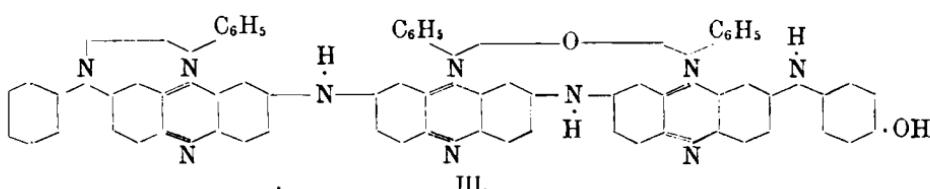
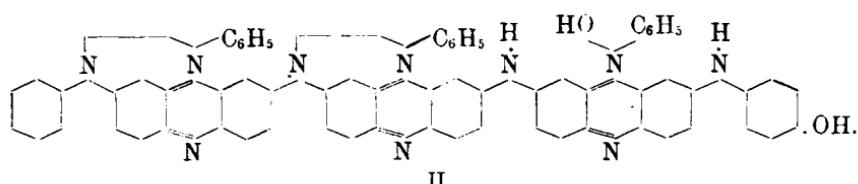
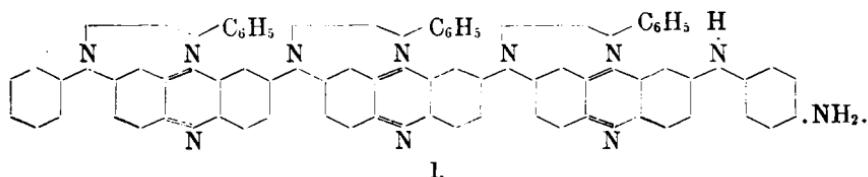


479. Arthur George Green und William Johnson:  
Anilinschwarz und seine Zwischenstufen. IV.

(Aus der Abteilung für Farbenchemie und Färberei der Universität Leeds.)  
(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

In früheren Mitteilungen über das gleiche Thema<sup>1)</sup> finden sich die Gründe angeführt, welche zugunsten der Auffassung sprechen, daß die Base des »Chlorat-Anilinschwarz« eine Verbindung der Formel I bzw. ein Hydrat dieses Körpers darstellt.



In dieser Formel harrten noch einige Punkte, welche bisher lediglich Gegenstand der Vermutung waren, ihrer definitiven Aufklärung. Dies trifft z. B. hinsichtlich der Stellung der chinoiden Gruppen innerhalb des Moleküls zu, die entweder so angeordnet werden können, daß das endständige Stickstoffatom als Amino- oder aber als Imino-Gruppe erscheint. Ferner war noch nicht endgültig entschieden, ob die drei Phenylgruppen in das Molekül in Form von Anilino- oder von Phenylazonium-Gruppen eintreten, obwohl letztere Möglichkeit bereits durch mehrere Tatsachen gestützt erscheint.

Wir haben uns nun bemüht, in der vorliegenden Untersuchung einige dieser bislang noch offenen Fragen der definitiven Entscheidung

<sup>1)</sup> Green und Woodhead, Soc. 97, 2388 [1910]; 101, 1117 [1912]; B. 45, 1955 [1912]. — Green und Wolff, B. 44, 2570 [1911]; 46, 33 [1913].

zuzuführen. Außerdem haben wir die als »Ein-Bad-Schwarz« oder »Bichromat-Schwarz« bekannte Abart des Farbstoffs etwas näher untersucht, um Gewißheit darüber zu gewinnen, ob sie in ihrer Konstitution mit dem durch Chlorat-Oxydation bei Gegenwart eines metallischen Katalysators erhaltenen Schwarz identisch ist, beziehungsweise inwieweit sie sich von diesem unterscheidet.

### I. Kondensationsversuche mit Nigranilin und sekundären Aminen.

Falls das Anilinschwarz ein Anilino-Derivat des Nigranilins ist, ließe sich erwarten, daß die letztgenannte Base auch mit sekundären Aminen unter den gleichen Bedingungen wie mit primären Aminen reagiert, und daß sich hierbei entsprechende Produkte bilden. Andererseits kann solch eine Kondensation nicht stattfinden, wenn das Anilinschwarz im Sinne der gegebenen Formel I. tatsächlich ein Phenylazonium-Derivat darstellt.

Von diesem Gesichtspunkt aus wurde das Nigranilin mit Monoäthylanilin und Monoäthyl-*o*-toluidin genau unter den gleichen Bedingungen behandelt, unter welchen es sich mit primären Aminen kondensieren läßt. Reduktion des Nigranilins und Verschwinden der Indamin-Reaktion traten in diesem Fall aber nur sehr langsam ein. Das Produkt wurde abfiltriert, alkalisch gemacht und behufs Entfernung eines löslichen violetten Farbstoffs wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die hierbei zurückbleibende Base wog nach dem Trocknen bei 120—130° nur wenig mehr als das verwendete Ausgangsmaterial: bei Benutzung von Äthylanilin betrug die Gewichtszunahme etwa ein Viertel der sich für die Addition eines Moleküls der Base berechnenden Menge, und beim Äthyl-*o*-toluidin sogar nur etwa ein Zwanzigstel des theoretischen Wertes.

Die Versuche sprechen demnach zugunsten der Azonium-Formel, da sie ergeben haben, daß Nigranilin sich nicht mit sekundären Aminen kondensiert. Es findet vielmehr lediglich eine Oxydation des sekundären Amins zu einem violetten Farbstoff statt, unter gleichzeitiger Oxydation einer entsprechenden Menge Nigranilin. Die so entstandenen Oxydationsprodukte ließen sich nicht vollständig entfernen, und hieraus erklärt sich die erwähnte geringe Zunahme im Gewicht des Ausgangsmaterials.

### II. Bestimmung der bei der Oxydation von Anilinschwarz auftretenden Menge *p*-Benzochinon.

Gegen die Annahme der Azin-Formel des Anilinschwarz ist mehrfach der Einwand erhoben worden, daß eine Formel dieser Art nicht mit der fast quantitativen Ausbeute an Chinon in Einklang zu

bringen sei, die nach Versuchen von Nietzki<sup>1)</sup>, Schniter<sup>2)</sup>, sowie Willstätter und Dorogi<sup>3)</sup> bei der Oxydation des Farbstoffs mit Chromsäure oder Bleihyperoxyd + Schwefelsäure erzielt wird. Nietzki erhielt 72%, Schniter mehr als 81%, und Willstätter und Dorogi kamen sogar, wenn man eine Umwandlung sämtlicher Benzolringe in Chinonringe voraussetzt, bis auf 90—95 % des theoretischen Betrages an Chinon. Diese Argumente haben jedoch ihre Beweiskraft eingebüßt, seitdem bekannt ist, daß die Produkte, mit welchen die genannten Autoren arbeiteten, in Wirklichkeit kein wahres Anilinschwarz, sondern im wesentlichen aus Emeraldin oder Nigranilin bestehende Gemische waren, d. h. Verbindungen mit offenen Ketten, in denen ausschließlich *para*-Bindungen vorkommen<sup>4)</sup>. Es mußte deshalb von Interesse sein, festzustellen, wie sich die Ausbeute an Chinon gestalten würde, wenn man von wirklichem Anilinschwarz ausging, und gleichzeitig zu ermitteln, ob diese Ausbeuten dann mit den auf Grund der obigen Formel I. zu erwartenden in Einklang stehen würden oder nicht. Wenn das Anilinschwarz in der Tat ein Triphenylazonium-Derivat des Nigranilins ist, so müssen in seinem Molekül, wie sich leicht erkennen läßt, vier mono-, ein di- und sechs trisubstituierte Ringe vorkommen. Nimmt man nun an, daß sich bei der Oxydation die mono- und disubstituierten Ringe in Benzochinon verwandeln, während die trisubstituierten gänzlich abgebaut werden, so muß ein Molekül Anilinschwarz fünf Moleküle, d. h. 53.5 % seines Gewichts, Chinon liefern.

Als geeignetstes Oxydationsmittel erwies sich das auch schon von Willstätter und Dorogi empfohlene, in verdünnter Schwefelsäure suspendierte Bleihyperoxyd. Wir wendeten bei unseren Versuchen durchgängig die nachstehend geschilderte Arbeitsmethode an: 0.2 g Anilinschwarz (in Form einer 20-prozentigen Paste) werden in einem kleinen Mörser abgewogen und mit wenigen Kubikzentimetern Wasser fein verrieben. Die dünne Paste wurde dann in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und der Mörser zunächst mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, dann mit ungefähr 30 ccm Wasser ausgespült. Sobald das Gemisch sich abgekühlt hatte, wurden 10 g einer etwa 35 Prozent  $PbO_2$  enthaltenden Bleihyperoxyd-Paste hinzugegeben; hierauf wurde das Kölbchen kurze Zeit geschüttelt, dann mit einem Stopfen verschlossen und eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde gepulverte Oxalsäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis der Niederschlag nur noch hellbraun gefärbt war; dadurch wird der Überschuß des Hyperoxyds zerstört, was zur Erleichterung der Filtration notwendig ist. Ein Überschuß von Oxalsäure hat auf das Resultat keinen Ein-

<sup>1)</sup> B. 19, 1467 [1886].

<sup>2)</sup> B. 20, 2282 [1887].

<sup>3)</sup> B. 42, 2167, 4135 [1909].

<sup>4)</sup> Green und Woodhead, Soc. 97, 2400 [1910].

fluß. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen, bis kein Chinon mehr in Lösung ging, dann wurden Filtrat und Waschwässer auf 100 ccm gebracht, 25 ccm einer 30-prozentigen Jodkalium-Lösung zugesetzt und mit Thiosulfat und Stärke titriert.

Das Verfahren wurde kontrolliert durch Titrationen von neuem Chinon mit oder ohne Zusatz von Bleihyperoxyd, ferner auch durch Oxydation von *p*-Phenyldiamin. Hierbei ergaben sich die nachstehenden Resultate:

Chinon (ohne Vorbehandlung):

Gef. I. 99.93, II. 99.32 %.

Chinon (mit Bleihyperoxyd behandelt):

Gef. I. 94.5, II. 94.4, III. 94.3 %.

*p*-Phenyldiamin:

Gef. I. 95.5, II. 95.2, III. 95.4 %.

Demnach werden unter den angewendeten Versuchsbedingungen, wenn man von *p*-Phenyldiamin oder von Chinon selbst ausgeht, etwa 5 % durch zuweit gehende Oxydation zerstört.

Bei der Übertragung dieser Methode auf Anilinschwarz, das nach Green und Wolff dargestellt worden war, wurden folgende Chinon-Werte gefunden:

I. 0.1102 g Anilinschwarz-Base erforderten 10.2 ccm $\frac{v}{10}$ -Thiosulfat.					
II. 0.1948 »	»	»	16.4	»	»
III. 0.1857 »	»	»	16.4	»	»

Chinon gef. I. 50.0, II. 45.4, III. 47.7 %.

Wenn wir den höchsten dieser drei Werte nehmen und 5 % für Verluste hinzurechnen, die durch Überoxydation des Chinons entstanden sind, so kommen wir zu der Zahl 52.5 %, die sich der unter Zugrundelegung der Phenylazonium-Formel berechneten Zahl 53.5 % genügend eng anschließt.

### III. Basizität des Anilinschwarz und seiner Zwischenstufen.

Um festzustellen, in welcher Weise die Basizität der Basen der Anilinschwarz-Reihe von ihrer Struktur abhängt, wurde diejenige Menge Salzsäure bestimmt, welche die einzelnen Basen bei Gegenwart von Wasser aufnehmen, a) wenn nur soviel Säure hinzugefügt wird, daß die Flüssigkeit auf Kongo-Papier eben sauer reagiert, b) bei Verwendung eines beträchtlichen Überschusses an Säure.

1—1.5 g der betreffenden Base (in Form der ungetrockneten Paste) wurden in einem Mörser abgewogen und mit 25 ccm Wasser verrührt. Das Gemisch wurde dann direkt mit  $\frac{v}{1}$ -Salzsäure titriert, bis sich bei der Tüpfelprobe auf Kongo-Papier ein deutlich blauer Rand zeigte. Dann wurde ein Überschuß von 10—30 ccm  $\frac{v}{1}$ -Salzsäure hinzugegeben und die Lösung mit Wasser auf

100 bzw. 250 ccm aufgefüllt. Nach dem Umschütteln wurde die Flüssigkeit filtriert und ein aliquoter Teil des Filtrats mit Alkali und Methylorange titriert. Die Differenz zwischen der im Filtrat gefundenen und der angewendeten Gesamt-Säure ergab dann die mit der betreffenden Base in Verbindung getretene Säure. Die so erhaltenen Resultate sind zu der nachstehenden Tabelle vereinigt.

	Aufgenommene Menge HCl bei der direkten Titration %	Aufgenommene Menge HCl bei Anwendung über- schüssiger Säure %	Theoretische Menge für		
			1 Mol. HCl %	2 Mol. HCl %	3 Mol. HCl %
Leukemeraldin . . .	I. 1.49 II. 0.76	nicht bestimmt	5.0	10.0	15.0
Emeraldin . . . .	I. 10.86 II. 10.51	I. 16.34 II. 15.86	5.02	10.05	15.08
Nigranilin . . . .	I. 10.13 II. 10.15	I. 15.2 II. 15.3	5.04	10.08	15.12
Monophenylazonium- Verbindung . . .	I. 7.5 II. 6.36 III. 7.5	I. 14.6 II. 14.3 III. 14.15	4.47	8.94	13.40
Anilinschwarz (Chlo- rat-Schwarz) . . .	I. 7.0 II. 7.21 III. 7.67	I. 10.6 II. 10.88 III. 11.6	3.61	7.23	10.84

Aus den Zahlen dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß mit Ausnahme des Leukemeraldins, welches überhaupt keine basischen Eigenschaften besitzt, sämtliche Basen der Anilinschwarz-Reihe sich mit Salzsäure vereinigen; die Salzsäure-Addition entspricht bei direkter Titration 2 Mol., bei Gegenwart überschüssiger Säure aber 3 Mol. Salzsäure. Mit anderen Worten: Die Dihydrochloride dieser Basen werden nicht hydrolytisch gespalten, während die Trihydrochloride nur bei Gegenwart überschüssiger Säure beständig sind, bei Gegenwart von viel Wasser aber durch Hydrolyse 1 Mol. Salzsäure verlieren. Unsicher sind diese Resultate nur beim Monophenylazonium-Derivat, was aber ohne Zweifel dem Umstande zugeschrieben werden muß, daß dieses durch Kondensieren von Nigranilin mit salzaurem Anilin erhältliche Produkt teilweise in einer monochinoiden, teilweise in einer dichinoiden Oxydationsform vorliegt. Der aus den Titrationen zu folgernde Mangel der Basizität des Leukemeraldins wurde durch das Fehlschlagen sämtlicher Versuche bestätigt, welche auf die Isolierung eines Hydrochlorids abzielen. Wenn z. B. das Nigranilin durch Phenylhydrazin oder Hydrosulfit zur Leukobase reduziert, das Produkt dann mit überschüssiger Salzsäure be-

handelt und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen wurde, so gab er an Ammoniak keine Salzsäure mehr ab. Demnach muß, falls sich überhaupt zunächst ein Hydrochlorid bildet, beim Auswaschen mit Wasser wieder vollständige Hydrolyse eintreten. Auch die Tatsache, daß das Leukemeraldin im Gegensatz zu den chinoiden Basen in 80-prozentiger Essigsäure oder 60-prozentiger Ameisensäure unlöslich ist, muß ohne Zweifel der gleichen Ursache zugeschrieben werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die obigen Resultate gleichzeitig eine Bestätigung der dem Anilinschwarz und seinen Zwischenstufen bereits früher zugesprochenen Molekulargewichte bedeuten.

#### IV. Diazotierung des Anilinschwarz.

Es erschien möglich, daß sich die Stellung der chinoiden und der Azoniumgruppen durch den Nachweis diazotierbarer Aminogruppen aufzuklären lassen würde. Außerdem mußte der Nachweis einer solchen Gruppe es auch sicher machen, daß die Kette des Emeraldins noch eine offene ist.

Ungefähr 1 g Anilinschwarz (in Form der ungetrockneten Paste) wurde in einem verschlossenen Kölbchen mit 30 ccm Wasser und 3 ccm konzentrierter Salzsäure vermischt und mit  $\text{H}_2\text{NNO}_2$ -Lösung unter Schütteln titriert, bis nach 5 Minuten langem Stehen sich ein Überschuß an salpetriger Säure mittels Jodkalium-Stärke-Papier nachweisen ließ.

$\text{NaNO}_2$ . Ber. für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe 6.84%.

Gef. I. 7.44, II. 6.55%.

Das Produkt bestand aus einem tiefschwarzen Niederschlag, der sich wie eine Diazoverbindung verhielt und beim Zugeben von Ammoniak oder verdünnter Natronlauge aufschäumte.

Obgleich nun nicht übersehen werden darf, daß die salpetrige Säure auch als oxydierendes Agens einwirken kann, so bedeutet der Versuch doch immerhin eine starke Stütze zugunsten der Auffassung, daß das Anilinschwarz im Sinne der eingangs gegebenen Formel I eine diazotierbare Aminogruppe enthält.

#### V. Konstitution des »Eiu-Bad-« oder »Bichromat-Schwarz«.

Dasjenige Schwarz, mit welchem Baumwollgarn in der Weise gefärbt wird, daß man das Material einfach in Lösungen von salzsaurer oder schwefelsaurer Anilin und Bichromat eintaucht und die Temperatur des Bades dann langsam steigert, unterscheidet sich in einigen technischen Punkten von dem gewöhnlichen Anilinschwarz, das durch Oxydation mittels Chloraten in Gegenwart eines Katalysators entsteht. So zeigt es z. B. eine etwas braunere Nuance und ist weniger reibecht als das »Chlorat-Schwarz«, während es andererseits den Vorzug besitzt, nicht so leicht zu »vergrünern«. Einige

Technologen betrachten das Bichromat-Schwarz deshalb als chemisch verschieden vom Chlorat-Schwarz, während Nölting und Braundt, die einzigen Autoren, die es analysiert zu haben scheinen, glauben, es enthalte Sauerstoff<sup>1)</sup>. Das sog. »Bichromat-Schwarz«, das Willstätter und Dorogi<sup>2)</sup> untersuchten, und welches durch Oxydieren von Anilin mit Chromsäure bei Gegenwart eines erheblichen Überschusses an Schwefelsäure erhalten wurde, also unter Bedingungen, die nur zum Emeraldin und Nigranilin führen, war überhaupt kein Anilinschwarz. Solche Reaktionsverhältnisse sind von den in der Praxis gebräuchlichen ganz verschieden, bei welchen die Säure so bemessen wird, daß das Bad zwar zu Beginn der Operation stark sauer reagiert, aber allmählich — sobald die Reaktion bis zu einem bestimmten Punkte vorgeschritten ist — infolge Bildung von Natrium- und Chromsalzen neutral wird. Unter den letztgenannten Bedingungen kondensiert sich das zunächst entstehende Emeraldin und Nigranilin mit Anilin zum eigentlichen Anilinschwarz in dem Maße, wie das Bad den Gehalt an freier Säure einbüßt. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich schon daraus, daß sich die anfangs dunkelgrüne Farbe mit dem Fortschreiten der Reaktion langsam zu Schwarz vertieft. Durch die Gegenwart von überschüssiger Säure wird dagegen die spätere Kondensation der genannten Zwischenstufen mit Anilin gehemmt, und so kommt es, daß die von Willstätter und Dorogi gezogenen Schlußfolgerungen in Bezug auf das Bichromat-Schwarz jeglicher Beweiskraft entbehren. Gegenüber der in der Literatur herrschenden Verwirrung sei noch einmal darauf hingewiesen, daß der Name »Anilinschwarz« keinem der von Willstätter und dessen Schülern untersuchten Produkte zusteht, denn letztere waren sämtlich nichts anderes als Verbindungen der Emeraldin- und Nigranilin-Reihe und durchaus verschieden von den in der Färberei und Druckerei verwendeten Farbstoffen.

Wir haben verschiedene Proben von Bichromat-Anilinschwarz geprüft, die wir uns mit Hilfe der folgenden, in der Praxis üblichen Vorschriften darstellten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Anilin . . . . .	8 g	8 g	9.3 g	8 g	6 g
Salzsäure (31-proz.) . . .	24 ccm	20 ccm	30 ccm	29 ccm	18 ccm
Schwefelsäure konz. . . .	—	—	—	2 g	10 g
Natrium- oder Kaliumbichromat . . . . .	12 g	16 g	14 g	12.6 g	12 g
Wasser . . . . .	400 ccm	400 ccm	2000 ccm	1400 ccm	1400 ccm

<sup>1)</sup> Vergl. »Le Noir d'Aniline«, von Nölting, Lehne und Piquet, S. 53 der Ausgabe von 1908.

<sup>2)</sup> l. c.

I. und II. entsprechen den im Laboratorium der Universität Leeds gebräuchlichen Färbemethoden; III. findet sich in Knecht, Rawson und Löwenthals »*Manual of Dyeing*«, S. 649 der 1. Auflage; IV. und V. stammen von Beltzer (vergl. »*Le Noir d'Aniline*« von Nölting, Lehne und Piquet, S. 218 der Auflage von 1908).

Das Darstellungsverfahren war im übrigen in allen Fällen im wesentlichen das gleiche und entsprach dem beim Färbeprozeß gebräuchlichen, nur daß natürlich die Baumwolle fortblieb. Das Bi-chromat wurde zunächst in Wasser gelöst und hierauf zu der kalten Lösung von Anilin und Säure hinzugegeben. Wenn das Gemisch dann 1 Stunde in der Kälte gestanden hatte, wurde es rasch auf 70° erwärmt, welche Temperatur man nunmehr  $\frac{1}{2}$  Stunde beibehielt. Bei allen diesen Vorschriften ist das Gemisch anfangs stark sauer gegen Kongo-Papier, wird dann aber schon beim Stehen in der Kälte (I. und II.) oder doch beim Erwärmen auf 70° (III., IV. und V.) neutral. Die Chromsäure verschwindet langsam während des Erhitzens. Der ausgeschiedene schwere, schwarze Niederschlag wurde abgesaugt und hierauf zunächst mit heißem Wasser, später mit heißem Alkohol ausgewaschen, bis das Mauvein und andre Nebenprodukte entfernt waren. Schließlich wurde er durch Kochen mit Ammoniak in die Base übergeführt und letztere dann ihrerseits mit Wasser ausgewaschen.

Das in dieser Weise unter Zugrundelegung der verschiedenen Rezepte erhaltene Anilinschwarz hatte im wesentlichen die gleichen Eigenschaften und unterschied sich in den einzelnen Fällen nur durch die Menge der darin noch vorhandenen Verunreinigungen. Die wichtigsten Beimengungen bestanden aus Chromhydroxyd und rötlich-violetten, in alkoholischer Salzsäure löslichen Farbstoffen. In größter Menge entstehen solche Farbstoffe, wenn das Gemisch nicht genügend sauer ist (wie bei Vorschrift II.), während andererseits eine zu hohe Acidität (wie bei V.) die Bildung von viel Chinon verursacht. Die besten Ergebnisse wurden mit Hilfe der Vorschrift I. erzielt, und diese wurde deshalb auch für die meisten Versuche gewählt.

Bei der weiteren Reinigung verursachten die großen Mengen beigemischten Chromhydroxyds recht beträchtliche Schwierigkeiten. Nach vielen Versuchen wurde schließlich die nachstehende Reinigungsmethode gewählt: Das aus 24 g Anilin gewonnene Roh-Schwarz wurde mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 40° erwärmt, dann mit 300 ccm Wasser verdünnt und nochmals  $\frac{1}{4}$  Stunde — jetzt aber auf 60—70° — erwärmt. Der abgesaugte Niederschlag wurde nunmehr mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 80° erhitzt, wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann mit 500 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und nun noch wiederholt auf dem Filter mit siedendem Alkohol nachgewaschen, bis der Ablauf schließlich nur noch schwach violett gefärbt erschien. Das Chlorhydrat wurde mit siedender Ammoniaklösung

zerlegt, die Base abgesaugt und solange mit Wasser extrahiert, bis sie chlorfrei war. Behufs Entfernung der letzten Reste des Chroms wurde die Base mit 700 ccm einer von Eisen, Chloriden und Sulfaten freien 90-prozentigen Ameisensäure vermischt und solange auf 50° erwärmt, bis eine klare, dunkelgrüne Lösung entstanden war. Dieses Erwärmen darf jedoch nicht allzu lange ausgedehnt werden, da sich sonst die Lösung infolge Bildung einer durch Reduktion entstandenen, niedrigeren Oxydationsstufe von geringerer Löslichkeit blau färbt. Die Ameisensäure-Lösung wurde schließlich mit 700 ccm Wasser verdünnt und dann durch Eintragen von 10 g Kochsalz das Schwarz als Chlorhydrat gefällt. Der aus letzterem bestehende Niederschlag wurde abfiltriert, mittels siedenden Ammoniaks in die freie Base übergeführt und diese dann gründlich mit Wasser ausgewaschen.

Die gereinigte Base des Bichromat-Schwarz stellt einen violett-schwarzen Niederschlag dar, der sich in 90-prozentiger Ameisensäure und in 80-prozentiger Essigsäure mit schwärzlich-grüner Nuance löst. Die Löslichkeit in Essigsäure ist wesentlich geringer als die der Base des gewöhnlichen (Chlorat-)Anilinschwarz, und schon Spuren von Verunreinigungen, z. B. von Chromhydroxyd, genügen, um die Base ganz unlöslich zu machen. Charakteristisch für die Base des Bichromat-Schwarz ist, daß ihre stumpf grüne bis grünlich-schwarze Lösung in 90-prozentiger Ameisensäure beim 10-Minuten langen Erhitzen auf 100° indigoblau wird — eine Reaktion, die man bei der Base des Chlorat-Schwarz nicht beobachtet. Das Bichromat-Schwarz zeigt auch eine stärkere Affinität zu Metallhydroxyden, die es aus Lösungen begehrig aufnimmt. In anderen Punkten aber zeigen die beiden Produkte eine ausgesprochene Ähnlichkeit.

Da der Farbstoff außerordentlich schwer zu verbrennen ist, wurden die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen getrennt von einander vorgenommen; zu den Kohlenstoff-Bestimmungen wurde die Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Kjeldahl bestimmt. — Sämtliche Analysenzahlen sind hinsichtlich der geringen Spuren von Asche und Chlor korrigiert, die in der Substanz immer noch nachweisbar waren.

0.1571 g	Substanz	gaben	0.0628 g	H <sub>2</sub> O, entspr.	H	4.42 %
0.1222 »	»	»	0.0484 »	»	»	4.40 »
0.1710 »	»	»	0.0675 »	»	»	4.39 »
0.1756 »	»	»	0.0687 »	»	»	4.35 »
0.1480 »	»	»	0.4218 »	CO <sub>2</sub>	»	C 77.75 »
0.2003 »	»	»	0.5762 »	»	»	78.45 »
0.1577 »	»	»	0.4553 »	»	»	78.72 »
0.4446 »	»	erforderten	8.8 ccm	1/2-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N	13.85 »
0.5386 »	»	»	10.5 »	»	»	13.65 »
0.4730 »	»	»	9.56 »	»	»	14.16 »
0.4438 »	»	»	8.72 »	»	»	13.75 »

	Berechnet für C <sub>66</sub> H <sub>44</sub> N <sub>10</sub> O	Gefunden (im Mittel)
	C <sub>66</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
C . . . . .	79.84	78.41
H . . . . .	4.43	4.54
N . . . . .	14.11	13.86
		13.85

Die Ergebnisse dieser Analysen stützen die Schlußfolgerung, daß das Bichromat-Schwarz ein Analogon des gewöhnlichen (Chlorat-) Anilinschwarz darstellt, in welchem die endständige Aminogruppe durch ein Hydroxyl ersetzt ist. In ähnlicher Weise wie beim Chlorat-Schwarz scheint auch hier die bei 140° getrocknete Base ein Monohydrat zu sein. Ihre Konstitution läßt sich dementsprechend entweder durch die (bereits S. 3769 abgedruckten) Formeln II. eines Phenylazoniumhydroxyds oder III. eines Phenylazoniumoxyds ausdrücken.

#### Basizität des Bichromat-Schwarz.

Die Bestimmungen der von der Base aufgenommenen Mengen Salzsäure wurden in der schon S. 3772 geschilderten Weise ausgeführt und ergaben die nachstehenden Resultate:

Aufgenommene Menge HCl bei der direkten Titration	bei Anwendung über- sättigssiger Säure	Theoretische Menge für		
		1 Mol. HCl	2 Mol. HCl	3 Mol. HCl
I. 7.07%	I. 7.78%	3.61%	7.23%	10.84%
II. 7.39 »	II. 7.30 »			
III. 7.30 »	III. 7.90 »			

Die Base des Bichromat-Schwarz unterscheidet sich demnach von sämtlichen anderen chinoiden Basen der Reihe dadurch, daß das Maximum der von ihr aufgenommenen Säuremenge schon mit 2 Mol. Salzsäure — und nicht erst mit 3 Mol. — erreicht ist. Das entstehende Dichlorid wird ebenso wenig wie die Dichloride der anderen Basen durch Wasser hydrolysiert. Diese Erfahrungen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die beiden nicht hydrolysierbaren Moleküle Salzsäure in allen diesen Verbindungen an chinoiden Stickstoff-Atomen haften, während das dritte (hydrolysierbare) Molekül Chlorwasserstoff von der Aminogruppe gebunden wird. Da diese Aminogruppe im Bichromat-Schwarz fehlt bzw. durch Hydroxyl ersetzt ist, so vermag dieser Farbstoff kein drittes Molekül Säure zu binden.

Aus dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe erklärt sich übrigens auch die Schwierigkeit, der man beim Entfernen des Chroms mit Hilfe der S. 3776 beschriebenen Reinigungsmethoden begegnet, ferner auch die geringere Löslichkeit der Base in Essigsäure.

### Ausbeute an *p*-Benzochinon aus dem Bichromat-Schwarz.

Falls das Bichromat-Schwarz wirklich die ihm weiter oben zugeschriebene Formel II. bzw. III. besitzt, müssen fünf von seinen elf Benzolkernen zu Chinon oxydierbar sein; das Schwarz muß deshalb ebenfalls 53.5 % seines Gewichtes an Chinon liefern. Die Bestimmung des sich bei der Oxydation mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure bildenden Chinons wurde ganz in der gleichen Weise wie oben (S. 3770) durchgeführt und ergab die folgenden Resultate:

I. 0.1380 g der Base des Bichromat-Schwarz erfordert.	10.2	ccm	$\frac{1}{10}$	Thiosulfat		
II. 0.2000 •	»	»	»	14.0	»	»
III. 0.2793 •	»	»	»	17.4	»	»
IV. 0.2086	»	»	»	13.8	»	»

Chinon gef. I. 40.0, II. 37.8, III. 37.8, IV. 35.8 %.

Die erzielte Ausbeute an Chinon bleibt demnach in diesem Fall, selbst wenn man wieder 5 % für Verluste infolge zuweit gehender Oxydation hinzuaddiert, etwas weiter hinter dem theoretisch zu erwartenden Betrage zurück. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der hydroxylierte Kern, dessen Wasserstoffatome leichter substituierbar sind, kein Chinon zu liefern vermag, so daß man dann mit 42.8 % (statt 53.5 %) Chinon-Ausbeute zu rechnen hat.

Die Anzahl der chinoiden Gruppen im Chlorat- und Bichromat-Anilinschwarz bleibt auch jetzt noch eine offene Frage. Obwohl in den aufgestellten Formeln ihre Zahl provisorisch zu drei angenommen ist, so würde die Fähigkeit der Basen, sich mit 2 Mol. Salzsäure fester zu vereinigen, doch mit einer dichinoiden Konstitution in besserer Übereinstimmung stehen. Auf alle Fälle ist aber aus den bei der Oxydation und Reduktion zu beobachtenden Veränderungen in der Farbe darauf zu schließen, daß mehr als eine chinoide Zwischenstufe existiert.

---

### 480. Hugo Kauffmann und Max Egner: Zur Kenntnis der Triphenyl-carbinole. IV.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

Wie H. Kauffmann und P. Pannwitz<sup>1)</sup> feststellten, gehen Triphenylcarbinole, welche ein Methoxyl in *ortho*-Stellung zum Zentralkohlenstoff bergen, schon durch schwache Reduktionsmittel sehr leicht in die entsprechenden Methane über. Um weitere Erfahrungen

---

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole, III., B. 45, 766 [1912].