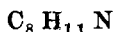


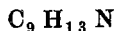
Wir haben diese Frage in der Art zu lösen gesucht, daß wir das Xylidin, statt es aus den höher siedenden Anilinen darzustellen, von dem Benzol ausgehend aufgebaut haben. Zu dem Ende wurde das Benzol äthylirt, das äthylirte Benzol nitriert und das Nitroäthylbenzol amidirt. Die so erhaltene Base besitzt einen eigenthümlichen, an das aus dem Indigo dargestellte Anilin erinnernden Geruch, sie siedet constant bei 212° . Durch die Analyse wurde festgestellt, daß die auf die angegebene Weise gewonnene Base dieselbe Zusammensetzung hat, wie die aus den hochsiedenden Anilinen abgeschiedene. Sie ist aber trotz der übereinstimmenden Siedepunkte weit entfernt mit dem letzteren, also dem aus dem Kohlentbeeröl abstammenden, identisch zu sein. Sie unterscheidet sich von demselben alsbald durch den Geruch und die ungleich größere Löslichkeit aller ihrer Salze: aber mehr noch, sie liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln sowohl für sich als auch in Gegenwart von Toluidin und endlich von Anilin nicht die geringste Spur von rothem Farbstoff.

Wenn nun die beschriebenen Versuche feststellen, daß eine thatsächlich die Aethylgruppe enthaltende Base



zur Rothbildung nicht geeignet ist, läßt sich die Ansicht rechtfertigen, daß die Roth liefernde Base die zweifach methyilirte Verbindung darstellt? Diese Ansicht hat große Wahrscheinlichkeit, wir beabsichtigen aber die Frage auf dem Wege des Versuches zur Entscheidung zu bringen.

Zum Schlusse wollen wir noch anführen, daß das aus Cuminsäure bereitete Cumidin



weder für sich noch mit Anilin zusammen oxydirt, einen rothen Farbstoff erzeugt. Die Darstellung der in den hochsiedenden Anilinen existirenden isomeren Base im Zustande absoluter Reinheit ist uns bis jetzt nicht gelungen.

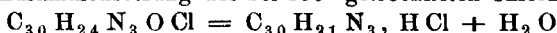
149. A. W. Hofmann: Weitere Erfahrungen über die Natur des Naphtalinroths.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

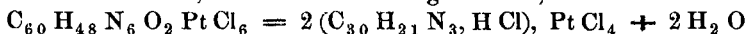
Dem in der letzten Sitzung der Gesellschaft über den neuen Farbstoff Mitgetheilten, sei es mir heute gestattet, einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen. Zunächst will ich erwähnen, daß die in gedachtem Aufsätze als wünschenswerth bezeichnete Wiederholung einiger der Analysen, auf welche sich die gegebene Naphtalinrothformel stützt, seit jener Zeit zur Ausführung gekommen ist, und, daß irgend welche Zweifel, welche über die Zusammensetzung dieses Körpers noch hätten herrschen können, durch die Ergebnisse derselben beseitigt sind.

Die bis jetzt analysirten Salze des Naphtalinroths sind das Chlorhydrat, das Platinsalz und das picrinsaure Salz.

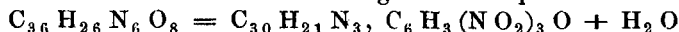
Die Zusammensetzung des bei 100⁰ getrockneten Chlorhydrats ist:



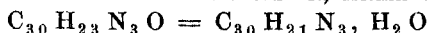
Das Platinsalz, ebenfalls bei 100⁰ getrocknet, enthält:



Endlich ist die Formel des bei 100⁰ getrockneten picrinsauren Salzes:



Sämmtliche Salze halten also bei 100⁰ Wasser zurück, und für den Augenblick muß ich es unentschieden lassen, ob sie bei höherer Temperatur wasserfrei zu erhalten sind. Im Hinblick auf diese Ergebnisse wird es mehr als wahrscheinlich, daß auch die freie Base, die ich bis jetzt im reinen Zustande nicht habe erhalten können, wie das Rosanilin ein Wassermolecul zurückhält, mithin durch die Formel

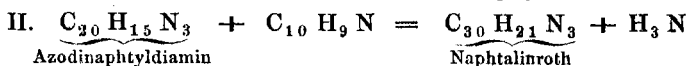
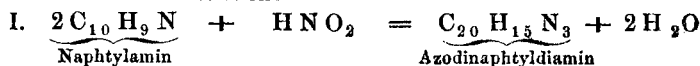


ausgedrückt ist.

Die Analyse der drei Salze dürfte für die Feststellung der Zusammensetzung des Naphtalinroths hinreichend sein. Ich bin gleichwohl im Stande, der Gesellschaft noch einige weitere Erfahrungen vorzulegen, denen ein ungleich höherer Werth beiwohnen dürfte als einfachen analytischen Resultaten, und welche die in der letzten Sitzung von mir aufgestellte Formel des Naphtalinroths in willkommener Weise bestätigen.

In meiner ersten Notiz über das Naphtalinroth wurde bereits der Verdienste gedacht, welche sich Hr. Durand vom Hause Clavel in Basel um die fabrikmäßige Darstellung des Naphtalinroths erworben hat. Seitdem hat Hr. Durand mit großem Freimuth mir einige Mittheilungen über die Gewinnung dieses Farbstoffs gemacht, die ich früher nur in sehr unvollkommener Weise kannte, mir namentlich aber eine Probe des in der ersten Phase des Processes gebildeten Productes übersendet. Wenige Versuche waren hinreichend, mich in dem übersendeten Körper das Azodinaphtyldiamin der HH. Perkin und Church*) erkennen zu lassen, welches durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtylamin entsteht. Bei der Behandlung mit Naphtylamin geht dieser Körper in Naphtalinroth über.

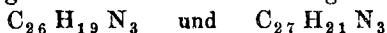
Die Genesis des Naphtalinroths vollendet sich demnach in zwei scharf definirten Reactionen:



*) Perkin und Church, Chem. Soc. Qu. J. XVI. 207.

Dafs sich in der letzten Phase der Reaction in der That Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, läfst sich durch den Versuch leicht constatiren.

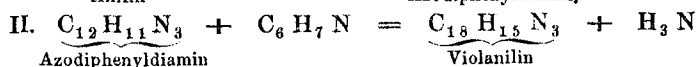
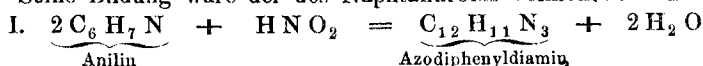
Die hier zu Tage tretenden Verhältnisse sind für die Theorie der Farbammoniake von nicht geringem Interesse. Zunächst liegt der Gedanke nahe, auf das Azodinaphtyldiamin statt Naphtylamin Anilin und Toluidin einwirken zu lassen. Es müssen auf diese Weise gemischte Farbstoffe, dem Rosanilin noch näher stehend als das Naphtalinroth, welche gleichzeitig der Naphtylreihe und beziehungsweise der Phenyl- und Tolyreihe angehören, gebildet werden. Ich habe diese Versuche angestellt und mit Vergnügen unter Ammoniakausscheidung die Bildung von rothen Farbstoffen beobachtet, welche offenbar beziehungsweise die Zusammensetzung



haben müssen. Beide Substanzen zeigen in alkoholischer Lösung dieselben bemerkenswerthen Fluorescenzerscheinungen, welche das Naphtalinroth auszeichnen. Ich hoffe gelegentlich auf diese Producte zurückzukommen.

Allein die Reaction liefse sich noch nach einer andern Richtung ausbeuten. Statt Naphtylamin, Anilin und Toluidin auf Azodinaphtyldiamin einwirken zu lassen, könnte man umgekehrt die Azodiamine der Phenyl- und Tolyreihe, sei es mit Naphtylamin, Toluidin oder Anilin, behandeln. Es liegen sogar schon einige Beobachtungen vor, die jetzt eine einfache Deutung erlauben.

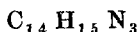
In ihrer interessanten Abhandlung über das Amidodiphenylimid erwähnen die HH. Martius und Griefs*) am Schlusse eines blauen Farbstoffes, welcher sich beim Erhitzen des Amidodiphenylimids (Azodiphenyldiamin) mit chlorwasserstoffsauerm oder salpetersauerm Anilin bildet. Es läfst sich nicht bezweifeln, dafs dieser Körper zu dem Anilin in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalinroth zu dem Naphtylamin, dafs er in der That mit dem von den HH. Girard, De Laire und Chapoteaud beschriebenen Violanilin identisch ist. Seine Bildung wäre der des Naphtalinroths vollkommen analog:



Von Hrn. Martius, der sich in neuester Zeit wieder mit diesem Farbstoff beschäftigt hat, erfahre ich, dafs sich in der That in der zweiten Phase des Processes reichliche Mengen von Ammoniak entwickeln. Die Analyse des blauen Farbstoffes wird die Frage schnell zur Entscheidung bringen.

*) Martius und Griefs, Monatsberichte der Akademie. 1865. 640.

Es bliebe noch ein interessanter Versuch anzustellen. Man müßte das Azoditolyldiamin erzeugen und auf diese Verbindung Anilin einwirken lassen. Verliefe die Reaction in dem aus den oben beschriebenen Versuchen erschließbaren Sinne, so würde sich Rosanilin erzeugen. Allein das Azoditolyldiamin muß erst noch aufgefunden werden. Man kennt allerdings einen gleichfalls von Hrn. Martius*) entdeckten Körper

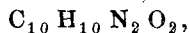


allein diese Verbindung, welche bekanntlich das wahre Analogon des Azodiphenyldiamin und des Azodinaphtyldiamin nicht ist, liefert bei der Behandlung mit Monaminen keine Farbstoffe.

150. P. Griefs: Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anthranilsäure.

Läßt man Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoëssäure einwirken, so scheidet sich, wie ich früher gezeigt habe,**) sobald die Lösung annähernd mit Cyangas gesättigt ist, eine große Menge eines gelben Additionsproductes von der Formel $\text{C}_7 \text{H}_5 (\text{N H}_2) \text{O}_2, 2 \text{CN}$, ab. Unterwirft man die mit der Amidobenzoëssäure isomere Anthranilsäure in derselben Weise der Einwirkung des Cyans, so findet eine ganz verschiedene Reaction statt. In diesem Falle bleibt nämlich die Flüssigkeit entweder vollkommen klar oder es werden erst nach einiger Zeit, dann aber auch nur Spuren eines derartigen Additionsproductes gebildet. Ueberläßt man die mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung der Anthranilsäure mehrere Tage sich selbst, so wird diese Säure zum größten Theile in eine neue Verbindung von der empirischen Formel $\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{O}_2$ übergeführt; zu gleicher Zeit werden aber auch noch zwei andere Verbindungen — eine Säure und ein indifferenten Körper, beide jedoch nur in sehr untergeordneter Menge, gebildet. Merkwürdig ist es, daß keine dieser Verbindungen mit irgend einem der auf gleiche Weise aus Amidobenzoëssäure entstehenden Körper im Verhältniß der Isomerie steht; sie gehören sämmtlich ganz anderen Typen an.

In der gegenwärtigen Notiz beabsichtige ich nur das Hauptproduct der in Rede stehenden Reaction, nämlich die Verbindung



etwas genauer zu charakterisiren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise: Man läßt die mit Cyangas gesättigte, und nachher ungefähr acht Tage sich selbst überlassene, alkoholische Lösung von Anthranilsäure bei gelinder Temperatur ver-

*) Martius, Monatsberichte der Akademie. 1866. 171.

***) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. III. Bd., S. 533 und IV. Bd., S. 389.