

höher gegliederter, aromatischer Verbindungen erreichen lässt und zumal prüfen, ob so die Zimmtsäure in Alphetolylsäure und das Anethol in die paramethoxylirte Toluylsäure übergeführt werden kann.

58. Ferd. Tiemann u. Herm. Herzfeld: Zur Darstellung des Paroxybenzaldehyds (Berichtigung).

Bei Angabe der Verhältnisse, welche man zweckmässig bei der Darstellung des Paroxybenzaldehyds aus Phenol, Alkali und Chloroform innehält, ist im vorigen Hefte dieser Berichte Seite 63 statt 20 Gr. Phenol fälschlich 10 Gr. Phenol gedruckt worden. — Wir glauben den erwähnten Druckfehler auf diesem Wege verbessern zu müssen.

59. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Chrysoïdins.

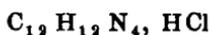
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXIII.)

Während der Ausarbeitung des Artikels: Anilinfarben für den Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends, wurde meine Aufmerksamkeit durch Herrn Dr. Martius auf einen neuen orangerothern Farbstoff gelenkt, welcher unter dem Namen „Chrysoïdin“ seit Mitte des vorigen Jahres von der Firma Williams, Thomas und Dower in London auf den Markt gebracht, aber, wie es scheint, auch bereits von einigen continentalen Fabriken dargestellt wird. Da ich in der Literatur keine näheren Angaben über diese Substanz auffinden konnte, so wurden zur Ermittlung ihrer Natur einige Versuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen geführt haben.

Der Farbstoff, den ich von Hrn. Martius erhielt, ist eine schonkrystallisirte Substanz, welche alle Charaktere eines chemischen Individuums an sich trägt. Er besteht aus theilweise ziemlich gut ausgebildeten Krystallen von erheblichen Dimensionen mit stark glänzenden Flächen, so dass sich die Form ohne grosse Schwierigkeit wird bestimmen lassen. Im reflectirten Lichte erscheinen sie schwarzgrau und zeigen einen ins Grünliche spielenden Metallglanz, allein in geringerem Grade als die Mehrzahl der Anilinfarben. Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Krystalle tiefroth gefärbt, dickere Krystalle sind undurchsichtig. Zerrieben bilden sie ein rothes Pulver. Die Krystalle lösen sich ziemlich reichlich in kaltem, noch reichlicher in siedendem Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol. In Aether sind sie unlöslich. Die heiss gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten, zumal wenn etwas Säure zugesetzt wird, zu einer Gallerte, welche aus einer verfilzten Masse haarfeiner Nadeln besteht. Häufig

ist diese Masse von grösseren Krystallen, wie sie oben beschrieben wurden, durchsetzt. Wenn man verdünntere Lösungen, zumal in Gegenwart einer gewissen Menge Salzsäure krystallisiren lässt, so gelingt es oft ausschliesslich ausgebildete, grauschwarze Krystalle zu erhalten, welche sich indessen gewöhnlich nadelförmig aggregiren. Am leichtesten entstehen gut ausgebildete Krystalle, wenn man die krystallinische Masse in heissem Alkohol löst und die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die Lösungen sind tief orangeroth gefärbt und zeigen eine bemerkenswerth tinctoriale Kraft. Auf Zusatz von Salzsäure nehmen sie einen Stich ins Carmoisinrothe an.

Der in dem Handel vorkommende Farbstoff ist ein nahezu reiner Körper. Die Analyse, mit dem einmal umkrystallisirten, bei 100° getrockneten Product, angestellt, zeigte, dass hier ein Chlorhydrat von der einfachen Formel



vorlag.

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV. ¹⁾
C ₁₂	144	57.94	57.49	—	—	—
H ₁₂	13	5.23	5.66	—	—	—
N ₄	56	22.54	—	22.34	—	—
Cl	35.5	14.29	—	—	14.37	14.04
	<u>248.5</u>	<u>100.00.</u>				

Diese Formel fänd in der Analyse eines schönen, carmoisinrothen Platinsalzes, welches durch Eingiessen von Platinchlorid in eine warme verdünnte, wässrige Lösung des käuflichen Chlorhydrats erhalten wurde, Bestätigung. Der Formel



entsprechen 23.6 pCt. Platin. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab 23.76 pCt. Platin.

Die in dem Chlorhydrat enthaltene Base lässt sich mit Leichtigkeit, sowohl durch Natronlauge als auch durch Ammoniak in Freiheit setzen. Sie scheidet sich als eine hellgelbe, flockige Masse aus, welche in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich ist. Sie krystallisirt lange nicht so leicht, wie ihre Salze. Die besten Krystalle werden beim langsamen Erkalten einer siedenden wässrigen Lösung erhalten. Auf diese Weise bilden sich kleine Krystalldäden, welche sich gewöhnlich in einer sehr characterischen Weise halbkreisförmig umbiegen. Die Base schmilzt bei 110°. Mit Salzsäure erzeugt sie wieder das ursprüngliche Salz.

Mit Salpetersäure entsteht ein ganz ähnliches, in rothen Nadeln krystallisirendes Nitrat.

¹⁾ In III wurde das Chlor durch Glühen mit Kalk, in IV. nach dem Ausfällen der Base mittelst Ammoniak durch directe Fällung mit Silbernitrat bestimmt.

Versucht man die oben gegebene Formel zu interpretiren, so ist man zunächst auf ein diamidirtes Azobenzol hingewiesen:



Hiermit treten aber auch alsbald Beziehungen zu wohlbekannten Körpern zu Tage, nämlich zu dem einfach amidirten und dreifach amidirten Azobenzol, welche beziehungsweise das von den HH. Griess und Martius ¹⁾ studirte Anilingelb und, nach Griess und Caro ²⁾, den Hauptbestandtheil des von Hrn. Martius entdeckten Phenylenbrauns darstellen.

Monoamidoazobenzol $C_{12}H_9(NH_2)N_2 = C_{12}H_{11}N_3$ Anilingelb.

Diamidoazobenzol $C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4$ Chrysoïdin.

Triamidoazobenzol $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2 = C_{12}H_{13}N_5$ Phenylenbraun.

Der neue Farbstoff liegt also zwischen den beiden altbekannten geradezu in der Mitte, und in der That stellt sich auch die Tinte des Chrysoïdins zwischen die des mono- und triamidirten Azobenzols. Auch der Habitus des Chrysoïdinchlorhydrats erinnert lebhaft, sowohl im Aussehen der Krystalle, als auch durch das Rothwerden der Lösungen auf Zusatz von Säuren, an die Monoamidoverbindung.

Nach diesen Audeutungen schienen verschiedene Wege zur Darstellung des Chrysoïdins vorgezeichnet. Ein Diamidoazobenzol war bisher nicht bekannt; wohl hielt man früher das von Gerhard und Laurent entdeckte, durch Amidirung des Dinitroazobenzols erhaltene Diphenin für Diamidoazobenzol, allein Fräulein Lermontoff ³⁾ hat vor einiger Zeit durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung gezeigt, dass das Diphenin nicht



also die Hydroverbindung ist. Wenn man bedenkt, wie leicht Hydroazobenzol durch Oxydation, selbst an der Luft, in Azobenzol verwandelt wird, so lag der Gedanke nahe, das Chrysoïdin durch Oxydationsmittel aus dem Diphenin zu gewinnen. Dieser Versuch ist indessen ohne Erfolg geblieben.

Ein zweites, bereits bekanntes, hydrirtes Diamidoazobenzol ist das von Haarhaus ⁴⁾ durch Reduction des Nitranilins (vom Schmelzp. 108⁰) mittelst Natriumamalgam gewonnene, sogenannte Hydrazoanilin. Allein auch diese Verbindung geht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln nicht in Chrysoïdin über.

Einen besseren Erfolg schien die directe Anlehnung an die Darstellungsweise des Monoamido- und Triamidoazobenzols zu versprechen. Erstere Verbindung, das Anilingelb, wird bekanntlich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, letztere, das Phenylenbraun,

¹⁾ Martius und Griess, Monatsber. der Berl. Akad. 1865, 633.

²⁾ Griess und Caro, Zeitschr. für Chem. 1867, 278.

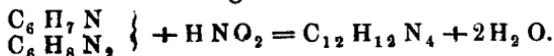
³⁾ Lermontoff, diese Ber. 1872, 231.

⁴⁾ Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 162.

durch Behandlung des Phenylendiamins, und zwar der durch Reduction des Dinitrobenzols vom Schmelzpunkt 86° gewonnenen Modification, mit demselben Agens, erhalten.



Das Chrysoïdin konnte das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Mischung von Anilin und Phenylendiamin sein, entstanden nach der Gleichung



Der Versuch schien diese Voraussetzung bestätigen zu wollen. Denn als ein Strom von salpetriger Säure durch die Mischung von Anilin und Phenylendiamin strich, nahm die Lösung alsbald die charakteristische, tiefrothe Färbung der Chrysoïdinsalze an; allein obwohl der Versuch in mehrfacher Weise abgeändert wurde, indem man mit Lösungen von verschiedenen Concentrationsgraden und bei verschiedenen Temperaturen arbeitete, auch statt der freien Säure Nitrite anwendete, so gelang es doch nicht, auf diese Weise Krystalle aus Chrysoïdin darzustellen. Stets bildeten sich Gemenge von Anilingelb und Phenylbraun und der Grund ist nicht schwer einzusehen. Das Phenylendiamin ist so ausserordentlich empfindlich gegen salpetrige Säure, dass es in Phenylbraun übergegangen ist, ehe noch das Anilin angefangen hat, sich zu verändern.

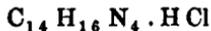
Hiermit war aber auch der Weg angedeutet, den Versuch in der geeigneten Weise zu modificiren. Leitet man einen Strom von salpetriger Säure durch eine alkoholische Lösung von Anilin, so setzen sich, wie man aus den schönen Untersuchungen von Griess weiss, bald Krystalle von Diazoamidobenzol ab, welche theilweise in das isomere Amidoazobenzol übergehen. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Stadium mit Phenylendiamin, so verändert sich die Farbe derselben nicht; fährt man aber mit dem Einleiten fort, bis die Anfangs gebildeten Krystalle sich wieder lösen, so entsteht auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Phenylendiamin alsbald die tieforange gelbe Färbung des Chrysoïdins. Am auffallendsten gestaltet sich der Versuch, wenn man die durch den Ueberchuss von salpetriger Säure dunkelgewordene Flüssigkeit mit Wasser vermischt und in die auf diese Weise nahezu farblos gewordene Lösung Phenylendiamin eingiesst. Augenblicklich erfolgt die tiefrothe Färbung und es setzen sich, wenn die Lösungen einigermassen concentrirt sind, auch sehr bald Krystalle von salpetersaurem Chrysoïdin ab. Die mit überschüssiger salpetriger Säure behandelte, alkoholische Lösung von Anilin enthält aber salpetersaures Diazobenzol und es war mithin die Reaction nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2, \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4, \text{HNO}_3$$

verlaufen. In der That lieferte denn auch auf die gewöhnliche Weise

man nach dem oben angegebenen Verfahren andere Monamine und Diamine miteinander vereinigt, wenn man also statt des Phenylendiamins, Toluyldiamin und andere Diamine auf Diazobenzol einwirken lässt und wenn man auch überdies das Diazotoluol, Diazoxylol etc. in Mitleidenschaft zieht. Von den zahlreichen so bildbaren Körpern ist beispielsweise einer etwas näher untersucht worden, nämlich der durch Behandlung von Diazotoluol (aus Paratoluidin dargestellt) mit Toluyldiamin vom Schmelzpunkt 99° gewonnene. Was die Darstellung dieser Verbindung anlangt, so genügt es auf das, was über das Chrysoïdin gesagt worden ist, hinzuweisen. Der der Toluyldreihe angehörige Farbstoff ist womöglich noch schöner als das Chrysoïdin. Je denfalls ist die Krystallisationsfähigkeit der Salze, ganz besonders aber der freien Base eine entschieden grössere. Die durch wässriges Ammoniak aus der siedenden, alkoholischen Lösung des Chlorhydrats ausgeschiedene Base krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen orangegelben, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich selbst in siedendem Wasser.

Um die Zusammensetzung des in schönen rothen Nadeln krystallisirenden Chlorhydrats



durch eine Zahl festzustellen, wurde das Platinsalz dargestellt. Es gleicht dem des Chrysoïdins, nimmt aber beim Trocknen im Wasserbade eine ziemlich dunkle Farbe an. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 21.95 pCt. Platin. Ein der oben für das Chlorhydrat gegebenen Formel entsprechendes Platinsalz verlangt 22.12 pCt. Platin.

Noch mag hier eine Beobachtung Platz finden, welche gelegentlich dieser Versuche mehrfach gemacht wurde. Das isomere Phenylendiamin, welches man durch weitere Amidirung des aus Anilin dargestellten Nitranilins erhält, liefert beim Zusammentreffen mit Diazobenzol keine Spur eines Farbstoffes. Es knüpfen sich an diese Beobachtungen einige Folgerungen, auf welche ich bei einer andern Gelegenheit zurückzukommen denke. Das dritte Phenylendiamin stand mir leider im Augenblick nicht zur Verfügung.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne mit lebhaftem Danke der umsichtigen und werththätigen Hilfe zu gedenken, welche mir Hr. Dr. R. Bücking, ein auf allen Gebieten der Tinctorial-Chemie erfahrener junger Chemiker, bei der Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat.