

313. R. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte IX, 616) erwähnte ich eines blauen Farbstoffes, welchen ich durch Einwirkung von Anilin auf das Anilinschwarz in höherer Temperatur erhalten hatte.

Da von anderer Seite wissenschaftliche Untersuchungen über diesen Gegenstand im Gange sind, sehe ich mich veranlasst, die bei Untersuchung des erwähnten Körpers gefundenen Thatsachen noch vor Schluss der Sitzungen mitzutheilen, während fernere Versuche noch im Gange sind.

Theoretische Spekulationen über diese Thatsachen behalte ich mir vor, bis diese Versuche, welche stets neue Gesichtspunkte bringen, einen Abschluss erlangt haben werden.

Zur Darstellung des betreffenden blauen Körpers wurde das rohe Anilinschwarz wiederholt mit Alkohol ausgekocht, darauf durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge die freie Base, und aus dieser durch Befeuchten mit Essigsäure das Acetat dargestellt. Letzteres wurde getrocknet, und darauf mit dem 8 bis 10 fachen Gewicht Anilin in einer Retorte auf 150—160° C. erhitzt.

Die Einwirkung ging äusserst langsam von Statten, so dass zur völligen Umwandlung je nach der Quantität ein 6 bis 8 Tage langes Erhitzen nothwendig war. Eine Erhöhung beschleunigte zwar den Process, veranlasste jedoch die Bildung von Nebenprodukten, welche die Reinigung des Farbstoffes erschwerten.

Der Process wurde unterbrochen, sobald sich eine Probe ziemlich vollständig in Alkohol löste. Die Masse wurde jetzt in eine grössere Menge verdünnter Salzsäure gegossen, wobei ausser dem Anilin viele Unreinigkeiten in Lösung gingen, während der blaue Farbstoff in Form des Chlorhydrats gefällt wurde.

Letzteres wurde in Alkohol gelöst, nach theilweisem Abdestilliren derselben, mit Wasser und Natronlauge die Base abgeschieden, und diese durch wiederholtes Auflösen in Aether, und Fällen aus dieser Lösung mit Salzsäure gereinigt.

Die ätherische Lösung der reinen Base besass eine schön rothe, fast einer Fuchsinlösung gleichende Färbung. Durch Zusatz einer Säure wurde daraus das betreffende Salz vollkommen ausgefällt.

Das auf diese Weise gereinigte Chlorhydrat krystallisirt beim Erkalten seiner heissen alkoholischen Lösung in kleinen, kupferglänzenden Nadeln.

Es wurde oftmals aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt, welchem man, um einem Säureverlust vorzubeugen, jedesmal etwas

Salzsäure beifügte. Es blieb dabei ein rothvioletter Körper in den Mutterlaugen, während das krystallisirte Salz selbst immer reiner blau wurde.

Es löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und Wasser. Die blaue Farbe der alkoholischen Lösung verwandelt sich durch feste Alkalien sowohl, als durch Ammoniak, in ein schönes Carmoisinroth.

Sowohl die alkalische Lösung der Base, als die neutrale der Salze wurde beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt, jedoch kehrt die Farbe augenblicklich an der Luft wieder zurück. Ebenso fand in sauren Lösungen durch Zink eine Entfärbung statt.

Von concentrirter Schwefelsäure wurde der Körper mit blauer Farbe gelöst. Beim Erhitzen trat die Bildung einer Sulfosäure ein. Concentrirte Salpetersäure, und selbst rauchende, löst ihn scheinbar unverändert mit blauer Farbe, und erst beim Erwärmen erfolgte Zersetzung. Ich habe von diesem Körper das Chlorhydrat, das Jodhydrat, das Pikrat, und das Chlorplatinat dargestellt, und analysirt. Alle Analysen, welche von den verschiedensten Darstellungen gemacht sind, führen zu der Thatsache dass hier eine Base vorliegt, welche 5 Stickstoffatome im Molekül enthält.

Die Analyse der nachstehenden Salze, welche alle ein Säuremolekül enthalten, lässt kaum eine Entscheidung über die beiden Formeln

$C_{36}H_{33}N_5$ und $C_{36}H_{31}N_5$, für die Base, zu.

Chlorhydrat. Dasselbe auf obige Weise dargestellt, bildet getrocknet ein lockres, krystallinisches Pulver, von veilchenblauer Farbe, und geringren Kupferglanz. Bei etwa 140° verlor es allmählich Salzsäure. Für nachstehende Analysen wurde es bei 100° getrocknet.

	Theorie.		Versuch.						
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	$C_{36}H_{33}N_5HCl$, $C_{36}H_{31}N_5HCl$.								
C	75.59	75.85	75.49	75.31	75.50	"	"	"	"
H	5.94	5.61	6.07	5.90	5.83	"	"	"	"
N	12.23	12.28	"	"	"	12.68	"	"	"
Cl	6.21	6.23	"	"	"	"	6.23	6.25	6.31

Analysen I, II, V, und VI wurden von Substanzen verschiedener Darstellungen gemacht, Analysen III, IV, und VII von derselben Darstellung.

Jodhydrat. Dieses wurde durch Fällen der in Aether gelösten Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, und war etwas schwieriger in Alkohol löslich, als das Chlorhydrat, im Uebrigen diesem sehr ähnlich. Es wurde bei 100° getrocknet.

	Theorie.				Versuch.			
	I.		II.		I.	II.	III.	IV.
	$C_{26}H_{33}N_5$ HJ	$C_{36}H_{31}N_5$ HJ	$C_{26}H_{33}N_5$ HJ	$C_{36}H_{31}N_5$ HJ				
C	65.15	65.35	64.84	65.84	"	"	"	
H	5.12	4.84	5.47	5.06	"	"	"	
N	10.55	10.58	"	"	"	"	"	
J	19.15	19.21	"	"	18.80	19.70		

Analyse I und IV und ebenso II und III repräsentiren zwei verschiedene Darstellungen.

Pikrat. Dasselbe wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit wässriger Pikrinsäurelösung dargestellt. Es war in Alkohol sehr schwierig löslich. Die erste Analyse bezieht sich auf das direkt gefällte Produkt, zur Analyse II wurde dasselbe aus Alkohol unter Zusatz von wässriger Pikrinsäurelösung umkrystallisirt. Es schied sich dabei als undeutlich krystallinisches Pulver aus und wurde bei 100^0 getrocknet.

	Theorie.				Versuch.	
	I.		II.		I.	II.
	$C_{42}H_{36}N_8O_7$	$C_{42}H_{34}N_8O_7$	$C_{42}H_{36}N_8O_7$	$C_{42}H_{34}N_8O_7$		
C	65.96	66.14	65.90	65.67		
H	4.71	4.45	4.78	4.84		
N	14.65	14.69	"	"		
O	14.65	14.69	"	"		

Platinsalz. Wurde eine schwach angesäuerte alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so schied sich das Chlorplatinat in Form eines violetten, krystallinischen Niederschlages aus. Dasselbe war sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ein in dem bei 120^0 getrockneten Salz vorgenommene Platinbestimmung liess es als ein Monoplatinat erkennen.

	Theorie.		Versuch.	
	I.		II.	
	$(C_{36}H_{33}N_5HCl)_2PtCl_4$	$(C_{36}H_{31}N_5HCl)_2PtCl_4$	I.	
	13.31 Pt	13.35 Pt	13.04 Pt.	

Betrachtet man die sämtlichen analytischen Zahlen, so findet man, dass dieselben der Formel I am nächsten kommen. Die fast sämtlich etwas niedrigen Wasserstoffzahlen lassen jedoch die Möglichkeit der Formel II im Auge behalten.

Bei der Schwierigkeit, diese Frage auf analytischem Wege zu entscheiden habe ich Versuche begonnen, durch welche ich aus der Bildungsweise des Körpers, über dessen Constitution Aufschluss zu erhalten hoffe.

Leiden, Universitätslaboratorium.