

ganzen Umfange festzustellen, unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Pflanzensäuren und solcher Bodenbestandtheile, welche, wie der phosphorsaure Kalk, für die Ernährung der Pflanze besonders wichtig sind.

Kiel, April 1877.

168. Otto N. Witt: Das Chrysoïdin und seine Umsetzungen.
(Eingegangen am 7. April.)

Das Chrysoïdin ist in der letzten Zeit wiederholt ein Gegenstand der Besprechung in diesen Berichten gewesen. Auf Herrn Hofmann's erste Publication hin habe ich mir erlaubt, meinen Antheil an der Entdeckung dieser schönen Substanz in einer vorläufigen Notiz mitzutheilen. Herr Hofmann hat darauf hin sein Recht über diesen Gegenstand zu arbeiten, dargelegt. Ich glaube, dass dieses Recht niemals, am wenigsten von mir bestritten worden ist. Es steht gewiss jedem Chemiker frei, ein in chemisch reinem Zustande käufliches Produkt zu analysiren und das erhaltene Resultat der Oeffentlichkeit zu übergeben. Wenn auch Herr Hofmann's Publication nun auch mir erlaubt, die von mir schon vor längerer Zeit gesammelten Resultate zu publiciren, so muss ich doch gestehen, dass ich diese Veröffentlichung gerne um etwas verzögert hätte. Wenn ein Chemiker sich entschliesst, die Resultate seiner Forschung zu verschweigen, so hat dies seinen Grund darin, dass er den gerechten Wunsch hegt, für eine gewisse Zeit pecuniäre Vortheile aus diesen Resultaten zu ziehen. Damit ist indessen keineswegs gesagt, dass dieses Geheimniss für immer dauern soll. Bei den eigenthümlichen Verhältnissen der Anilinfarbenindustrie, die den Patentschutz ganz illusorisch machen, ist eine zeitweilige Geheimhaltung gemachter Entdeckungen das einzige Zufluchtmittel. Es kann daher einem Chemiker kaum angenehm sein, wenn seine berühmteren Fachgenossen durch völlig berechnigte aber wenig erwünschte Publicationen, in denen sie sein Geheimniss preisgeben, ihn der erhofften pecuniären Vortheile berauben. Ich glaube, dass von diesem Gesichtspunkte aus das von Herrn Hofmann angegriffene „Arcanistenthum“ unseres Zeitalters weniger unberechtigt erscheinen wird.

Die erste Beobachtung des Chrysoïdins stammt von Herrn Caro, der dasselbe durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Diazoamidobenzol erhielt und dieses im December 1875 Herrn Griess mittheilte. Unabhängig davon stellte ich das Chrysoïdin im Januar 1876 durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Phenylendiamin dar, führte die Darstellung im Grossen in den hiesigen Fabriken ein und studirte gleichzeitig seine Umsetzungen. Inzwischen hat auch Herr Griess

diese Arbeit, namentlich auch unter Zuziehung anderer Diazo- und Metadiamidokörper verfolgt. Die Herren Griess und Caro werden in Kürze ihre Resultate, namentlich mit Rücksicht auf die Homologen und Analogen des Chrysoïdins, mittheilen, während sie mir die Bearbeitung des ersten Gliedes dieser Körperklasse, des Phenylphenylenchrysoïdins überlassen haben. Ich erlaube mir daher in meiner heutigen Mittheilung einen Theil der von mir gesammelten Beobachtungen der Gesellschaft vorzulegen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, entstehen die Chrysoïdine durch Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Metadiamidoderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Reaction ist eine ganz allgemeine und erstreckt sich auch auf die secundären und tertiären Metadiamidokörper. Dabei bildet sich stets sofort das Diamidoazoderivat, eine intermediäre Entstehung eines Diazoamidokörpers ist auch bei sehr niederen Temperaturen niemals beobachtet worden, wie ja auch bei manchen primären Monaminen die Zwischenstufe der Diazoamidoverbindung nicht, wie beim Anilin, auftritt.

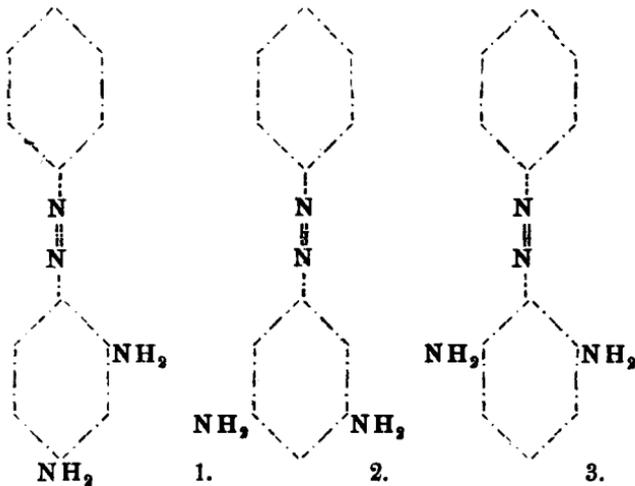
In gleicher Weise entstehen¹⁾ durch Einwirkung aromatischer Diazo- auf Metadioxyverbindungen die Dioxyazoderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls gelbe Farbstoffe sind und als die sauren Analoga der Chrysoïdine betrachtet werden können. Es folgen also auch diese Farbstoffe der seinerzeit von mir²⁾ angedeuteten Gesetzmässigkeit, indem je ein saurer und ein basischer Körper paarweise zusammengehören. Da die Zahl der verfügbaren Diazokörper sehr gross und die der zu Gebote stehenden Metadioxy- und Diamidoverbindungen bedeutend ist, so eröffnet sich uns hier eine unabsehbare Reihe gelber Farbstoffe aller Schattirungen. Der Ton ihrer Färbung ist um so röther, je höher ihr Molekulargewicht ist.

Das erste Glied der Chrysoïdreihe, das Phenylphenylenchrysoïdin, ist Diamidoazobenzol. Fragen wir nach der Stellung der Amidgruppen am Kohlenstoffkern, so ergibt sich sofort, dass dieselben in der Metastellung an dem vom Phenylendiamin stammenden Benzolkern verblieben sein müssen. Sie auf die beiden Benzolkerne zu vertheilen, wie dies von Hofmann geschehen ist, würde eine sehr eigenthümliche molekulare Umlagerung voraussetzen. Dagegen ergibt sich

¹⁾ Baeyer u. Jäger, diese Ber. VIII, S. 151.

²⁾ Diese Ber., IX, S. 522.

auch bei obiger Annahme eine dreifache Möglichkeit der Stellung der beiden Amidgruppen zur Azogruppe. Die drei verschiedenen derartig



gebauten Körper müssten bei der Reduktion die drei verschiedenen Triamidobenzole erzeugen. Durch die Reduktion des gewöhnlichen Chrysoïdins und durch Vergleichung der Reactionen des entstandenen Triamidobenzols mit dem asymmetrischen 1, 2, 4 Triamidobenzol glaube ich die unter 1 gezeichnete Stellung der Seitenketten am Chrysoïdin als die wahrscheinlichste erkannt zu haben.

Die Darstellung des Chrysoïdins geschieht durch Vermischen einer 1procentigen Lösung eines Diazobenzolsalzes mit 10procentiger Phenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa 10procentigen Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus 30procentigem Alkohol und endlich aus siedendem Wasser erhält man die reine Base in feinen, schön gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 117.5°. Dieselben sind sehr wenig löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin. Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indess nur mit einem Molekül Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich unzersetzt mit prachtvoll gelber Farbe in heissem Wasser, auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses entstehen die schön carminroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die indessen in festem Zustande nicht erhalten werden können. Die einfach sauren Salze krystallisiren aus ihren heissen Lösungen in zwei verschiedenen Krystallformen, die oft nebeneinander gefunden werden. Durch langsames Erkalten entstehen derbe, stark glänzende, anthracitschwarze Octaëder, die sich oft treppenförmig gruppiren. Bei raschem Erkalten, bei Gegenwart von viel Säure und bei Anwendung

gewisser Lösungsmittel entstehen lange, blutrothe, glänzende Prismen, die sich meist fächer- oder handförmig gruppieren. Je rascher sie sich bilden, desto dünner werden sie und bei sehr schnellem Erkalten besteht die ganze Flüssigkeit zu einer hochrothen, aus den eng verschlungen mikroskopisch feinen Nadeln gebildeten Gallerte. In diesen Eigenschaften sind sich das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Oxalat täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer, grün schillernder, schwarzer, in kaltem Wasser in jedem Verhältniss löslicher Syrup. Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, die meist gut krystallisiren. Das Zinkdoppelsalz fällt als krystallinischer, braunrother Niederschlag beim Zusatz einer Lösung von Zinkchlorid zu einer warmen Chrysoïdinchlorhydratlösung. Dasselbe ist in kaltem, reinen Wasser ziemlich löslich, unlöslich in einer Lösung von Zinkchlorid.

Beim Studium der Derivate des Chrysoïdins kam es mir, bei der Unbeständigkeit der zweifach sauren Salze, vor allem darauf an, durch Ersetzung von Wasserstoff in beiden Amidogruppen durch organische Radicale den thatsächlichen Beweis für die Natur des Chrysoïdins als Diamidokörper zu führen. Ich habe daher besonders darauf gesehen, dass die gesuchte Reaction sich glatt und ohne Nebenprodukte vollziehe. Bei den zu diesen Zwecken angestellten Versuchen habe ich die folgenden Körper erhalten.

Dimethylchrysoïdin. Das jodwasserstoffsäure Salz desselben entsteht durch Einwirkung von JCH_3 auf Chrysoïdin in der Wärme. Die freie Base krystallisirt undeutlich aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser.

Dibenzylchrysoïdin. Entsteht aus Chlorbenzyl und Chrysoïdin bei 100° .

Tetramethylchrysoïdin bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Tetramethylphenylendiamin. Es scheint nicht krystallisiren zu können.

Alle diese Körper färben Seide und Wolle schön gelb und zwar um so röther, je höher ihr Molekulargewicht ist. Namentlich das Benzylchrysoïdin ist ein prachtvoll glänzender Farbstoff. Dagegen erschienen sie mir zur Lösung der erwähnten Frage weniger geeignet, weil ihre Bildung stets unter gleichzeitiger Entstehung anderer theerartiger Produkte verläuft. Dagegen bot sich mir der gewünschte Körper im

Diacetylchrysoïdin. Dasselbe wurde durch Behandeln reiner, krystallisirter Chrysoïdinbase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, Auskochen der Reaktionsmasse mit Alkohol und Rekrystallisation aus siedendem Eisessig ohne Nebenprodukte in Form orangegelber, demantglänzender, sternförmig gruppirter, kurzer, derber Prismen oder Nadelchen erhalten, die auf gewissen Flächen einen geringen, bläulichen

Dichroismus zeigen. Das wiederholt aus Eisessig krystallisirte Produkt schmilzt bei 250.5 und gab bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (NHC_2H_5O)_2$	I.	II.	III.	IV.
C	64.88	65.00	64.88	65.00	64.40
H	5.40	5.87	6.10	6.00	6.01
N	18.91	—	—	—	—
O	10.81	—	—	—	—
	100.00				

Doch die Existenz dieses Körpers scheint mir das Chrysoidin als Diamid erwiesen zu sein. Ueber die Stellung der Amidgruppen zur Azogruppe sowohl, wie unter sich, giebt der Verlauf der Reduction Aufschluss.

Reduction.

Die Anwendung milder Reductionsmittel, wie z. B. Zinkstaub und Essigsäure scheint zur Bildung von Hydrazokörpern zu führen. Es entstehen hellgelbe Lösungen, die begierig Sauerstoff, unter theilweiser Rückbildung von Chrysoidin, verschlucken. Dagegen führt die energische Einwirkung von Zinn und Salzsäure zur endgiltigen Spaltung der Azogruppe. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnete, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreite, alkalisch gemachte Lösung gab bei der Destillation eine milchige Flüssigkeit, aus der durch wiederholte Destillation, durch Abheben des sich ausscheidenden Oeles und Rectification nahezu die theoretische Menge von Anilin erhalten werden konnte, welches durch den Siedepunkt und die üblichen Reactionen als solches erkannt wurde. Eine Probe des zur Bereitung des Chrysoidins verwandten Anilins versiedete genau innerhalb derselben Temperaturgrenzen. Das in der Retorte gebliebene Produkt zeigte die folgenden Reactionen.

1) Es bräunte sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Abscheidung eines neuen, basischen, in verdünnten Säuren mit rothbrauner Farbe löslichen Farbstoffes.

2) Die angesäuerte Lösung lieferte beim Zufügen eines beliebigen Oxydationsmittels, wie Eisenchlorid, Salpetersäure, Natriumnitrit, Kaliumchromat, unter charakteristischer Rothfärbung denselben Farbstoff.

Da eine Abscheidung genügender Mengen der freien, in obiger Flüssigkeit offenbar enthaltenen Base an der grossen Oxydirbarkeit derselben scheiterte, so wurde versucht, durch Vergleichung der obigen Reactionen mit denen auf anderem Wege erhaltener Basen, die Natur des zweiten Redactionsproduktes des Chrysoidins festzustellen. Es hat sich dabei ergeben, dass beim Phenylendiamin keine der obigen Reactionen zutraf. Dagegen zeigte eine Lösung von Triamidobenzol, die ich mir durch Reduction des aus Acetanilid durch Nitration erhaltenen Binitroanilins dargestellt hatte, eine völlige Uebereinstimmung des Verhaltens. Das nun das so erhaltene Triamidobenzol seiner

Bildung zufolge die drei Amidogruppen nur in der 1. 2. 4 Stellung enthalten kann, so ist durch die obige Uebereinstimmung auch für das Chrysoïdin die 1. 2. 4 Stellung der Azo- und beiden Amidogruppen erwiesen.

Das Diacetylchrysoïdin liefert bei der Reduction unter Abspaltung der Acetylgruppen dieselben Produkte, wie das Chrysoïdin.

Trockene Destillation.

Erhitzt man freies oder essigsäures Chrysoïdin in einer Retorte auf 150—175°, salzsaures Chrysoïdin auf 200°, die später zu erwähnende Chrysoïdinsulfonsäure auf 250° oder Diacetylchrysoïdin auf über 300°, so tritt in allen Fällen Schmelzung, Aufblähung und Schwärzung unter gleichzeitiger Destillation eines Oeles statt. Das Oel erwies sich stets als Anilin. Der Retortenrückstand als eine äusserst voluminöse Glanzkohle, aus der indessen bei der trocknen Destillation des salzsauren Salzes sich durch angesäuerten Alkohol ein rothvioletter Farbstoff ausziehen liess. Derselbe scheint mit dem weiter unten beschriebenen Chrysoïdinindulin identisch zu sein und seine Bildung ist der Einwirkung entstandenen Anilins auf noch unzersetztes Chrysoïdinsalz zuzuschreiben.

Spaltung durch Wasserzufuhr.

Behandelt man Chrysoïdin in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 150—160° mit verdünnter Salzsäure, so tritt unter Wasseraufnahme eine sehr vollständige und durchgreifende Zerklüftung des Moleküls statt die in ihrem Verlaufe an das Verhalten der Diazoverbindungen zum Wasser erinnert.

Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein Gas in geringer Menge; dasselbe ist Stickstoff. Der Röhreninhalt ist schwärzlich; mit viel Wasser verdünnt und destillirt liefert er ein Destillat, aus dem grosse Mengen von Phenol abgeschieden wurden, welches durch seine empfindliche Chlorkalkreaction, sowie durch Ueberführung in Picrinsäure erkannt wurde. Der Retortenrückstand bildet eine braunrothe Lösung eines Farbstoffes, der allem Anschein nach mit dem durch Oxydation des Triamidobenzols entstehenden identisch ist. Nach seiner Ausfällung durch Alkalien lässt sich noch Ammoniak in der Mutterlauge nachweisen. Eine Zersetzungsgleichung aufzustellen, ist natürlich bei dem vollständigen Mangel an Kenntniss des erwähnten rothen Farbstoffs, unmöglich. Doch scheint diese glatte Zersetzung eine verhältnissmässig einfache Constitution für den obigen Farbstoff anzudeuten.

Einwirkung von Amiden.

Wie alle Amidoazokörper erzeugt das Chrysoïdin in Berührung mit aromatischen Amiden neue Farbstoffe aus der zahlreichen Gruppe

der Induline¹⁾ und wird so zur Muttersubstanz einer neuen Reihe von Farbstoffen. Dargestellt ist bis jetzt das Einwirkungsprodukt des Anilins, ein schmutzig violetter Körper, allem Anschein nach identisch mit dem aus den Rückständen der trocknen Destillation des salzsauren Salzes darstellbaren Farbstoff.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Das Chrysoïdin scheint unter Umständen eine Diazoverbindung bilden zu können. Dieselbe ist so zersetzlich, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Stickstoffentwicklung die Abscheidung einer humusartigen Substanz beginnt, die sich beim Stehenlassen oder Erwärmen in einiger Zeit beendet. Ganz ebenso verhält sich die Diazoverbindung des Metaphenylendiamins. In beiden Fällen lassen sich aus den Filtraten vermittelst Aether Spuren eines gelben Oeles ausschütteln, dessen nähere Untersuchung unterblieb.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Eine Lösung von Chrysoïdin in concentrirter Schwefelsäure lässt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade beim Eingiessen in kaltes Wasser einen voluminösen Niederschlag fallen, der abfiltrirt, ausgewaschen und in Ammoniak gelöst wird. Setzt man zu der siedenden Lösung Chlorbarium so krystallisirt beim Erkalten das Bariumsalz der Chrysoïdinsulfonsäure in prachtvollen, goldglänzenden, braunen Krystallschuppen. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser kann dieses Salz leicht rein erhalten werden. Es ist krystallwasserfrei; eine Bariumbestimmung zeigte die Richtigkeit der angenommenen Formel

$$(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2Ba$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	19.05	18.80

Aus diesem Salze können durch Wechselzersetzung eine Anzahl anderer Salze erhalten werden.

Das Natriumsalz ist leicht löslich und krystallisirt in musivgoldähnlichen Schuppen, die sich auch beim Uebergiessen der freien Säure mit concentrirter Natronlauge abscheiden.

Das Kupfersalz fällt in der Kälte als braunrother Niederschlag, der beim Kochen dunkelroth und krystallinisch wird. Es ist völlig unlöslich.

Das Eisenoxysalz bildet gelbbraune, gelatinöse Flocken.

Versetzt man eine Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Salzsäure so fällt die freie Chrysoïdinmonosulfonsäure

¹⁾ Als Induline bezeichne ich nach dem Vorgange Hrn. Caro's alle durch Einwirkung aromatischer Amine auf salzsaure Amidoazokörper entstehenden meist blauen oder violetten Farbstoffe.

als dunkelbrauner Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit ohne sich wesentlich zu lösen, sich in Krystalle verwandelt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet sind sie roth, metallglänzend und dem amorphen Phosphor im Aussehen sehr ähnlich. Die Chrysoïdinsulfonsäure besitzt indess noch basische Eigenschaften, sie ist in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich löslich. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit prachtvoll carminrother Farbe. Ueber die Constitution der Säure giebt ihr Verhalten bei der Reduction Aufschluss. Nach dem Entzinnen des Reductionsproduktes wurde dasselbe leicht alkoholisch gemacht und destillirt. In den Destillaten konnten kaum Spuren von Anilin nachgewiesen werden; dasselbe war in wesentlicher Menge nicht entstanden. Daraus lässt sich schliessen, dass die Sulfogruppe an dem aus dem Anilin stammenden Benzolkern angelagert war, höchst wahrscheinlich in der Parastellung, woraus sich folgende Formel ergibt:



Bei der trocknen Destillation treten unter Verkohlung der Hauptmasse geringe Mengen von Anilin auf.

Essigsäureanhydrid wirkt bei 100° nicht ein; ebensowenig Anilin bei der Siedetemperatur desselben.

Die Chrysoïdinsulfonsäure ist ebenso wie ihre Muttersubstanz ein hübscher Farbstoff, wenn auch die damit erzielten Nuancen mehr ins Bräunliche spielen. Ihre Tendenz bei der Avivage der damit gefärbten Stoffe Säure aufzunehmen und allmählig wieder zu verlieren, steht ihrer allgemeineren Anwendung entgegen. Die Doppelnatur ihrer salzbildenden Eigenschaften, weit davon entfernt die färbende Kraft des Chromophors zur Geltung zu bringen, tritt derselben vielmehr hindernd entgegen.

Anilینگelb, Chrysoïdin, Phenylenbraun sind aufsteigende Glieder einer Reihe. Allen ist der Chromophor $---N \equiv N---$ gemeinsam und wenn die färbende Kraft nur von diesem abhänge, so müssten sie als Farbstoffe gleichwerthig sein. Dies sind sie nicht: sie sind nicht nur in ihrer Nuance verschieden, sondern auch in ihrer Concentration. Mit der gleichen Menge Chrysoïdin kann man doppelt so viel Seide auf eine gewisse Farbentiefe färben, als mit einer bestimmten Menge Amidoazobenzol. Und Phenylenbraun zeigt im reinen Zustande ungefähr die dreifache tinctoriale Kraft. Es geht daraus hervor, dass für verschiedene Farbstoffe, die gleichen Gruppen angehören, die tinctoriale Kraft im Verhältniss zu den salzbildenden Eigenschaften steht, dass dagegen der Farbenton in einer bestimmten Richtung sich mit dem Molekulargewicht ändert.

Star Works, Brentfort 31. März 1877.

169. B. Nietzki: Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe.

(Eingegangen am 11. April.)

Dem Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid von Griess und Martius) entsprechende Toluylderivate waren bisher noch nicht beschrieben, obwohl einzelne derselben dem Fabriktechniker schon hie und da durch die Hände gegangen sein mögen.

Versuche der HH. A. W. Hofmann und A. Geyger¹⁾, die dem Paratoluidin entsprechende Verbindung darzustellen, hatten nur immer zu dem isomeren Diazoamidotoluol geführt.

Ich war bei meinen eigenen Versuchen nicht glücklicher, so lange ich von Paratoluidin ausging, ein ganz anderes Verhalten zeigte in dieser Hinsicht jedoch das Orthotoluidin.

Leitet man durch die auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmende Base einen mässig raschen Strom salpetriger Säure, so wird das Gas lebhaft absorbirt und in kurzer Zeit ist das Toluidin in ein tiefbraunes, dickflüssiges Oel verwandelt.

Man überlässt dasselbe einige Stunden sich selbst, wäscht es dann mit Wasser, und zur Entfernung von etwas gebildetem Kressol mit verdünnter Natronlauge, und kocht es schliesslich wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus.

Aus den heissfiltrirten Auszügen scheiden sich, namentlich wenn man denselben noch etwas concentrirte Salzsäure zusetzt, reichliche Mengen silberglänzender Krystallblättchen aus, welche das Chlorhydrat des entsprechenden Amidoazotoluols sind.

¹⁾ Diese Berichte V, S. 475.