

# Ueber Konstitution und Farbe der Chinonimine.

...

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN POLYTECHNISCHEN SCHULE  
IN ZÜRICH  
ZUR ERLANGUNG DER  
WÜRDE EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
GENEHMIGTE  
PROMOTIONSARBEIT  
VORGELEGT VON  
**JEAN-FELIX PICCARD**  
AUS LUTRY (WAADT).

---

Referent: Herr Prof. Dr. Willstätter  
Korreferent: Herr Prof. Dr. Cérésolle.

---

ZÜRICH 1909

Verlag von E. Speidel, Akadem.-polyt. Buchhandlung  
Buchdruckerei Gebr. Leemann & Co.

Leer - Vide - Empty

*Meinem lieben Zwillingsbruder  
August Piccard  
zum Andenken an gemeinsame Studienjahre*

Leer - Vide - Empty

Bei Einreichung dieser Promotionsarbeit sei mir vor allem gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Willstätter,

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die hingebende Weise, in welcher er mir bei der Durchführung dieser Untersuchungen beigestanden hat.

Die Arbeit wurde ausgeführt in der Zeit von Juni 1907 bis März 1909 im analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zur Lösung einer von der chemischen Abteilung gestellten Preisaufgabe:

„Ueber die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Chinonimine, besonders der Chinonimoniumsalze von Wurster“.

Der schweizerische Schulrat hat vorliegender Arbeit den Preis zuerkannt.

Leer - Vide - Empty

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Teil: Einleitung.	
Kapitel 1: Uebersicht . . . . .	9
" 2: Allgemeine Betrachtungen über die bei der Oxydation aromatischer Basen auftretenden Farberscheinungen . . . . .	12
" 3: Untersuchungsmethoden zur Bestimmung, welche Art der Farbbildung vorliegt . . . . .	13
" 4: Geschichtliches . . . . .	17
II. Teil: holo- und meri-chinoide Salze.	
Kapitel 5: Chinoide Derivate des Dimethyl p-Phenylendiamins . . . . .	21
" 6: Chinoide Derivate des Tetramethyl p-Phenylendiamins . . . . .	25
" 7: Chinoide Derivate des Benzidins . . . . .	28
" 8: Chinoide Derivate des Tetramethylbenzidins . . . . .	30
" 9: Oxydationsprodukte des p.-Amidophenols . . . . .	32
III. Teil: Theorie meri-chinoider Farbstoffe.	
Kapitel 10: Farbstoffe der Benzolreihe . . . . .	40
" 11: Andere inter-molekular meri-chinoide Farbstoffe . . . . .	50
" 12: Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	50
" 13: A. Andere organische Farbstoffe . . . . .	56
B. Anorganische Farbstoffe . . . . .	60
" 14: A. Ueber physikalische Erklärungen der Farbe . . . . .	60
B. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen . . . . .	63
IV. Teil: Experimentelles.	
Kapitel 15: Oxydation von Dimethylphenylendiamin . . . . .	65
" 16: " " Tetramethylphenylendiamin . . . . .	83
" 17: " " Benzidin . . . . .	88
" 18: " " Tetramethylbenzidin . . . . .	93
" 19: " " Amidophenol . . . . .	99

Leer - Vide - Empty



# I. Teil.

## Einleitung.

### Kapitel 1. Uebersicht.

Ueber die physikalische Ursache der Farbe chemischer Verbindungen ist bis jetzt noch nichts näheres bekannt, und kaum ist Aussicht vorhanden, in nächster Zeit das Gebiet der Hypothesen verlassen zu können. Dennoch ist es seit geraumer Zeit eine der wichtigsten Aufgaben, welche sich die Chemiker gestellt haben, schrittweise ein umfangreiches Tatsachenmaterial auf diesem Gebiete zu sammeln und überall da, wo es möglich ist, verwandte farbstarke, farbschwache und farblose Verbindungen zu fassen, deren chemische Konstitution möglichst sicher zu bestimmen.

Obwohl bereits 1876 Otto Witt in seinen grundlegenden Arbeiten nachgewiesen hatte, dass zur Bildung eines Farbstoffes sowohl chromophore,<sup>1)</sup> wie auxochrome Gruppen notwendig sind, lag doch anfangs die Tendenz vor, das Hauptgewicht auf erstere zu verlegen.

Zu ihnen gehören die  $-\text{NO}_2$ , die  $-\text{NO}$ , die  $=\text{NH}$ , die  $-\text{N}=\text{N}-$ Gruppe und andere mehr. Immerhin gab man sich stets Rechenschaft davon, dass die Farbe auch in hohem Masse vom Rest des Moleküls abhängt.

In diesem farblosen Rest des Moleküls sind es nun wieder bestimmte Gruppen, die auxochromen, welche das Interesse des

<sup>1)</sup> Berichte 9, 522 [1876].

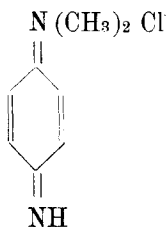
Beobachters auf sich zogen. Diese Atomgruppen, z. B.  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{OH}$ , gelten als „farblos“, weil sie, in einem indifferenten Molekül beobachtet, keine Farbe zeigen. Aber als wichtigste Funktion dieser Gruppen, welche in allen gebräuchlichen Farbstoffen auftreten, galt wohl ihre Fähigkeit, die Verbindung mit der Faser zu vermitteln, und es wurde erst in zweiter Linie hervorgehoben, dass sie die Farbe einer chemischen Verbindung wesentlich vertiefen.

Seit dem Jahre 1879 kannte man durch die Arbeiten von Wurster über die Oxydation von p-Phenylendiaminen tief-farbige Körper,<sup>2)</sup> welchen er die empirischen Formeln von Chinonimoniumsalzen zuerteilte. Nachdem auch Bernthsen in seiner klassischen Untersuchung über die Methylenblaugruppe mit den Wurster'schen Salzen gearbeitet hatte, war wohl die vom Entdecker aufgestellte Formel allgemein anerkannt.

Da neuerdings Zweifel über die Richtigkeit dieser Formeln aufkamen, so wurden in vorliegender Arbeit Untersuchungen über die Salze von Wurster angestellt.

Im Verlaufe derselben hat es sich nun gezeigt, dass diese nur halbchinoid sind. Damit war der Anlass gegeben, den auxochromen Gruppen eine viel höhere Bedeutung beizulegen, als dies früher der Fall sein konnte.

Es ist klar, dass solange man bei der Besprechung der Indamine, die Wurster'schen Salze anführte und ihnen die Formel<sup>3)</sup>



zuschrieb, der auxochromen Gruppe nicht die Bedeutung beigelegt werden konnte wie jetzt, wo wir sagen können: Es

<sup>2)</sup> Berichte 12, 1803 (mit Sendtner), 1807 (mit Schobig), 2071 [1879], 19, 3195, 3212 [1889].

<sup>3)</sup> Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe z. B. 5. Aufl. [1906] S. 199.

gibt keine einfachen tieffarbigen Körper ohne auxochrome Gruppen. Körper obiger Formel sind so gut wie farblos.

Leider muss einstweilen die Frage offen gelassen werden, ob die  $\text{—NH}_2$ -Gruppe das eigentliche Auxochrom ist, oder ob der



Gruppe die Umwandlung eines farbschwachen Körpers in einen Farbstoff zuzuschreiben ist.<sup>4)</sup>

Die teilweise chinoiden Salze aus Phenylendiamin wurden meri-chinoid<sup>5)</sup> genannt und es wurden zunächst einige weitere Salze dieser Körperklasse dargestellt, welche teils neu waren, teils als ganz-chinoid galten, teils als Kondensationsprodukte betrachtet wurden, oder bei deren Bildung der Oxydationsvorgang ganz übersehen worden war.<sup>6)</sup> In einigen Fällen war die halb-chinoide Zusammensetzung tieffarbiger Oxydationsprodukte bereits bekannt.

Es war nun interessant, die Grenzen dieser neuen Körperklasse kennen zu lernen und speziell zu untersuchen, was für Uebergänge zwischen diesen meri-chinoiden Verbindungen und den alten Chinhydrone realisierbar sind. Da bekanntlich p-Amidophenol mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung gibt, so wurde der hierbei entstehende Farbstoff isoliert und nachgewiesen, dass hier kein halb-chinoider Körper entsteht, sondern dass vom ersten Moment an ein Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen Amidophenol die Ursache der Färbung ist.

<sup>4)</sup> In einer nach Schluss dieser Arbeit ausgeführten Untersuchung (Jean Piccard, Berichte 42, 4332), habe ich diese Frage in dem Sinne beantwortet, dass eine blosse  $\text{NH}_2$ -Gruppe in einem Chinoniminsalz nur zu einem leuchtend roten Körper ohne selektives Spektrum führt, dass aber zur Bildung eines Farbstoffes die Anwesenheit eines hydrochinoiden Benzolkernes notwendig ist. Hierdurch hat die in dieser Arbeit entwickelte meri-chinoide Theorie eine weitere Stütze erhalten.

<sup>5)</sup> Siehe S. 46 und Zusammenfassung S. 64.

<sup>6)</sup> P. Julius, Monatshefte für Chemie. 5, 193 [1884] entdeckte die schöne Reaktion des Benzidins mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Blaufärbung und Bildung eines blauen Niederschlages); er hielt das Produkt für ein Chromat des Benzidins selbst und übersah die gleichzeitige Bildung von Chromsalzen.

## Kapitel 2. Allgemeine Betrachtungen über die bei der Oxydation aromatischer Basen auftretenden Farberscheinungen.

Bei der Mannigfaltigkeit der Farberscheinungen, welchen wir bei der Oxydation aromatischer Basen begegnen, erscheint es mir als zweckmässig, diese Reaktionen allgemein in vier Klassen einzuteilen und eine beschränkte Anzahl Methoden zu beschreiben, mit deren Hülfe sich leicht bestimmen lässt, auf welche Art ein Farbstoff sich bildet.

I. Klasse: Einfache Oxydation: Aus je einem Molekül der angewandten Base entsteht ein Molekül eines Farbstoffes, welcher deren einfaches chinoides Derivat ist und daher leicht durch Reduktion in den angewandten Körper zurückzuführen ist.<sup>1)</sup>

II. Klasse: Bildung intermolekular<sup>2)</sup> merichinoider Farbstoffe: Aus je zwei (oder mehr) Molekülen des farblosen Körpers entsteht ein durch Partialvalenzen vereinigt Kondensationsmolekül, welches sich durch Reduktion leicht in die beiden ursprünglichen Moleküle spalten lässt.<sup>3)</sup>

III. Klasse: Bildung von Kondensationsfarbstoffen: Zwei (oder mehr) Moleküle treten unter gleichzeitiger Oxydation zu einem Farbstoff zusammen, welcher durch Reduktion eine neue Leukobase liefert.<sup>4)</sup> (Hier wie in Klasse II kann als Ausgangskörper auch ein Gemisch von zwei Basen dienen.) In seltenen Fällen (Bildung von Azofarbstoffen) kann durch Reduktion auch wieder die Ausgangsbasis gewonnen werden.

IV. Klasse: Oxydation verbunden mit Substitution: Diese Farbbildung wird seltener angetroffen: Während je ein Molekül des Ausgangskörpers ein Molekül Farbstoff liefert, erleidet es in seinem inneren Bau Veränderungen, welche durch Reduktion nicht mehr rückgängig gemacht werden können.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Z. B. die Bildung eines gelben Körpers aus Tetramethyl-Benzidin, ferner jede Farbstoffbildung aus der betreffenden Leukobase.

<sup>2)</sup> Intermolekular = extramolekular im Gegensatz zu intramolekular.

<sup>3)</sup> Die Färbungen aus Dimethyl-p-Phenylendiamin u. a.

<sup>4)</sup> Z. B. Oxydation von Anilin.

<sup>5)</sup> Einwirkung von Brom auf Benzidin in saurer Lösung.

Endlich ist hierbei in gewissen Fällen die Möglichkeit nicht aus den Augen zu lassen, dass Produkte dieser Reaktion untereinander wieder meri-chinoide Verbindungen eingehen.<sup>6)</sup>

### **Kapitel 3. Untersuchungsmethoden zur Bestimmung, welche Art der Farbbildung vorliegt.**

Diese Methoden sind zum grösseren Teil neu. Näheres über die Anwendung der einzelnen Methoden wird im Laufe der Arbeit am geeigneten Orte gesagt werden. Besonderer Wert wurde auf die Ausarbeitung solcher Methoden gelegt, bei denen eine Isolierung der Farbstoffe selbst nicht notwendig ist.

Da, wo keine besonderen Schwierigkeiten auftreten, könnten bereits die beiden ersten Methoden genügen. Die Resultate sind aber häufig nicht einwandfrei, sodass es oft nötig ist, sich der weiteren Methoden zu bedienen.

1. Methode: Es wird eine überschüssige Menge des Ausgangskörpers mit einer gemessenen Menge einer Oxydationslösung versetzt und mit einer auf dieselbe eingestellten Reduktionslösung auf Farblosigkeit zurücktitriert. Ist eine äquivalente Menge Reduktionsmittel nötig, so liegt eine Farbbildung nach einer der beiden ersten Klassen vor. Braucht man weniger Reduktionsmittel, so hat sich der Farbstoff nach einer der beiden andern Arten gebildet. (Thiosulfat darf als Reduktionsmittel nicht verwendet werden, da es gegen Halogen einwertig, gegen Chinon zweiwertig reagiert.)

2. Methode<sup>1)</sup>: Es werden die Bildungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen des Ausgangskörpers miteinander verglichen. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration, so ist die Reaktion monomolekular, es liegt also eine Farbbildung nach dem Schema I oder IV vor. Bedingt aber eine grössere Verdünnung eine Verminderung der Geschwindigkeit, so liegt Fall II oder III vor. (Hier ist zu bemerken, dass in gewissen Fällen, wo die Reaktion stufenweise vor sich geht, die erste Stufe monomolekular sein und

<sup>6)</sup> Einwirkung von Brom auf Benzidin bei Abwesenheit von Mineralsäure.

<sup>1)</sup> Siehe Jean Piccard, Berichte 42, 4332 [1909].

am meisten Zeit brauchen kann, während jedes gebildete ganz-chinoide Molekül sofort mit andern Molekülen in Reaktion tritt. In diesem Falle würden die beiden ersten Methoden auf Fall IV schliessen lassen, während Fall II oder III vorliegt. Hier würden die folgenden Methoden die Frage endgültig entscheiden.)

3. Methode: Man oxydiert eine bekannte Menge der Ausgangsbasis und untersucht, wann das Maximum der Farbe eintritt. Bei Fall II erscheint die Farbe in ihrer grössten Intensität nach Zusatz der einem Atom Chlor entsprechenden Menge Oxydationsmittel für je ein Molekül Ausgangsbasis. Braucht es hierzu zwei Atome Halogen oder mehr, so haben wir es mit Fall I, III oder IV zu tun.

(Fügt man mehr Oxydationsmittel zu, als zur maximalen Färbung nötig war, so beobachtet man, wenn überhaupt eine Reaktion eintritt, je nach den Fällen Entfärbung oder Farbverminderung. Speziell hierzu ist die Auswahl eines passenden Oxydationsmittels von grösster Wichtigkeit. Liegt der Grund der Entfärbung in der Bildung eines ganz-chinoiden Körpers aus einem meri-chinoiden, so kann man durch partielle Reduktion oder durch neue Zugabe von Ausgangsbasis wieder das frühere Maximum erreichen.)<sup>2)</sup>

Die Methoden 4, 5, 6 und 8 setzen die Isolierung des Farbstoffes voraus:

4. Methode: Das gleiche Resultat wird erzielt, wenn man den Farbstoff selbst abwägt und colorimetrisch vergleicht, wieviel Oxydationsmittel in einem Ueberschuss der Ausgangsbasis die gleiche Farbintensität erzeugt.

5. Methode: Die Ausbeutebestimmung<sup>3)</sup> an Farbstoff bei Verwendung der, einem Halogenatom entsprechenden Menge Oxydationsmittel liefert natürlich auch die gleichen Resultate wie die Bestimmung des Farbmaximums.<sup>4)</sup> Beide Methoden liefern nur dann gute Werte, wenn die Reaktion quantitativ durchgeführt werden kann. Bei Methode 5 ist irgend ein quanti-

<sup>2)</sup> Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin.

<sup>3)</sup> Vergl. C. Liebermann, Berichte **10**, 1614 [1877].

<sup>4)</sup> Methode 3.

tativer Vergleich des Rohproduktes mit dem gereinigten Farbstoff notwendig.

6. Methode: Die Isolierung des durch Reduktion aus dem Farbstoff entstandenen Leukokörpers<sup>5)</sup> führt bei Fall I und II zum Ausgangsprodukt zurück, bei Fall II und IV zu einem neuen Leukokörper.<sup>6)</sup>

7. Methode: Auch ohne Isolierung des Farbstoffes kann man häufig die Bildung eines Kondensationsfarbstoffes daran erkennen, dass der neue Leukokörper sich viel leichter oxydieren lässt, als die Ausgangsbasis.<sup>7)</sup> (Es genügt hierzu, zur Lösung der Ausgangsbasis etwas Oxydationsmittel zuzufügen, sofort zu reduzieren und diese farblose Lösung auf ihre Oxydierbarkeit zu untersuchen. So kann z. B. im Gegensatz zur Ausgangsbasis trotz Gegenwart eines Ueberschusses an Reduktionsmittel jeder Tropfen Eisenchloridlösung eine vorübergehende Färbung erscheinen lassen. Oder es geht im Gegensatz zur ersten Oxydation die zweite Oxydation auch bei Gegenwart von Säure vor sich, oder die zweite Oxydation kann durch Ferritartrat bewirkt werden, während die erste Oxydation ein stärkeres Oxydationsmittel, z. B. ein ionisiertes Eisensalz, beanspruchte; oder es kann schliesslich die zweite Oxydation mit viel grösserer Geschwindigkeit durchgeführt werden. Das alles sind Erscheinungen, denen wir bei Fall I oder II nicht begegnen.)

8. Methode: Quantitative Analyse des isolierten Farbstoffes: Bereits eine genaue Elementaranalyse kann, wenn der Farbstoff ganz rein zu erhalten ist, meistens Klarheit schaffen.

Sehr geeignet ist gewöhnlich die titrimetrische Reduktion. Kennt man die empirische Formel annähernd, so lässt sich durch Vergleich mit dem gefundenen Wasserstoffäquivalent der Oxydationswert des Farbstoffes erkennen. (Bei I und IV ganzchinoid, bei II und III meri-chinoid.) Bei intermolekular meri-

<sup>5)</sup> Bereits durch Wurster ausgeführt.

<sup>6)</sup> Die Oxydation von Benzidin in Petroläther führt zu einem Azofarbstoff, der sich zur gleichen Leukobase (Benzidin) reduzieren lässt. Willstätter und Kalb, Berichte **39**, 3476 [1906].

<sup>7)</sup> Oxydation von Amidophenol.

chinoiden Körpern (II) kann man ausserdem bisweilen die titrimetrische Oxydation zum holochinoiden Salz verwenden.

Ist der Farbstoff so zersetzlich, dass er sich nicht ohne innere Zersetzung trocknen lässt, so kann man eine ungewogene Menge davon direkt lösen und titrieren und die Menge desselben in seiner Lösung (der reduzierten, oder eines aliquoten Teils der farbigen Lösung) durch Bestimmung eines unveränderlichen Bestandteiles ermitteln, z. B. durch eine S-Bestimmung.

Bei intermolekular meri-chinoiden Körpern kann man auch die eine Hälfte der frisch bereiteten Lösung reduzieren und die andere Hälfte oxydieren. Dies geht ohne irgendwelche Voraussetzung über die Zusammensetzung des Farbstoffes (z. B. Wassergehalt).

Bisweilen kann man den Farbstoff kurze Zeit trocknen oder nur gut abpressen, abwiegen und sogleich titrieren. Das wirkliche Gewicht des verwendeten Farbstoffes wird dann durch Trocknen eines aliquoten Teils desselben ermittelt. (Methode unbrauchbar, wenn beim Trocknen auch infolge Zersetzung Wasser abgegeben wird [bei Chromaten] oder wenn viel Formaldehyd abgespalten wird [bei methylierten Chinoniminen].)

9. Methode: (Für spezielle Fälle): Leitet sich von einer aromatischen Base ein ganz-chinoides, farbschwaches und ein meri-chinoides, farbstarkes Derivat ab, so wird das letztere oft durch verdünnte Säuren entfärbt, oder es wird seine Farbe aufgehellt (z. B. von tief Blaugrün in Hellgelb umgewandelt). Handelt es sich um einen intermolekular meri-chinoiden Farbstoff, so fragt es sich, ob wir es mit einem sauren farbschwachen Salz eines meri-Chinonimins zu tun haben, oder ob eine Spaltung vorliegt in die farblose und in die farbschwache Komponente.

Entsteht aus einem Molekül Base und zwei Atomen Halogen eine farbschwache Lösung, welche colorimetrisch identisch ist mit der sauren Lösung von zwei Molekülen Base und zwei Atomen Halogen, so ist der Beweis erbracht, dass die aufgehellte Farbe der sauren Lösung durch die Farbe der farbschwachen Komponente des gespaltenen Farbsalzes bedingt ist und nicht ein schwachfarbiges, saures, meri-chinoides Salz vorliegt.



(Dieser Versuch wurde beim Tetramethylbenzidin durchgeführt. Bei einkernigen aromatischen Basen werden die merichinoiden Salze durch Säuren in ihrer Farbigkeit nicht nur aufgehellt, sondern fast völlig entfärbt. Hier ist also die Methode nicht mehr anwendbar. Es lässt sich aber hier aus Analogie schliessen, dass Spaltung vorliegt. Im Falle des Wurster'schen Rotes liesse sich der Beweis noch erbringen, wenn gezeigt würde, dass das daraus in saurer (entfärbter) Lösung entstandene Kondensationsblau nur zwei Benzolkerne enthält, seine Komponenten also einkernig sind. Es ist nämlich hier bewiesen, dass der blaue Farbstoff durch Kondensation entsteht, da seine Bildungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Wurster'schen Rotes in hohem Masse abhängig ist.)

#### Kapitel 4. Geschichtliches.

Erst geraume Zeit, nachdem die künstlichen organischen Farbstoffe in die Technik eingeführt waren, begann die wissenschaftliche Forschung über die Ursache der Farbe. Die Arbeiten lassen sich ungezwungen in zwei Gruppen teilen:

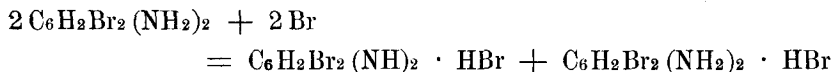
Die einen Forscher, an deren Spitze Adolf v. Baeyer steht, beschäftigten sich mit den Farbstoffen selbst, vornehmlich mit den Derivaten des Triphenylmethans. Die andern, unter ihnen Willstätter und seine Schüler, begannen die Untersuchung der einfachsten Körper, von denen Farbigkeit erwartet werden konnte, dem Chinondiimin und seinen Derivaten. Da diese ersten Arbeiten wider Erwarten nur farblose Körper zu Tage förderten, so wurden hier schrittweise kompliziertere Körper dargestellt, bis schliesslich die tieffarbigen Körper erhalten wurden, welche wir heute inter- und intra-molekular meri-chinoid nennen.

Es wurden bald auf verschiedenen Gebieten farbstarke und farbschwache Salze aufgefunden, aber diese Entdeckungen förderten nicht die wahre Erkenntnis der untersuchten Erscheinungen in dem Masse, als man es nachträglich für wahrscheinlich halten könnte. Statt in solchen Fällen die Körper auf ihre Zusammensetzung zu prüfen, betrachtete man die Ursache des:

Farbunterschiedes als konstitutioneller Natur. Ja, man ging noch weiter, und da wo die gewöhnlichen Valenzen keine Möglichkeit von konstitutionellen Unterschieden zuzulassen schienen, wurde eine eigentliche Isomerie des Kohlenstoffatoms selbst in Berücksichtigung gezogen. So entstand die Theorie der Zickzack-Valenz, welche während einiger Zeit überall in solchen Fällen zu Hülfe genommen wurde.

Ich möchte es geradezu als einen unglücklichen Zufall bezeichnen, dass die farbschwachen Derivate des Chinondiimins bei nicht alkylierten Verbindungen angetroffen wurden, während sich die tieffarbigen meistens unter den alkylierten Derivaten vorfanden. Solche Tatsachen konnten nur von der wahren Ursache der beobachteten Erscheinungen ablenken.

Wie wenig noch im Jahre 1905 an die Möglichkeit gedacht wurde, die Ursache der Farbe in einer chinhydronartigen Zusammensetzung zu suchen, zeigen die Versuche von H. H. Pringsheim.<sup>1)</sup> Jackson und Calhane<sup>2)</sup> hatten gezeigt, dass aus ätherischen Lösungen von Dibrom-p-Phenylendiamin durch Brom ein grüner Körper gefällt werde; Pringsheim erklärte es dadurch, dass die bei der Oxydation der Base entstandene Bromwasserstoffsäure ein weiteres Molekül nicht oxydierter Base ausfalle.<sup>3)</sup>



Pringsheim suchte nun vergebens, aus diesem vermeintlichen Gemisch das reine Chinondiimoniumbromhydrat zu erhalten; er erwartete von diesem reinen Salz, es werde doppelt so stark gefärbt sein als sein erster Niederschlag. Die Trennung suchte er beispielsweise mit Ammoniak zu bewerkstelligen; dieses sollte die Bromwasserstoffsäure des nicht oxydierten

<sup>1)</sup> Berichte 38, 3354 [1905].

<sup>2)</sup> Berichte 35, 2495 [1902].

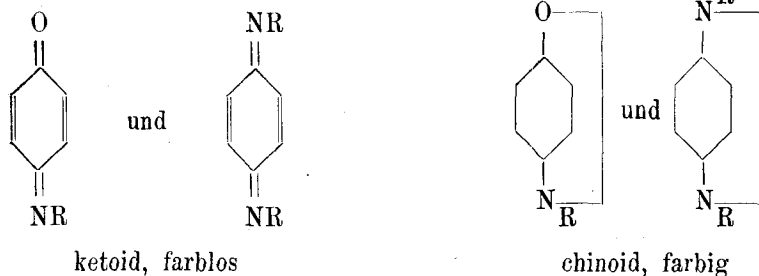
<sup>3)</sup> Die Erwägung dieser Möglichkeit, welche ihn auf die wahre Zusammensetzung seines Salzes geführt hätte, hat Wurster bei ähnlicher Versuchsanordnung ganz übergangen.

Teiles binden und dadurch die Lösung der Base in Aether bewirken.

(Ganz analoge Versuche habe ich, ohne irgend ein Resultat zu erhalten, beim Wurster'schen Rot ausgeführt. Ich verwendete Ammoniak, Trimethylamin und Calciumkarbonat.)

Es ist das Verdienst Kehrmanns,<sup>4)</sup> im Jahre 1905 auf die Wahrscheinlichkeit einer chinhydronartigen Zusammensetzung vieler tieffarbiger Oxydationsprodukte chinoider Natur hingewiesen zu haben, und im besonderen spricht er die von Jackson und Calhane<sup>5)</sup> beschriebenen grünen und blauen Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins und des Dibromphenylendiamins als chinhydronartige Additionsverbindungen an, was daraufhin von diesen Forschern anerkannt wurde.<sup>6)</sup> Ob dies für die Wurster'schen Oxydationsprodukte auch zutreffe, darüber sollten weitere Versuche Aufschluss geben.

Im Jahre 1907 hält es Hantzsch<sup>7)</sup> für möglich, die intensive Färbung einiger Chinonimine und die Farblosigkeit einiger verwandter Chinonimine durch Konstitutionsverschiedenheiten im Sinne folgender Strukturformeln zu erklären:



Solche Betrachtungen traten ebenso wie die Annahme einer besonderen Carboniumvalenz mehr in den Hintergrund, als bekannt wurde, dass allgemein Farbigkeit und Farblosigkeit chinoider Verbindungen vom Oxydationsgrad, d. h. bereits von der Zusammensetzung abhängig sind.

<sup>4)</sup> Berichte 38, 3777 [1905].

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Privatmitteilung von Jackson an Kehrman (siehe Berichte 41, 2340 [1908]).

<sup>7)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie. 20, 1889 [1907].

Da durch Vergleich mit den Oxydationsprodukten des asym. Dimethyl-p-Phenylendiamins alle Erscheinungen auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe sich von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten liessen, so schien eine Zeit lang jede Annahme von zwei verschiedenen Chinonformeln zwecklos. Erst als neuerdings durch Willstätter und Müller<sup>8)</sup> gezeigt wurde, dass neben dem roten o-Chinon auch ein farbloses existiert, musste wieder die Sonderexistenz zweier Chinonformeln angenommen werden. Willstätter und Müller sehen aber im Gegensatz zu Hantzsch<sup>9)</sup> im farblosen Chinon ein Derivat des Wasserstoffsperoxydes und im farbigen einen diketoiden Körper. Man kennt auch bei komplizierteren Farbstoffen, dem Fluoresceïn und den Eosinen, farbige und farblose Salze.

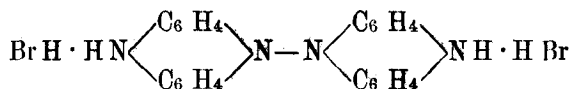
Während im Falle des o-Chinons sicher zwei verschiedene Chinonmoleküle existieren, so ist es bei komplizierten Farbstoffen nicht wahrscheinlich, dass der Grund der Isomerie der gleiche ist, aber es lässt sich noch nicht entscheiden, ob:

1. in farblosen Modifikationen die chinoiden und hydrochinoiden Benzolkerne nicht mehr in meri-chinoider Beziehung zu einander stehen, oder, ob

2. innere Umlagerungen in dem Sinne eintreten, dass die farblose Form überhaupt keine chinoiden Benzolkerne enthält (vergl. die Farblosigkeit der Carbinolbasen).

Dass überhaupt bei Chinoniminen chinhydronartige Verbindungen auftreten können, ist in vereinzeltten Fällen schon früher beobachtet worden.

Schon im Jahre 1873 hat A. Claus<sup>10)</sup> ein grünes Derivat des Azophenylens (Phenazin) beschrieben. Die Zusammensetzung fand er richtig; als Konstitutionsformel gab er an:



<sup>8)</sup> Berichte 41, 2580 (1908).

<sup>9)</sup> loc. cit.

<sup>10)</sup> Ann. d. Chem. 168, 10 [1873].

Er bestimmte die Menge Brom, die nötig war, um den Körper abzuscheiden.

1896 machten O. Hinsberg und H. Garfunkel<sup>11)</sup> eine titrimetrische Oxydation, indem sie die Menge ausgeschiedenen Silbers bestimmten. Sie bestätigten die Angaben von A. Claus und nannten den Körper „eine chinhydronähnliche Verbindung von Phenazinchlorhydrat und Dihydrophenazinchlorhydrat“.<sup>12)</sup> Er enthält als meri-chinoide Körper nur zwei HCl per Doppelmolekül. Beilstein nennt den Körper ein Doppelsalz.

1902 stellte Kehrman<sup>13)</sup> den entsprechenden grünen Körper aus Phenyl-dihydrophenazin dar.

Im Juli 1905 beschrieb L. Kalb in seiner Dissertation die Blaufärbung des Benzidins mit wenig Oxydationsmittel als chinhydronartig. Siehe R. Willstätter und L. Kalb: Ueber die Oxydation von Benzidin.<sup>14)</sup>

Im November 1905 folgte die vorhin zitierte Abhandlung von Kehrman über die chinhydronartige Zusammensetzung vieler tiefgefärbter Oxydationsprodukte chinoider Natur.

---

## II. Teil.

---

### Holo- und meri-chinoide Salze.

---

#### Kapitel 5. Chinoide Derivate des asym. Dimethyl-*p*-Phenylendiamins.

Es wurden ausser dem Wurster'schen Rot noch einige weitere meri-chinoide Salze analysiert und schliesslich das holo-chinoide Derivat dargestellt. Chromsäure fällt aus den alkylierten

---

<sup>11)</sup> Ann. d. Chem. **292**, 260 [1896].

<sup>12)</sup> loc. cit. S. 261.

<sup>13)</sup> Ann. d. Chem. **322**, 71 [1902].

<sup>14)</sup> Berichte **39**, 3474 [1906].

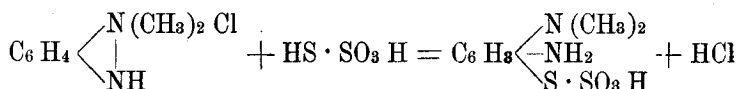
Phenylendiaminen auch Farbsalze aus, die aber hier nicht untersucht wurden.

### 1. Asym. meri-Chinon-Dimethyl-diimoniumbromid.

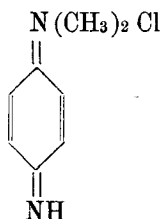
C. Wurster hat im Jahre 1879 bei der Oxydation der alkylierten p-Phenylendiamine die unbeständigen tieffarbigen Verbindungen entdeckt, die wir nach ihm benennen. Er hat für das Rot folgende empirische Formel aufgestellt:



Als chinoid gelten diese Oxydationsprodukte, seit A. Bernthsen in seiner, in der Einleitung erwähnten Arbeit über die Methylenblaugruppe den Nachweis geführt hat, dass das Rot von Wurster chinonartig reagiert, indem es Thioschwefelsäure anlagert. Bernthsen formuliert die Reaktion folgendermassen:

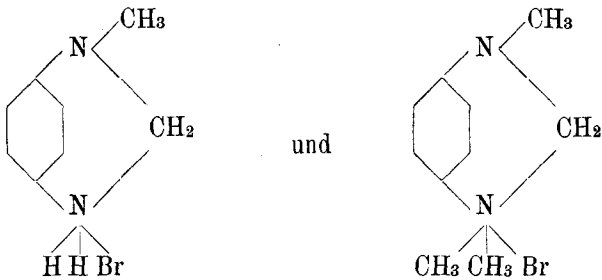


Als später für das Chinon die alte Superoxydformel durch die heute geltende Chinonformel verdrängt wurde, hat Nietzki auch das Rot von Wurster wie die übrigen chinoiden Farbstoffe geschrieben:

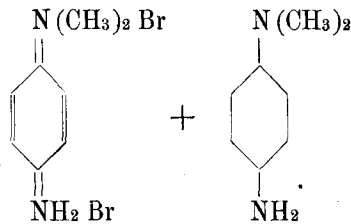


Dass aber diese Schreibweise auf das Blau von Wurster nicht übertragbar ist, darüber scheint sich niemand aufgehalten zu haben.<sup>1)</sup> Die alten Formeln von Wurster

<sup>1)</sup> Eine holochinoide Tetramethylverbindung müsste zwei Säuremoleküle enthalten.

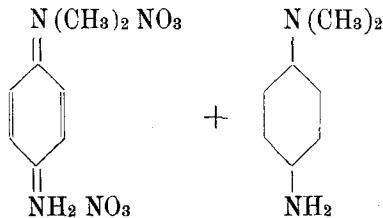


sind doch sicher schon seit langer Zeit unhaltbar. Ich habe nun das Wurster'sche Rot in reiner Form dargestellt und es seiner Zusammensetzung nach als halb-chinoid bestimmt:



Der Körper ist als Pulver grün, seine Lösungen sind rot, an Intensität den Fuchsinlösungen zu vergleichen.

**2. Asym. meri-Chinon-dimethyl-diimoniumnitrat.**

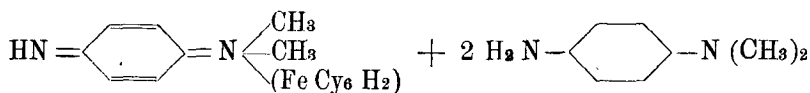


Dieses Farbsalz ist dem vorigen völlig analog. Seine Isolierung erschien von Interesse, weil es aus einer sauren Lösung von Dimethylphenylendiamin durch Einleiten von nitrosen Gasen ausfällt, und weil dennoch seine vier Stickstoffatome nur zwei Moleküle Salpetersäure binden (vergl. hierüber S. 49).

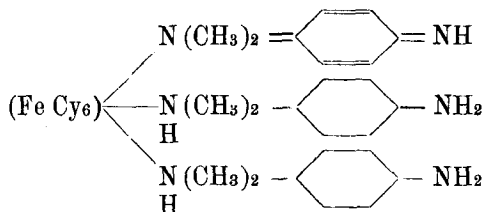
**3. Meri-chinoides Eisencyanat aus asym. Dimethyl-p-Phenylendiamin.**

Wurster erwähnt zwar die Bildung eines solchen Salzes, scheint aber keine Analysen davon gemacht zu haben. Es wird

schön kristallisiert aus essigsaurer Lösung der Base durch Ferricyankalium gefällt. Da in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zu bestehen scheint zwischen den oxydierenden Kräften des Ferricyankaliums und des Chinondiimins, so kann nicht gesagt werden, ob in der festen Form ein Salz der Ferricyanwasserstoffsäure oder der Ferrocyanwasserstoffsäure vorliegt. (Solche Fragen können bekanntlich nicht auf chemischem Wege, sondern nur mit physikalischen Mitteln entschieden werden. Es besteht aber keine Aussicht, z. B. das Spektrum der betreffenden Säuren zu erkennen, da der basische Teil des Moleküls für sich schon eine viel zu hohe Lichtabsorption besitzt.) Wir wissen nur, dass das feste Salz aus drei Molekülen Dimethylphenylen-diamin plus einem Molekül Ferrocyanwasserstoffsäure minus drei Atomen Wasserstoff besteht. Dies bringt z. B. folgende Formel zum Ausdruck:

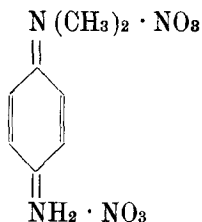


Wir könnten die gleiche Formel auch so schreiben:



Die Schreibweise mit Ferrocyanwasserstoffsäure würde zu einer äusserst komplizierten Formel führen.

#### 4. Asym. holo-Chinon-Diimoniumnitrat.





Leitet man in die saure alkoholische Lösung des Dimethylphenylendiamins nitrose Gase ein, so fällt erst das oben erwähnte meri-chinoide Salz aus. Leitet man weiter ein, so löst sich dieses wieder, während das farblose holo-chinoide Salz auskristallisiert. Es ist sehr unbeständig. Nur das frisch bereitete Präparat ist in Wasser farblos löslich. Die Lösungen geben auf Zusatz von Dimethylphenylendiamin oder durch partielle Reduktion sehr leicht den roten meri-chinoiden Farbstoff.

## Kapitel 6. Chinoide Derivate des Tetramethyl-p-Phenylendiamins.

Das dem Wurster'schen Rot entsprechende Bromid ist sehr schwer zu erhalten und äusserst zersetzlich; weder Wurster noch ich haben es zur Analyse gebracht. Wurster beschreibt indessen ein blaues Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Ich habe dieses und ein weiteres violettes Salz derselben Säure und ferner zwei meri-chinoide Sulfate dargestellt. Von den vier meri-chinoiden Salzen ist nur das erste leidlich beständig, während die drei andern schon nach Stunden oder nach Tagen ganz zersetzt sind. Holo-chinoide Salze habe ich nicht erhalten. Die Farbe der wässerigen Lösung ist bei allen meri-chinoiden Salzen aus Tetramethylphenylendiamin die gleiche: rein blau.

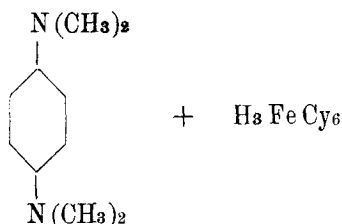
Bei den Eisencyanaten ergibt die Aschenbestimmung einfache Werte für das Verhältnis von Säure zu Base. Der titrimetrisch gefundene Oxydationswert ist aber bei allen chinoiden Salzen des Tetramethylphenylendiamins ein sehr ungenauer, und es können daher die im Folgenden gegebenen Formeln in dieser Hinsicht nur beanspruchen, annähernde Ausdrücke für die Zusammensetzung der erhaltenen Salze zu sein.

Die Fehler liegen wohl sowohl an der Titration, welche nur zu unscharfen Umschlägen führt, als an der, durch ihre Zersetzlichkeit bedingten geringen Reinheit der untersuchten Präparate.

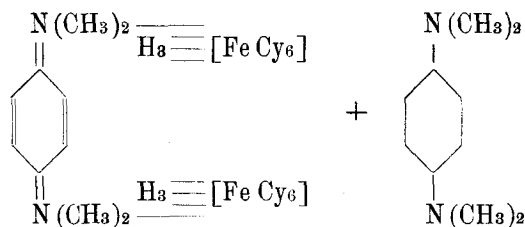
**1. Blaues meri-chinoides Eisencyanat aus asym. Tetramethyl-p-Phenylendiamin.**

Dieser, von Wurster und Schobig als ein ganz-chinoides Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure beschriebene Körper scheidet sich auf Zusatz von Ferricyankalium aus der Lösung von Tetramethylphenylendiamin in verdünnter Mineralsäure aus. Er ist hierin wie der folgende schwer löslich, im Gegensatz zum meri-chinoiden Eisencyanat aus Dimethylphenylendiamin (dies ist auch der Grund, warum die Tetramethylbase zwei, die Dimethylbase nur ein Eisencyanat liefert, nämlich das aus Essigsäure).

Der Farbstoff ist isomer mit dem einfachen Salz aus einem Molekül Tetramethylphenylendiamin mit einem Molekül Ferri-cyanwasserstoffsäure:

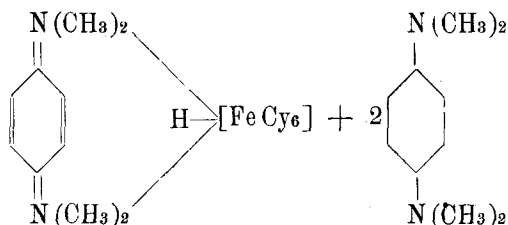


Da aber ein solches Salz nur die geringe rote Farbe besässe, welche z. B. dem Kaliumsalz der in ihm enthaltenen Säure eigen ist, so können wir hier (vergl. Seite 24) diese Formel ganz ausschliessen, soweit sie einen stabilen Zustand des Farbstoffes ausdrücken soll. Sie könnte aber mit folgender Formel im Gleichgewicht stehen; da ein Teil des im Farbstoff enthaltenen Benzols chinoid sein muss, so muss hier sicher wenigstens ein Teil der Säure als Ferrocyanwasserstoffsäure vorliegen, was die Formel veranschaulicht:



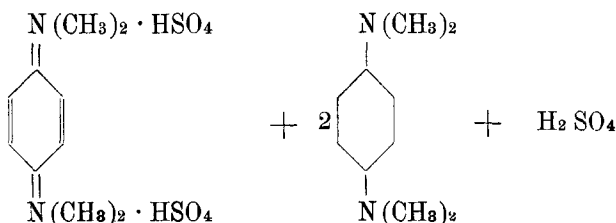
## 2. Violettes meri-chinoides Eisencyanat aus Tetramethylphenylendiamin.

Dieses Salz scheidet sich schön kristallisiert aus essigsaurer Lösung ab. Es enthält auf je drei Moleküle Tetramethylphenylendiamin ein Molekül Ferrocyanwasserstoffsäure minus drei Atome Wasserstoff, entspricht also dem, ebenfalls in essigsaurer Lösung entstandenen Eisencyanat aus der Dimethylbase. Es lässt sich schreiben:



## 3 Violettes meri-chinoides Sulfat aus Tetramethyl-p-Phenylendiamin.

Beim Einleiten von nitrosen Gasen fällt dieses Salz in Form sehr schöner, schwarzer Kristalle aus einer schwefelsauren alkoholischen Lösung der Tetramethylbase. Zerrieben ist es violett.

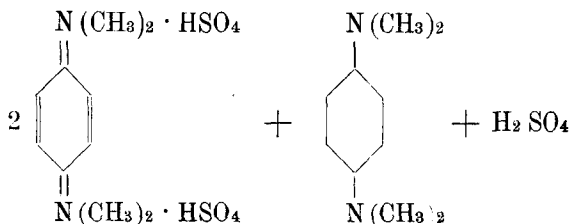


Die wässerigen Lösungen zeigen ein intensives reines Blau, das sich weder durch Zugabe von Tetrabase, noch durch weitere Oxydation verstärken liess.

## 4. Farbloses meri-chinoides Sulfat aus Tetramethyl-p-Phenylendiamin.

Leitet man in die schwefelsaure alkoholische Lösung der Tetrabase einen Ueberschuss an nitrosen Gasen ein, so verschwinden die schwarzen Kristalle, und es erscheint eine so gut wie farblose Kristallisation. Selbstverständlich hielt ich dieses

Salz anfänglich für ein holo-chinoides Derivat und suchte die Farbe, mit der es in Wasser löslich ist, durch eine bereits eingetretene Zersetzung zu erklären. Ich musste aber diese Vermutung aufgeben. Der hohe Säuregehalt im Verhältnis zum vorigen kann ja sehr gut die Farblosigkeit des festen Salzes erklären. (Siehe darüber Seite 53.) Die titrimetrische Reduktion lässt das Salz als  $\frac{2}{3}$  chinoid erscheinen, und es wären in einem holo-chinoiden Salz auch (analog dem Derivat aus Tetramethylbenzidin) zwei Moleküle (eventuell auch nur eines) Schwefelsäure per Molekül Base zu erwarten und nicht  $\frac{5}{3}$ . Wenn auch eine bereits eingetretene Zersetzung gewisse Abweichungen in der Titration zur Folge haben könnte, so würde doch hierdurch die Schwefelsäure-Bestimmung nicht in dem Masse beeinflusst. Wir müssen daher dem Salz folgende Formel geben:



Der Formel entsprechend, nimmt die Farbe der blauen, wässrigen Lösung auf Zusatz von Tetrabase um ein Mehrfaches zu.

## Kapitel 7. Chinoide Derivate des Benzidins.

Vom Benzidin selbst ist noch kein holo-chinoides Salz beschrieben worden. Auch die entsprechende Base, das Diphenochinondiimin<sup>1)</sup> ist noch nicht dargestellt worden. Eisenchlorid wirkt auf Benzidin gar nicht ein. Freies Brom erzeugt in der wässrigen Lösung sofort schön blaue Niederschläge; da aber bei sofortiger Reduktion nur ein Bruchteil der verwendeten Oxydationsmenge titrimetrisch wiedergefunden wurde, so war keine Aussicht vorhanden, auf diesem Wege meri-chinoide Salze

<sup>1)</sup> Willstätter und L. Kalb. Berichte 39, 3476 [1906].

des Benzidins selbst zu erhalten. Es findet jedenfalls gleichzeitig eine Bromierung des Kernes statt.

In sehr verdünnter wässriger Lösung scheint zwar die Oxydation mit Hülfe von Chlor relativ glatt zu gehen, es wurden aber keine Versuche unternommen, auf diesem Wege chinoide Salze präparativ herzustellen.

Durch Oxydation mit Ferricyankalium hat J. N. Barzilowsky<sup>2)</sup> einen dunkelblauen Niederschlag erhalten.

Durch Oxydation mit Chromsäure sind bis jetzt drei merichinoide Chromate erhalten worden.

Wir waren mit der Untersuchung der merichinoiden Benzidin-Derivate beschäftigt, als Herr Prof. Dr. R. Willstätter durch eine Privatmitteilung des Herrn Dr. W. Schlenk erfuhr, dass die Herren Schlenk und Knorr mit einer eingehenden Arbeit über merichinoide Verbindungen der Benzidinreihe beschäftigt waren, und wir beschränkten uns darauf, die zwei Chromate kurz zu beschreiben, die das Benzidin in der Kälte liefert. Bei den „Benzidinchromaten“ lässt sich zwar das Verhältnis von Benzidin zur Chromsäure sehr gut bestimmen, sowohl durch die Reduktion und Isolierung des reinen Benzidins als Sulfat, als ganz besonders durch die Chromsäurebestimmung durch Veraschung; die genaue Bestimmung des Oxydationswertes ist aber mit Schwierigkeiten verbunden. Aus der Veraschung allein folgt schon, dass bis jetzt drei verschiedene Chromate des Benzidins erhalten worden sind:

### 1. Meri-chinoides Benzidin-monochromat.<sup>3)</sup>

Dieses Salz entsteht bei höherer Temperatur als die beiden folgenden. Aus dem einfachen Verhältnis von Benzidin und Säure lässt sich auch ein einfaches Verhältnis zwischen chinoidem und hydro-chinoidem Benzidin erwarten (wohl 1:1). Dieses

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 337 (1905).

<sup>2)</sup> P. Julius (Monatshefte f. Chem. **5**, 193 (1884). Wie bereits mitgeteilt, hielt der Entdecker dieses blauen Niederschlages ihn für ein Salz des Benzidins selbst. Er übersah dabei, die Bildung von Chromsalzen, deren Beobachtung ihn sicher darauf aufmerksam gemacht hätte, dass er ein Oxydationsprodukt des Benzidins in Händen habe.

schöne Farbsalz ist aber noch nie titrimetrisch reduziert worden und wir haben aus oben genanntem Grunde die Untersuchung nicht durchgeführt, sondern uns damals darauf beschränkt, die bereits erhaltenen Resultate über die beiden andern Salze zu veröffentlichen. Als dann 6 $\frac{1}{2}$  Monate darauf die angemeldete Publikation<sup>4)</sup> erschien, die kein einziges chinoides Salz des Benzidins selbst enthielt, kehrten wir nicht mehr (experimentell) auf dieses Gebiet zurück.

### 2. Meri-chinoides Pentabenzidin-tetrachromat (meri = $\frac{1}{5}$ ).

Dieses Salz, wahrscheinlich identisch mit dem von J. Moir,<sup>5)</sup> fällt bei 0° aus essigsaurer Lösung als flimmernder Niederschlag aus, wenn man die Chromsäure in die Lösung des Benzidins einträgt. Der titrimetrischen Reduktion zufolge ist von den fünf Benzidinkernen nur einer chinoid. Moir betrachtete sein Derivat als einen Kondensationsfarbstoff, entstanden aus drei Molekülen Diphenochinondiimin und zwei Molekülen Benzidin nach Art von Dianilidochinondianil.

### 3. Meri-chinoides Tetrabenzidin-pentachromat (meri = $\frac{1}{4}$ ).

Dieses Salz entsteht unter sonst gleichen Bedingungen wie das vorige, wenn man die Benzidinlösung zur Chromsäurelösung einlaufen lässt. Das Salz fällt in violetten Flocken aus, welche auf der Nutsche geringen grünen Metallglanz zeigen. Die getrocknete Substanz stellt ein schwarzbraunes Pulver vor. Durch Zerreiben auf dem Uhrglas scheint sich die Substanz in ein Salz von komplementären optischen Eigenschaften umzuwandeln: Durchsicht grün, Reflex schwach karmin. Laut Analyse enthält dieses Salz fünf Moleküle Chromsäure und vier Moleküle Benzidin, wovon eines chinoid ist.

## Kapitel 8. Chinoide Derivate des Tetramethylbenzidins.

Bei der Oxydation färbt sich eine verdünnte, sehr schwach saure Lösung von Tetramethylbenzidin erst grün, dann gelb.

<sup>4)</sup> Schlenk Ann. d. Chem. **363**, 313 [1908/09].

<sup>5)</sup> Proc. Chem. Soc. **22**, 258 [1906].

Die grüne Lösung wird durch Zufügen von Mineralsäure gelb gefärbt. Es hat sich nun gezeigt, dass die grüne Farbe bei Zusatz von einem Atom Brom per Molekül Benzidin entsteht, und dass sie durch ein weiteres Bromatom in ein helles Gelb umgewandelt wird. Diese letzte Tatsache war bis jetzt nicht beobachtet worden, weil diese Gelbfärbung sehr unbeständig ist und sehr bald in Grünlich-Gelb übergeht. (Bei Zersetzung des Körpers geht wohl Brom in den Kern, wodurch infolge der dabei stattfindenden Reduktion die Möglichkeit der Bildung merichinoider Salze gegeben ist.) Daher rührt die Ansicht, welche Willstätter und Kalb<sup>1)</sup> seiner Zeit ausgesprochen haben, das ganz-chinoide Salz, welches sie dargestellt hatten, gehe beim Abstumpfen seiner Säure in die grüne Reihe über. Dieser Farbumschlag tritt tatsächlich ein, wenn das verwendete Tetramethyldiphenochinondiiminsalz infolge Zersetzung nicht mehr völlig holo-chinoid ist. Dieser Versuch muss mit einem Präparat gemacht werden, welches vor höchstens vier Minuten aus einer kalten (— 15°) Mutterlauge abgesaugt worden ist. Umgekehrt wird die vorhin beschriebene Lösung aus einem Molekül Tetramethylbenzidin und zwei Atomen Brom durch Zufügen von Mineralsäure nicht verändert.

### 1. holo-chinoides Sulfat aus Tetramethylbenzidin.

(Tetramethyl-Diphenochinondiiminbisulfat.)

Auf Grund der Analysen haben Willstätter und Kalb diesem Körper, welchen sie durch Einwirkung von Chlor oder nitrosen Gasen auf die alkoholisch-schwefelsaure Lösung von Tetramethylbenzidin erhielten, folgende Formel gegeben:



Diese Formel wurde nun, so gut es die Beständigkeit des Körpers zuließ, bestätigt. Das Wesentliche aber war, zu zeigen, dass die Lösung des reinen Körpers durch Natriumacetat nicht grün gefärbt wird.

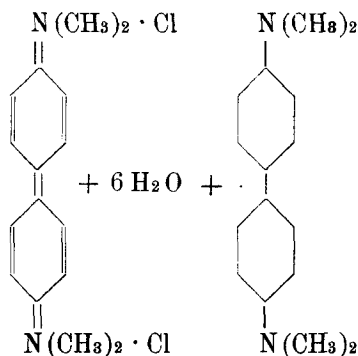
<sup>1)</sup> Berichte, 37, 3761 [1904].

So gut wie der fünfzehn Minuten alte Körper noch ganz schön gelb ist, sich also nicht in meri-chinoidem Zustande befindet, obgleich er seiner Zusammensetzung nach teilweise chinoid ist, wäre es denkbar, einen teilweise chinoiden Körper mit hohem Säuregehalt zu erhalten, der im festen Zustande nur die Farbe des holo-chinoiden (eigentlich nur mit geringerer Intensität) besitzt. (Vergleiche darüber Seite 53.)

**2. Meri-chinoides Chlorid aus Tetramethylbenzidin** (meri =  $\frac{1}{2}$ ).

Wie aus der titrimetrischen Oxydation der verdünnten Tetramethylbenzidinlösung hervorgegangen ist, kann in einem grünen Oxydationsprodukt nur ein meri-chinoides Salz vorliegen. Dieser von Lauth entdeckte Körper wurde von Willstätter und Kalb<sup>2)</sup> eingehend untersucht. Sämtliche quantitative Untersuchungen sind infolge der Zersetzlichkeit dieses Salzes schwierig und geben keine sehr zuverlässigen Aufschlüsse über den genauen Oxydationswert der Verbindung.

Auf Grund der Elementar-Analysen von Willstätter und Kalb ergibt sich aus meinen Titrationsen folgende Formel, welche, wenn auch kleine Abweichungen nicht unbedingt ausgeschlossen sind, jedenfalls ein richtiges Bild der Verbindung bietet.



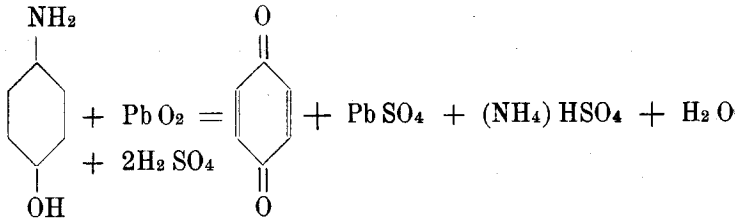
**Kapitel 9. Ueber die Oxydation von p-Amidophenol.**

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, war es von Interesse, zu untersuchen, ob Amidophenol bei seiner Oxy-

<sup>2)</sup> loc. cit.



ation in wässriger Lösung ein teilweise chinoides Salz bildet. In der Tat entsteht sehr leicht eine blau-violette Färbung, welche mit der Färbung aus Tetramethylphenylendiamin eine sehr grosse Aehnlichkeit zeigt: Zusatz von Lauge zerstört die Farbe so, dass sie beim Wiederansäuern der Lösung nicht wieder erscheint. Zufügen von konzentrierter Salzsäure entfärbt ebenfalls (vergl. Seite 103), so aber, dass die Farbe beim Verdünnen wieder erscheint. Endlich ist es bekannt, dass man durch Oxydation von Amidophenol quantitativ Chinon erhalten kann.<sup>1)</sup> Aus der naheliegenden Vermutung, der violette Körper sei ein Zwischenprodukt dieser Oxydation, müsste geschlossen werden, er sei kein Kondensationsfarbstoff, da naturgemäss ein solcher nicht zu Chinon oxydiert werden kann.



Dennoch hat es sich gezeigt, dass die erste, bei vorsichtiger Oxydation mit Eisenchlorid entstehende Violettfärbung, ihre Ursache in einer Kondensationsreaktion hat; es muss also umgekehrt bei der quantitativen Darstellung von Chinon aus Amidophenol die vorübergehende Violettfärbung peinlichst vermieden werden. Vergleiche hierüber die Arbeiten von Willstätter und Dorogi.<sup>2)</sup>

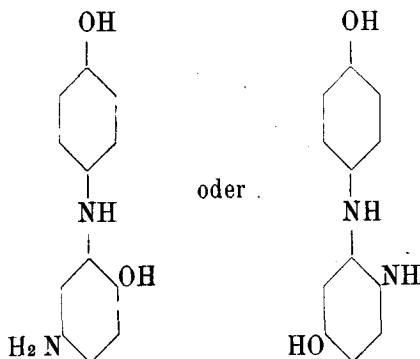
### 1. Leukobase des violetten Farbstoffes aus Amidophenol.

(Amidodioxydiphenylamin.)

p-Amidophenol-Chlorhydrat gibt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung den blauen, recht unbeständigen Farbstoff. Dieser liefert bei seiner Reduktion eine neue Leukobase, für welche nur zwei Formeln möglich sind:

<sup>1)</sup> Schnitt. Journal f. pr. Chemie [2] 19, 317.

<sup>2)</sup> Berichte 42, 2147 1909.



Diese Formeln werden gestützt durch die Elementar-Analysen der Leukobase, des Chlorhydrates des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Farbstoffes, des Leukomonochlorhydrates und namentlich durch die Analyse des in sehr reinem Zustande dargestellten Leukobischlorhydrates. Dieser Formel entsprechend liefert die Leukobase bei gänzlicher Oxydation und Hydrolyse gegen 50% Chinon.<sup>3)</sup>

Die Leukobase bildet mit Salzsäure zwei Chlorhydrate:

### 2. Das Monochlorhydrat,

welches in wässriger Lösung beständig ist, und

### 3. Das Bischlorhydrat,

welches aus stark saurer Lösung auskristallisiert und im Vacuum (10 mm Hg) über Schwefelsäure und Natronkalk ganz beständig ist. Es gibt bei der Hydrolyse mit Wasser sehr leicht die am Diphenylaminstickstoff gebundene Salzsäure ab, wobei das viel schwerer lösliche Monochlorhydrat auskristallisiert.

Durch Oxydation des Leukobischlorhydrates erhält man den Farbstoff in viel reinerem Zustande, als dies direkt aus Amidophenol möglich ist, da letztere Oxydation nur bei Abwesenheit von Säure stattfindet, der Farbstoff aber nur in saurer Lösung beständig ist.

<sup>3)</sup> Diese Operation wurde gemeinschaftlich mit Herrn Dorogi nach den von Willstätter und Dorogi ausgearbeiteten Methoden durchgeführt, und ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Herrn Dorogi meinen verbindlichsten Dank für seine wertvolle Hilfe auszusprechen.

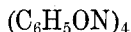
#### 4. Violetter Farbstoff aus p. Amidophenol.



Dieser Farbstoff wurde als Chlorid und als Bromid dargestellt. Da die Eigenschaften und Löslichkeiten der Bromhydrate von Amidophenol und vom Farbstoff im Wesentlichen denen der Chlorhydrate entsprechen, so bietet die Darstellung des Farbstoffes als Bromid keine Vorteile gegenüber der Darstellung seines Chlorids. Es wurde daher nur das letztere näher untersucht.

Die wässrige Lösung des Farbsalzes wird durch verdünnte Alkalien sofort und sogar durch Calciumkarbonat sehr bald braun gefärbt. Hierbei entsteht ein schwach basischer, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Körper, welcher mit dem von Bandrowsky dargestellten sehr nahe verwandt, wenn nicht identisch ist.

Bandrowsky<sup>4)</sup> oxydierte mit Hülfe von Luftsauerstoff eine wässrige oder alkalische Lösung von p-Amidophenol und erhielt einen grün glänzenden, in der Durchsicht rotbraunen Körper von der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_x$ , welcher unlöslich ist in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich mit roter Farbe in verdünnten Alkalien und mit rein blauer Farbe in konzentrierten Säuren. Unser Farbstoff  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{HCl}$  kann also als ein Zwischenprodukt betrachtet werden, das bei der Bandrowsky'schen Arbeitsweise infolge Abwesenheit von Säure sofort in den höher kondensierten Körper übergeht. Für den Bandrowsky'schen Körper ist also die Formel:



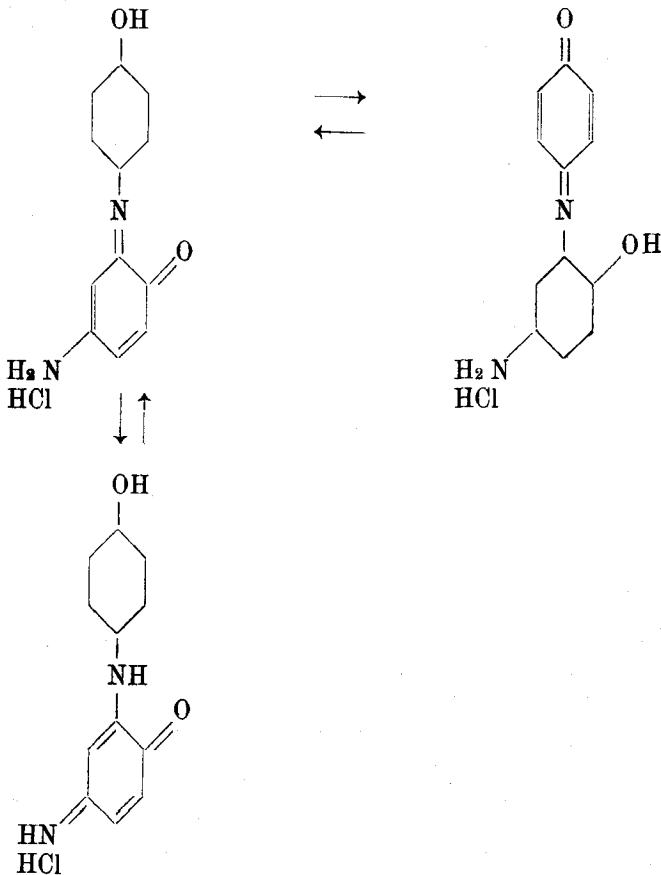
wahrscheinlich gemacht.

Die wässrige Lösung unseres Farbstoffes verfärbt sich bereits nach wenigen Stunden. Es ist ohne weiteres klar, dass diese Braunfärbung durch die Zersetzung der infolge Hydrolyse stets in kleiner Menge vorhandenen Farbbase bedingt ist. Und in der Tat ist die violette Färbung nach Zusatz einer kleinen Menge Salzsäure ganz beständig. Das gleiche gilt bei höheren Temperaturen: Durch Kochen der wässrigen Lösung wird der blau-violette Farbstoff sofort zersetzt, während die saure Lösung diese Behandlung ein- bis anderthalb Minuten lang erträgt.

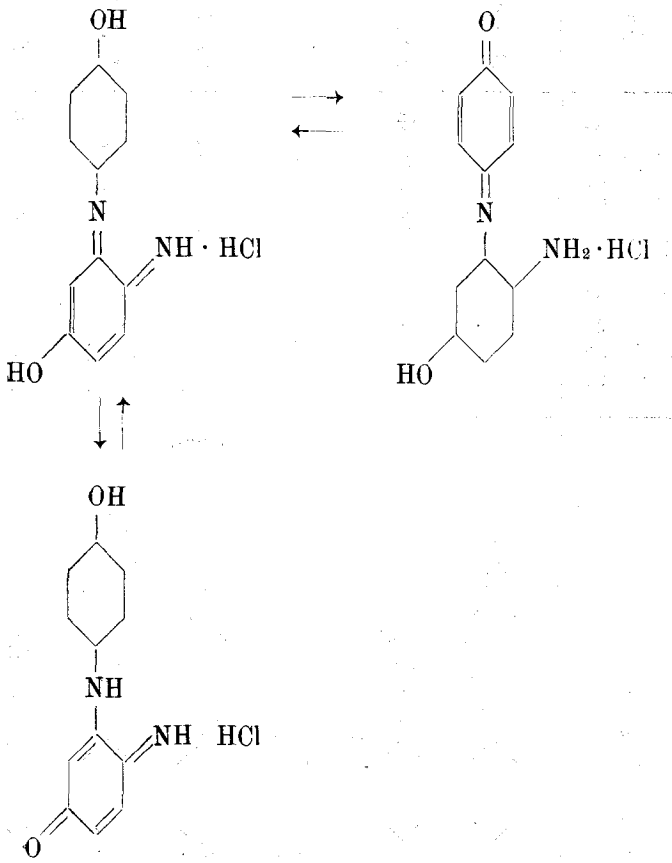
<sup>4)</sup> Monatshefte für Chemie X, 127 (1889).

Wie im experimentellen Teil gezeigt werden soll, wurde diese Eigenschaft des Farbstoffes sowohl bei dessen Reinigung (Umkristallisieren aus siedender 2 n-Salzsäure), als auch schliesslich bei dessen Reindarstellung (Oxydation der Leukobase in salzsaurer Lösung) in reichlichem Masse zu Nutze gezogen.

Ueber die Konstitution des Farbstoffes ist zu bemerken, dass bereits für seine Leukobase zwei Formeln möglich sind, zwischen denen ich keine Entscheidung treffen kann. Aus jeder dieser beiden leiten sich drei Formeln für einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper ab, für welche vielleicht ein ständiger Gleichgewichtszustand angenommen werden kann. Im ersten Falle hätten wir also folgende Formulierung:



und für den zweiten Fall:



Formel des Imins	Farbe des Imins in Substanz	Farbe des Imins in Lösung	Farbsalz
$\text{HN} = \text{C} \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right) \left( \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \right)$	—	gelb	Döbners Violett
$\text{HN} = \text{C} \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \right) \left( \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH} \right)_2$	—	orangegeb	Neufuchsin
$\text{—N} = \text{C} \left( \text{C}_6\text{H}_{11} \right)_2$	Krist. Rot	rot	—
$\text{—N} = \text{C} \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right) \left( \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH} \right)$	braun durchsichtig	braunrot	Viridin
$\text{—N} = \text{C} \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right) \left( \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH} \right)_2$	Kristalle schwarz	rotbraun	Anilinblau
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—N} = \text{C} \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right) \left( \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right)_2$	rotbraun	orangegeb	Viktoriablau R.

Formel des Imins	Farbe des Imins in Substanz	in Lösung
$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{NH}$	farblos	fast farblos
$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{N}(\text{CH}_3)$	schwach gelblich	hellgelb
$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	gelbrot	gelb
$\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{NH}$	farblos	fast farblos
$\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{N}(\text{CH}_3)$	farblos	hellgelb
$(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{N}(\text{CH}_3)$	farblos	hellgelb
$\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	hellgelb	gelb
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	hellgelbrot	hellrot

### III. Teil.

## Theorie meri-chinoider Farbstoffe.

### Kapitel 10. Benzolreihe.

Wie in Kap. 4 bereits angegeben ist, hatten Willstätter und seine Schüler vor fünf Jahren die Beschreibung einfacher Chinonimine begonnen, in der Absicht, eine Erklärung der Anilinfarben geben zu können. Entgegen ihrem Erwarten waren aber diese Imine durchwegs farblos oder nur sehr schwach gelb gefärbt.

Aber bereits auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe sind ja alle Farbbasen,<sup>1)</sup> deren Kenntnis wir den umfassenden Arbeiten von A. v. Baeyer und V. Villiger und den Mitteilungen von Homolka und von E. Nölting verdanken, farbschwach und ändern bei der Salzbildung sprunghaft ihr optisches Verhalten:

(Siehe Tabelle auf Seite 38.)

Ganz analog sind die Imine der Benzolreihe:

(Siehe Tabelle auf Seite 39.)

So gut wie in der Triphenylmethanreihe waren aber auch hier seit langer Zeit Farbsalze bekannt, welche den genannten Farbstoffen in Bezug auf Intensität und Farbenpracht kaum nachstanden. Es seien deshalb von den folgenden Basen der Benzolreihe die farbstarke und farbschwache Salze angeführt, wobei der Uebersicht halber auch die Derivate des Benzidins in der gleichen Tabelle angegeben sind.

(Siehe Tabelle auf Seite 41.)

(Der Vollständigkeit halber ist noch zu bemerken, dass auch die Triphenylmethanfarbstoffe farbschwache Salze geben; hierbei handelt es sich aber lediglich um saure, wasserhaltige Salze.

<sup>1)</sup> Unter Farbbasen sind die Ammoniakbasen gemeint; Ammoniumhydroxydbasen (z. B. Rhodaminbase) sind in ihrer Farbe, wie in ihrer Löslichkeit stets den Farbsalzen ähnlich. Carbinolbasen sind natürlich überall farblos.



Leukobase	farbstarkes chinoides Salz in Substanz in Lösung	farbschwaches chinoides Salz in Substanz in Lösung
$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NH}_2$	grün <sup>2)</sup>	fast farblos
$(\text{CH}_3)_2\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NH}(\text{CH}_3)$	—	fast farblos
$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	grün	farblos
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	schwarz (rot glänzend)	farblos
$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NH}_2$	blau (rot glänzend)	—
$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	grün (rot glänzend)	hellrot gelb

<sup>2)</sup> Jackson & Callhane (Berichte 35, 2495 [1902]) beschreiben zwar dieses Salz, das sie aus aetherischer Lösung fällen, als einen blauen Niederschlag. Da aber meri-Chinonimiumsalze aus Eisessig in reinem Zustande ausfallen, so habe ich zur Orientierung dieses Salz analog dem Wursterschen Salz dargestellt. Es ist dann grün und färbt sich erst unter dem Einfluss von feuchter Luft blau. Bestimmung der Ausbeute und titrimetrische Reduktion gaben befriedigende Resultate. Es löst sich im Gegensatz zum Salz von Wurster mit grüner Farbe in Wasser. Säuren entfärben diese Lösungen (die grüne Lösung wird nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute rot unter Bildung von Kondensationsfarbstoffen, denn diese rote Färbung ist gegen Säuren beständig).

Über die merkwürdige Erscheinung, dass das „Wurstersche Rot“ in Substanz grün ist (Durchsicht, nicht etwa Glanz) siehe Jean Piccard, Berichte 42, 4332 [1909].

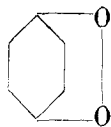
Die Frage nach der Zusammensetzung ist also hier recht einfach; wie aber später gezeigt werden soll, dürfte die Frage nach der Konstitution der farbstarken und farbschwachen Salze der Triphenylmethanreihe eine ähnliche Beantwortung finden wie in der Benzolreihe.)

Während nun bei den Triphenylmethanderivaten über die Zusammensetzung von Imin und Farbsalz kein Zweifel mehr bestehen und die Untersuchung daher lediglich konstitutionelle Fragen behandeln konnte, so war man dagegen bei den unbeständigen Derivaten des Phenylendiamins noch nicht so weit, und dennoch übertrug man allgemein die Arbeitsweise des alten Gebietes auf das neue und erörterte Farbigeit und Farblosigkeit lediglich als konstitutionelle Frage, bevor man über die Zusammensetzung der fraglichen Körper sichere Untersuchungsmethoden verwerten konnte. Wie im II. Teil gezeigt wurde, ist aber hier die Frage wesentlich eine Sache der Zusammensetzung und zwar der Oxydationsstufe.

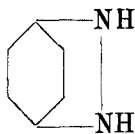
Erst jetzt, da die Zusammensetzung der Farbsalze der Benzolreihe endgültig entschieden ist, kann es nützlich sein, wieder das Gebiet der Hypothesen zu betreten und die Frage der Konstitution zu erörtern:

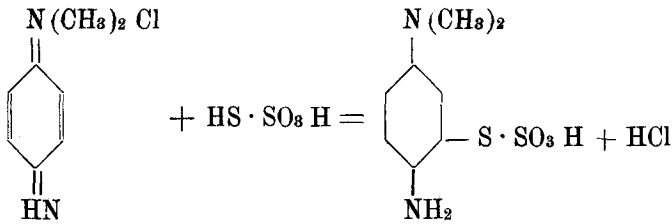
Die ältesten bekannten chinoiden Farbsalze der Benzolreihe sind die Farbsalze von Wurster. Ihr Entdecker gab an, diese Verbindungen seien aus den entsprechenden Basen durch Abgabe von zwei Wasserstoffatomen entstanden. Diese Ansicht ist unrichtig: Dimethylphenylendiamin gibt mit einem Atom Brom eine rote Färbung, welche durch Zufügung eines zweiten Bromatoms wieder verschwindet. Bernthsen erkannte die Farbsalze von Wurster als chinoid, weil sie Thioschwefelsäure anlagern. Das ist richtig für die eine Hälfte des Doppelmoleküls; für diese findet die Reaktion nach folgender Gleichung statt: (Während Bernthsen noch die alte Chinonformel<sup>3)</sup> verwendet, schreibe ich hier nach der neueren Chinon- resp. Diimidformel.)

3)



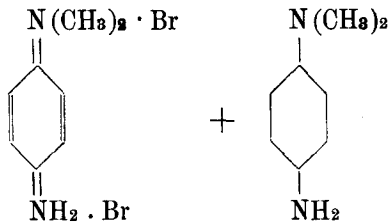
und



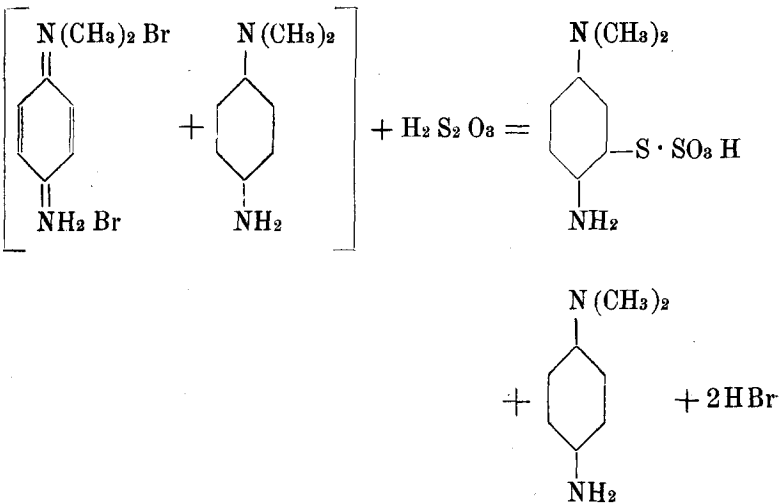


Berthsen hat aber dabei ganz übersehen, dass die andere Hälfte des Wurster'schen Rotes als Dimethylphenylendiamin in Lösung geht, worin sie sich durch Alkalischemachen und Ausäthern quantitativ bestimmen lässt.

Die Zusammensetzung ist demnach:

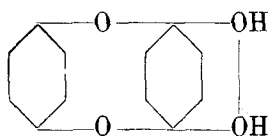


und seine Entfärbung durch Thioschwefelsäure geht nach der Gleichung:

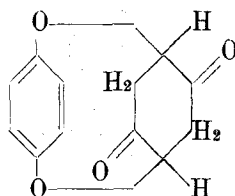


Nun fragt es sich, wie diese beiden Moleküle miteinander verbunden sind. Die zweite Hälfte ist bekanntlich farblos, die andere Hälfte, das Dimethylphenylen-diiminsalz musste erst neu dargestellt werden. Es ist so gut wie farblos. Die Ursache der Farbe ist also jedenfalls durch die Bindung dieser beiden Moleküle bedingt.

Ohne jeden Zweifel sind diese halb-chinoiden Verbindungen sehr nahe verwandt mit den Chinhydrone. Für diese sind schon verschiedene Formeln aufgestellt worden. Die Versuche, Valenzformeln anzuwenden, scheiterten alle daran, dass die neuen Formeln in keiner Weise ein Bild sein konnten, das den Eigenschaften der Chinhydrone genügend entsprach: Salzbildung, Dissociierbarkeit und dunkle Farbe. Ich gebe hier einige dieser Formeln an<sup>4)</sup>:

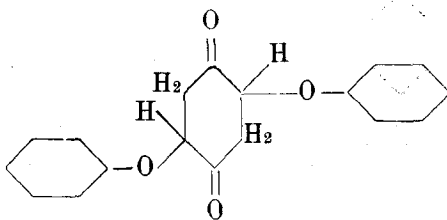


C. L. Jackson und G. Oenslager<sup>5)</sup>



Posner<sup>6)</sup>

Aehnliche Formeln wurden für das Phenochinon aufgestellt, z. B.:



Posner<sup>6)</sup>

<sup>4)</sup> Vergleiche auch bei A. Valeur, Thèse, Paris 1900, Gauthier-Villars, u. Ann. chim. phys. [7] 21, 546 [1900].

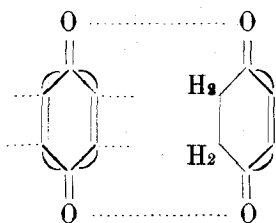
<sup>5)</sup> Berichte 28, 1614 [1895].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chemie. 336, 85 [1904].

Es bleibt gewiss nichts anderes übrig, als auch hier die Partialvalenzen zu verwenden:

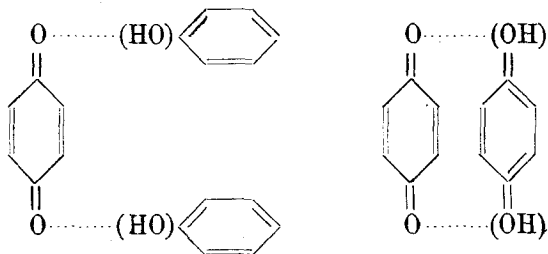
Wenn die Partialvalenzen, welche am Kupfersulfat und am Wasser noch vorhanden sind, aus diesen farblosen Verbindungen das einheitliche Molekül des blauen Kupfervitriols bilden können, warum könnten nicht Partialvalenzen das dunkle Chinhydrone aus seinem farbschwachen Komponenten aufbauen? Wenn Körper von der überraschenden Farbintensität der Kupferammoniaksalze durch Absättigung der Restaffinitäten einer farbschwachen und einer farblosen Verbindung entstanden sind, liegt es dann nicht auf der Hand, auch zur Erklärung der prachtvollen Additionsprodukte von Wurster jene Theorien heranzuziehen?

Die Formel von Urban<sup>7)</sup>:



erklärt nicht die Salzbildung der Chinhydrone mit Alkalien.

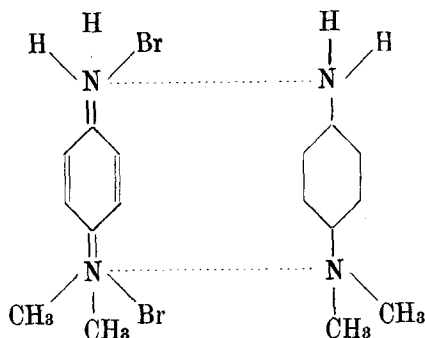
So kam J. P a r n a s, ein Schüler von Willstätter, zu folgender, in seiner Dissertation<sup>8)</sup> niedergelegten (Seite 38) Formel für Phenochinon und Chinhydrone:



<sup>7)</sup> Monatshefte für Chemie, **28**, 299 [1907].

<sup>8)</sup> Ueber Naphtochinone, München 1907.

Und wir geben dem Rot von Wurster einen gleichartigen Ausdruck:



Die Salze von Wurster sind nun wohl in der Zusammensetzung den Chinhydronen streng analog, es bestehen aber doch wesentliche Unterschiede: Die Chinhydronen werden durch Lösungsmittel äusserst leicht zerlegt, die Salze von Wurster existieren in grösster Verdünnung in unveränderter Farbstärke, nur in saurer Lösung sind sie dissociiert. Diesen wichtigen Unterschied kann man durch einen Vergleich mit dem Benzol erklären, das nach der Formel von Kekulé ein Olefin, nach der Interpretation von Thiele ein gesättigtes Gebilde ist. Wenn bei den Chinhydronen, wie es beim Phenochinon und beim Chinonresorcin angenommen werden muss, die Formel ein einseitig chinoides starres Gebilde darstellt, so bedeutet sie ein leicht dissociierbares Produkt, dem spezifische Lösungsfarbe fehlt. In den Wurster'schen Salzen denken wir uns aber die Komponenten zu einem homogenen Gesamtmolekül verbunden. Für die der Zusammensetzung nach teilweise chinoiden Verbindungen, die wir ihrer Eigenart nach als verteilt-chinoid erklären, schlagen wir die Bezeichnung *meri-chinoid* vor (von *μερικώς* = teilweise). Das Rot von Wurster ist demnach *meri-Chinondimethyldiimoniumbromid* zu nennen. Die ganz-chinoiden Verbindungen, z. B. die farbschwachen Imoniums Salze aus p-Phenylendiamin und Dimethylphenylendiamin, bezeichnen wir als *holo-chinoid*.

Die Bindung N.....N ist die *meri-chinoide* Bindung; sie soll nicht nur darstellen, dass die beiden N-Atome überhaupt durch

Partialvalenzen miteinander verbunden sind, sondern soll gleichzeitig daran erinnern, dass die chinoide Eigenschaft auf beide Kerne gleichmässig verteilt ist (worin wir den Grund für das selektive Bandenspektrum der chinoiden Farbstoffe erkennen.) (Vergleiche Kapitel 14, A.)

Die O....O-Bindung im Chinhydron ist nicht meri-chinoid. (Ebenso wäre es wohl angebracht, die N....N-Bindung, wenn diese im farblosen, teilweise chinoiden Produkt aus Tetramethylphenylendiamin überhaupt vorhanden ist, nicht meri-chinoid zu nennen. Hierüber liegen aber noch zu wenig experimentelle Untersuchungen vor.)

Bei sämtlichen farbigen Salzen, welche im II. Teil beschrieben worden sind, wären also die meri-chinoiden Bindungen noch einzutragen.

Bei den meri-chinoiden Salzen haben wir sehr verschiedene Oxydationsstufen beobachtet:

$$\frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \text{ und } \frac{1}{5} \text{ chinoide Salze}$$

wurden dargestellt. Während ich mit dem Niederschreiben dieser Arbeit beschäftigt war, hat nun Kurt H. Meyer,<sup>9)</sup> veranlasst durch die Veröffentlichungen, welche die Farbstoffe als teilweise chinoid betrachten, sehr erwünschte Untersuchungen über die Chinhydrone unternommen und dabei eine ganze Reihe von Fällen konstatiert, in denen das Verhältnis der Komponenten nicht 1:1 ist. In dieser Hinsicht besteht also kein so grosser Unterschied zwischen Chinhydrone und meri-Chinone, als angenommen worden war.

Es ist klar, dass, wenn wir die meri-Chinone wie die Chinhydrone als Vertreter der teilweise chinoiden Verbindungen hinstellen, und wenn wir sie sogar mit derselben Konstitutionsformel aufzeichnen, wir keinen Augenblick daran gezweifelt haben, dass auch grosse Analogien zwischen ihnen bestehen! Wenn wir es dennoch zweckmässig gefunden haben, diese beiden Typen getrennt aufzustellen und selber Vermittelndes und Unter-

<sup>9)</sup> Berichte 42, 1149 [1909].

scheidendes suchen, so werden wir jedes Auffinden von Analogien und Uebergängen als einen Beitrag zur allgemeinen Erkenntnis der teilweise chinoiden Körper begrüßen, ohne deshalb der Ansicht zu sein, alle meri-chinoiden Körper seien in die engbegrenzte Gruppe der Chinhydrone hineinzuzwängen. Man wird doch nicht die Zoologen, welche die zweite und dritte Klasse der Wirbeltiere getrennt aufgestellt haben, damit widerlegen, dass man Skelette von paläontologischen Tieren demonstriert, welche Vogelflügel und Eidechsenchwänze hatten.

So haben wir z. B. eine wesentliche Kluft zwischen beiden extremen Typen, den halb-chinoiden Oxydationsprodukten des Hydrochinons und des p-Phenylendiamins, zu überbrücken versucht durch Darstellung des Oxydationsproduktes aus p-Amidophenol. Wir haben aber festgestellt, dass unter Bedingungen, unter denen sowohl Hydrochinon als Phenylendiamine sehr leicht halb-chinoide Verbindungen liefern, Amidophenol von Anfang an in ganz anderem Sinne reagiert.

Schlenk und Knorr<sup>10)</sup> haben durch Darstellung stark negativ substituierter meri-chinoider Salze gezeigt, dass auch diese sehr leicht in ihre Komponenten zerfallen.

Es steht nun fest, dass Körper, welche Phenylendiamin und Phenylendiimin-Derivate enthalten, tiefartig sein können. Es ist aber nicht notwendig, dass diese tiefe Färbung eintritt: Wenn man in ätherischer Lösung p-Phenylendiamin-Derivate oxydiert, sieht man eine tiefe Färbung auch nicht vorübergehend auftreten. Auch beim Eindampfen bildet die ätherische Lösung von Phenylendiamin und Phenylendiimin keine Farbstoffe.<sup>11)</sup> In saurer Lösung werden die meri-chinoiden alkylierten Phenylendiamine in ihre Komponenten gespalten.

---

<sup>10)</sup> loc. cit.

<sup>11)</sup> Nach Schluss dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von Schlenk, welchem es gelungen ist, auch meri-chinoide Basen der Benzolreihe darzustellen: Sie sind streng analog den Basen der Triphenylmethanreihe, also schwachartig (d. h. sie bilden schöne rote Kristalle ohne kompletären Metallglanz). Ann. d. Chemie **368**, 279 [1909].



Das schwach basische Wurster'sche Blau beansprucht zu seiner Entfärbung bedeutend mehr Salzsäure als das basische Wurster'sche Rot. Aber auch bei diesem scheint die meri-chinoide Bindung der Säureaufnahme einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen: Das Salz bleibt in ätherischer Salzsäure unverändert. Das Nitrat kristallisiert aus saurer Lösung mit nur zwei Salpetersäuremolekülen für vier Stickstoffatome, während doch in holo-chinoiden Salzen jedes Stickstoffatom sein Säuremolekül binden kann. Ein  $\frac{2}{3}$  chinoides, sehr säurehaltiges Oxydationsprodukt des Tetramethylphenylendiamins wurde sogar in festem Zustande als farbloses Salz erhalten, obgleich der Oxydationsgrad die Bildung des meri-chinoiden Zustandes erlaubt hätte.

Dass in den Lösungen meri-chinoider Salze die Komponenten in Bezug auf ihre Oxydationsstufe in einem gewissen Gleichgewicht zueinander stehen und nicht etwa die eine Hälfte ständig holo-chinoid bleibt und die andere hydro-chinoid, zeigt folgender Versuch:

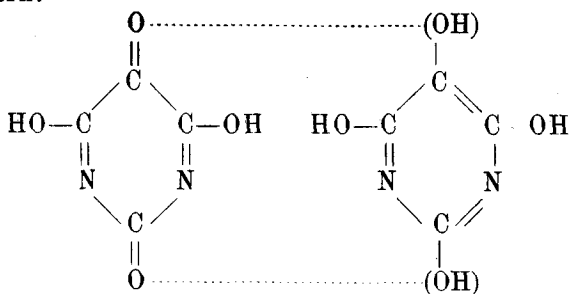
Wird zu einer wässerigen Lösung von holo-chinoidem Dimethylphenylendiaminsalz eine Spur Tetramethylphenylendiaminsalz zugegeben, so färbt sich die Lösung rot: Die Anzahl der meri-chinoiden Doppelmoleküle ist gleich der Anzahl der zugefügten hydro-chinoiden Moleküle; da aber vielleicht zehnmal mehr Dimethylmoleküle da sind, als Tetramethylmoleküle, so nehmen die ersteren in überwiegender Masse an der Farbstoffbildung teil. Fügt man nun mehr Tetramethylsalz zu, so wird die Lösung blau. Die Zahl der meri-chinoiden Doppelmoleküle ist jetzt gleich der Anzahl der im Anfang vorhandenen holo-chinoiden Moleküle, aber es nehmen nun mehr Tetramethylmoleküle daran teil. Fügt man nun wieder hydro-chinoides Dimethylsalz zu, so beteiligt sich dieses vorzugsweise an der Farbstoffbildung: Die Lösung ist rot. Eine erneute Zugabe einer sehr grossen Menge von Tetrasalz dreht die Farbe wieder nach Blau. Die Zwischenfarben (Violett) entsprechen einem Gemisch der beiden Farbstoffe oder einem gemischt meri-chinoiden Farbstoff.

## Kapitel 11. Andere inter-molekular meri-chinoide Farbstoffe.

Die meri-chinoiden Salze der Benzolreihe haben wir inter-molekular meri-chinoid genannt, weil der meri-chinoide Zustand sich auf Benzolkerne verteilt, die verschiedenen Molekülen angehören. Ganz analog sind die Verhältnisse beim Benzidin, wo die Existenz von chinhydronartigen blauen Salzen bereits durch Willstätter und Kalb festgestellt wurde. Ebenso verhält sich das Tetramethylbenzidin bei seiner Oxydation.

Meri-chinoide Salze haben, wie bereits angegeben, 1873 A. Claus aus Dihydrophenazin und 1902 F. Kehrman aus Phenyl-dihydrophenazin dargestellt.

Als chinhydronartige Verbindung von Alloxan und Dialursäure ist das Alloxantin erklärt worden. Die von den Forschern gewählte acetalartige Formel<sup>1)</sup> wäre als meri-chinoid wie folgt umzuändern:

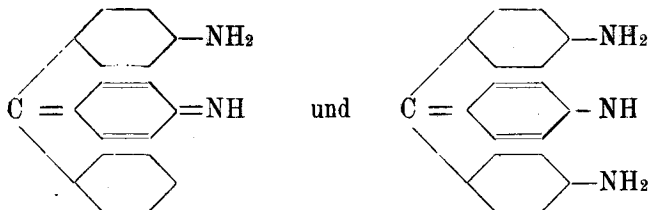


## Kapitel 12. Die Triphenylmethanfarbstoffe als intra-molekular meri-chinoide Salze.

Nun erscheint der Zusammenhang zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe und der Benzolreihe sehr einfach: auch die Triphenylmethanfarbstoffe enthalten einen holo-chinoiden und ein oder zwei hydro-chinoide Benzolkerne. Wenn sich der chinoid Zustand zweier Benzolkerne extra-molekular ausgleichen kann, warum sollte nicht auch intra-molekular der meri-chinoide Zustand eintreten können?

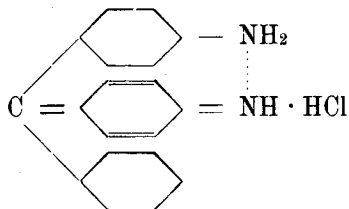
<sup>1)</sup> O. Piloty und R. Finckh (Ann. d. Chem. **333**, 22 [1904] M. Slimmer und J. Stieglitz (Amer. Chem. Journ. **31**, 661 [1904].

Wir können doch unmöglich den schwachfarbigen Iminen die gleiche Konstitutionsformel geben, wie den Farbsalzen. Für die Imine stehen aber die Formeln fest:



Eine blosse Anlagerung von HCl kann einen so bedeutenden Sprung der Farbe nicht hervorrufen. Das ginge gegen den Satz von Hantzsch: „Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen ist auf intra-molekulare Umlagerung zurückzuführen.“ Wie in den beiden vorigen Kapiteln gezeigt wurde, kann die Umlagerung auch intermolekular sein.

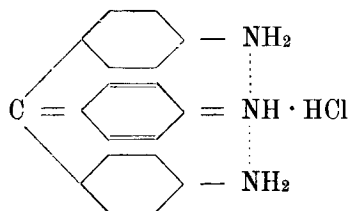
Dass im Wurster'schen Rot eine Bindung zwischen den beiden Benzolkernen vorliegt, war dort leicht zu beweisen. Im Falle des Döbner'schen Violett sind aber beide Benzolkern bereits einmal durch das Zentralkohlenstoffatom miteinander verbunden. Diese Bindung ruft aber, wie die geringe Farbintensität der Iminbasen zeigt, keine bedeutende Färbung hervor. Wir nehmen nun eine weitere Bindung an, entstanden durch Absättigung der Restaffinitäten, welche an der chinoiden und an der hydro-chinoiden Molekülhälfte übrig geblieben sind. Diese Bindung ermöglicht den meri-chinoiden Zustand, welchem wir die Farbe der beiden Reihen von Salzen verdanken. Wir geben also dem Döbner'schen Violett folgende Formel:



Dieser Schreibweise liegt die Bedeutung zugrunde, dass ebenso gut der andere Kern chinoid gedacht werden kann und

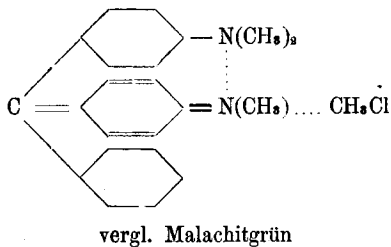
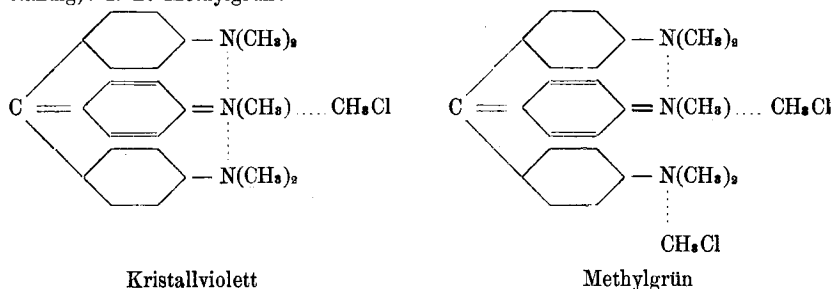
dass die Salzsäure ebenso gut dem andern Stickstoff angehört. Es soll also unserer Ansicht nach in Fällen, wo beide Kerne sich sonstwie unterscheiden, nicht diskutiert werden, welcher Kern der chinoide sei.

Ebenso gut ist bei den dreibasischen Farbstoffen der Fuchsinreihe der chinoide Zustand auf drei Kerne verteilt, was folgende Formel ausdrücken soll:

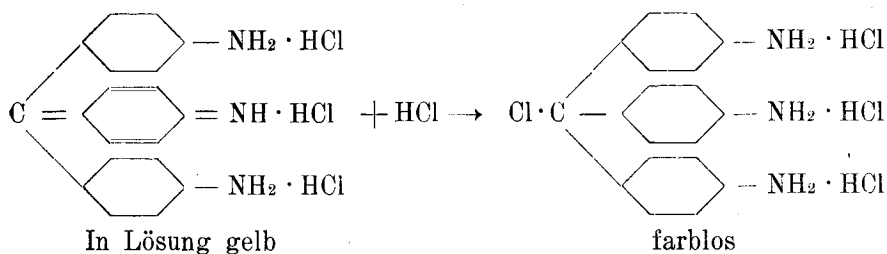


Auf diese Formel könnte man mit Hülfe der Partialvalenzen eine Anschauungsweise für die sonst kaum erklärliche Erscheinung stützen, dass die zweibasischen Triphenylmethanfarbstoffe allgemein eine tiefere Farbe besitzen als die entsprechenden dreibasischen.<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> Die Wirkung der dritten Amidogruppe lässt sich aufheben durch Acetylierung oder durch Anlagerung von HCl (unbeständig), CH<sub>3</sub>J und CH<sub>3</sub>Cl (beständig): z. B. Methylgrün:



So gut, wie der meri-chinoide Zustand beim Wurster'schen Rot durch überschüssige Säure momentan aufgehoben wird, verschwindet die Farbe des Fuchsins durch schwaches Ansäuern seiner Lösungen binnen wenigen Sekunden. Die Lösung ist dann gelb, es ist also noch ein chinoides Derivat darin. Durch Kochen der Lösung kann man sie gänzlich entfärben: Der tieffarbige meri-chinoide Körper ist erst in einen schwachfarbigen chinoiden übergegangen und dieser hat sich in einen farblosen verwandelt, wofür nach Seite 20 zwei Möglichkeiten gegeben sind. Entweder es sind alle drei Benzolkerne hydro-chinoid geworden:



oder, was nicht wahrscheinlich ist, der chinoide Kern hat sich aus der farbschwachen Form in die farblose verwandelt. (Vergl. auch S. 48/49.)

Im gelben Salz sehen wir die Restaffinitäten des Stickstoffes durch die Bindung mit dem Salzsäuremolekül dermassen in Anspruch genommen, dass nichts mehr für die meri-chinoide Bindung übrig bleibt,<sup>3)</sup> so gut wie in dreibasischen Fuchsinfarbstoffen (Kristallviolett) die dritte Amidogruppe ausser Wirkung kommt, wenn man die Partialvalenzen des N durch Bindung mit CH<sub>3</sub>Cl beansprucht (Methylgrün, Seite 52).

Um den Vergleich zwischen den inter- und intramolekular meri-chinoiden Verbindungen vollständig zu machen, füge ich hier folgende Tabelle an, in welcher Entsprechendes nebeneinander gestellt wurde.

<sup>3)</sup> Das dreisäurige Fuchsin ist nach Schmidlin (Ann. d. chim. et phys. [8] 7, 195 [1906]) nur farblos, wenn sich Wasser angelagert hat, während es im festen Zustand fast keinen Metallglanz hat, aber noch schön rot ist.

**Benzolreihe**

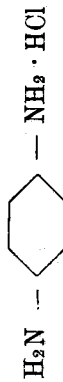
**Triphenylmethanreihe**

Leukobasen:



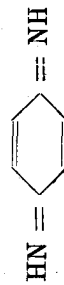
farblos

Leukosalze:



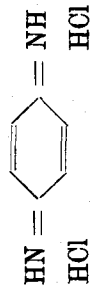
farblos

holo-chi-  
noide Imine:

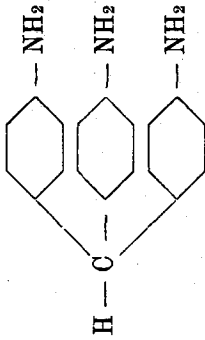


fast farblos

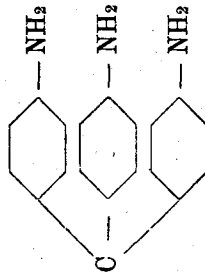
holo-chi-  
noide Salze:



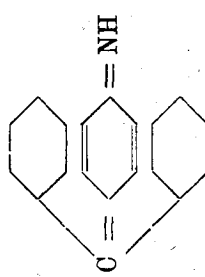
fast farblos



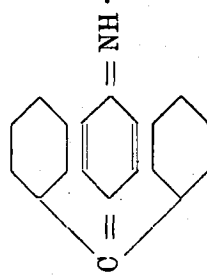
farblos



farblos

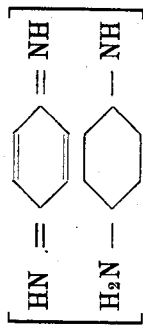


unbekannt,  
wohl gelb,  
das Phenyl-  
derivat  
bildet rote  
Kristalle

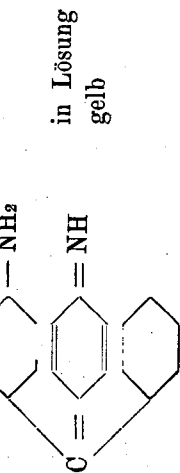


rote  
Kristalle

halb-chi-  
noide Imine:

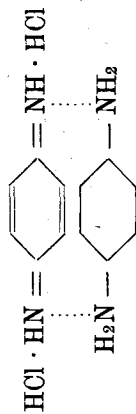


in Lösung  
rötlich 4)

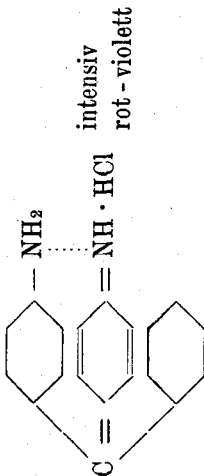


in Lösung  
gelb

meri-chi-  
noide Salze:

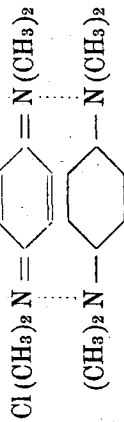


in Lösung  
rot; in Sub-  
stanz grün

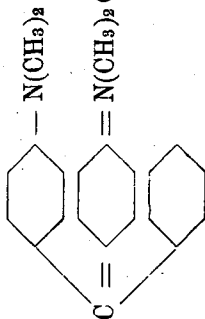


intensiv  
rot-violett

alkyliert:

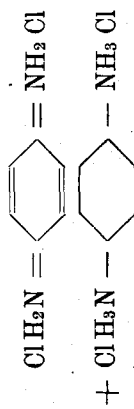


in Lösung blau  
(od. rot, wenn  
nur halb alky-  
liert); in Sub-  
stanz violett  
(bezw. grün)

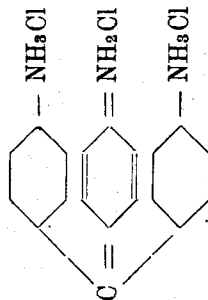


intensiv  
grün

saure halb-  
chin. Salze:



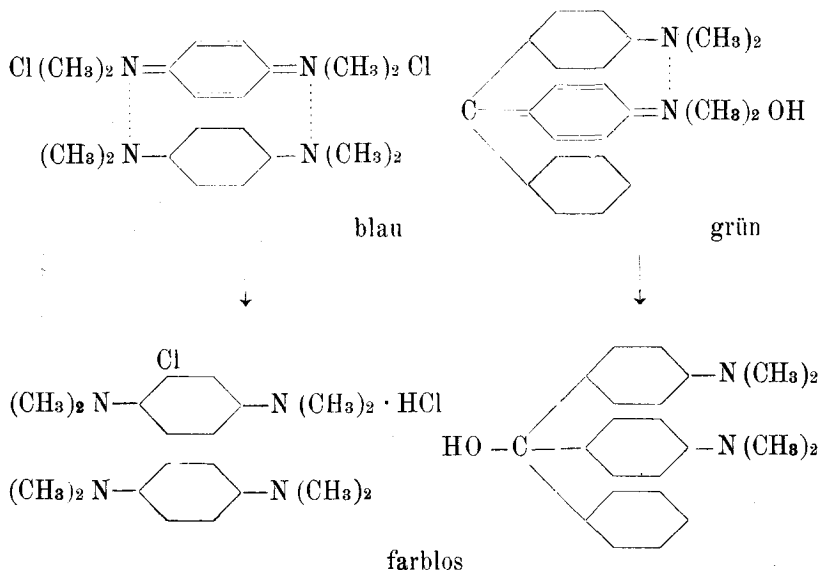
in Lösung  
farblos bis  
hellgelb



in Lösung  
hellgelb

\*) Schlenk, Annalen 368, 279 [1909].

Eine weitere Analogie kann man in dem Vorgang erblicken, dass holo-chinoide Salze der Benzolreihe sich nach kurzer Zeit färben (Tetramethylphenylendiiminbromhydrat in Lösung nach wenigen Sekunden). Nach einem weiteren Zeitverlauf tritt dann wieder Entfärbung ein:



Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei der Entfärbung von zersetzlichen meri-chinoiden Salzen das Halogenatom vom Stickstoff aus irgend wohin an den Kohlenstoff geht, und auf diese Art sich die tatsächlich eintretende Reduktion zu einer Leukobase erklären lässt. Wenn auch diese Umlagerung nicht in ihren Einzelheiten aufgeklärt ist, so ist es doch erlaubt, mit obiger Formulierung ein Bild des Vorganges zu geben.

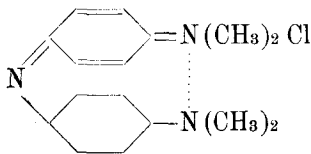
### Kapitel 13.

#### A. Andere organische Farbstoffe als meri-chinoide Salze.

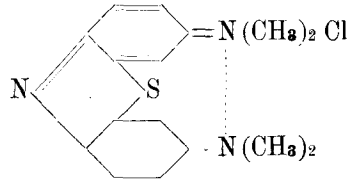
Wenn nun die Uebertragung der meri-chinoiden Theorie von der Benzolreihe auf die Triphenylmethanfarbstoffe gelungen ist, so lässt sie sich wohl auch bei den andern chinoiden Farbstoffen



anwenden. Zum Beispiel können wir eine Verteilung des chinoiden Zustandes sehr wohl annehmen bei Indaminen und Indophenolen, bei Thiazinen und Thiazonen und bei Oxazinen und Oxazonen; wir wollen in folgenden Formeln auch die meri-chinoiden Bindungen eintragen:

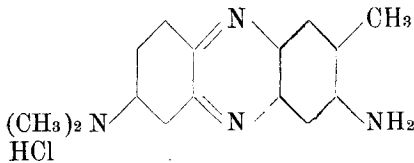


Bindschedlersches Grün

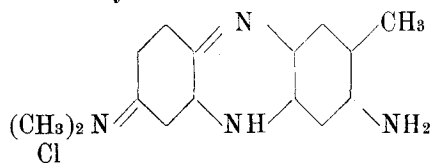


Methylenblau

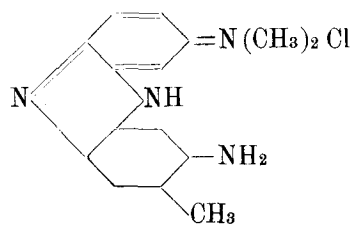
Dass wir auch hier manche Frage durch Annahme des verteilt-chinoiden Zustandes vereinfachen können, zeigt folgender Fall: In Eurhodinen sind die Amidogruppen, in Eurhodolen die Hydroxylgruppen chemisch nachweisbar. Daher verzichtet Nietzki auf die Analogie der Azine mit den oben genannten Farbstoffen (Indamine, Thiazine etc.) und schreibt Toluylenrot:



statt analog dem  
Methylenblau und  
Toluylenblau:



oder

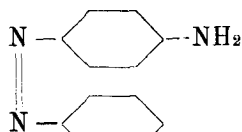


Der meri-chinoide Zustand ist eine Tautomerie, und hier dürfen nie chemische Reaktionen, welche dem Gleichgewicht die eine Komponente entziehen und dadurch ihre Neubildung bewirken, als Argument gegen eine Formel angeführt werden. Es kann hiermit nur gezeigt werden, dass in diesem Gemisch von ineinander übergelenden Körpern der betreffende Zustand hier und da vorkommt.

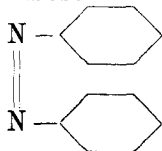
Wir erblicken in einem meri-chinoiden Farbstoff ein Schwanken des chinoiden Zustandes. Wir wollen also auch hier die o-chinoide Formel des Toluylenrotes nicht ausschliessen.

Sehr gut im Einklang steht die meri-chinoide Theorie mit den Arbeiten von Hantzsch über schwachfarbige und starkfarbige Verbindungen vom Typus des Amidoazobenzols.<sup>1)</sup> Hantzsch stellte eine grosse Anzahl von Körpern dar, welche zwei Reihen angehören: einer orangeroten und einer tiefviolettroten mit Bandenspektrum. In einigen Fällen ist es ihm gelungen, ein und denselben Körper in beiden Formen zu erhalten.<sup>2)</sup>

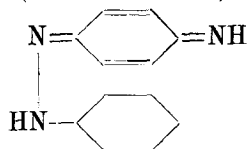
I. Schwachfarbige Reihe  
(Bei Salzen und Basen)



In der Farbe sehr ähnlich dem  
Azobenzol:



II. Starkfarbige Reihe  
(Nur in Salzform)



Enthält einen Anilinkern und ein  
Chinondiimin.  
gibt also meri-chinoide Farbsalze.

<sup>1)</sup> Berichte 41, 1171 [1908].

<sup>2)</sup> Viele technische Azofarbstoffe gehören in Substanz zu I; Sie sind leuchtend rot gefärbt. Auf der Faser gehören sie zu II; sie besitzen dann beispielsweise eine 25 mal größere Farbstärke, so daß eine mit 4% Poncean gefärbte Wolle bereits die Farbtintensität des pulverförmigen Farbstoffes aufweist.

(Amidoazobenzolchlorhydrat bildet graphitartige Kristalle,<sup>3)</sup> welche, auf dem Uhrglase zerrieben, in der Durchsicht violettrot sind, und schön grünlichen Metallglanz zeigen.) Auch hier sehen wir also bei den Salzen die Möglichkeit eines merichinoiden Ausgleiches zwischen beiden Benzolkernen der starkfarbigen Reihe.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Nitrophenolen.

Der meri-chinoide Zustand kann bei Körpern verschiedener Klassen unter verschiedenen Bedingungen eintreten oder aufgehoben werden: Im Gegensatz zu den Fuchsinfarbstoffen zeigen bei den Indaminen und Indophenolen die Farbbasen die hohe Farbe und werden schon durch den Eintritt eines Säuremoleküls entfärbt. Ueber diese Farbstoffe fehlen leider neuere wissenschaftliche Forschungen.

Die Base des schwarzen Emeraldins, das blaue Azurin, fassen wir noch als meri-chinoid auf, das daraus entstandene rote Imin<sup>4)</sup> ist holo-chinoid und sein Polymerisationsprodukt ist das schon als Base sehr intensive Kondensationsschwarz (Anilinschwarz).

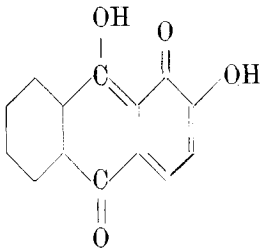
Ob überall die farbverstärkende Wirkung der sogenannten auxochromen Gruppen auf ähnliche Verhältnisse zurückzuführen ist, diese Frage wollen wir offen lassen. Die Erscheinung, dass eine einfache Belastung des Moleküls die schon vorhandene Farbe vertieft, spricht nicht gegen eine solche Anschauung, aber die Tatsache, dass die Methoxylgruppe eine sprunghafte Farbvertiefung erzeugt, spricht gegen eine solche Verallgemeinerung.

Immerhin könnte man in anderen Farbstoffklassen der chinoiden Schreibweise mehr Bedeutung beilegen, als man es meistens tut. So lassen sich zwei der wichtigsten Farbstoffe auch chinoid schreiben:

---

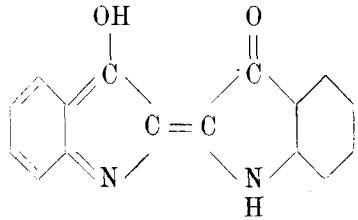
<sup>3)</sup> Die labile Form, von J. Thiele dargestellt, ist hell-orange (Berichte **36**-3965 [1903]).

<sup>4)</sup> R. Willstätter und C. W. Moore, Berichte **40**, 2665 [1907].



Alizarin<sup>5)</sup>

(holo-chinoid, daher nur rot)



Indigblau

(halbchinoid, daher blau)

## B. Anorganische Farbstoffe.

Es ist nicht ersichtlich, ob ein blosser Zufall vorliegt, oder ob ein tieferer Grund in der merkwürdigen Analogie zu suchen ist, welche zwischen vielen anorganischen Farben und den merichinoiden Farbstoffen in Bezug auf ihre Zusammensetzung besteht: Anorganische Verbindungen, welche ein Element in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthalten, zeigen häufig eine auffällig intensive Farbe; hierauf hat Parnas aufmerksam gemacht.<sup>6)</sup>

Beispiele: Schwefelsesquioxyd, Ferroferrihydroxyd, Berlinerblau, Ultramarin<sup>7)</sup> und Wolframsaures-Wolframoxyd ( $\text{WO}_3 \cdot \text{WO}_2$ ).

## Kapitel 14.

### A. Über eine physikalische Erklärung der Farbigkeit.

Die mannigfachen Naturerscheinungen, welche unser Auge als Farbe empfindet, gehören durchwegs fünf wohlgetrennten Klassen an:

1. Brechungsfarben.
2. Interferenzfarben, unter anderen Gitterspektren (Perlmutterfarben, Opaleszenz) und Farbe dünner Blättchen.
3. Phosphoreszenz (inkl. Fluoreszenz) und Lumineszenz.
4. Farbe glühender Körper (fest und gasförmig).

<sup>5)</sup> o.-chinoid oder p. chinoid.

<sup>6)</sup> Dissertation aus dem Zürcher Laboratorium, München 1907, S. 38.

<sup>7)</sup> K. A. Hoffmann und W. Metzner, Berichte **38**, 2482 [1905].

5. Die gewöhnlichen Farben (Absorptions- und komplementäre Reflexionsfarben).

Die vier ersten Klassen haben nun gute oder ziemlich gute physikalische Erklärungen gefunden; diejenige Farberscheinung aber, die doch die bedeutendste Rolle spielt, ist physikalisch noch gar nicht aufgeklärt.

Nachdem hierüber einige unhaltbare Theorien (Talch, Herschel-Talbot) erschienen waren, stellten Stokes und Ångström die einzige brauchbare Theorie auf.<sup>1)</sup> Sie sei hier erwähnt, nicht weil sie bewiesen ist, sondern weil sich die merichinoide Theorie sehr gut an sie anschliesst. Bis hierhin habe ich die Frage der Farbigkeit absichtlich nur als eine indirekte Folge der Konstitution behandelt und jede physikalische Hypothese aus dem Spiel gelassen.

Diese neue Theorie lehnt sich eng an die gebräuchliche Erklärung der Farbe glühender Gase an. Die Schwingungserscheinungen, welche dort intra-atomistisch gedacht sind, werden hier als Schwingungen innerhalb eines Moleküls betrachtet. Diejenigen Wellen, welche vermöge ihrer Frequenz durch Kumulation eine synchrone Schwingung eines Molekülbestandteiles erzeugen können, werden hierdurch absorbiert.

E. C. C. Baly und C. H. Desch<sup>2)</sup> gehen einen Schritt weiter und geben eine chemische Erklärung dieses Vorganges. Sie zeigen, dass bei aliphatischen Tautomeren (z. B. Acetessigester) weder die Keto- noch die Enolform ein Absorptionsband aufweist, dass es hingegen bei dynamischem Gleichgewicht zwischen beiden Tautomeren auftritt. Da, wo Gleichgewicht herrscht, können auch Pendelschwingungen erzeugt werden. Die von Stokes und Ångström angenommenen Schwingungen sollen nun fortwährend sich wiederholende molekulare Umlagerungen sein. Es ist nun klar, dass von Acetessigester nur eine Modifikation bekannt sein kann; in dieser schwingt, wenn

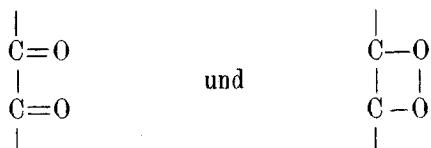
<sup>1)</sup> Poggendorffs Annalen 1855.

Vergl. Euler: Nova Theoria lucis et colorum. Cap. V [1746].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **85**, 1029 [1904]; **87**, 766 [1905]; Proc. Chem. Soc. **22**, 33, 34, 35 [1906].

der Körper beleuchtet ist, ein Wasserstoffatom ständig hin und her, sodass jedes Molekül abwechselnd die Keto- oder Enolform darstellt. Wird ein solches H-Atom durch die schwerere  $\text{CH}_3$ -Gruppe ersetzt, so findet die Schwingung nicht mehr statt, und wir können die beiden Modifikationen fassen. Schwer verständlich ist allerdings, wie eine chemische Umlagerung in der Sekunde 600,000,000,000,000 mal stattfinden sollte!

Baly und Stewart nehmen eine entsprechende Oscillation bei Dicarbonylverbindungen an, und sie bezeichnen den Bindungswechsel bei  $\alpha$ -Diketonen zwischen den Formen:



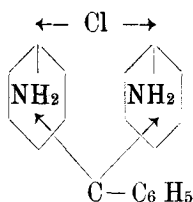
und ebenso zwischen den Carboxylen der Chinone als Isorrhopesis, und sie führen darauf die gelbe Farbe dieser Verbindungen zurück.

Diese Erklärung könnte auf die holo-chinoiden Imine der Benzolreihe und der Triphenylmethanreihe, welche schwachfarbig und gelb sind, übertragen werden.

Einen weiteren Schritt zur Annahme inter-molekularen (oder inter-nuclearen) Zustandsausgleichs wird man machen müssen, um den Sprung von der Farbe der Chinone und Imine zu den optischen Eigenschaften der Farbstoffe zu erklären.

Mit unseren Schlussfolgerungen aus den Eigenschaften der Wurster'schen Salze bringen wir eine Stütze zu der neuen Theorie Adolf von Baeyers<sup>3)</sup> für die Konstitution der Anilinfarbstoffe. Die Theorie von Baeyers besteht erstens darin, dass eine Verteilung des chinoiden Zustands im Molekül des Anilinfarbstoffs auf zwei oder drei Benzolkerne angenommen wird. Und zweitens geht von Baeyer noch einen Schritt darüber hinaus mit einer speziellen physikalischen Erklärung, die auf der Annahme von Oscillationen beruht. Die Anschauung von Baeyers findet in folgender Formel des Violetts von Döbner Ausdruck:

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 354, 152 [1907].



Mit dieser Schwingung des Cl-Atomes ist übrigens die Farbe der von Schmidlin dargestellten dreisäurigen, wasserfreien Fuchsinsalze unvereinbar.

## B. Zusammenfassung und Schlussfolgerung.

In vorliegender Arbeit ist also gezeigt worden, dass die seit 1879 bekannten Salze von Wurster halb-chinoide Verbindungen sind und dass die ganz-chinoiden Verbindungen der Benzolreihe niemals eine bedeutende Farbe aufweisen. Die Theorie einer tieffarbigem und einer schwachfarbigem Modifikation des Chinokernes ist somit überflüssig geworden. Hingegen steht fest, dass die Farbintensität der Chinone innerhalb weiter Grenzen schwankt. (Das farblose o-Chinon von Willstätter und Müller ist als Wasserstoffsperoxyd-Derivat nicht zu den eigentlichen Chinonen zu zählen.)

Die Farbe der echten Chinone steigt an von dem als Pulver farblosen Chinondiimin, seinen Salzen und alkylierten Derivaten, bis zum schön hellgelben p-Chinon, zum leuchtend-roten o-Chinon und dem fast undurchsichtigen Diphenochinon.

Diese Modifikation des Benzolkernes kann herangezogen werden, um die Farbe des Tetramethyldiphenochinondiimoniumsulfats und der gelben Verbindungen der Triphenylmethanreihe zu erklären, aber die Farbstoffe selbst haben eine viel tiefere Farbe.

Farbige Benzolderivate mit Metallglanz sind durchwegs Körper, welche zusammen mit den alten Chinhydrone in die Klasse der teilweise chinoiden Verbindungen gehören. Es sind eigentliche Farbstoffe.

Für diese haben wir eine streng dualistische Theorie entwickelt, welche sich darauf stützt, dass die Farbstoffe der Benzolreihe Additionsprodukte einer farblosen und einer farbschwachen Komponente sind. Um den verteilt-chinoiden Zustand auszudrücken, wurden diese Salze *meri-chinoid* genannt.

Die meri-chinoide Theorie lässt sich auch auf weitere Klassen von Farbstoffen ausdehnen, und speziell auf die Triphenylmethanfarbstoffe, da wir tatsächlich in unsern schönsten Farbstoffen chinoide und hydro-chinoide Benzolkerne erkennen können.

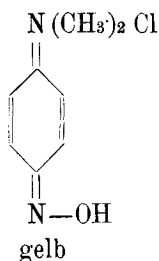
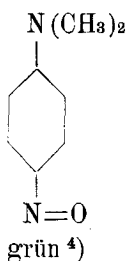
Die Bezeichnung Chromophor und Auxochrom erweckt leicht die irrtümliche Anschauung, ersteres erzeuge bereits eine intensive Farbe, während doch in einem meri-chinoiden Farbstoff die Ursache der Farbe ebenso gut der



Gruppe zuzuschreiben ist, da beide Gruppen durch ihre gegenseitigen Beziehungen gemeinschaftlich die Farbe erzeugen.

Allerdings gibt es „farbige Gruppen“, die man „autochrom“ nennen könnte. Sie erzeugen stets eine bestimmte Farbe, welche sehr wenig von auxochromen Gruppen abhängig ist. Hierhin gehört hauptsächlich die Azogruppe; Oxyazobenzol hat die gleiche Farbe wie Azobenzol selbst. Ferner die  $\text{—N=O}$ -Gruppe, welche stets eine mehr oder weniger blaue bis grüne Farbe erzeugt. Flüssiges Nitrosobenzol ist blau, flüssiges  $\text{O=N—O—N=O}$  ist bereits intensiv blau. *p*-Nitrosodimethylanilin hat die durch die  $\text{—N=O}$ -Gruppe erzeugte grüne Farbe, das Chlorhydrat hat nur noch die gelbe Chinonfarbe:





Die Bedeutung solcher autochromen Gruppen ist viel geringer als die Bedeutung von chromophoren und auxochromen Gruppen.

## IV. Teil.

### Experimentelles.

Beschreibung der Untersuchungsmethoden, präparative, qualitative und quantitative Angaben über die dargestellten Körper, über welche im II. Teil nur verkürzt berichtet wurde. Die Kapitel 15 bis 19 des IV. Teiles entsprechen den Kapiteln 5 bis 9 des II. Teiles.

#### Kapitel 15. Oxydation von asym. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Ehe die Darstellung grösserer Mengen des Wurster'schen Rotes mit Aussicht auf Erfolg unternommen werden konnte, war es vorteilhaft, die Oxydationsstufe dieser Verbindung zu kennen. Die erste zu diesem Zweck angewandte Methode war, die Ausgangsbasis in verdünnt wässriger Lösung mit Eisenchlorid zu versetzen, und mit Hilfe des Colorimeters das Farbmaximum zu bestimmen. Diese Versuche führten indessen zu keinem Re-

<sup>4)</sup> Das Aethylderivat hat sogar Metallglanz.

sultate. Im Verhältnis der Zugabe von Eisenchlorid nimmt die Farbintensität zu, bis zu einem Moment, wo weitere Zugabe von Eisenchlorid die Farbe wieder abnehmen lässt. Bei raschem Arbeiten verwendet man viel zu grosse Mengen des Oxydationsmittels, weil dieses nur langsam zur Wirkung gelangt. Die Reaktion geht nur dann rasch, wenn eines der beiden Reagentien in starkem Ueberschuss vorhanden ist. Sobald man aber längere Zeit wartet, färbt sich die Lösung violett und ist für colorimetrische Messungen unbrauchbar geworden. (Siehe S. 71.)

Folgender Reagensglasversuch zeigt jedoch sehr leicht, und zwar ohne irgend eine quantitative Bestimmung, dass der Farbstoff nur ein teilweise-chinoides Produkt sein kann: Einige Milligramm von Dimethylphenylendiaminchlorhydrat, im Folgenden kurzweg als Dimethylsalz bezeichnet, werden in einigen Kubikcentimetern Wasser gelöst und eine sehr verdünnte Bromlösung tropfenweise zugegeben, bis die anfangs schön rote Farbe gerade verschwunden ist. Nun gibt man sofort neues Dimethylsalz im Ueberschuss zu, wodurch eine sehr intensive Rotfärbung von neuem erzeugt wird. Wäre nun die Entfärbung durch Brom eine Zersetzung des zuerst gebildeten Farbstoffes gewesen, so würden die dabei entstandenen Oxydationsprodukte nicht mehr oxydierend wirken können. Da nun der höchstmögliche Oxydationsgrad der ganz-chinoide ist, so lässt sich mit grosser Sicherheit der Schluss ziehen, das rote Produkt sei ein teilweise chinoider Körper. Diese Annahme hat sich dann auch im Folgenden bestätigt.

Aus der farblosen Lösung durch blosse Reduktion wieder eine Rotfärbung zu erhalten, war jedoch unter diesen Umständen nicht möglich.

Löst man hingegen ca. 10 mg Dimethylsalz in einem Liter destilliertem Wasser und gibt nur soviel Brom (ca. 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n-Lösung) zu, dass die Entfärbung eine halbe Stunde braucht, so kann man durch Zufügen von etwas schwefliger Säure wieder eine recht intensive Lösung des roten Farbstoffes erhalten, welche in ihren Reaktionen genau mit dem Wurster'schen Rot übereinstimmt.

Die unter solcher Verdünnung eintretende erste Rotfärbung wurde nun quantitativ verfolgt: Es werden 3 mal je 10,4 mg Dimethylsalz (Molekulargewicht = 208) in je 1000 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und gleichzeitig mit 4, bzw. 5, bzw. 6 cm<sup>3</sup> Bromlösung versetzt (entsprechend 0,8 bzw. 1,0, bzw. 1,2 Atomen Brom per Molekül Base). Sofort beginnt die Lösung in den drei Kolben sich rot zu färben. In den ersten Minuten verläuft die Färbung proportional der Menge des zugefügten Bromes, nach 5 Minuten aber beginnt der dritte Kolben an Farbintensität wieder abzunehmen, und nach 10 Minuten weist der zweite Kolben die stärkste Farbe auf. Es wurden je 100 cm<sup>3</sup> aus jedem Kolben entnommen und colorimetrisch verglichen. Diese Vergleiche wurden während einer halben Stunde mit stets neuen Flüssigkeitsmengen häufig wiederholt, und stets war die Flüssigkeit des zweiten Kolbens am stärksten gefärbt. Es ist somit bewiesen:

Dimethyl-p-Phenylendiamin gibt mit einem Atom Brom per Molekül Base die höchste Farbintensität.

Die Oxydation zur farblosen Lösung lässt sich unter diesen Bedingungen nicht quantitativ durchführen. Man braucht nämlich mehr als zwei Atome Brom per Molekül Base, unzweifelhaft deshalb, weil ein Teil des Bromes nicht oxydierend, sondern substituierend wirkt. Die Reaktion geht jedoch in saurer Lösung ziemlich glatt. Nun ist aber in saurer Lösung das Wurster'sche Rot in seine Komponenten gespalten, sodass man die rote Färbung nicht beobachten kann. Es wurden daher während der titrimetrischen Oxydation ständig kleine Proben, mit dem Glasstab entnommen und auf eine polierte Platte weissen Marmors getupft. In wenigen Sekunden ist die überschüssige Salzsäure neutralisiert, und die beiden farblosen Komponenten bilden zusammen den roten Farbstoff. (Erst nach einigen Minuten wird dieser durch die neutralisierende Wirkung des Marmors zersetzt, offenbar weil das Salz etwas hydrolytisch gespalten ist.) 0,0418 g Dimethylsalz (bzw. 0,0610 g), gelöst in ca. 50 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure, wurden mit der verdünnten Bromlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Die Tüpfelprobe

zeigte dabei zunehmendes, dann abnehmendes Rot. Die Marmorreaktion blieb aus, nachdem 0,0334 (bezw. 0,0345) g Brom zugefügt waren. Dies entspricht 2,09 (bezw. 1,86) Atomen Brom per Molekül Base.

In dieser entfärbten Lösung konnte durch partielle Reduktion und Abstumpfen der Säure die rote Farbe in geringer Intensität beobachtet werden.

Die Entfärbung mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung beansprucht eine viel grössere Menge des Oxydationsmittels.

### 1. Das Rot von Wurster. $C_{16} H_{24} N_4 Br_2$ .

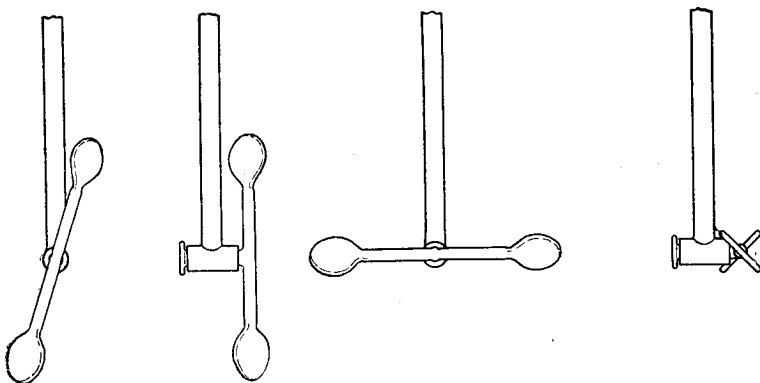
Darstellung und Eigenschaften. — Quantitative Beobachtungen bei der Darstellung.

Es steht nun fest, dass man zur rationellen Darstellung dieses schönen Körpers nur ein Atom Brom per Molekül Ausgangsbasis verwenden muss. Wurster gibt an, der Farbstoff entstehe mit zwei Atomen Brom,<sup>1)</sup> man müsse aber etwas weniger, etwa  $1\frac{1}{2}$  Atome, verwenden, da ein Ueberschuss sehr schädlich sei. Die Verwendung zu grosser Brommengen ist auch der Grund, warum die Darstellung dieses Salzes dem Entdecker häufig misslingt. Sehr gut ist indes seine Wahl der Essigsäure als Lösungsmittel. Der Farbstoff lässt sich auch darstellen in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, wobei aber sein colorimetrisch gefundener Wert weit hinter dem aus Essigsäure erhaltenen zurückbleibt. Aehnlich oder noch ungünstiger verhalten sich Aether, Alkohol oder Wasser.

Zur Darstellung des Wurster'schen Rotes lässt man die ca. 10 prozentige Bromlösung (in Eisessig) in die gekühlte 10 prozentige Lösung der Base im gleichen Solvens eintropfen. Das Präparat gelingt stets sehr gut, wenn richtig gerührt wurde: Da der Kolbeninhalt am Ende der Reaktion recht dick wird, muss ein Rührer mit Schraubenflügeln verwendet werden. Der Rührer muss so angebracht sein, dass die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse gerührt wird, und es muss namentlich darauf geachtet werden, dass nirgends die Bromlösung auf den

<sup>1)</sup> D. R. P. 45839. der B. A. S. F. gibt auch die zur Bildung des roten Körpers nötige Menge Oxydationsmittel auf 1 Atom Sauerstoff an.

Rührer selber oder auf die Wände des Kolbens tropft, sonst entstehen ziegelrote, sehr schmierige Produkte. Um den Rührer durch den Kolbenhals einschieben zu können, verwende ich einen Rührer, dessen Flügel um eine horizontale Axe drehbar sind.



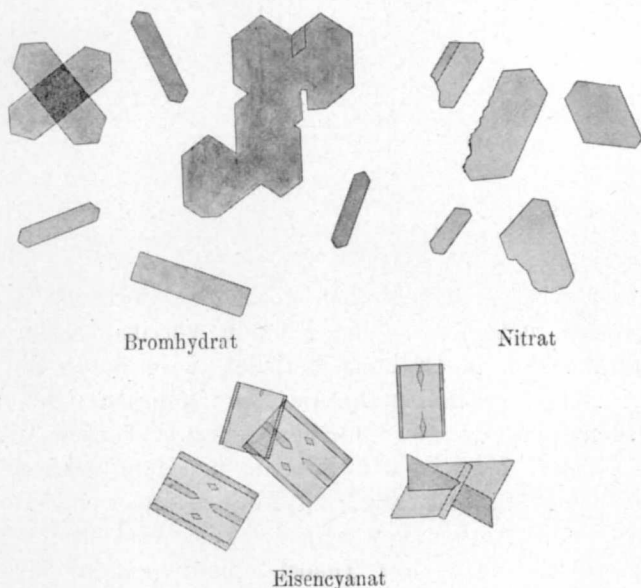
Der Rührer wird in den Kolben geschoben, während das Verbindungsstück zwischen beiden Flügeln vertikal steht, sobald die Hauptaxe sich in Drehung befindet, wird durch die Fliehkraft die Nebenaxe in horizontale Lage gebracht; der Rührer sieht alsdann wie ein gewöhnlicher Schraubenrührer aus.

Der Niederschlag ist schwarzgrün und feinflockig, er wird auf der Nutsche mit Eisessig, mit Aether, mit wenig Holzgeist und wieder mit Aether gewaschen. Die Ausbeute schwankt zwischen 80 und 90 % der Theorie, sie betrug z. B. 27,3 g aus 19,8 g Base, d. i. 87 % der Theorie.

Zur Reinigung des Farbsalzes kristallisiert man es zweimal aus siedendem Methylalkohol um. Man übergießt hiezu kleine Portionen (ca. 0,5 g) mit heissem Holzgeist (ca. 25 cm<sup>3</sup>) und kocht unter kräftigem Schütteln kurz auf. Die Sättigung ist sehr bald erreicht, da etwa die doppelte der hiezu nötigen Menge Substanz vorhanden ist. Nun wird rasch vom Ungelösten abdekantiert und in ein auf — 40° C. gekühltes Gefäß filtriert. Der Glasrichter ist doppelwandig, gut vorgewärmt und gut isoliert. Das Lösen der Substanz geschieht in einem weiten Reagensglas mit aufgesetztem Steigrohr. Es wird nun die gelöste Substanz wieder ergänzt und von neuem Methylalkohol

mit dem Farbsalz gesättigt, und so fort (ungefähr 8- bis 10 mal). Die warm gesättigte Lösung ist etwa einprozentig. Zwischen 40 und 50% an reinem Salz scheiden sich aus. So erhält man das Bromid als eine flimmernde Kristallisation von starkem graphitartigem Glanze. Sie besteht aus länglichen, meist sechseckigen, mitunter rechteckigen schwarzen Blättchen. Bei

meri-chinoide Salze aus Dimethylphenylendiamin.



langsamer Abscheidung entstehen mehr als millimetergrosse Täfelchen. Die Farbe der festen Substanz ist merkwürdigerweise niemals rot, das feine Pulver ist dunkelgrün, die Kristalle sind unter dem Mikroskop in der Durchsicht grün, die dünneren blaugrün. Die mit dem Achatpistill auf dem Uhrglase zerriebene Substanz ist in der Durchsicht ebenfalls grün. Die Erscheinung, dass meri-chinoide Salze in Substanz eine andere Färbung haben als in Lösung, ist häufig. So ist z. B. ein meri-chinoides Eisencyanat aus Tetramethylphenylendiamin blau, ein anderes violett, während die Lösung stets blau ist. Es ist dies wohl dadurch zu erklären, dass die Nuance vom Verhältnis der

Komponenten abhängt, dieses aber in den verschiedenen festen Salzen ein variables und in wässriger Lösung ein konstantes ist. Weshalb aber alle meri-chinoiden Salze des Dimethylphenylen-diamins grün sind und ihre Lösungen rot, ist einstweilen<sup>2)</sup> unerklärlich (Diese grüne Farbe ist natürlich nicht zu verwechseln mit dem grünen Glanze der meisten roten Farbstoffe, welche in der Durchsicht auch rot sind.)

Das Farbsalz von Wurster ist luftbeständig. Reine Präparate waren mehrere Monate unverändert haltbar, nach anderthalb Jahren aber ganz zersetzt. Den Schmelzpunkt fand ich in Uebereinstimmung mit der Literaturangabe bei 146—147° (Korr.), dabei findet Zersetzung statt.

Das Bromid löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer, in kaltem Eisessig gar nicht. Die Farbe ist in verdünnter Lösung bläulichrot, in dicker Schicht gelblichrot, (in grosser Konzentration mehr blaustichig).<sup>2)</sup> Sie stimmt mit grosser Annäherung überein mit der Nuance des Diamantfuchsins (B. A. S. F.). 1 g Wurster'sches Rot (Bromid) ist colorimetrisch äquivalent 0,26 g Diamantfuchsin (Chlorid).

Verdünnte Mineralsäuren entfärben die Lösung des Farbstoffes momentan (Fuchsin wird durch ebenso wenig Säure aber langsamer entfärbt). In sehr wenig doppelt-normaler Salzsäure löst sich das Bromid mit gelber Farbe auf, in viel Säure farblos. Die konzentrierte Lösung wird in einer Minute dunkelblau, dabei kondensiert sich das Wurster'sche Rot zu einem neuen Farbsalz, dessen Base mit roter Farbe in Aether löslich ist. Aus der Beobachtung, dass die Bildung dieses blauen Farbstoffes nur in einer in Bezug auf das Wurster'sche Rot konzentrierten Lösung entsteht, ist zu schliessen, dass es sich um ein Kondensationsprodukt handelt. Wenn sich bei seiner Untersuchung ergeben wird, dass dieses nur zwei Benzolkerne enthält (die Base ist nämlich leicht löslich in Aether), so wird damit die tatsächliche Spaltung des Wurster'schen Rotes durch

---

<sup>2)</sup> Die meri-chinoiden Salze kommen in zwei Modifikationen vor; vergl. darüber eine nach Schluss dieser Arbeit ausgeführte Untersuchung: Jean Piccard, Berichte 42, 4332 [1909].

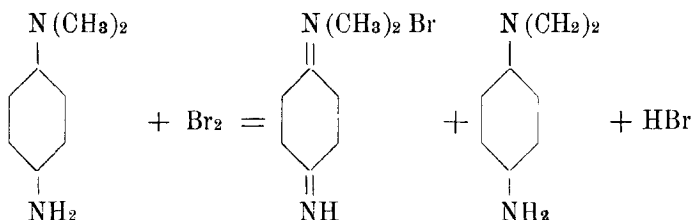
verdünnte Säuren bewiesen sein. Einstweilen könnte die Entfärbung durch Säure auch auf die Bildung eines farblosen sauren Salzes des Doppelmoleküls zurückgeführt werden. (Vergl. S. 28.)

Sehr verdünnte Alkalien entfärben das Wurster'sche Rot, und beim Neutralisieren bildet sich nur ein kleiner Teil des ursprünglichen Farbstoffes von neuem.

Die rote Lösung wird sowohl durch schweflige Säure oder Zinnchlorür entfärbt, wie auch bei vorsichtiger Oxydation durch Eisenchlorid oder freies Halogen. Im letzteren Falle ruft eine Zugabe von Leukochlorid die Farbe wieder hervor. Verdünnte Lösungen des Wurster'schen Rotes werden durch Tetramethylphenylendiaminsalz violett oder blau gefärbt. (Vergl. S. 49.)

Das Wurster'sche Salz, in verdünnter Salzsäure gelöst, bläut Jodkaliumstärkepapier. In viel Wasser gelöst, zeigt es mit Jodkalium keine Reaktion, aber auf Zusatz der geringsten Spur Säure erfolgt Entfärbung. In konzentrierter Lösung wird durch Jodkalium ein schwarzes kristallisiertes Jodid gefällt, aus welchem Salzsäure Jod in Freiheit setzt.

Bei der Darstellung habe ich angenommen, der Farbstoff entstehe nach folgender Gleichung:



Es ist klar, dass, wenn das Farbsalz nach Wurster ganzchinoid wäre, die freiwerdende Bromwasserstoffsäure ein zweites Molekül Base als ein in Essigsäure unlösliches Salz fällen würde. Wir hätten dann eine nahezu quantitative Ausbeute eines Gemisches, das seiner Zusammensetzung nach halb-chinoid wäre. (Vergl. S. 18. Versuche von Pringsheim.) Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin, wie sich gezeigt hat, die Bromide von Dimethylphenylendiamin sehr leicht löslich sind, erhielte man dann den von Wurster beschriebenen ganz-chinoiden



Körper. Dieser ist also entweder die holo-chinoide Hälfte jenes Gemisches oder, wenn das Rohprodukt bereits eine Verbindung der beiden Komponenten ist, ein halb-chinoider Körper. Im ersten Falle wird aber jeder quantitative Vergleich zwischen dem kristallisierten Wurster'schen Rot und dem Rohprodukt zeigen, dass dieses nur halb so „stark“ ist. Solche quantitativen Versuche brauchen zunächst nur relativ zu sein. Sowohl die colorimetrisch bestimmte Farbe der Lösung, als die titrimetrisch bestimmte Oxydationswirkung auf Zinnchlorür ergibt nun aber, dass das Rohprodukt ca. 94,5% Wurster'sches Rot enthält. Im anderen Falle könnte das Rohprodukt nur 50% Wurster'sches Rot enthalten, es sei denn, dass seine Ausbeute in Bezug auf Dimethylbase nur 50% betrage (sie trägt aber 80—90%).

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass das kristallisierte Wurster'sche Rot ein halb-chinoider Körper ist. Versuche auf präparativem Wege, die beiden Komponenten dieser Additionsverbindung zu trennen, führten nicht zum Ziele. (Siehe S. 19.)

#### **Weitere quantitative Untersuchungen des Wurster'schen Rotes.**

Die beiden soeben besprochenen quantitativen Methoden geben nicht nur relative, sondern auch absolute Werte:

Die Colorimetrie, wenn man die Farbintensität kennt, **welche ein Atom Brom in einem Ueberschuss an Dimethylsalz erzeugt.** (Ist, wie hier, eines der beiden Reagentien im Ueberschuss, so stellt sich sogar in diesen verdünnten Lösungen das Farbmaximum recht bald ein, was sonst viel zu viel Zeit beansprucht.)

Die Titration, wenn man den Titer der Zinnlösung kennt und nachgewiesen hat, dass bei der Reduktion wieder die Ausgangsbasis entsteht.

#### **Colorimetrischer Vergleich des W. Rotes mit der synthetisierten Lösung.**

Ich fand die Lösung aus einem Ueberschuss (60 mg) an Dimethylsalz mit 8 mg Brom in 2 Liter Wasser colorimetrisch übereinstimmend mit der Lösung von 20,0 mg Wurster'schem Rot (berechnet für halb-chinoides Farbsalz: 21,5 mg, für ganz-chinoides 10,7 mg).

**Titrimetrische Reduktion mit Zinnchlorür.**

Bei solchen Reduktionen eines Farbstoffes suchen wir allgemein, zunächst ohne irgend eine Voraussetzung über seine Zusammensetzung zu machen, diejenige Menge Farbstoff, in Gramm ausgedrückt, welche in ihrer Wirkung auf das verwendete Reduktionsmittel äquivalent ist einem Grammatom Chlor. Diese Zahl nenne ich das Wasserstoffäquivalent.

$$\text{W.-aequival.} = \frac{100 \cdot \text{Substanz in Milligramm}}{\text{Reduktionsmittel in Kubikcentimetern } \frac{1}{100} \text{ n Lösung}}$$

Wird nun eine Formel für den Farbstoff aufgestellt, so wird die Reinheit des Präparates nach folgender Formel bestimmt:

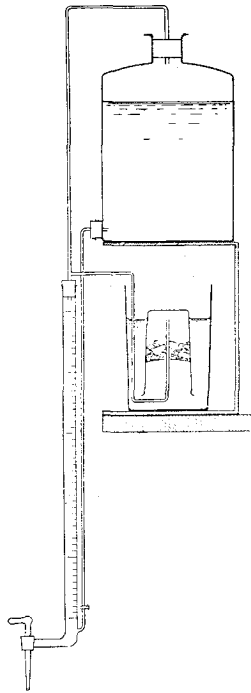
$$\text{Prozentgehalt} = \frac{100 \cdot \text{berechnetes Wasserstoffäquivalent}}{\text{gefundenes Wasserstoffäquivalent}}$$

Der Titer der Zinnlösung wird häufig mit Permanganatlösung bestimmt (unter CO<sub>2</sub>) und jede abgelesene Zinnchlorürmenge sofort mit dem entsprechenden Faktor multipliziert.

Präparat	Angewandte Substanz in g	Zinnchlorür ccm der $\frac{1}{100}$ n Lösung	Wasserstoffäquivalent ber. für C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> 216	Prozentgehalt an Farbsalz
Rohprodukt	0,1074	45,6	236	91,6
1 mal krist. {	0,0514	22,9	224	96,6
	0,0500	22,4	224	96,6
2 mal krist. {	0,0537	24,2	222	97,2
	0,0500	22,7	221	98,0
3 mal krist. {	0,0519	23,2	224	96,4
	0,0500	22,6	221	97,9

Für die Titration wurde die Substanz in ca. 25 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure gelöst. Sie ist darin viel leichter löslich als in Wasser,

und das Ende der Reaktion ist schärfer zu erkennen als in einer schwächer sauren Lösung. In der sauren Lösung ist das Rot entfärbt, man kann das Ende gut, wenn auch etwas umständlich erkennen durch Tüpfeln auf die weisse Marmorplatte. Empfindlicher ist die Kreideprobe im Reagensglas. Bequemer und schärfer erkennt man das Ende, indem man den oben erwähnten blauen Kondensationsfarbstoff als Indikator dienen lässt. Er bildet sich in so verdünnter Lösung in recht geringer Menge und er verschwindet nach der Reduktion des Wurster'schen Salzes mit einem Schlage. Die Lösung bleibt meist ganz schwach rosa. Immerhin liegt in der Entstehung des Kondensationsblau ein prinzipieller Fehler. Ihm ist es wohl zuzuschreiben, dass sogar die besten Präparate bei ihrer Titration einen um 2—3% zu niedrigen Wert geben. Die Bildung dieses Blau muss also auf ein Minimum reduziert werden, wozu ein sehr rasches Auflösen wesentlich beiträgt. Drittens kann man das Ende der



Titration auch scharf mit Hülfe von Tetramethylphenylendiamin erkennen, dessen Oxydationsprodukt in saurer Lösung nur aufgehellt wird. Wenn man irgend eine Menge der Tetrabase zuffügt, so dient das Wurster'sche Blau als Indikator. Das erste und dritte Verfahren eignen sich allgemein für die Titration chinoider Salze.

Bei der Reduktion des Wurster'schen Rotes wird Dimethylphenylendiamin zurückgebildet, das ich mit dem Ausgangsmaterial identifiziert habe.

Die Zinnlösung ist gegen Luft höchst empfindlich, und sie wird daher stets unter Kohlensäure aufbewahrt. Ich verwende hierzu die oben abgebildete Anordnung. Es können so mehrere Flaschen mit Reduktionslösungen (auch  $TiCl_3$  oder  $CrCl_2$ ) nebeneinander auf einem Schafte aufgestellt werden. Als Kohlensäureentwickler dient ein umgekehrt aufgestelltes Becherglas, in welchem sich auf einem eingekeilten Uhrglase mit Bohrung Calcitkristalle befinden.

#### **Titrimetrische Oxydation zum holo-chinoiden Salz.**

0,0615 g Wurster'sches Rot, in ca. 50 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure gelöst, wurden, wie die Marmorreaktion zeigte, zum ganzchinoiden Salz oxydiert durch 0,0215 g Brom, entsprechend 1,89 Atomen Brom per Doppelmolekül (ber. 2).

#### **Addition von Thiosulfat.**

Die Hälfte des im Wurster'schen Rot enthaltenen Dimethylphenylendiamins wird zurückgebildet.

1,08 g Wurster'sches Rot (krist.) wurden mit überschüssigem Natriumthiosulfat und 2 n Essigsäure versetzt und bis zur Entfärbung und Auflösung kräftig geschüttelt. Zum Freimachen der Thioschwefelsäure eignet sich Essigsäure besser als der von Bernthsen verwendete Alaun. Aus der Flüssigkeit isolierte ich durch Alkalischemachen und Ausäthern das Dimethylphenylendiamin in einer Ausbeute von 0,34 g (ber. 0,34 g).

Es liesse sich diese Methode auch zum Titrieren mit Natriumthiosulfat ausbilden.

Ein Volumen einer gegen Jod normalen Thiosulfatlösung entfärbt genau die doppelte Menge chinoiden Salzes, wie ein Volumen einer normalen Zinnchlorürlösung.

### Elementaranalyse.

Schon diese kann, wenn sorgfältig durchgeführt, zwischen der ganz-chinoiden und der halb-chinoiden Formel den Ausschlag geben. Die Differenz im Wasserstoff beträgt ja 0,44%. Die Analysen ergaben das Atomverhältnis:



Für die Bestimmung II habe ich dreimal umkristallisierte Substanz verwendet, für alle übrigen zweimal umkristallisierte. Die Brombestimmung bei Analyse V geschah nach Carius. Bei der Bestimmung IV wurde das Brom in verdünnter kalter Lösung gefällt. Die Angabe Wurster's, dass das Brom durch verdünnte Salpetersäure nur langsam herausgenommen werde, hat sich also, wie übrigens bei einem Ammoniumsalz zu erwarten war, gar nicht bestätigt. Die Uebereinstimmung der beiden Resultate beweist speziell, dass sich kein Brom im Kerne des Phenylendiamins befindet, da sonst Bestimmung IV zu niedrige und Bestimmung V zu hohe Werte für Brom geben würde.

I.	0,2410 g Substanz gaben	0,3899 g CO <sub>2</sub>	und	0,1197 g H <sub>2</sub> O
II.	0,2366 g	„	„	0,3865 g CO <sub>2</sub> „ 0,1200 g H <sub>2</sub> O
III.	0,2522 g	„	„	29,4 ccm N <sub>2</sub> (bei 17°, 735 mm)
IV.	0,2165 g	„	„	0,1881 g Ag Br
V.	0,1951 g	„	„	0,1644 g „ „

Das gibt für

		C	H	N	Br	in Proz.
Bestimmung	I:	44,12	5,56	—	—	
	II:	44,55	5,67	—	—	
	III:	—	—	13,01	—	
	IV:	—	—	—	36,97	
	V:	—	—	—	36,88	
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Br	Berechnet	44,62	5,15	13,05	37,17	
(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub>	Berechnet	44,43	5,59	12,97	37,01	
Im Mittel	Gefunden:	44,33	5,61	13,01	36,92	

## 2. /sym. meri-Chinon-dimethyldiimoniumnitrat.

Das Rot von Wurster aus Amidodimethylanilin ist bisher nur als Bromid beschrieben worden. Die Isolierung des entsprechenden Nitrates ist von Interesse, weil sich dieses Salz sogar aus stark sauren Lösungen als eine Verbindung von Imoniumsalz mit der Ausgangsbasis (nicht mit dem Salz) abscheidet.

In die Lösung von 2 g Dimethylbase in 75 cm<sup>3</sup> 96 prozentigem Alkohol und 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure werden unter Kühlung mit Eis-Chlorcalcium nitrose Gase (aus As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und konz. HNO<sub>3</sub>) eingeleitet, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, durch Brom keine Verstärkung der Farbe mehr zeigt. (Ueberschüssiges N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzeugt holo-chinoides Salz.) Das merichinoide Salz fällt kristallinisch aus, es wird auf dem Filter mit Alkohol und mit Aether gewaschen. Ausbeute bis 57% der Theorie, sehr wechselnd. Das Nitrat ist wie das Bromid in Substanz grün, in Lösung rot, es zeigt jedoch im Gegensatz zum Bromid beim Zerreiben auf dem Uhrglase einen prächtigen kupfrigen Metallglanz (Durchsicht grün). Wie aus dieser Uhrglasprobe zu erwarten war, zeigen auch die Kristalle einen schönen roten Metallglanz. Das Nitrat lässt sich ganz analog dem Bromid umkristallisieren. Es bildet dann sechsseitige oder unregelmässig begrenzte Blättchen. Ausbeute 43%. Wie die zerriebene Substanz erscheinen auch die Kristalle in der Durchsicht grün, dünnere Kristalle blaugrün. Ganz dünne Kristalle erscheinen unter dem Mikroskop hellblau und, wenn mehrere aufeinander liegen, merkwürdigerweise nicht grün, sondern tiefblau.

### Analysen:

0,1610 g Subst. (umkrist.): 0,2853 g CO<sub>2</sub> und 0,0922 g H<sub>2</sub>O  
C<sub>16</sub> H<sub>24</sub> N<sub>6</sub> O<sub>6</sub> Berechnet: C 48,45      H 6,11  
Gefunden: C 48,33      H 6,41

Im Oxydationswert blieben die untersuchten Präparate auffällig tief unter der Theorie für halb-chinoides Salz; beim Aufbewahren nahm der Gehalt an chinoider Substanz in 10 Tagen nur um etwa 1% ab.

Präparat	Angewandte Substanz	Zinnchlorür	Wasserstoff-äquivalent ber. für : C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> 198	Prozentgehalt an Farbsalz
I. Rohprodukt	0,0516	23,6	219	90,8
	0,0492	22,7	216	91,4
II. Rohprodukt	0 0518	23,1	224	88,4
	0,0495	22,4	221	89,6
Umkrist. Präparat	0.0447	20,2	221	89,4
	0,0491	22,8	215	92,0

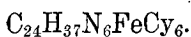
### 3. Meri-chinoides Eisencyanat aus asym. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Mit Ferricyankalium entsteht ein schönes Farbsalz, wenn man das Oxydationsmittel in die essigsäure Lösung der Dimethylbase eintropfen lässt.

In die Lösung von 2,72 g Base in 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 3,4 cm<sup>3</sup> Eisessig lässt man unter Umrühren die Lösung eintropfen von 6,58 g K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub> in 50 cm<sup>3</sup> Wasser. Zuerst fällt ein grüner voluminöser Niederschlag aus, der bald kristallisiert, schwarz und schwer wird. Ausbeute 3,52 g = 85% der Theorie. Glänzende, rechteckige, in der Durchsicht grüne Täfelchen. Die rote Nuance des Metallglanzes ist sehr schwach, sie ist aber sehr deutlich auf der Rückseite der Uhrglasprobe.

Dieses Salz ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht und zwar hellbraun in verdünnter Mineralsäure. Die rote wässrige Lösung gibt sowohl mit Ferro-, wie mit Ferrisalzen die entsprechenden blauen Niederschläge. Aber beim Zersetzen mit Alkali entsteht nur Ferricyanat; wenn man das Diamin mit Aether entfernt hat, so gibt Ferrisalz keine Fällung. In dieser Hinsicht verhalten sich die folgenden Eisencyanate ebenso.

Laut Analyse und Titration ist dem Salz folgende Formel zu geben:



Veraschung:

0,0790 g Substanz gaben	0,0100 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	entsprechend	8,88 % Fe
0,1905 g       "       "	0,0247 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	9,08 % Fe
0,1905 g       "       "	0,0249 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	9,15 % Fe
Berechnet:			9,01 % Fe

Titrationen mit  $\frac{1}{100}n$  Sn Cl<sub>2</sub>:

0,0514 g Subst.:	23,02 ccm;	W.-äquivalent	223 d. h. 93,1 %ig
0,0550 g       "	24,72 ccm;	"	226   "   91,6 %ig
Berechnet:		"	207

**4. Holo-Chinondimethyldiimonium-nitrat.**

Nachdem festgestellt war, dass holo-chinoide Salze aus Dimethylphenylendiamin in Lösung farblos sind, wendete ich verschiedene Methoden an, um ein solches Salz auch in Substanz zu erhalten. Das nächstliegende war, das Salz wie das halbchinoide aus essigsaurer Lösung darzustellen, unter Verwendung der hierzu berechneten Menge Brom. Es findet aber von dem Augenblicke an, wo ein Atom Brom zugefügt wurde, durch jede weitere Brommenge nicht Oxydation, sondern Reduktion statt. Die hierbei mögliche Reaktion werden wir beim Tetrasalz näher erörtern. Man erhält tatsächlich ein hellgrünes Salz, das an der Luft äusserst zerfliesslich ist. Hat man als Lösungsmittel Aether verwendet und wäscht man mit absolutem Aether, so erhält man das Salz ganz trocken unter der Bedingung, dass während der ganzen Operation jede Luftfeuchtigkeit gänzlich ausgeschlossen wurde. Es ist dies nur möglich mit Hülfe einer komplizierten Anordnung von Apparaten, welche es erlauben, nur unter trockener Kohlensäure zu arbeiten.

Das so erhaltene Salz hat alle Eigenschaften eines Phenylendiamins: Es löst sich fast farblos in Wasser, und in dieser Lösung erzeugt Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung.

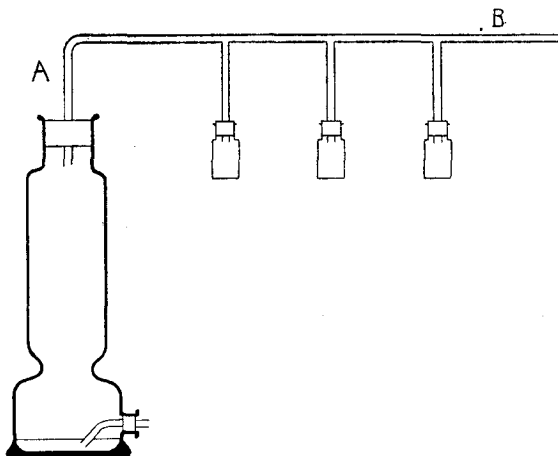
Wird die alkoholische Lösung des Dimethylsalzes mit Salzsäuregas und Chlor behandelt, so scheidet sich auch kein chinoides Salz aus, sondern ein gelber, in Wasser unlöslicher Körper, der sich leicht aus Alkohol oder Aether umkristalli-



sieren lässt. Der Körper sublimiert ohne zu schmelzen und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Er wurde nicht weiter untersucht. Es könnte sich um ein Chloramin handeln.

Da Willstätter und Kalb aus Tetramethylbenzidin ein holo-chinoides Salz durch Oxydieren der alkoholisch-schwefelsauren Lösung mit Chlor oder nitrosen Gasen erhalten hatten, so wurde auch dieses zweite Oxydationsmittel verwendet.

So erhält man aus Dimethylbase ein holo-chinoides Nitrat, wenn man 0,5 g der Base in 50 ccm Alkohol und 2,5 ccm 40 prozentiger Salpetersäure löst und hiezu nitrose Gase einleitet, während man eine Diazotierung der freien Amidogruppe



durch Kühlen mit Eis-Chlorcalcium-Mischung verhindert. Zunächst fällt das bereits beschriebene meri-chinoide Salz aus. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis Flüssigkeit und Niederschlag hell sind und ein Tropfen der Suspension mit Wasser keine Färbung mehr gibt. Die aus ganz hellgelben Prismen bestehende Ausscheidung wird auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen, auf Ton abgepresst und für die Analyse kurz im Vacuum getrocknet. Der oben abgebildete Apparat hat sich zum raschen Trocknen von mit Aether gewaschenen Präparaten vorzüglich bewährt. Die Substanz wird in kleinen, bereits tarierten Präparatenflaschen getrocknet, welche sich viel

rascher evacuieren lassen, als ein grosser Exsiccator. Etwa jede Minute wird der Gummischlauch bei B mit den Fingern kurz zugesperrt und während dieser Zeit der Quetschhahn bei A ganz kurz aufgedrückt. Hierdurch wird jeweilen die ganze Substanz aufgewirbelt, die Aetheratmosphäre vollständig entfernt und im nächsten Moment der ganze Apparat wieder evacuirt. Die Luft wird hier schon vor dem Verdünnen getrocknet (Gegensatz zum Exsiccator). Bei meinem Apparat ist ferner ausgeschlossen, dass sich die Substanz übermässig abkühlt, eine Erscheinung, welche im Vacuumexsiccator das Trocknen oft erheblich verzögert. Bei zersetzlichen Körpern dient jede Flasche nur für eine einzige quantitative Bestimmung. Für die Titrationsen z. B. wird die mit Glaszapfen tarierte Flasche nur einmal gewogen und dann ausgespült. So kann die Titration 10 bis 20 Minuten, nachdem die Substanz aus dem Filter genommen wurde, beginnen.

Titrationen mit  $\frac{1}{100} n$  Sn Cl<sub>2</sub>:

0,0725 g Subst.:	50,1 ccm;	W.-äquivalent 145,	also 90% chinoid
0,0482 g „	33,8 ccm;	„	142, „ 92% „
Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	„	130	

#### Die Stickstoffbestimmung

mit 0,2080 g Substanz gab

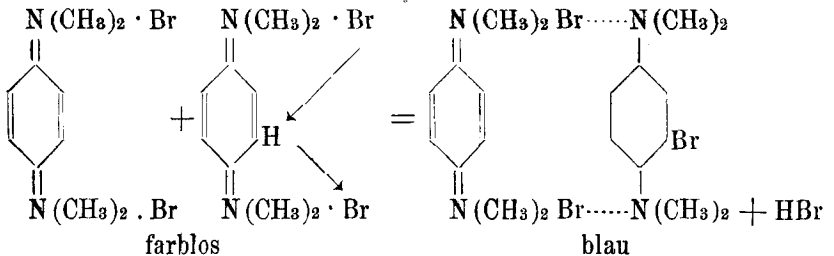
40,5 ccm N <sub>2</sub> bei 14° und 727 mm, d. i.	21,80%, N
Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	21,66%, N.

Dieses chinoide Salz ist sehr unbeständig; es zersetzt sich schon bei kurzem Aufbewahren vollständig. Hierbei entsteht neben Dimethylphenylendiamin ein roter Farbstoff von recht interessanten Eigenschaften. Seine Farbbase fällt auf Zusatz von Alkali gelb aus. Sie ist in Aether fluoreszierend löslich. Salzsäure fällt daraus das rote Chlorid, welches äusserst hygroskopisch ist. Seine wässrige Lösung gibt an Aether bereits einen Teil der Base ab. Nur die angesäuerte Lösung ist nicht hydrolysiert. Auf Zusatz einer Spur Alkali oder nur einiger Tropfen Brunnenwasser entfärbt sich die wässrige Lösung.

Das Chinodimethylimoniumnitrat verpufft beim Erhitzen, beim Kochen mit Alkohol wird es zum Wurster'schen Rot reduziert, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entwickelt es lebhaft Formaldehyd. In Wasser löst es sich fast ohne Farbe, konzentriert hellgelb, auf Zusatz von Dimethylsalz entsteht das intensive Rot; dasselbe tritt bei partieller Reduktion mit Zinnchlorür ein, wenn man mit Calciumcarbonat die Säure abstumpft. Die Reaktion mit Tetrasalz ist bereits auf S. 49 beschrieben worden.

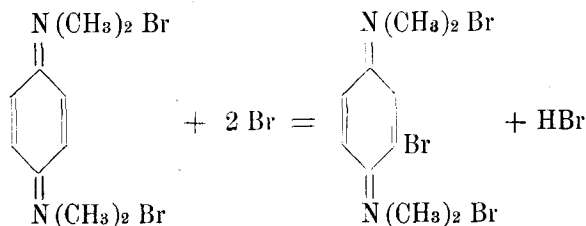
### Kapitel 16. Oxydation von Tetramethylphenylendiamin.

Die Oxydationsprodukte dieser Base sind noch viel unbeständiger als die Derivate der Dimethylbase. Dies zeigt schon folgender Versuch. Gibt man zur verdünnten wässrigen Lösung des Tetramethylchlorhydrates verdünnte Bromlösung, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst schön blau, und nach weiterer Zugabe von Brom entfärbt sich die Lösung wieder, aber nach wenigen Sekunden erscheint die Farbe von neuem. Das Brom hat sich vom Stickstoff abgelöst und irgendwo im übrigen Teile des Moleküls ein Wasserstoffatom substituiert, welches nun reduzierend gewirkt hat. (Ebenso wie S. 56 und 80 beschrieben wurde.) Hierdurch verwandelt sich der holo-chinoide Körper in einen meri-chinoiden; wir können die Reaktion folgendermassen formulieren; nicht um den genauen Vorgang aufzuschreiben, sondern um ein Bild zu erhalten:



Gibt man zu der entfärbten Lösung noch einen starken Ueberschuss an Brom, so bemerkt man zunächst gar nichts.

Nach 1—1½ Minuten färbt sich auf einen Schlag die ganze Flüssigkeit intensiv blau. Während dieser Zeit hat also ständig freies Brom substituierend gewirkt, bis zu dem Moment, wo nur noch ganz-chinoides Produkt vorhanden war.



Jetzt beginnt die oben erwähnte Selbstreduktion und die Lösung fängt plötzlich an, sich zu färben.

Das überschüssige Brom war aber vorher nicht wirklich frei, sondern locker angelagert, was sich daraus ergibt, dass, wenn man einen Teil der entfärbten Lösung stark verdünnt, er dennoch genau im selben Moment blau wird, wie der nicht verdünnte Teil. Die Reaktion ist also mono-molekular. Auch Zufügen von Säure ändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

Aus dem Gesagten folgt, dass es nicht möglich ist, die Frage nach der Oxydationsstufe des Wurster'schen Blauen auf gleiche Weise zu lösen, wie beim Wurster'schen Rot. Es ist ausgeschlossen, colorimetrisch irgendwelche genauen Zahlen zu erhalten.

Auch präparativ ist die Frage viel schwieriger zu behandeln. Es konnten weder genau halb- noch ganz-chinoide Salze isoliert werden.

Das dem Wurster'schen Rot entsprechende Bromid fällt, wenn auch schwierig, aus konzentrierter Lösung aus, aber seine Haltbarkeit ist so gering, dass es sich zu analytischen Zwecken gar nicht eignet. Ich habe das von Wurster beschriebene blaue Eisencyanat und ein von ihm verschiedenes violettes Eisencyanat dargestellt, und ferner ein sehr schön kristallisiertes violettes Sulfat erhalten. Schliesslich wurde noch ein sehr merkwürdiges zweidrittel-chinoides, aber farbloses Sulfat erhalten.

### 1. Blaues Eisencyanat.

Dieses, von Wurster beschriebene Salz fällt aus schwefelsaurer Lösung. Es hat den halben Oxydationswert, welchen es nach der von seinem Entdecker gegebenen Formel haben müsste. Die Zusammensetzung dieser beiden Eisencyanate ist unabhängig von dem gewählten Verhältnis zwischen Oxydationsmittel und Base.

#### Veraschung:

0,1150 g	Subst. gaben	0,0239 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	entsprechend	14,55 %	Fe.
0,0658 g	" "	0,0135 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" "	14,36 %	Fe.
0,1565 g	" "	0,0325 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" "	14,54 %	Fe.
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> FeCy <sub>6</sub> :					14,74 %	Fe.

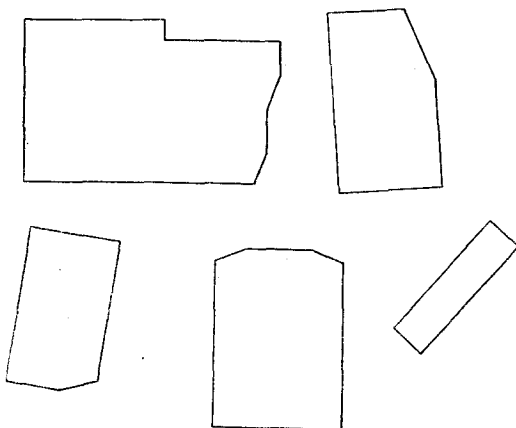
Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}n$  Sn Cl<sub>2</sub>;

0,0359 g	Subst.:	8,5 ccm;	W.-aequivalent	423 d. i.	89,7 %	Farbsalz.
0,0426 g	"	10,7 ccm;	"	399 " "	95,0 %	"
0,0565 g	"	12,6 ccm;	"	449 " "	84,5 %	"
0,0555 g	"	12,6 ccm;	"	441 " "	85,8 %	"
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> FeCy <sub>6</sub> ist das Wasserstoffaequivalent: 379.						

Die Eisensalze aus Tetrabase wurden in ganz schwach saurer Lösung titriert. Wenn auch die angegebenen Formeln nicht genau mit den titrimetrisch gefundenen Oxydationswerten übereinstimmen, so lassen sich doch keine anderen einfachen Formeln finden.

### 2. Violettes Eisencyanat.

Man löse 0,328 g Tetrabase in 8 ccm 2 n Essigsäure und lasse hierzu unter Umrühren bei 0° die Lösung von 0,876 g Ferricyankalium in 3 ccm Wasser eintropfen. Langsam scheidet sich das prächtig kristallisierte Salz aus. Es bildet dunkle, goldgrün glänzende Kristalle, rechtwinklige Blättchen, die in der Durchsicht meistens violett, in dickerer Schicht rubinrot erscheinen. Beim Zerreiben auf dem Uhrglase in der Durchsicht immer hellviolett bis dunkelviolett, der Glanz sehr schön gold-



gelb. Das einmal ausgeschiedene Salz ist in Wasser und Säure schwer löslich. Es zersetzt sich in wenigen Tagen gänzlich.

#### Veraschung:

0,0806 g Subst. hinterliessen 0,0093 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enthielten also 8,08 % Fe  
 0,1204 g " " " 0,0136 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enthielten also 7,91 % Fe  
 Berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{FeCy}_6$  7,93 % Fe

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}n \text{ SnCl}_2$ :

0,0289 g Subst.: 13,3 ccm; W.-aequiv. 216, entspr. 108,5 % Farbsalz.  
 0,0237 g " 10,7 ccm; " 222, " 106 % "  
 0,0213 g " 9,88 ccm; " 216, " 109 % "  
 0,0226 g " 10,4 ccm; " 218, " 108 % "  
 Berechnet für  $3 \text{ C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 + \text{H}_3\text{FeCy}_6 - \text{H}_2 : 235,$

### 3. Violettes Sulfat.

Zur Darstellung dieses Farbsalzes löse man 1 g Tetrabase in 10 cm<sup>3</sup> 30 prozentiger Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol und leite unter Kühlung nitrose Gase ein, bis zur Bildung eines reichlichen schwarzen Niederschlages, der nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Aether dunkle Prismen mit grünlichem Metallglanze bildet. Sie sind unter dem Mikroskop in

der Durchsicht grau mit violetter Nuance. Das Pulver ist dunkelviolett, der Strich violett. An feuchter Luft riecht die Substanz nach Formaldehyd. Auch trocken lässt sie sich nur kurz aufbewahren. Aus Alkohol kann man das Salz schön umkristallisieren, aber nur unter starker Abnahme des Oxydationswertes. In verdünnter Salzsäure löst sich der Farbstoff mit schwacher, in Wasser mit intensiver Farbe, rein blau in grosser Verdünnung, konzentriert violett (blau tingierend), in dicker Schicht schliesslich rot. In dünner Schicht ist die Farbe weniger rot, in dicker Schicht röter als Kristallviolett. Die Farbe liess sich weder durch Zufügen von Leukobase, noch durch vorsichtige Oxydation mit Brom verstärken.

Schwefelsäurebestimmung in heisser verdünnter Salzsäure.

0,2520 g Subst gaben 0,2060 g Ba SO<sub>4</sub>, entsprechend 11,22 % S.  
 0,3938 g Subst. gaben 0,3290 g Ba SO<sub>4</sub>, entsprechend 11,47 % S.  
 Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 12,26 % S.

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}$  n Sn Cl<sub>2</sub>.

Präparate von 3 Darstellungen:

0,1352 g Subst.: 35,8 ccm; W.-aequiv. 378, entspr. 103,5 % Farbsalz.  
 0,1203 g „ 32,6 ccm; „ 369, „ 106,0 % „  
 0,1580 g „ 43,0 ccm; „ 367, „ 106,5 % „  
 Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>H)<sub>2</sub> + 2 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 391.

4. Farbloses Sulfat.

Lässt man auf die alkoholisch-schwefelsaure Suspension des Farbsalzes überschüssiges N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einwirken, so bildet sich das höher oxydierte Salz. Da es bedeutend leichter löslich ist, wende man für 1 g Tetrabase 3 ccm 50 prozentige Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol an. In diese Lösung leite man unter guter Kühlung nitrose Gase ein, bis sich der, in der anfangs blauen Lösung gebildete schwarze Niederschlag in eine farblose bis hellgelbliche Kristallisation umgewandelt hat. Dieses Salz ist in trockenem Zustande etwas haltbarer als das vorige. An feuchter Luft entwickelt es ebenfalls Formaldehyd. In Wasser

löst es sich sofort mit blauer Farbe auf, diese ist bedeutend schwächer als beim vorigen Salz, und die Färbung wird auf Zusatz von Leukochlorid eine multiple.

Die Analysen stimmen annähernd zur Annahme, dass hier ein  $\frac{2}{3}$ -chinoides Salz vorliegt: 5 Moleküle Schwefelsäure mit 3 Molekülen Base, wovon zwei chinoid sind.

Schwefelsäurebestimmung in der salzsauren Lösung.

0,3725 g Subst. gaben 0,4666 g Ba SO<sub>4</sub>. entsprechend 17,20 % S.  
Berechnet für C<sub>30</sub> H<sub>54</sub> N<sub>6</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> 16,41 % S.

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}$  n Sn Cl<sub>2</sub> Lösung.

Präparaten von 3 Darstellungen:

0,1589 g Subst.: 66,6 ccm; W.-aequiv. 238, entspr. 103,0 % Salz  
0,0981 g " 41,7 ccm; " 235, " 104,0 % "  
0,1265 g " 52,5 ccm; " 241, " 101,4 % "  
Berechnet für 2 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>H)<sub>2</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 244,6

## Kapitel 17. Oxydation von Benzidin.

### 1. Allgemeines.

Die Oxydation in verdünnter, schwach essigsaurer Lösung mit Chlorwasser hat gezeigt, dass bei etwa  $\frac{1}{2}$  Atom Chlor per Benzidinmolekül (also  $\frac{1}{4}$ -chinoid) die Lösung sehr schön blau ist, dann wird sie grün und schliesslich, mit 2 Atomen Chlor ist die Lösung schön gelb (holo-chinoid). Diese Färbung wird durch Zugabe von Salzsäure nicht mehr verändert, während Mineralsäure die blaugrüne Lösung sofort gelb erscheinen lässt unter Spaltung der meri-chinoiden Farbstoffe, in die gelben und farblosen Komponenten. Mehr als zwei Atome Chlor erzeugen einen roten Niederschlag.

### 1. Versuch.

Ansatz:: 100 ccm  $\frac{1}{1}$  n Essigsäure, 5 ccm  $\frac{1}{1}$  n Na Acetat  
4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Benzidin (in  $\frac{1}{10}$  n H Cl)



Hierin erzeugt Chlorwasser folgende Färbungen:

1 ccm $\frac{1}{100}$ n Chlor	blaugrün
4,5 „	dunkelgrün
5,6 „	dunkelgrün gelb tingierend
7,9 „	braun
9 „	braungelb
10,2 „	goldgelb, in dicken Schichten rot

Man braucht also annähernd 125% der berechneten Menge Chlor, um die holo-chinoide Färbung zu erhalten.

## 2. Versuch.

Mit folgendem Ansatz erhält man zwar schönere Färbungen, aber noch schlechtere Zahlen:

Ansatz: 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 ccm  $\frac{1}{1}$  n Essigsäure, 5 ccm  $\frac{1}{1}$  n Na acetat  
4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Benzidin.

1 ccm $\frac{1}{100}$ n Cl.	schön blau
4,5 „	grünlich blau (auf 8 cm undurchsichtig)
6,8 „	grün, tingiert gelb (noch undurchsichtiger)
9 „	wieder heller, schmutzig grün gelb
10,3 „ (= 141%)	gelb, Durchsicht rubinrot.

## 3. Versuch.

Wird im Gegensatz zu Versuch 2 die Lösung saurer gehalten als in Versuch 1, so werden die Farben noch heller als bei 1, aber die zur Gelbfärbung nötige Menge Chlor kommt der Theorie sehr nahe.

Ansatz: 100 ccm H<sub>2</sub>O 4 ccm Benzidin (in  $\frac{1}{10}$  n HCl)

1 ccm Cl	hellgrün
2 „	zuerst gelb, nach wenigen Sekunden grün
3 „	„ gelb, „ „ „ grün
4,5 „	„ gelb, „ „ „ grün
5,6 „	„ hellbraungelb, n. wenig. Sek. grüngelb
6,8 „	„ goldbraungelb, „ „ „ grünlichgelb
7,9 „	„ schön rotbraun, nach wenigen Sekunden goldgelb (Stich ins Grüne)
8,5 „	Chromsäurefarbig, konstant.

#### 4. Versuch.

Ansatz: 100 ccm H<sub>2</sub>O 5 ccm 2 n HCl 4 ccm Benzidin

1 ccm Cl	hellgelb
8	Chromsäurefarbig, noch reiner als die säurefreie Lösung; (Probe mit Na Acetat: zunächst unverändert, nach einiger Zeit schmutzig gelb bis grünlich.)
12 ccm	Noch intensiver orange, aber sofort trüb.

Diese Resultate stimmen also genau überein mit der Anschauung von Willstätter und Kalb.

#### 2. Meri-Pentabenzidin-tetrachromat.

Wie eine lange Zusammenstellung aller denkbarer Benzidin-chromate ergeben hat, lassen sich für dieses und das folgende Salz nur die ihnen zugeteilten Formeln aufstellen, obwohl die gefundenen Zahlenwerte an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen.

Das blaue Salz erhält man, wenn man bei 0° die Lösung von 1,60 g CrO<sub>3</sub> in 300 ccm Wasser eintropfen lässt in die Lösung von 3,68 g Benzidin in 1 Liter 2 n Essigsäure und 25 ccm  $\frac{1}{4}$  n Natriumacetat. Der Niederschlag fällt flimmernd

aus, ist mikrokristallinisch und schön dunkelblau, er zeigt schon auf der Nutsche einen roten Metallglanz. Auf dem Uhrglas verrieben, ist das Präparat in der Durchsicht sehr schön blau und zeigt starken kupfrigen Metallglanz. Das Salz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die farblose Komponente in Form weisser Kristalle von Benzidin-sulfat.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entstand reines Benzidin; Schmelzpunkt des Rohproduktes<sup>1)</sup> aus einer Probe der ätherischen Lösung:

119 bis 122°, statt 122°.

Es wurden 2,867 g des über Nacht getrockneten Chromats durch kräftiges Schütteln mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit festem Kaliumhydroxyd versetzt und bis zum Verschwinden der Benzidinreaktion mit Aether ausgezogen. Dieser wurde etwas eingeeengt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt; dann wurde der Aether abgegossen und der zurückgebliebene Brei mit absolutem Alkohol versetzt und durch den Gootschtiiegel filtriert. Dieser wurde bis zur Konstanz im Vakuum getrocknet und gewogen. Ausbeute: 2,691 g Benzidinsulfat statt berechnet 2,908 g (das sind 92,4 % der Theorie). Nach der Formel berechnet, liefert nämlich das Salz 66,18% seines Gewichtes Benzidin; gefunden 61,24% (gewogen als Sulfat).

#### Veraschung:

0,2047 g Subst.	gaben 0,0433 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	entsprechend 14,48 % Cr.
0,2010 g "	" " 0,0430 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	" " 14,65 % "
0,4867 g "	" " 0,1069 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	" " 15,04 % "
für C <sub>60</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> (CrO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> berechnet		14,98 % "

<sup>1)</sup> Es wurden einige Tropfen der aetherischen Lösung vollständig eingedampft.

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}n$  Sn Cl<sub>2</sub>.

0,0233 g Subst.:	23,6 ccm;	W.-aequiv. 98,9,	entspr. 100,5 %	Farbsalz.
0,0480 g "	47,4 ccm;	" 101,3,	" 98,1 %	"
0,0415 g "	40,6 ccm;	" 102,0,	" 97,5 %	"
0,0296 g "	31,2 ccm;	" 95,0,	" 104,6 %	"

Ber. für: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> + 4 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:

$$99,4 \left( = \frac{1}{14} \cdot \text{Molekulargew.} \right)$$

### 3. Meri-Tetrabenzidin-pentachromat.

Dieses braunviolette Chromat entsteht beim Eintragen der Benzidinlösung in überschüssige Chromsäure wie folgt: 0,736 g Benzidin in 100 ccm 2 n Essigsäure wurden unter Rühren bei 0° eingetropft in die Lösung von 1,068 g CrO<sub>3</sub> in 100 ccm 2 n Essigsäure. Ausbeute: 1,02 g, gleich 76 % der Theorie. Gegen Wasser und Salzsäure verhält sich dieses Salz wie das vorige. Ueber seine auffallenden optischen Eigenschaften haben wir bereits gesprochen. (S. 28.)

Veraschung des über Nacht getrockneten Präparates (bei längerem Aufbewahren zersetzt sich dieses Chromat).

0,2617 g Subst. gaben	0,0757 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	entspr. 19,80 % Cr.
0,4260 g " "	0,1203 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" 19,33 % Cr.
Berechnet für	C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> (CrO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	19,66 % Cr.

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}n$  Sn Cl<sub>2</sub>

0,0484 g Subst.:	64,3 ccm;	W.-aequiv. 75,7,	entspr. 102,9 %	Farbsalz.
0,0615 g "	80,0 ccm;	" 76,4,	" 102 %	"
0,0461 g "	59,8 ccm;	" 77,2,	" 101 %	"
0,0511 g "	71,5 ccm;	" 78,9,	" 98,8 %	"

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> + 3 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:

$$77,9 \left( = \frac{1}{17} \cdot \text{Molekulargew.} \right)$$

Wie die Zusammensetzung des vorigen Chromats unabhängig ist von der Grösse des verwendeten Ueberschusses an Benzidin,

so ist die Zusammensetzung dieses Salzes unabhängig von der Grösse des verwendeten Ueberschusses an Chromsäure. Die Salze sind also nicht Gemische von zufälliger Zusammensetzung, sondern chemische Individuen.

## Kapitel 18. Oxydation von Tetramethylbenzidin.

### 1. Allgemeines.

Die Verhältnisse liegen hier im wesentlichen gleich wie beim Benzidin; die gelbe holo-chinoide Lösung ist aber in Abwesenheit von Säure so unbeständig, dass sie bis jetzt noch nicht beobachtet worden war. Um einen wirklichen Umschlag der Farbe bei zwei Atomen Halogen zu erhalten, muss man die Oxydationslösung sehr rasch zugeben. Es wurde hier eine  $\frac{1}{100}$  n Bromlösung verwendet.

Man kann aber auch in mineral-saurer Lösung oxydieren und hier und da Proben im Reagensglas mit Natriumacetat behandeln: so lange noch keine zwei Atome Brom zugeflossen sind, wird die Probe grün werden, wenn aber die Lösung holo-chinoid ist, so bleibt sie auch beim Ersatz der Mineralsäure durch Essigsäure gelb, und das ist das Neue am Ergebnis dieser Versuche. Allerdings verdirbt sich eine solche Lösung meistens nach wenigen Minuten und wird durch Selbstreduktion grün.

Bessere Zahlen erhält man, wenn man den Versuch in schwach essigsaurer Lösung bei Abwesenheit von Mineralsäure vornimmt. Alle diese Versuche gaben einen Farbenwechsel bei 8 bis 8,4 ccm Bromlösung, entsprechend 2 bis 2,1 Atomen Brom per Molekül Base. Es sei nur ein Versuch angeführt:

Ansatz: 50ccm  $H_2O$ , 10 ccm 2 n Essigsäure, 2 ccm  $\frac{1}{1}$  n Na Acetat.

4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Tetramethylbenzidinchlorhydrat.

0 ccm	$\frac{1}{100}$ n Br.	Die Lösung ist milchig, da diese Base zu schwach ist, um in Essigsäure löslich zu sein.
⋮	⋮	grün
⋮	⋮	dunkelgrün
⋮	⋮	allmählich klarer. Die chin. Subst. ist also basischer
8 ccm		Umschlag in Gelb. Nach einigen Sek. grünlich gelb.

Es fragt sich nun, ob die meri-chinoide grüne Lösung durch Säure unter Bildung eines sauren, farbschwachen Salzes gelb gefärbt wird, oder ob die angesäuerte Lösung die holo-chinoide gelbe Komponente neben dem farblosen Tetramethylbenzidin enthält. Es hat sich die zweite Vermutung bestätigt: Die schwachsaure Lösung aus einem Molekül Benzidin und zwei Atomen Brom ist nämlich colorimetrisch identisch mit der Lösung von zwei Molekülen Benzidin und zwei Atomen Brom in verdünnter Mineralsäure. (Vergleiche die Fällung von Benzidinsulfat aus der salzsauren Lösung seines meri-chinoiden Salzes.)

Da ich im Verlaufe dieser Arbeit häufig in die Lage kam, den Colorimeter zu verwenden, so möge hier an Hand dieser Bestimmungen einiges über diese colorimetrischen Messungen gesagt sein.

Ich verwendete meist den gewöhnlichen Prismencolorimeter, arbeitete aber dennoch, obgleich dieser Apparat ganz symmetrisch gebaut ist, stets nach der Tariermethode, wodurch sonst sehr bedeutende Fehler eliminiert werden, welche sich auch in den Durchschnittswerten von langen Versuchsreihen vorfinden würden. (Ungleiche Beleuchtung, Fehler des Apparates und namentlich die persönlichen Fehler, welche sonst gar nicht zu kontrollieren sind.)

Es kommt in das linke Gefäß bis auf etwa  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe eine der beiden zu vergleichenden Lösungen als Tara. In die rechte Seite kommt zunächst Lösung A, dann wird rechts abgelassen, bis Farbgleichheit beobachtet wird, die Höhe der Säule rechts abgelesen und das Abgelassene sofort wieder in den Zylinder geschüttet. Dann wird wieder abgelassen und abgelesen. Ist dies etwa sechsmal durchgeführt worden, so wird die gleiche Operation etwa sechsmal mit Lösung B gemacht, ohne etwas am linken Zylinder zu ändern. Nun wird nochmals Lösung A bestimmt und wieder Lösung B. Hiermit ist der erste Versuch beendet, der Apparat wird gereinigt und die zu vergleichenden Lösungen frisch hergestellt, und ein zweiter Versuch wird ausgeführt. In diesem soll als Tara die andere Lösung verwendet werden. Da so jede Möglichkeit einer Ad-

dition der Fehler ausgeschlossen ist, erhält man schliesslich sehr gute Mittelwerte. (Titrimetrische Reduktionen geben bei den einzelnen Bestimmungen viel besser übereinstimmende Werte, aber es ist unmöglich, die absoluten Fehler durch irgend eine Durchschnittsrechnung zu eliminieren.)

Um bei jeder Ablesung das Urteil ganz unabhängig vom vorigen Versuch zu haben, ist es unbedingt nötig, dass man, während man von oben in den Apparat schaut, weder sieht, noch hört, noch fühlt, wie viel Flüssigkeit bereits abgelassen ist. Die erzielte Genauigkeit nimmt anfänglich durch Uebung sehr bedeutend zu, nach einiger Zeit aber wieder ab, infolge Ermüdung des Auges.

### 1. Versuch.

#### Lösung A.

1000 g H<sub>2</sub>O, 20  $\frac{1}{1}$  n HCl

2 ccm  $\frac{1}{100}$  n Tetramethylbenzidin

4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Bromlösung

#### Lösung B.

1000 g H<sub>2</sub>O, 20 ccm  $\frac{1}{1}$  n HCl

4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Tetramethylbenzidin

4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Brom

Höhe der Kolonne in willkürlichen Einteilungen:

#### Lösung A.

1) 81, 84, 81, 83, 85, 82, 83, 81, 81.    2) 84, 82, 81, 81, 85, 82.

Mittel: 82,3

Mittel 82,5.

3) 81, 82, 76, 78, 76, 76.

Mittel: 78,2.

4) 82, 76, 82, 83, 80.

Mittel: 80,6.

Das Verhältnis der Kolonnenhöhen ist also:

bei den 2 ersten Ablesungsserien:

$$82,3 : 82,5 = 0,998$$

bei 3) und 4)

$$78,2 : 80,6 = 0,970$$

$$\text{Mittel: } = 0,984$$

## 2. Versuch.

Die beiden Lösungen sind auf gleiche Weise bereitet worden, wie bei Versuch 1.

A.	B.
1) 86, 87, 83, 86. Mittel: 85,5.	2) 84, 87, 87, 85. Mittel: 85,7.
3) 84, 86, 83, 87. Mittel: 85,0.	4) 88, 80, 85, 87, 83. Mittel: 84,6.

Verhältnis der Höhen bei 1) und 2)  $85,5 : 85,7 = 0,998$   
2) „ 3)  $85,0 : 84,6 = 1,005$   
Mittel  $= 1,001$

Mittel des ersten Versuches	0,984
Mittel des zweiten Versuches	1,001
Mittel beider Versuche	0,992

Es verhält sich also die Intensität von Lösung A zur Intensität von B wie  $\frac{1}{0,992} : \frac{1}{1}$

$= 1,008 : 1 = A : B$ . Das heisst, beide Lösungen sind, innerhalb der Fehlergrenze, gleich stark gefärbt, was zu beweisen war.

### 2. Holo-chinoides Sulfat.

Willstätter und Kalb haben dem schön kristallisierten orange-roten Salz, welches sie durch  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_3$  aus der alkoholisch-schwefelsauren Lösung der Base gefällt haben, die Formel eines ganz-chinoiden Bisulfats gegeben.

In vorliegender Arbeit wurde diese Formel bestätigt durch die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Schwefelgehalt und Oxydationswert. Eine unbestimmte Menge des als Teig isolierten, nicht getrockneten Salzes erforderte zur Reduktion



69,4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Sn Cl<sub>2</sub> und lieferte  
 0,1581 g Ba SO<sub>4</sub>, welche in der reduzierten Lösung  
 durch BaCl<sub>2</sub> gefällt wurden. Demnach ist das Verhältnis zwischen  
 H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> und verwendetem H = 1 : 1,02  
 berechnet = 1 : 1

Das holo-chinoide Sulfat ist äusserst zersetzlich.  
 Eine ganz kurz getrocknete Probe ergab:

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}$  n Sn Cl<sub>2</sub>

0,0953 g Subst. 31,7 ccm; W.-äquivalent 301 entspr. 78,2% chinoid.  
 Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>H)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O: 235.

Nach wenigen Stunden enthielt das Präparat nur noch einige  
 Prozente chinoider Substanz:

0,3856 g . . . 14,6 ccm . . . 2640 . . . 8,9 % chinoid.

Willstätter und Kalb haben beobachtet, dass die Farbe des  
 gelben Salzes bei annäherndem Neutralisieren seiner wässrigen  
 Lösung in grün umschlägt. Diese Angabe muss aber, wie die  
 Oxydationsversuche der verdünnten Tetramethylbenzidinlösung  
 gezeigt haben, irrtümlich sein, da das gelbe Salz holo-chinoid  
 ist. Wie die Titration zeigt, ist die Grünfärbung darauf zurück-  
 zuführen, dass das Salz, sobald es getrocknet ist, nicht mehr  
 100 prozentig chinoid ist. Es hat sich gezeigt, dass die Farbe  
 des ganz frisch dargestellten, nicht getrockneten Sulfats auf  
 Zusatz von Natriumacetat nicht umschlägt, sondern zunächst  
 gelb bleibt.

### 3. Meri-chinoides Chlorid.

Das grüne Chlorid existiert nur in wasserhaltigem Zustande  
 und ist auch recht unbeständig, immerhin haltbarer als das  
 holo-chinoide Sulfat.

Titrimetrische Reduktion mit  $\frac{1}{100}$  n Sn Cl<sub>2</sub>.

0,0972 g Subst. brauchten 30,4 ccm, Wasserstoffäquivalent 320,  
 entspr. 97 % Farbsalz.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O 330.

Nach der alten Formel C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O 164.

Unabhängig von Voraussetzungen über die Zusammensetzung des grünen Chlorids findet man, dass es meri-chinoid ist, einfach durch relative Bestimmung seines Oxydations- und Reduktionswertes. Man verwende eine beliebige unbestimmte Menge der frischen, nicht getrockneten Substanz und bestimme die Menge Zinnchlorür, die für die Reduktion zur farblosen Lösung, und die Menge Brom, die für die Oxydation zur gelben Lösung erforderlich ist.

Eine Probe des Chlorids wurde gelöst und die Lösung in zwei Hälften geteilt; einerseits waren

53,9 ccm  $\frac{1}{100}$  n Sn Cl<sub>2</sub>, anderseits 44,2 ccm  $\frac{1}{100}$  n Br

erforderlich (im Mittel von drei Versuchen).

Bei einem Präparat anderer Darstellung:

40,5 ccm SnCl<sub>2</sub> und 35,3 ccm Br.

Wären die Präparate genau halb-chinoid, so müssten sie gleiche Mengen von Zinnchlorür und Brom erfordern. Das gefundene Verhältnis zwischen Reduktions- und Oxydationsmittel ist 1 : 0,82 und 1 : 0,87, entsprechend

55 prozentig chinoider Substanz  
und 53       "       "       "       "

Ich habe auch das Wasserstoffäquivalent colorimetrisch bestimmt, indem ich analog wie beim Wurster'schen Rot untersucht habe, wie viel Farbsalz in seinem Färbevermögen übereinstimmt mit der Färbung aus einem Atom Brom und Ueberschuss an Base. Da die grüne Lösung sich infolge ihrer Unbeständigkeit und der grossen Abhängigkeit ihrer Nuance von der Säurekonzentration nicht zu colorimetrischen Versuchen eignet, so wurde die gelbe Lösung in verdünnter Salzsäure verwendet, und es wurde also eigentlich die im Farbsalz enthaltene holo-chinoide Komponente colorimetrisch bestimmt. Ich gebe hier nicht nochmals die Zusammenstellung aller colorimetrischen Ablesungen, sondern nur die Resultate der beiden Versuche.

### 1. Versuch.

0,0223 g Farbsalz färben stärker im Verh. v. 52,15 : 40,25 als  
6,4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Br in überschüssiger Tetramethylbenzidinlösung

also 0,0223 g Farbsalz sind äquivalent 8,3 ccm  $\frac{1}{100}$  n Bromlösung

d. h. 270 g Farbsalz sind äquivalent 1000 ccm  $\frac{1}{1}$  n Bromlösung

Wasserstoffäquivalent: 270.

### 2. Versuch.

0,0283 g Farbsalz färben stärker im Verh. v. 32 : 53,8 als

6,4 ccm  $\frac{1}{100}$  n Br

also 0,0283 g Farbsalz sind äquivalent 10,8 ccm  $\frac{1}{100}$  n Br

265 g „ „ „ 1000 ccm  $\frac{1}{1}$  n Br

Wasserstoffäquivalent: 265.

Wir finden also im Mittel: 267 statt 320 od. 330.

Der Fehler liegt offenbar darin, dass die synthetisierte Lösung deshalb zu schwach gefärbt ist, weil ein Teil des Bromes nicht oxydierend, sondern substituierend gewirkt hat.

## Kapitel 19. Oxydation von p-Amidophenol.

Die Darstellung des violetten Farbstoffes stösst auf verschiedene Schwierigkeiten:

Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von p-Amidophenolchlorhydrat mit Eisenchlorid versetzt und darauf stark abgekühlt und gleichzeitig viel konzentrierte Kochsalzlösung zugefügt, so fällt die Hauptmenge des Amidophenols unverändert als Chlorhydrat aus. Der ganze Niederschlag ist schwarz-grau gefärbt durch kleine schwarze Nadeln, welche in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich sind und das erste Oxydationsprodukt des Amidophenols in schwach saurer Lösung darstellen.

Versuche, diesen violettfärbenden Körper in grösserer Menge rein zu erhalten, sind mit Schwierigkeiten verbunden. Sind die Lösungen zu verdünnt, so fällt das Violett nur sehr unvollständig oder gar nicht aus. Arbeitet man in zu konzentrierter Lösung, so fällt auch ohne Zufügen von Kochsalz Amidophenolchlorhydrat aus. Ist die Temperatur zu niedrig, so geht die Oxydation nur sehr langsam vor sich, und wenn weniger gekühlt wird, so fallen sehr bald viele braune Flocken aus. Die Bildung dieses lästigen Nebenproduktes, welches, wie im Folgenden gezeigt werden soll, bereits als ein Alkalizersetzungsprodukt des Blau betrachtet werden muss, wird verhindert durch Ansäuern der Lösung. Dieses Verfahren hemmt aber bereits die Bildung der ersten Oxydationsstufe. Ja, sogar die durch die Reaktion selbst gebildete Säure hemmt deren weiteren Vorgang. Wird die überschüssige Säure durch Calciumcarbonat abgestumpft, so wird zwar die Ausbeute an Farbstoff bedeutend grösser, aber solche Präparate enthalten so viel braune Zersetzungsprodukte, dass ich später davon abgesehen habe, diesen Weg zu begehen.

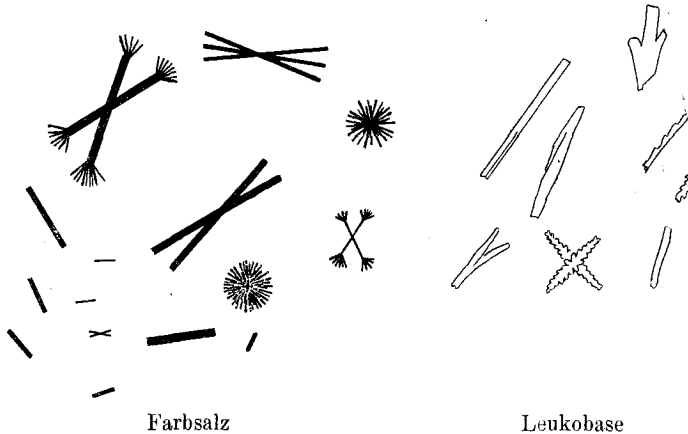
#### **Darstellung des Blau in neutral gehaltener Lösung.**

5 g Amidophenolchlorhydrat, in 40 ccm  $H_2O$  gelöst, wurden bei  $0^\circ$  versetzt mit der Lösung von 10 g  $FeCl_3$  in 25 ccm  $H_2O$ . Dazu wurden 2,5 g  $CaCO_3$  gegeben. Ausbeute: 2,27 g = 53% der Theorie. Das Produkt ist aber sehr unrein. Laut Titration ist sein Gehalt an Farbsalz nur 72,4%.

#### **Darstellung des Blau in sauer werdender Lösung.**

Die Lösung von 145 g p-Amidophenolchlorhydrat in 1200 ccm Wasser versetze man bei  $0^\circ$  unter Rühren innerhalb 10 Minuten tropfenweise mit der Hälfte der theoretisch berechneten Menge, nämlich 161 g sublimiertem Eisenchlorid, gelöst in 450 g Eis und Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief violett und lässt den Farbstoff auskristallisieren. 5 bis 10 Minuten nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird der Farbstoff abgesaugt, mit 10 ccm Eiswasser, dann mit viel gesättigter Kochsalzlösung von  $-20^\circ$  und nochmals mit etwas

Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 15 bis 18,6 g, das ist 12 bis 15% der Theorie in Bezug auf das verwendete Amidophenol; in Bezug auf Eisenchlorid beträgt die Ausbeute 24 bis 30%. Das Oxydationsprodukt besteht aus schönen Aggregaten von kleinen, büschelig aneinander gelegten schwarzen Prismen.



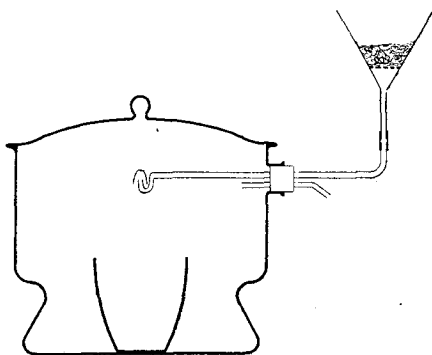
In der Figur sind verschiedene Typen der Kristallisation abgebildet. Das Rohprodukt ist nie frei von mikroskopischen braunen Flocken, welche ich für identisch halte mit dem schwachbasischen Zersetzungsprodukt des Blau durch Alkali. Dieser Beimischung ist auch die braune Phase bei der titrimetrischen Reduktion zuzuschreiben.

Der Strich des Farbsalzes ist grau bis schwarz; beim Zerreiben auf dem Uhrglas ist die Farbe rein blau in der Durchsicht; dabei zeigt der Farbstoff einen lebhaften kupferroten Metallglanz; die wässrige Lösung ist violett.

Das Farbsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist, aber diese Lösungen sind so unbeständig, dass es sich daraus nicht kristallisieren lässt. Dagegen gelingt mit besonderen Massnahmen das Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure.

Ich trug 4 g Rohprodukt zusammen mit Glasperlen in 200 ccn siedende Salzsäure ein, schüttelte 10 Sekunden lang

heftig durch und saugte, was keine Minute dauern darf, durch einen grossen Trichter mit Glaswolle und einer obern Schicht von Asbest in einen geräumigen silbernen Becher, welcher mit flüssiger Kältemischung von  $-20^{\circ}$  umgeben war. Zum rascheren Abkühlen wird ein kleiner silberner Becher mit



Kältemischung in das Innere der Flüssigkeit gestellt. Sobald die Flüssigkeit auf  $-10^{\circ}$  gekühlt ist, wo  $H_2O$  auszukristallisieren beginnt, wird die Kristallisation abgesaugt und mit gekühlter Salzsäure, zum Schluss mit Eiswasser, gewaschen. Das Farbsalz wird im Vakuum getrocknet, Ausbeute 2,4 g. Es bildet schöne kupferglänzende undurchsichtige Prismen, weist aber unter dem Mikroskop noch eine deutliche Beimengung brauner Flocken auf.

Vollkommen rein erhält man den violetten Farbstoff aus dem wiederholt umkristallisierten Chlorhydrat seiner Leukoverbindung, da sich diese zum Unterschied von Amidophenol bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure oxydieren lässt und der Farbstoff in saurer Lösung beständig ist. Unter ständigem Einleiten von Kohlensäure löst man z. B. 2 g Leukobischlorhydrat in 40 ccm 2 n Salzsäure bei  $0^{\circ}$  und lässt 4 g gelbes Eisenchlorid, in 10 ccm 2 n Salzsäure gelöst, zutropfen. Vor dem Absaugen kühlt man auf  $-10^{\circ}$  ab. Das Präparat wird mit gekühlter Salzsäure gewaschen und im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet. Ausbeute: 1,4 g gleich 81 % der Theorie.

**Elementaranalysen:**

- I. 0,1862 g Subst. gaben 0,3880 g. CO<sub>2</sub> und 0,0729 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0,2082 g „ „ 21,75 ccm N<sub>2</sub> bei 17°, 716 mm  
 III. 0,1544 g „ „ 0,0870 g Ag Cl nach Carius

Das gibt für

	C	H	N	Cl
I.	56,83	4,38	—	—
II.	—	—	11,35	—
III.	—	—	—	13,93
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl Ber.:	57,47	4,43	11,18	14,15

Der Farbstoff gibt Lösungen von violetter Farbe, die weder durch Säure, noch durch sehr viel Wasser entfärbt werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich braun, schon beim Verdünnen mit sehr wenig Wasser kommt die violette Farbe wieder zum Vorschein. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich ein dem Alkalizersetzungsprodukt sehr ähnlicher Körper: Die Lösung wird blau und entfärbt sich nun schon bei Zusatz von sehr wenig Wasser. Auch durch verdünnte Lauge wird der Farbstoff sofort zersetzt. Aus der entstehenden roten Lösung fällt Säure einen dunkelbraunen Niederschlag, der in seinen Reaktionen mit dem Oxydationsprodukt (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON)<sub>x</sub> von B a n d r o w s k y übereinstimmt. (Siehe S. 35.) Das umgewandelte Produkt löst sich nämlich in konzentrierter Säure tiefblau und wird durch Wasser braun gefällt. Gleiche Reaktionen haben auch die braunen Flocken, welche sich dem Farbstoff bei der Darstellung und beim Zersetzen seiner wässrigen Lösung so leicht beimischen.

In sehr saurer Lösung wird der Farbstoff durch Ferrosalze glatt reduziert. Daher die beobachtete Erscheinung, dass die durch Ferrichlorid und Amidophenol gebildete Blaufärbung auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure verschwindet.

**Titrimetrische Reduktion des blauen Farbstoffes.**

Da Zinnchlorür zu schwach reduzierend wirkt, so wurde Titantrichlorid verwendet. Da der einmal getrocknete Farbstoff sich nicht leicht ohne Zersetzung in Lösung bringen lässt, habe ich ihn so lange mit der Titanlösung versetzt, bis auch

nach längerem Warten die violette Farbe nicht mehr zum Vorschein kam. Die Substanz wurde mit Glasperlen in 50 ccm 2 n Salzsäure gegeben und im Becherglas unter Einleiten von Kohlen- säure mit der Turbine sehr kräftig gerührt, dabei liess ich das Titantrichlorid in dem Masse zutropfen, als das Farbsalz in Lösung ging. Bei allen unreinen Präparaten bleibt nach dem endgültigen Verschwinden der violetten Farbe eine starke Braunfärbung, die zur Entfärbung (gelblich) weitere 2—10% des angewandten Reduktionsmittels erfordern würde. Bei dem reinen Farbstoff aus Leukosalz ist die braune Phase nur sehr geringfügig.

Präparat	angew. Subst. in g	Ti Cl <sub>3</sub> ccm der $\frac{1}{100}$ n Lösung	Wasserstoff- aequivalent ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl 125	Prozentgehalt an Farbsalz
Rohprod. a. neutr. Lg.	0,0980	14,2	173	72,4
Rohprodukt	0,0549	8,8	156	80,3
"	0,0860	14,2	151	82,6
"	0,0905	15,3	148	84,5
Kryst. Produkt	0,0710	12,4	143	87,5
" "	0,0533	9,5	140	89,4
Prod. aus Leukosalz	0,0746	14,6	134,5	93,0
Umgerechnet auf die zur Konst. getrock. Subst.:			128	97,7

Die letzte Bestimmung wurde mit einem sehr schönen, aber nur kurz getrockneten Präparat ausgeführt. Da dieses Präparat im Laufe der folgenden Tage noch 5% Feuchtigkeit verlor (es war mit Salzsäure gewaschen), so kann die um 5% verbesserte Zahl für das Farbsalz selbst gelten. Drei Tage alte Präparate geben keinen schönen Umschlag mehr.

#### Die Leukobase.

Das Farbsalz wird durch Zinnchlorür in der Kälte lang- sam, heiss fast momentan reduziert. 20 g Rohprodukt wurden



zusammen mit Glasperlen in die Lösung von 20 g krist. Zinnchlorür in 75 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen, damit geschüttelt und kurz gekocht. Das farblose Chlorhydrat beginnt schon in der Wärme auszukristallisieren; um die Abscheidung zu vervollständigen, sättigt man mit Chlorwasserstoff bei 0° und kühlt vor dem Filtrieren durch Wolle auf — 20° ab. Man wäscht mit konzentrierter Salzsäure von — 20° und trocknet im Vakuum über Natronkalk und Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt 73,4% der Theorie. Das Produkt ist grau und löst sich mit brauner Farbe in Wasser.

Zur Reinigung wird das Salz in 100 Teilen verdünnter Salzsäure im Kohlensäurestrom gelöst, von einem äusserst fein verteilten grünen Oxydationsprodukt durch ein mit einer Asbestaufschwemmung bedecktes Papierfilter genutscht, bei 0° mit Chlorwasserstoff gefällt und bei — 20° abgesaugt. Ausbeute: 85%. Aus wiederholt umkristallisiertem Chlorhydrat wird im Kohlensäurestrom aus verdünnter Lösung mit Natriumsulfit die Leukobase freigemacht. Während die Base aus zu konzentrierter Lösung käsig ausfällt, kristallisiert sie aus verdünnter Lösung langsam in dendritischen Aggregaten schön aus. In der Figur sind verschiedene Typen der Kristallisation abgebildet. Die Konstitutionsannahme der Leukobase gründet sich auf ihre Elementaranalyse und namentlich auf diejenige des Bischlorhydrates.

Elementaranalysen:

- I. 0,1606 g Subst. gaben 0,3900 g CO<sub>2</sub> und 0,0781 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1586 g „ „ 0,3847 . . . . 0,0780 . . . .
- III. 0,1645 g „ „ 19,9 ccm N<sub>2</sub> bei 16,7°, 715 mm

Das gibt für

	C	H	N
I.	66,23	5,44	—
II.	66,15	5,50	—
III.	—	—	13,14
Berechnet für: C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	66,63	5,60	12,96

Die Base schmilzt bei 202—203 (korr.), sie ist in Alkohol ziemlich leicht, in Aceton äusserst leicht löslich, in Aether,

Benzol, Chloroform unlöslich. In Säuren, Alkalien und Soda löst sie sich leicht, die alkalische Lösung färbt sich sofort rot unter Bildung eines schwach-basischen Oxydationsproduktes, das wiederum die grösste Aehnlichkeit mit dem Körper von Bandrowsky besitzt.

#### Monochlorhydrat.

Beim Auflösen des Bischlorhydrates in wenig Wasser kristallisiert das einfach salzsaure Salz in schönen Prismen aus. Es erfordert gegen 10 Teile Wasser zum Lösen, in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Chlorbestimmung nach Carius:

0,2008 g Subst. gaben 0,1115 g Ag Cl, entsprechend 14,04 % Cl  
 Berechnet für:  $C_{12} H_{13} O_2 N_2 Cl$ : 13,71 % Cl

#### Bis-chlorhydrat.

In Wasser äusserst leicht (ca. 1:1) lösliche, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Prismen, die an der Luft und im Vakuum-exsiccator beständig sind. Das wiederholt umkristallisierte Produkt ist ganz farblos und löst sich in Wasser ebenfalls farblos. Schmelzpunkt nach vorangegangener Dunkelfärbung bei 238° unter Zersetzung.

#### Elementaranalysen:

- I. 0,1622 g Substanz gaben 0,2961 g  $CO_2$  und 0,0698 g  $H_2O$   
 II. 0,2961 g „ „ 26,6 ccm  $N_2$  bei 17°, 711 mm  
 III. 0,1373 g „ „ 0,1364 g Ag Cl nach Carius.

Das gibt:

	C	H	N	Cl
I.	49,79	4,81	—	—
II.	—	—	9,70	—
III.	—	—	—	24,57
Ber. für: $C_{12} H_{14} O_2 N_2 Cl_2$ :	49,82	4,88	9,69	24,54

Auch hier musste die Chlorbestimmung nach Carius ausgeführt werden, weil dieser Leukokörper sogar in saurer Lösung Silbernitrat zu Silber reduziert. Die Lösung des Salzes oxydiert sich auch an der Luft recht leicht und scheidet einen äusserst

feinen, grünen Niederschlag aus, der sich zu einer andern Leukoverbindung reduzieren lässt, deren wässrige und saure Lösung sowohl an der Luft, als auch auf Zusatz von Eisenchlorid den grünen Körper wieder ausscheidet.

Eisenchlorid oxydiert das Leukobischlorhydrat auch bei Gegenwart von Mineralsäure zum violetten Farbstoff und zwar mit viel grösserer Geschwindigkeit als Amidophenol.

Das Leukobischlorhydrat gibt mit Bichromat einen schwarzen Niederschlag, mit Bichromat und Schwefelsäure wird es in nicht zu konzentrierter Lösung erst zum violetten, dann unter Auftreten von Chinongeruch zu einem schön roten Farbstoff oxydiert. Dieser liefert eine eigene Leukobase, die ohne blaue Zwischenstufe sowohl durch Bichromat, als durch Eisenchlorid wieder zu Rot oxydiert wird.

#### Oxydation der Leukobase zu Benzochinon.

Diese Oxydation wurde durch 24stündiges Einwirken von überschüssigem Bichromat in der Kälte ausgeführt und zwar Versuch 1 in 10prozentiger, und Versuch 2 in 25prozentiger Schwefelsäure. Die Ausbeute an Benzochinon wurde nach dem Extrahieren mit Aether jodometrisch bestimmt.

Leukobase	$\frac{1}{10}$ n Thiosulfat	Gef. Chinon	in Prozenten
1. 0,2633	21,4	0,1156	44
2. 0,2480	17,9	0,0965	39.

## Anhang.

### 1. Darstellung von reinem p-Amidophenolchlorhydrat.

Obgleich sich der violette Farbstoff auch aus dem technischen Amidophenolchlorhydrat darstellen lässt, war es mir doch daran gelegen, für verschiedene qualitative und quantitative Versuche und anfangs auch für die präparativen Versuche ganz reines Amidophenolchlorhydrat zu besitzen. Da die Reinigung dieses Salzes eine äusserst einfache Operation ist, so sei sie hier angegeben:

Es werden z. B. 90 g technisches, dunkelbraunes Amidophenol in 350 ccm Wasser und 91 ccm konzentrierter Salzsäure (oder 120 g Amidophenolchlorhydrat in 450 ccm Wasser) gelöst, die braune Lösung durch Kochen mit Tierkohle grösstenteils entfärbt, filtriert, bei  $+ 10^{\circ}$  mit Salzsäuregas gesättigt, auf  $- 20^{\circ}$  gekühlt und abgesaugt. Der braune Farbstoff wird durch die Salzsäure nicht gefällt und das Produkt besteht aus ganz farblosen, mehrere Millimeter grossen Prismen. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Das Salz ist auch in schlecht verschlossenen Flaschen monatelang unverändert haltbar. Es ist in Wasser ganz farblos löslich; diese Lösung ist auch gegen Luft ziemlich beständig.

### 2. p-Amidophenol-bromhydrat.

Da ich, wie im theoretischen Teil gesagt wurde, auch mit dem Bromhydrat des Amidophenols gearbeitet habe, so sei dessen Löslichkeit angegeben:

bei  $20^{\circ}$  1 g in 2,80 g Wasser  
bei  $0^{\circ}$  1 g in 4,13 g Wasser  
Kryohydratischer Punkt:  $- 3^{\circ}$ .

Es lässt sich schön farblos kristallisiert erhalten, wenn man die Lösung von Amidophenol in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und stark abkühlt. Ausbeute z. B. 80% der Theorie. Es bildet dem Chlorhydrat sehr ähnliche Prismen.

---

## Lebenslauf.

Ich bin 1884 in Basel geboren, wo ich das untere Gymnasium und die obere Realschule besuchte und im Herbst 1902 das Reifezeugnis erwarb. Im Wintersemester 1902—03 und im Sommer 1903 studierte ich Mathematik und Naturwissenschaften an der dortigen Universität.

Im Herbst 1903 bezog ich die chemische Schule des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, bestand 1905 das Examen zum Vordiplom (inkl. Mathematik, um auch den Bedingungen für Elektrochemiker zu genügen), und im März 1907 erhielt ich das Diplom als technischer Chemiker.

In den folgenden vier Semestern arbeitete ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. R. Willstätter und bewarb mich im Mai 1909, auf Grund vorliegenden Arbeit, um den von der eidgenössischen polytechnischen Schule ausgeschriebenen Preis, der mir, laut Urkunde vom 21. Juli 1909, nebst der silbernen Medaille, zuerkannt wurde.

Im Sommersemester 1909 führte ich im gleichen Laboratorium eine selbständige Arbeit aus, um die in meiner Dissertation entwickelte Theorie weiter zu begründen, und besuchte noch ein Praktikum für Elektrochemie.

Oktober 1909.

Jean-Felix Piccard.

Nach Abschluss vorliegender Promotionsarbeit sind zwei weitere Publikationen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienen unter den Titeln:

**Jean Piccard**, Ueber die auxochrome Wirkung der Amidogruppe und der Amidophenylgruppe. Berichte 42, 4332.

**Jean Piccard**, Ueber eine Reaktion auf mehrwertige Säuren und über eine neue Reaktion auf Titan. Berichte 42, 4341.

---