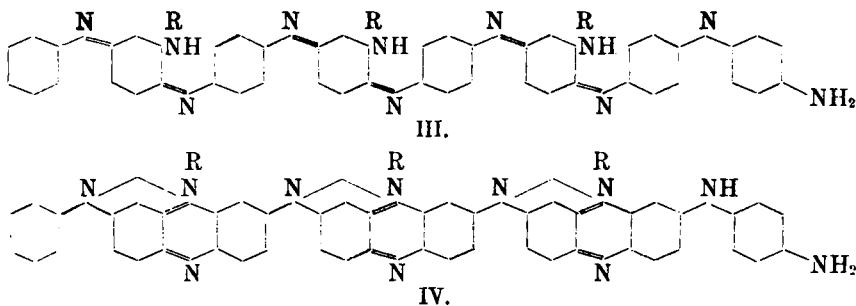
Die Analysen der Produkte der obigen Kondensationen bestätigen auch die Schlußfolgerung, daß in ihnen ein Molekül Amin in Verbindung mit dem Nigranilin-Rest enthalten ist, und daß sie als Mono-aryl amino- oder als Mono-arylazonium-Derivate zu betrachten sind (I oder II).



Diese Verbindungen zeigen alle sehr ähnliche Eigenschaften. Sie sind amorphe Pulver, welche als Basen violettschwarz, als Salze dunkelgrün sind. Die Basen lösen sich leicht in 80-proz. Essigsäure mit grünlicher Farbe, die schwärzer ist, wie die der Emeraldin-Base. Wenn man zu dieser Lösung eine verdünnte Lösung von Chromsäure gibt, ändert sich die Farbe in dunkelblau, während beim Erhitzen oder bei der Zugabe von schwefliger Säure die ursprüngliche grüne Farbe wieder zurückkehrt. Es scheint also, daß hier, wie bei der Emeraldin-Reihe, verschiedene Oxydationsstufen existieren. In der Tat können bei der Oxydation der ursprünglichen Kondensationsprodukte mit Wasserstoffsuperoxyd Produkte erhalten werden, die sich in Essigsäure mit dunkelblauer Farbe lösen. Die vollständige Reduktion aller dieser Produkte mit Hydrosulfiten oder mit Phenylhydrazin ergab farblose Leukoverbindungen, welche an der Luft nur etwas leichter oxydabel sind, als das Leukemeraldin.

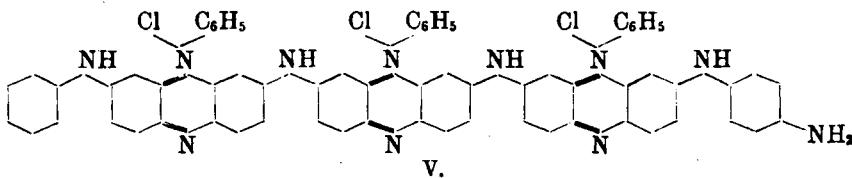
Nach den obengenannten Eigenschaften ist es klar, daß die bezüglichen Produkte weder in den niedrigen noch in den höheren chinoiden Stufen mit unvergrünlichem Schwarz übereinstimmen, da letzteres bei der Reduktion mit schwefliger Säure sich sehr wenig im Farbenton ändert und bei der vollständigen Reduktion eine sehr oxydable Leukobase gibt. Es scheint uns wohl möglich zu sein, daß ein

solches Produkt ein Zwischenstadium zwischen Emeraldin und wahren Anilinschwarz ist und als Bestandteil gewisser mehr oder weniger vergrünbarer Anilinschwarze des Handels auf der Faser vorkommt. Wir versuchten deshalb eine größere Menge Aulin oder eines anderen Amins in das Molekül einzuführen, in der Hoffnung, schließlich zum wahren Anilinschwarz bzw. einem Analogon desselben zu kommen. Um dies ohne Verunreinigung des Produktes mit Oxydationsprodukten des Amins zu erreichen, wurde wieder dieselbe Methode verwendet, wie für die Einführung des ersten Moleküls, d. h. das Produkt dieser Kondensation wurde wieder oxydiert zur höheren chinoiden Stufe (wahrscheinlich trichinoid) und nochmals der Behandlung mit einer kalten Lösung des Amins unterworfen, wobei eine weitere Kondensation stattfand. Diese Operationen wurden abwechselnd einige Male wiederholt, bis schließlich ein Punkt erreicht wurde, bei dem keine weitere Reaktion stattfand. Das so erhaltene Endprodukt erwies sich (wenn Anilin als Amin verwendet wurde) als in allen Punkten identisch mit dem auf der Faser hergestellten unvergrünlichen Anilinschwarz. Mit anderen Aminen, z. B. *p*-Bromanilin wurden ganz ähnliche Produkte erhalten. Diese Produkte sind als freie Basen schwarze, amorphe Pulver, die merkwürdigerweise alle, wenn sie ganz rein sind, sich mehr oder weniger in 80-prozentiger Essigsäure lösen und zwar mit grünlich-schwarzer bis bläulich-schwarzer Farbe. Aus diesen Lösungen werden die Farbstoffe beim Zusatz von Mineralsäuren oder Salzen sofort als schwarze Niederschläge gefällt. Die Zahl der aufgenommenen Aminreste wurde einerseits durch sorgfältige Bestimmung der Gewichtsvermehrung, andererseits durch Brombestimmung in dem *p*-Bromanilin-Kondensationsprodukt ermittelt. Nach dem Resultate einer großen Anzahl von Versuchen, bei denen als reagierende Amine Anilin, *p*-Toluidin und *p*-Bromanilin benutzt wurden, stellten wir fest, daß die höchste Zahl der Amin-Moleküle, die in Nigranilin eingeführt werden können, drei beträgt. Die Endprodukte (Anilinschwarz und seine Analoga) sind daher entweder als Triarylamino-nigraniline (III) oder als Triarylazonium-Verbindungen (IV) zu betrachten:



Im Falle IV konnte die Base entweder als Anhydroform, wie oben angegeben, oder als Mono-, Di- oder Trihydrat existieren.

Obwohl man bis jetzt nicht ganz sicher zwischen diesen beiden Strukturen entscheiden kann, sprechen eine Reihe von Tatsachen stark zugunsten der Azonium-Formel. Die letztere stimmt besser mit den analytischen Daten überein, wird auch durch die Zahlen des Sauerstoffverbrauches bei den Kondensationen unterstützt und steht in besserer Übereinstimmung mit dem analogen Prozeß in der Safranin-Reihe, welcher es unwahrscheinlich macht, daß die Reaktion gerade bei der Arylamino-Zwischenstufe stehen bliebe. Überdies scheint die geringere Veränderlichkeit der Farbstoffe bei der Oxydation oder Reduktion und die viel größere Oxydationsstendenz der Leukoverbindungen im Vergleich zu denen der Emeraldin-Reihe, eine Typenveränderung anzudeuten. Wenn diese Ansichten gerechtfertigt sind, ist das wahre Anilinschwarz (unvergrünlich) ein Triphenyl-[octaphenazinazoniumsalz] (V):



Die unvollständig gebildeten Anilinschwarz-Produkte, welche mehr oder weniger »vergrünen«, enthalten sehr wahrscheinlich die Mono- oder Diphenyl-azoniumverbindungen, in einigen Fällen wohl auch noch Nigranilin selbst.

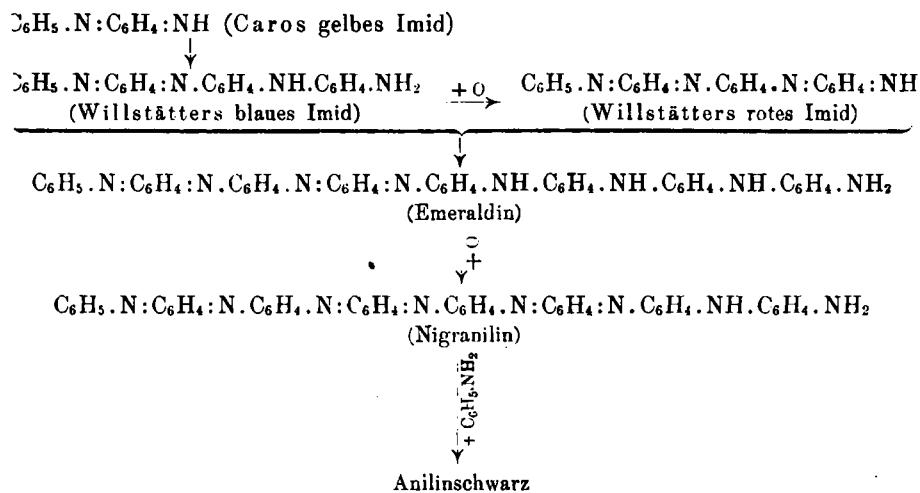
Es ist eine interessante Tatsache, daß Emeraldin, Nigranilin und Anilinschwarz, obwohl sie leicht löslich in 80-prozentiger Essigsäure sind, wenn sie auf der Faser erzeugt werden, von diesem Lösungsmittel nicht abgezogen werden, sondern vollständig ungelöst bleiben. Daß dieses Verhalten auf einer gewissen Verbindung zwischen Farbstoff und Faser beruht, wird dadurch bewiesen, daß nach Entfernung des Farbstoffes von der Faser vollständige Löslichkeit auftritt. Die Entfernung kommt dadurch zustande, daß man die Faser in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst und in Wasser eingießt. Das Emeraldin resp. Anilinschwarz wird dabei als voluminöser Niederschlag erhalten, der abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und durch Kochen mit Ammoniak in die Base verwandelt wird. Die so erhaltenen Produkte geben dieselben Reaktionen und erweisen sich als ganz identisch mit den in Substanz dargestellten Verbindungen.

Eine weitere hochinteressante Tatsache ist die Feststellung der hohen Oxydationskraft des Nigranilins. Obwohl diese Verbindung keinen Sauerstoff enthält, zeigt sie eine oxydative Wirkung, die

beinahe so stark ist, wie die des Bleisuperoxyds. Sie tritt hervor z. B. bei der Bildung des blauen Indamins aus einer verdünnten, wässrigen Lösung der salzauren Salze von *p*-Phenylendiamin und Anilin, durch die Oxydation des salzauren Tetramethyldiamino-tri-phenylmethans zum Malachitgrün, durch die Produktion des blauen Chinonimids aus einer salzauren Lösung von *o*-Tolidin usw. Die Indaminbildung haben wir praktisch verwertet als eine bequeme Methode, die Oxydationsstufe des Produktes während der Behandlung des Nigranilins mit Aminen zu verfolgen, denn nur die trichinoiden Verbindungen geben die blaue Färbung. Die Oxydationskraft des Nigranilins ist leicht erklärbar durch die Thielesche Theorie, da die lange Kette von abwechselnden (konjugierten) Doppelbindungen, die im Nigranilin vorkommt, ein hohes chinoides Potential erwarten läßt.

Noch eine andere interessante Beobachtung wurde während dieser Arbeit gemacht, nämlich die gelegentliche Bildung des blauen Imids von Willstätter, $C_6H_5.N:C_6H_4:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$, bei der Oxydation des Anilins, und zwar bei der Darstellung des Emeraldins, wenn man die Operation zu früh unterbricht oder die Temperatur zu niedrig hält. Die Bildung des Emeraldins durch weitere Oxydation dieses blauen Imids wurde bereits von Green und Woodhead¹⁾ demonstriert, so daß jetzt der Beweis vorliegt, daß diese Verbindung, wie Willstätter und Moore angenommen haben, die normale Zwischenstufe bei der Bildung von Emeraldin aus Anilin darstellt.

Man kann deshalb die ganze Oxydation des Anilins durch eine Reihe »chinoider Additionen« wie folgt darstellen:



¹⁾ Soc. 97, 2392 [1910].

Experimenteller Teil.

1. Kondensation von Nigranilin mit Aminen bei Gegenwart von verdünnter Essigsäure bei 100°.

Eine abgewogene Menge Nigranilin von bekanntem Gehalt (ca. 50 g einer 13.6-proz. Paste) wurde an einem Rückflußkühler während 3—4 Stunden mit einem bekannten Überschuß an Amin (3—4 g), 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 6 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben und die Mischung durch einen Buchner-Trichter abfiltriert. Der Niederschlag wurde dann mit heißem Wasser gut ausgewaschen, mit Ammoniak alkalisch gemacht, nochmals ausgewaschen, bei 120° getrocknet und in einem geschlossenen Gefäß gewogen. Das saure Filtrat und die Waschwasser wurden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und ein beliebiger Teil mit einer Normallösung von Natriumnitrit titriert.

Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1.

Amin	Gewicht des Nigranilins g	Gewichts-zunahme des Produkts durch Aufnahme des Amins in g	Verbrauchtes Amin g
Anilin	5.54	0.70	0.82
p-Toluidin	7.11	1.15	1.39
p-Bromanilin	6.12	1.32	1.40
β-Naphthylamin	5.91	1.46	1.71
Tolidin	5.59	1.59	1.74
p,p-Diamino-diphenylmethan .	5.58	1.50	1.78

Bei der Umrechnung auf Prozente Nigranilin wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Amin	Gewichts-zunahme des Produktes %	Verbrauchtes Amin %	Theoretische Prozentzahl für 1 Mol. aufgenommenes Amin
Anilin	12.6	14.8	12.8
p-Toluidin	16.15	19.6	14.78
p-Bromanilin	21.56	22.97	23.7
β-Naphthylamin	24.7	28.9	19.7
Tolidin	28.4	31.1	29.2
p,p-Diamino-diphenylmethan .	26.8	31.1	27.3

Diese Zahlenreihe kann wegen Unvollkommenheiten in der Arbeitsweise keinen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen.

Zwei von den Produkten wurden analysiert¹⁾:

p-Brom-anilin-Produkt: 0.1461 g Sbst.: 17.6 ccm N (22°, 763 mm). — 0.1426 g Sbst.: 18 ccm N (24°, 763 mm). — 0.1910 g Sbst.: 0.0420 g Ag Br (Carius). — 0.1910 g Sbst.: 0.0400 g Ag Br (Carius).

$C_{54}H_{42}N_9Br$. Ber. N 14.06, Br 8.93.

Gef. ▪ 13.88, ▷ 9.20 (Mittel).

p-Toluidin-Produkt: 0.1397 g Sbst.: 19 ccm N (22°, 765 mm). — 0.1484 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 763.5 mm).

$C_{55}H_{45}N_9$. Ber. N 15.16. Gef. N 15.07 (Mittel).

II. Kondensation von Nigranilin mit Aminen in der Kälte.

Die Entdeckung, daß Nigranilin mit schwach sauren Lösungen der primären Amine mit so großer Leichtigkeit reagiert, daß die Reaktion gewöhnlich bei Zimmertemperatur in 5—10 Minuten vollendet ist, erlaubte uns die Arbeitsweise bedeutend zu vereinfachen und zu verbessern, indem wir die Operation unter Röhren in einer offenen Schale oder im Mörser ausführten. Das verwendete Nigranilin war aus Emeraldin erhalten, welches zwecks Verminderung des Chlorgehaltes nach der verbesserten Vorschrift²⁾ dargestellt wurde. Bei jeder Darstellung sollte man durch Erwärmung des Produktes mit Aceton prüfen, ob das Willstättersche Imid abwesend ist.

Emeraldin wurde in Nigranilin übergeführt, indem man die Base aus 144 g Anilin mit 1 l Wasser, 40 ccm konzentriertem Ammoniak und 400 ccm einer 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung über Nacht stehen ließ.

Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und der so erhaltene Preßkuchen nach tüchtigem Durchrühren in einem geschlossenen Gefäß zum Gebrauch aufbewahrt. Der Gehalt an Wasser wurde sorgfältig vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt, er blieb konstant. Die feuchte Base war in 80-proz. Essigsäure mit hellblauer Farbe leicht und vollständig löslich.

Die Kondensationen wurden folgendermaßen ausgeführt: 25 g feuchtes Nigranilin (ca. 20 % trockne Base enthaltend) wurden mit ca. 20 ccm Wasser zu einer dünnen, einheitlichen Paste verrieben und hierzu eine kalte Lösung einer abgewogenen Menge des Amins (gewöhnlich 3—5 g) gelöst in 30 ccm Wasser und genügend Essigsäure (5—30 ccm Eisessig je nach der Basizität des Amins) zugegeben. Die Mischung wurde 5 Minuten lang gut durchgerührt und dann einige Zeit stehen gelassen. Den Fortschritt der Reaktion kann man verfolgen, indem man einen Tropfen der Mischung auf Filterpapier bringt und diesen mit einer wäßrigen Lösung von salzaurem Anilin und *p*-Phenyldiamin betupft. Die Indaminblau-Bildung kann nach 5—10 Minuten nicht mehr nachgewiesen werden und eine kleine, ausgewaschene

¹⁾ Die Zahlen dieser und aller folgenden Analysen sind unter Berücksichtigung der kleinen Menge Asche und Chlor, welche das ursprüngliche Nigranilin enthält, korrigiert (Cl 0.7—0.9 %, Asche unter 0.2 %).

²⁾ Soc. 101, 1121 [1912].

Probe des Reaktionsproduktes löst sich dann als Base in 80-proz. Essigsäure mit grünlicher statt mit der ursprünglichen blauen Farbe.

Nach Vollendung der Reaktion wurde die Mischung mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Das Produkt wurde dann mit Ammoniak behandelt, nochmals gewaschen, bei 130—150° getrocknet und gewogen. Filtrat und Waschwasser wurden mit NaNO_2 -Nitrit titriert. Statt einer essigsauren Lösung des Amins kann man auch eine auf Kongo neutrale Lösung des salzauren Amins mit gleich gutem oder besserem Resultate anwenden.

Beim Tolidin und *p,p*-Diamino-diphenylmethan ging die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich, die Mischung mußte hier auf 40—50° erwärmt werden. Beim *p*-Phenylendiamin und α -Naphthylamin findet extramolekulare Oxydation statt. Mit *p*-Phenylendiamin wurde keine Gewichtsvermehrung erhalten, während mit α -Naphthylamin das Filtrat eine tiefrote Farbe annahm und der Niederschlag mit Oxydationsprodukten des Amins stark verunreinigt war. Mit Dimethyl-anilin fand überhaupt keine Reaktion statt, das Nigranilin blieb unverändert. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

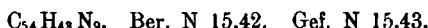
Amin	Gewicht des Nigranilins g	Gewichts- zunahme des Produkts durch Aufnahme des Amins in g	Verbrauchtes Amin g
Anilin	5.42	0.78	0.64
»	5.14	0.65	0.57
»	5.45	0.68	0.58
»	5.86	0.78	0.68
<i>p</i> -Toluidin	5.15	0.80	0.65
»	5.22	0.77	0.70
<i>o</i> -Toluidin	5.84	0.88	0.74
»	5.89	0.70	0.67
»	5.82	0.90	0.78
»	5.93	0.85	0.69
»	5.88	1.09	0.86
»	5.08	0.80	0.75
<i>p</i> -Bromanilin	5.09	1.25	1.25
»	5.06	1.21	1.19
<i>m</i> -Bromanilin	5.09	1.24	1.19
»	5.10	1.17	1.14
β -Naphthylamin	5.82	1.02	1.03
»	5.32	1.00	0.96
Tolidin	3.70	1.05	0.81
»	3.71	1.00	0.86
<i>p,p</i> -Diamino-diphenylmethan	3.73	0.95	0.78
»	3.71	0.92	0.79

Wenn diese Zahlen auf Prozente des verwendeten Nigranilins umgerechnet werden, bekommt man folgende Zahlen:

Amin	Gewichtszunahme des Produktes % (Mittel)	Verbrauchtes Amin % (Mittel)	Theoretische Prozentzahl für 1 Mol. aufgenommenes Amin
Anilin	11.3	13.07	12.8
p-Toluidin	13.0	15.15	14.8
o-Toluidin	13.0	15.2	14.8
p-Bromanilin	24.0	24.2	23.7
m-Bromanilin	22.7	23.7	23.7
β -Naphthylamin	18.8	19.0	19.7
Tolidin	22.6	27.6	29.2
p, p-Diamino-diphenylmethan . .	21.1	25.2	27.3

Die folgenden Analysen wurden mit den Kondensationsprodukten nach dem Trocknen bei 150° ausgeführt.

Anilin-Kondensationsprodukt: 0.1500 g Sbst.: 19.6 ccm N (10°, 753 mm).



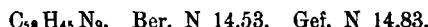
p-Toluidin-Kondensationsprodukt: 0.1480 g Sbst.: 19.0 ccm N (11°, 753 mm).



o-Toluidin-Kondensationsprodukt: 0.1510 g Sbst.: 19.45 ccm N (11°, 753 mm).



β -Naphthylamin-Kondensationsprodukt: 0.1490 g Sbst.: 18.8 ccm N (11°, 753 mm).

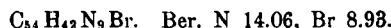


p-Bromanilin-Kondensationsprodukt: 0.1910 g Sbst.: 24 ccm N (16°, 758 mm). — 0.2000 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 756 mm). — 0.2030 g Sbst.: 0.0391 g AgBr (Carius). — 0.1930 g Sbst.: 0.0366 g AgBr (Carius).



Gef. » 14.32, » 8.13 (Mittel).

m-Bromanilin-Kondensationsprodukt: 0.1990 g Sbst.: 23.6 ccm N (12°, 758 mm). — 0.2010 g Sbst.: 23.8 ccm N (12°, 758 mm). — 0.1950 g Sbst.: 0.0400 g AgBr (Carius). — 0.2040 g Sbst.: 0.0430 g AgBr (Carius).

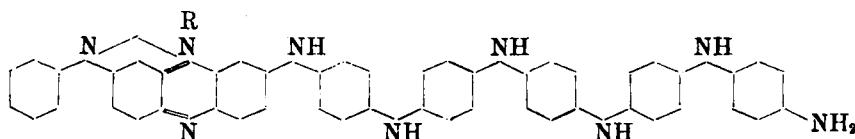


Gef. » 13.96, » 8.85 (Mittel).

Tabelle 3.
Zusammenstellung der analytischen Resultate.

	Gefunden		Berechnet	
	N %	Br %	N %	Br %
Anilinprodukt	15.43	—	15.42	—
p-Tolidinprodukt	15.09	—	15.16	—
o-Tolidinprodukt	15.14	—	15.16	—
β-Naphthylaminprodukt	14.83	—	14.58	—
p-Bromanilinprodukt	14.32	8.13	14.06	8.93
m-Bromanilinprodukt	13.96	8.85	14.06	8.93

Die analytischen Resultate bestätigen mithin die Bestimmungen des Aminverbrauches und stimmen gut mit der Mono-arylazonium-Formel überein:



Weitere Versuche wurden durchgeführt, um die günstigsten Bedingungen für die Kondensation festzustellen. Mit Anilin allein fand keine Reaktion in der Kälte statt, aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade, bis der Überschuß an Anilin abgetrieben war, wurde etwas mehr als die theoretische Gewichtszunahme konstatiert. Die Zugabe einer kleinen Menge Eisessig (1 ccm zu 4 g Anilin) beschleunigte die Umsetzung, doch ging sie nicht ohne Erhitzen zu Ende. Mit einer wäßrigen, kongo-neutralen Lösung von salzsaurer Anilin (im Überschuß) geht die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur schnell vor sich, sie ist nach zehn Minuten vorüber. Dies ist auch der Fall, wenn Mischungen von salzsaurer Anilin mit Anilin verwendet werden. Andererseits findet keine Reaktion statt, wenn nur die theoretische Menge von salzsaurer Anilin zugegen ist.

Nach diesen Versuchen scheint die günstigste Bedingung für eine vollständige Reaktion in der Kälte, die Gegenwart einer kleinen Konzentration von Wasserstoff-Ionen zu sein, wie sie z. B. bei einem Überschuß von salzsaurer Anilin und kongo-neutraler Lösung vorkommt. Ähnlich sind die Bedingungen für die Safranin- und Methylen-Blau-Kondensationen (Neutralität bei Gegenwart hydrolysierbarer Salze wie z. B. Chlorzink.)

Die weitere Einführung von Aminresten in dem Nigranilin-molekül. Darstellung wahrer Anilinschwarz-Produkte.

Die monomolekularen Kondensationsprodukte, die zu einer höheren chinoiden Stufe oxydiert sind, sind wieder imstande, mit Aminen zu reagieren, und bei oftmaliger Wiederholung dieses Prozesses wird schließlich eine maximale Absorption erreicht. Um die Bestimmungen der Anzahl von eingeführten Aminresten zu erleichtern und auch eine gleichzeitige Emeraldinbildung zu vermeiden, haben wir einen großen Teil der folgenden Kondensationen mit *p*-Brom-anilin durchgeführt.

III. Vollständige Kondensation mit *p*-Brom-anilin.

A. In den ersten Versuchen dieser Reihe wurde Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet. Feuchtes Nigranilin (äquivalent zu 4.283 g trockne Base) wurde mit einer verdünnten essigsauren Lösung von *p*-Brom-anilin, wie oben beschrieben, zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde abfiltriert, ausgewaschen und mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd über Nacht stehen gelassen. Es wurde dann abfiltriert, gut gewaschen und wieder mit einer essigsauren Lösung von *p*-Bromanilin behandelt. Die Kondensationen und Oxydationen wurden 8-mal abwechselnd wiederholt und die Reaktion als vollendet betrachtet, wenn die Titration des Filtrats keine nennenswerte Amin-Absorption mehr zeigt. Der Niederschlag wurde dann gewaschen, alkalisch gemacht und getrocknet. Da das Produkt eine gewisse Menge eines violettblauen Oxydationsproduktes des *p*-Bromanilins (durch extramolekulare Oxydation) enthielt, wurde es der Extraktion mit kochendem Alkohol unterworfen, bis dieses Nebenprodukt entfernt war. Das Produkt wog dann 7.492 g, zeigte also eine Gewichtsvermehrung von 3.209 g. Théoretische Gewichtszunahme für 3 Mol. an aufgenommenem *p*-Bromanilin = 3.051 g.

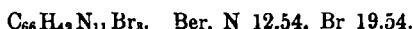
Die Absorption an *p*-Bromanilin nach der Titration war folgende:

Versuch 1	0.562 g	Versuch 5	0.628 g
» 2	0.804 »	» 6	0.431 »
» 3	0.754 »	» 7	0.251 »
» 4	0.635 »	» 8	0.113 »
Zusammen			4.180 g.

Ungfähr ein Viertel des Gesamtverbrauchs an *p*-Bromanilin muß der extramolekularen Oxydation zugeschrieben werden. In solchen Versuchen wie die obigen, bei denen wiederholte Operationen mit demselben Niederschlag nötig sind, wurden möglichst quantitative Resultate zu erhalten gesucht, indem man immer dieselben Gefäße und Trichter ohne Reinigung anwendete. Die abnehmende Absorption

des Amins bei jeder folgenden Operation deutet auf die sich vermindernde Neigung des Produktes hin, zu höheren chinoiden Stufen oxydiert zu werden, und zeigt damit die annähernde Sättigung mit Amin an. Dieselbe Erscheinung zeigt sich in der Tatsache, daß bis zur dritten Oxydation das oxydierte Produkt eine dunkelblaue Lösung mit 80-prozentiger Essigsäure gab; von diesem Punkte an war die Farbe der Lösung grünlich mit mehr und mehr schwarzem Ton.

0.184 g Sbst.: 19.4 ccm N (12°, 758 mm). — 0.142 g Sbst.: 15.0 ccm N (11°, 752.5 mm). — 0.191 g Sbst.: 0.0894 g AgBr (Carius). — 0.170 g Sbst.: 0.0770 g AgBr (Carius).



Gef. (Mittel) » 12.48, » 19.60.

Durch den Gebrauch von Chromsäure als Oxydationsmittel kann die Zahl der abwechselnden Operationen bedeutend vermindert und vollständige Umwandlung in das eigentliche »Schwarz« in 3 bis 4 Operationen erzielt werden. Aus einer großen Anzahl von Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen sind die folgenden als Beispiele gewählt:

B. Das Nigranilin wurde zuerst mit der *p*-Bromanilin-Lösung gemischt. Die Mischung wurde dann von der Schale in ein Becherglas übertragen, auf 1 l mit Wasser verdünnt und mit einer Chromsäure-Lösung langsam unter Rühren versetzt. Die Chromsäure wird so rasch vom Niederschlag aufgenommen, daß sie zu keiner Zeit in der Lösung nachgewiesen werden kann.

Das Produkt wurde abfiltriert, mit Ammoniak ausgewaschen, um den Überschuß an Chromsäure zu entfernen, und die ganze Reihe von Operationen dreimal wiederholt. Die Base wurde dann gewaschen und mit Alkohol heiß extrahiert. Die Mengen der angewandten Reagenzien für jede Reihe von Operationen waren: 4 g *p*-Bromanilin, 15 ccm Eisessig und 1.4 g Chromsäure (75% CrO₃).

Gewicht des Kondensationsproduktes nach der Extraktion mit Alkohol 4.886 g
Ursprüngliches Gewicht des Nigranilins 2.540 »

Gewichtszunahme durch <i>p</i> -Bromanilin	1.846 g
Theoretische Gewichtszunahme für 3 Mol. <i>p</i> -Bromanilin	1.80 »

Die Analyse dieses Produktes gab die folgenden Resultate¹⁾:

0.201 g Sbst.: 21 ccm N (16°, 750 mm). — 0.197 g Sbst.: 20.4 ccm N (16°, 758 mm). — 0.235 g Sbst.: 0.1079 g AgBr (Carius). — 0.231 g Sbst. 0.1066 g AgBr (Carius).



Gef. (Mittel) » 11.97, » 19.58.

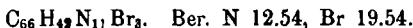
¹⁾ Korrigiert für 3.76% Asche (Cr₂O₃) und 0.76% Cl.

C. Die Operation wurde in derselben Weise und mit denselben Mengen wie vorher, aber bei 50° statt in der Kälte durchgeführt. Die extramolekulare Reaktion war dabei größer und das Produkt weniger rein:

Gewicht des Kondensationsprodukts nach der Extraktion mit Alkohol	4.31 g
Gewicht des Nigranilins	<u>2.54</u> »
Gewichtszunahme durch <i>p</i> -Bromanilin	1.77 g
Theoretische Gewichtszunahme für 3 Mol. <i>p</i> -Bromanilin	1.80 »

Das Produkt gab folgende Analysen-Resultate¹⁾:

0.193 g Sbst.: 20.8 ccm N (15°, 756 mm). — 0.148 g Sbst.: 15.4 ccm N (11°, 752.5 mm). — 0.199 g Sbst.: 0.090 g AgBr (Carius). — 0.204 g Sbst.: 0.088 g AgBr (Carius). — 0.185 g Sbst.: 0.089 g AgBr (Carius).



Gef. (Mittel) » 12.49, » 19.42.

D. Die Darstellung des Schwarzen in einer einzigen Operation durch die Reaktion des Nigranilins mit *p*-Bromanilin bei Gegenwart eines kleinen Überschusses an Chromsäure, in Nachahmung des »Chromierung«-Prozesses der Färberei, gab nicht so gute Resultate wie Methode B, weil die extramolekulare Oxydation größer war.

Nach Entfernung der entstandenen Nebenprodukte durch wiederholte Extraktionen mit angesäuertem Alkohol lag die Gewichtsvermehrung immer zwischen 2 und 3 Molekülen. Doch die Versuche bestätigten die Schlußfolgerung, daß sogar mit einem Überschuß an Chromsäure nicht mehr als drei Aminreste in das Molekül hineinzubringen sind. Dieselben Resultate wurden erhalten bei der Verwendung von *p*-Toluidin statt *p*-Bromanilin, denn auch in diesem Falle zeigte die Gewichtsvermehrung eine Größe zwischen 2 und 3 Molekülen.

E. Die Darstellungsweise, welche schließlich die besten Resultate gab, bestand in einer vollständigen Trennung der Reaktions-Stufen. 50 g feuchtes Nigranilin (ca. 22% trockne Base) wurden gleichmäßig in 40 ccm Wasser suspendiert und mit einer kalten Lösung von 12 g *p*-Brom-anilin und 8 ccm konzentrierter Salzsäure in 50 ccm Wasser zusammengerührt. Nachdem die Reaktion vollendet war, wurde der Niederschlag abfiltriert, vom überschüssigen Amin durch Auswaschen befreit, in die Schale zurückgebracht und mit einer kalten Lösung von 1.3 g Chromsäure (75% CrO₃) und 12 ccm Eisessig in 100 ccm Wasser oxydiert. Nach 5 Minuten wurde wieder abfiltriert, mit heißer Ammoniaklösung alkalisch gemacht, gewaschen und wieder in der Schale mit *p*-Bromanilin verrieben. Auf diese Weise wurden im ganzen 4 Kondensationen und 3 nochmalige Oxydationen ausgeführt. Das Produkt wurde schließlich gut mit wäßrigem Ammoniak ausgekocht,

¹⁾ Korrigiert für 2.0% Asche (Cr₂O₃) und 0.76% Cl.

abfiltriert und gewaschen. Um Chrom und andere Verunreinigungen zu entfernen, wurde die so erhaltene Base mit 80-prozentiger Essigsäure behandelt, wobei sie sich zum Teil löste und zum Teil eine kolloidale Suspension bildete. Zu dieser Mischung wurde verdünnte Salzsäure gegeben, das salzaure Salz abfiltriert, gewaschen und wieder mit kochendem Ammoniak alkalisch gemacht. Die Base bildete einen groben schwarzen Niederschlag, der nicht leicht löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit grünlich-blauschwarzer Farbe ist. Natriumhydrosulfit reduziert sie zu einer braunen Leukoverbindung, welche an der Luft leicht zum schwarzen Farbstoff wieder oxydiert wird. In konzentrierter Schwefelsäure und in Pyridin löst sie sich mit dunkelvioletter Farbe. Das Produkt enthält 0.32% Asche und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.1639 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 754 mm). — 0.1530 g Sbst.: 0.0675 g AgBr (Carius).

C₆₆H₄₂N₁₁Br₃. Ber. C 64.49, H 3.42, N 12.54, Br 19.54.

C₆₆H₄₂N₁₁Br₃ + H₂O. Ber. » 63.56, » 3.53, » 12.36, » 19.26.
Gef. » 62.46, » 3.6, » 12.86, » 18.77.

Tabelle 4.

Zusammenstellung der Analysen des Tribromanilin-Schwarzes.

	Berechnet für		Gefunden			
	C ₆₆ H ₄₂ N ₁₁ Br ₃	C ₆₆ H ₄₄ N ₁₁ OBr ₃	A	B	C	E
Kohlenstoff	64.49	63.56	—	—	—	62.46
Wasserstoff	3.42	3.53	—	—	—	3.6
Stickstoff	12.54	12.36	12.43	11.97	12.49	12.85
Brom	19.84	19.26	19.6	19.58	19.42	18.77

Während die Analysen der Präparate A, B und C am besten mit der Formel für die Anhydrobase übereinstimmen, scheint das Präparat E ein Monohydrat zu sein. Diese Hydratation könnte bei der Behandlung des letzteren mit Essigsäure eingetreten sein.

IV. Vollständige Kondensation mit Anilin. Darstellung des unvergrünlichen Anilinschwarzes.

A. Im folgenden Versuch wurden die Oxydation und Kondensation mit Anilin in einer einzigen Operation durchgeführt. 12.5 g feuchtes Nigranilin (= 2.434 g der trocknen Base) wurden mit einer Lösung von 4 g salzaurem Anilin in 50 ccm Wasser behandelt und zu dieser Mischung 1 g Chromsäure (75%) in 50 ccm Wasser langsam zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, mit Ammoniak alkalisch gemacht, wieder gewaschen und getrocknet. Mit kochendem Alkohol konnte nichts extrahiert werden.

Gewicht des Kondensationsproduktes	3.361 g
Gewicht des ursprünglichen Nigranilins	<u>2.434</u> •
Gewichtszunahme	0.927 g
Theoretische Gewichtszunahme für 3 Mol. aufgenommenes Anilin	0.936 ×

B. Wie im Falle des *p*-Bromanilins wurde gefunden, daß man bessere Resultate erzielte, wenn man die Kondensation in einer Reihe von aufeinanderfolgenden Behandlungen mit salzaurem Anilin und Chromsäure vornimmt (wie unter III E beschrieben). Zum Beispiel wurden 12.523 g feuchtes Nigranilin (= 2.704 g der trocknen Base) abwechselnd mit 4 g salzaurem Anilin und mit 0.35 g Chromsäure + 3 ccm Eisessig behandelt, bis 4 Kondensationen und 3 Oxydationen im ganzen durchgeführt waren.

Gewicht des Kondensationsproduktes	3.854 g
Gewicht des ursprünglichen Nigranilins	<u>2.704</u> »
Gewichtszunahme	1.150 g

Um den Farbstoff rein zu erhalten, wurde das Präparat aus einer solchen Kondensation mit kochendem Ammoniak alkalisch gemacht und ohne es zu trocknen mit 80-prozentiger Essigsäure behandelt. Die so erhaltene blauschwarze Lösung wurde nach dem Filtrieren durch verdünnte Salzsäure gefällt, wobei das Chrom und andere Verunreinigungen in Lösung blieben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und wieder alkalisch gemacht.

Das so erhaltene Produkt ist vollständig löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit grünlich blauschwarzer Farbe. Im getrockneten Zustande bildet es ein schwarzes Pulver, welches beim Reiben bronzeartig aussieht. Es ist beinahe aschenfrei (nur 0.1—0.5% Asche). Reduktion mit Phenylhydrazin zu der Leukoverbindung findet beim Kochen statt, beim Abkühlen kehrt die schwarze Farbe schnell zurück.

Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem auf Baumwolle nach der gewöhnlichen Methode gefärbten unvergrünlichen Anilinschwarz überein. Um einen Vergleich zu machen, wurde das Schwarz auf folgende Weise von der Faser extrahiert:

15 g baumwollenes Tuch, gefärbt mit gewöhnlichem Anilinschwarz im Großen nach dem Kupferchlorat-Verfahren, wurden in kleinen Stücken zu 250 ccm mit Eis gekühlter konzentrierter Schwefelsäure unter Röhren langsam gegeben. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde die Mischung langsam in 2 l Eiswasser gegossen und das gefällte Schwarz abfiltriert, gut gewaschen, mit kochendem Ammoniak basisch gemacht und nochmals gewaschen. Zur weiteren Reinigung kann es in 80-prozentiger Essigsäure gelöst und die filtrierte Lösung

mit verdünnter Salzsäure gefällt und schließlich mit Ammoniak behandelt werden.

Das Anilinschwarz, nach der Vorschrift IV B dargestellt, gab folgende analytische Resultate¹⁾:

0.1635 g Sbst.: 0.4716 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.4044 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 21 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1550 g Sbst.: 22 ccm N (22°, 755 mm).

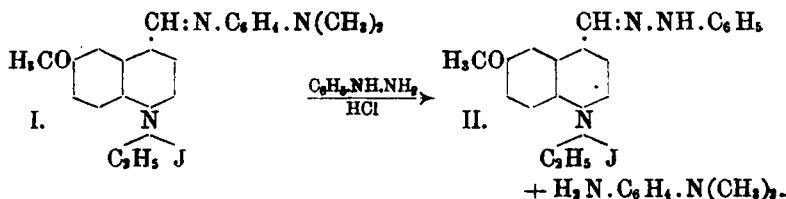
$C_{66}H_{45}N_{11}$.	Ber.	C 79.95, H 4.54, N 15.54.
$C_{66}H_{45}N_{11}, H_2O$.	•	78.49, > 4.65, > 15.26.
Gef. (mittel)	•	78.20, > 4.71, • 15.70.

Die Analysen stimmen mithin am besten auf das Monohydrat des Triphenyl-octaphenazin-azoniums.

5. Adolf Kaufmann und Louis G. Vallette: Über eine neue Darstellung von Cyclamin-Aldehyden und -Alkoholen. II.²

(Eingegangen am 27. November 1912.)

Die Kondensationsprodukte, die wir durch Kombination der Jodalkylate des Chinaldins und α -Picolins mit Nitroso-dimethylanilin erhalten haben, spalten sich unter dem Einflusse von Mineralsäuren in *p*-Amino-dimethylanilin und die quaternären Salze von Cyclamin-Aldehyden. Es ist uns bis jetzt jedoch nicht gelungen, in einfacher Weise und mit befriedigender Ausbeute die Reaktionsprodukte aus der wäßrigen Lösung als solche unverändert abzuscheiden und zu trennen. Den Beweis, daß die Reaktion aber wirklich in der durch das Schema versinnbildlichten Weise verlaufen ist, haben wir durch Abscheidung der Aldehyde in Form von Hydrazonen und für das Amino-dimethylanilin durch die Methylenblau-Reaktion erbringen können:



¹⁾ Korrigiert für 0.8% Cl und 0.2% Asche.

²⁾ B. 45, 1786 [1912].