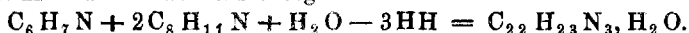


Eine erwünschte Gelegenheit zu dieser Untersuchung bot sich mir in dem Besitze einer größeren Menge von Xylidin, welche ich der Güte meines Freundes, des Hrn. Dr. Martius verdanke. Von der chemischen Reinheit des Präparates, welches constant bei 112° siedete, hatte ich mich mehrfach durch die Analyse überzeugt. Für sich mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert das Xylidin keinen rothen Farbstoff, ebenso wenig, wenn dasselbe in Gegenwart von Toluidin der Einwirkung der gewöhnlichen, bei der Darstellung des Rosanilins verwendeten Agentien unterworfen wird.

Ganz anders gestaltet sich der Versuch, wenn man eine Mischung von reinem Xylidin und reinem Anilin (welches für sich keinen rothen Farbstoff erzeugt) mit einem der bei der Darstellung des Rosanilins angewendeten Agentien zum Sieden erhitzt. Augenblicklich nimmt die Mischung eine prachtvolle gesättigt karmoisinrothe Färbung an, welche einem dem Rosanilin homologen Farbstoff angehört. Das neue aus Anilin und Xylidin gebildete Farbammoniak, welches Wolle und Seide kaum weniger lebhaft roth färbt, als Rosanilin selbst, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung:



Eine eingehende Untersuchung dieses Farbstoffs, dem man ein gewisses theoretisches Interesse nicht wird absprechen wollen, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Sitzung mittheilen zu können.

Hier werde nur noch erwähnt, daß sich bei der Behandlung einer Mischung von Anilin mit dem dem Toluidin isomeren Benzylamin kein Farbstoff erhalten läßt.

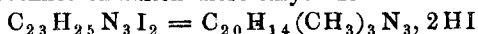
136. A. W. Hofmann: Zur Kenntniß des Chrysanilins.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Angesichts der wunderbaren Veränderungen, welche das Rosanilin als Farbstoff erleidet, wenn sich seinem Wasserstoff die Alkoholgruppen substituiren, lag der Gedanke nahe, auch andere Farbammoniake in der angedeuteten Richtung zu erforschen. Ich habe mich zunächst in diesem Sinne mit dem Chrysanilin beschäftigt, und es schien diese Wahl um so mehr geboten, als eine Untersuchung der Metamorphosen des Chrysanilins weitere Aufschlüsse über die Natur dieses immer noch wenig gekannten Körpers versprach.

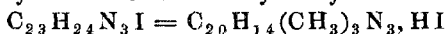
Wird eine Auflösung von reinem Chrysanilin (1 Mol.) in Methylalkohol mit Jodmethyl (4 Mol.) 5 bis 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so zeigt sich in den Digestionsröhren eine reichliche Krystallisation von glänzenden Nadeln. Ihre Reinigung bietet keine Schwierigkeit. Der Methylalkohol mit etwa noch unverändertem Jodmethyl wird abgegossen, und der krystallinische Rückstand ein oder zweimal mit siedendem Alkohol behandelt, in dem er nahezu unlöslich ist. Löst

man die so gereinigten Krystalle in siedendem Wasser, so schießen beim Erkalten prachtvolle Nadeln von einer zwischen Orangegelb und Carmoisinroth liegenden Farbe an, welche vollkommen rein sind. Bei 130° getrocknet enthalten diese Krystalle

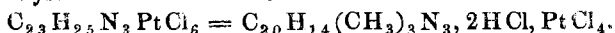


stellen also das Dijodhydrat des Trimethylchrysanilins dar. Die Lösung dieses Salzes färbt Seide und Wolle tief orangegelb mit einem Stich ins Scharlachrothe.

Wird die heifsgesättigte wässrige Lösung des Dijodhydrates mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, so nimmt sie eine lichtgelbe Färbung an und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich verfilzte gelbe Nadeln aus. Es war kaum zu bezweifeln, daß hier ein Monojodhydrat vorlag; denn als die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde, färbte sie sich unter fortwährender Ammoniakentwicklung wieder tief orangeroth und lieferte beim Erkalten von neuem das ursprüngliche zweifach jodwasserstoffsäure Salz. Als die gelben Nadeln analysirt wurden, zeigte es sich in der That, daß sie das Monojodhydrat des Trimethylchrysanilins



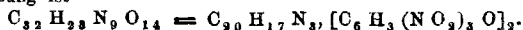
darstellen. Die bei der Jodbestimmung der beiden Salze erhaltenen Mutterlaugen wurden, eine jede für sich, zur Entfernung des Silbernitrats mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid niedergeschlagen. In beiden Fällen entstand dasselbe in schönen verfilzten Nadeln krystallisirende Platinsalz



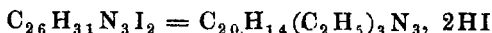
Erwärmt man die Lösung eines dieser Salze mit Silberoxyd, so wird die Base in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein braungelbes Pulver dar, welches wie das normale Chrysanilin in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol auflöst; in Krystallen habe ich die Base eben so wenig wie das Chrysanilin selbst erhalten können.

Das so gewonnene Trimethylchrysanilin bildet mit den Säuren wohlkrystallisirte Salze, die aber meist sehr löslich sind, so das chlorwasserstoffsäure und bromwasserstoffsäure. Das Nitrat dagegen ebenso wie das Picrat sind schwer löslich, wie die entsprechenden Chrysanilinverbindungen. Beide sind durch ihre Schönheit ausgezeichnet.*)

*) Ich will hier erwähnen, daß gelegentlich der Darstellung der oben angeführten picrinsäuren Verbindung auch die Picrate des Chrysanilins selber näher untersucht worden sind. Es giebt deren zwei, von denen das Dipicrat das schwerer lösliche und am schönsten krystallisirende ist. Man erhält es, wenn man ein Chrysanilinsalz mit einer Lösung von Picrinsäure in Wasser fällt, den Niederschlag auswäscht und in Alkohol löst. Vermischt man die kaltgesättigte Lösung des Salzes mit einer kaltgesättigten Lösung von Picrinsäure in Alkohol, so schießen nach längerem Stehen prächtige rubinrothe Nadeln des Dipicrats an. Bei 100° hält das Salz 1 Mol. Wasser zurück. Bei 110° getrocknet wird es wasserfrei. Seine Zusammensetzung ist

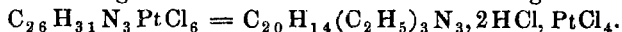


Gegen Jodäthyl verhält sich das Chrysanilin wie gegen Jodmethyl. Die Krystalle, welche sich nach einer mehrstündigen Digestion einer alkoholischen Lösung von Chrysanilin (1 Mol.) und Jodäthyl (4 Mol.) abgesetzt hatten, wurden auf einem Filter gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Diese Krystalle sind das Dijodhydrat des Triäthylchrysanilins, welche dem methylirten Jodhydrat in jeder Beziehung gleichen. Bei 100° getrocknet enthalten sie



Unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet, hält das Salz Wasser zurück, und zwar 3 Mol. Wasser auf 2 Mol. Salz.

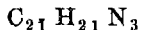
Das dem Dijodhydrate entsprechende Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, welcher in Wasser nur wenig löslich ist. Seine Zusammensetzung ist



Ich habe auch das jodwasserstoffsäure Salz der triamylirten Verbindung krystallisirt erhalten, bis jetzt ist dieses Salz aber noch nicht analysirt worden.

Schließlich will ich noch bemerken, dafs auch die phenylirten Abkömmlinge des Chrysanilins existiren. Mit einem Ueberschufs von Anilin und Essigsäure, bis zum Siedepunkt des ersteren erhitzt, entwickelt das Chrysanilin Ströme von Ammoniak. Es entsteht eine tief braune Lösung, aus welcher man nach Zusatz von Alkali das Anilin mittelst Wasserdampf entfernt. Aus dem braunen Rückstande läfst sich ein tiefbraunes Chlorhydrat darstellen, welches in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Dasselbe ist bis jetzt nicht analysirt worden.

Ueber die Herkunft und Bildungsweise des Chrysanilins ist noch immer ein unerquickliches Dunkel verbreitet. Alle Versuche, diesen Körper in einer einfachen glatten Reaction zu erhalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Seit meiner ersten Arbeit über das Chrysanilin haben die Hrn. Girard, de Laire und Chapoteaud Versuche über die bei der Rosanilinfabrikation als Nebenproducte auftretenden Farbstoffe veröffentlicht und neben andern unter dem Namen Chrysotoluidin einen Körper beschrieben, welcher in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chrysanilin zeigt. Wie das Rosanilin aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin entsteht, soll das Chrysotoluidin aus 3 Mol. Toluidin gebildet, mithin durch die Formel



dargestellt werden, während die für das Chrysanilin geltende Formel



ist. Der Gedanke lag nahe, Chrysanilin und Chrysotoluidin für identisch zu halten. In der That weichen beide Substanzen in ihrer Zusammensetzung kaum um ein viertel Procent Kohlenstoff, wohl

aber um ein ganzes Procent Wasserstoff von einander ab, so daß sich meine für das Chrysanilin gefundenen Versuchszahlen nicht wohl mit den von der Chrysotoluidinformel verlangten Werthen in Einklang bringen lassen.

Die Frage wird sich aber kaum durch die Analyse allein zur Entscheidung bringen lassen, vielmehr durch eine genaue Vergleichung der beiden Substanzen zu lösen sein. Von der Pariser Ausstellung her stand mir noch eine kleine Menge Chrysotoluidin zur Verfügung; aus diesem Präparate habe ich mich indessen vergeblich bemüht, das schöne so charakteristische Nitrat darzustellen, durch welches das Chrysanilin ausgezeichnet ist. Dieser Mangel an Erfolg kann aber von der unvollkommenen Reinheit des angewendeten Chrysotoluidins herrühren, und die Frage, ob beide Substanzen, das Chrysanilin und das Chrysotoluidin, identisch sind, dürfte vor der Hand noch eine offene bleiben müssen.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Dr. Sell und Hrn. Julius Jármay für die mir bei Anstellung dieser Versuche geleistete Hülfe meinen Dank auszusprechen.

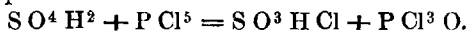
Correspondenzen.

197. E. Meusel, aus London 10. Juli.

Mit der Sitzung vom 1. Juli vertagte sich die Chemical society bis Ende October.

In dieser letzten Zusammenkunft machte Rev. Williams eine vorläufige Mittheilung über Resultate, die bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure erhalten wurden.

Schwefelsäure mit nur wenig Phosphorpentachlorid giebt Schwefelsäureanhydrid und Salzsäuregas; wendet man wie Williamson ein der nachstehenden Gleichung entsprechendes Verhältniß an, so entsteht zur Hauptsache Chlorschwefelsäure.



Chlorschwefelsäure spaltet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Zusatz von Schwefelsäure in Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid; das directe Auftreten der beiden letzten Körper, wenn Phosphorchlorid auf überschüssige Schwefelsäure reagirt, wird daher leicht verständlich.

Destillirt man größere Mengen Schwefelsäure über eine kleinere Quantität Phosphorchlorid, so wird dasselbe vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt. Bei derartigen Versuchen wurden Krystalle als Destillat beobachtet. Sie scheinen übereinzustimmen mit denen, welche Gmelin bei längerem Erhitzen gewöhnlicher Schwefel-