

Anilingelb, 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.

Dasselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, und schliesslich durch Abwaschen mit Ammoniak die Base daraus in Freiheit gesetzt.

Sie schied sich in Gestalt eines gelbbraunen, in kurzer Zeit krystallinisch erstarronden Oels ab.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde dieselbe in Gestalt dünner, goldglänzender Blättchen erhalten, aus unverdünntem Alkohol konnten dagegen grössere, tafelförmige Krystalle erzielt werden, welche, von dunkelgelber Farbe, einen prachttvoll blauen Flächenschimmer zeigten.

Der Körper schmilzt fast genau bei 100° C. Einmal geschmolzen bleibt er lange im Zustande der Ueberschmelzung. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{15}N_3$.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	74.66	74.75	74.57
H	6.66	7.17	6.86
N	18.67	—	—

100.0.

Versuch II bezieht sich auf eine nochmals umkrystallisirte Substanz.

In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Amidoazotoluol mit dem Amidoazobenzol viel Aehnlichkeit. Wie dieses bildet es schon durch Wasser zersetzbare Salze. Die saure Lösung derselben ist gleichfalls schön roth gefärbt, zeigt jedoch einen mehr gelblichen Ton. Die Salze selbst zeigen jedoch im trockenen Zustande nicht den stahlblauen Schimmer der Benzolverbindung, ihre Farbe ist vielmehr ein blosses Orange gelb.

Das Chlorhydrat bildet dünne, langgestreckte Täfelchen, die sich gewöhnlich krummbiegen.

Bei 100° verliert es Salzsäure, im Vacuum getrocknet zeigt es die der Formel $C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl$ entsprechende Zusammensetzung.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
	13.57 Cl	13.75	13.52 Cl

Es löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in heissem, salzsäurehaltigen Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Durch reines Wasser wird es zersetzt.

Das Chlorplatinat ist ziemlich beständig, es wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit wässrigem Platinchlorid in Gestalt feiner, brauner Täfelchen erhalten, die sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Bei 100° getrocknet entspricht es der Formel $(C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

	Theorie.	Versuch.
Pt	22.88	22.71.

Das Nitrat ist dem Chlorhydrat ähnlich. Das Sulfat zeichnet sich auch hier durch viel geringere Löslichkeit aus.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit wässriger Silbernitratlösung, so scheiden sich goldgelbe Blättchen eines Silberosalzes aus. Die Verbindung ist jedoch sehr loser Natur, und verschiedene Silberbestimmungen ergaben keine constante Zahl.

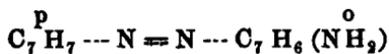
Da nach Kekulé's Untersuchungen das Diazoamidobenzol durch blosse Berührung mit Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol übergeführt wird, so liegt der Gedanke nahe, dass das Diazoamidotoluol mit Toluidinsalzen eine ähnliche Umwandlung erleide.

Die Diazoverbindung lässt sich sehr bequem nach einer von V. Meyer und Ambühl¹⁾ für das Diazoamidobenzol gegebenen Vorschrift darstellen. 2 Theile Paratoluidin und 1 Theil Amylnitrit werden in 8—10 Theilen Aether gelöst und an einem mässig warmen Ort der Verdunstung überlassen. Man erhält einen Brei von gelben Krystallnadeln, welche, mit kaltem Alkohol gewaschen, das Diazoamidotoluol im Zustande der Reinheit darstellen.

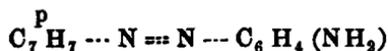
Bringt man diesen Körper in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Paratoluidin zusammen, so findet allerdings eine Zersetzung statt, dieselbe scheint jedoch nicht im angedeuteten Sinne zu verlaufen.

War das angewandte Paratoluidin völlig rein, so erhält man auf Zusatz von Säure zu der Reactionsmasse keine Spur der für die Salze der übrigen Amidoazoverbindungen charakteristischen rothen Färbung.

Ganz anders gestalten sich die Erscheinungen, wenn man den Körper mit einem Orthotoluidin- oder einem Anilinsalz in Berührung bringt. Hier gelingt es mit grosser Leichtigkeit, Körper zu erzeugen, die vollkommen den Charakter der Amidoazoverbindungen besitzen. Offenbar wird hier Paratoluidin eliminirt, und ein Orthotoluidin- oder Anilinrest tritt in die Verbindung ein. Der im ersteren Fall entstehende Körper kann als Orthoamidoparaazotoluol



der im zweiten Fall gebildete als Amidobenzolparaazotoluol



betrachtet werden.

Die Schwierigkeit der Nomenclatur ist hier nicht zu verkennen. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht in folgender Weise: Man übergiesst die Diazoverbindung mit der 8—10fachen Menge Alkohol und fügt etwas mehr als die theoretische Menge des Chlorhydrats

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1074.

der entsprechenden Base hinzu. Gewöhnlich erwärmt sich das Gemisch von selbst etwas und es tritt schwache Stickstoffentwicklung auf. Sobald letztere vorüber und die Krystalle der Diazverbindung verschwunden sind, was gewöhnlich innerhalb 4—5 Stunden der Fall ist, thut man wohl, den Process zu unterbrechen, da sonst leicht Harzbildung eintritt.

Man fügt zu der tiefgelbbraunen Flüssigkeit eine grössere Menge verdünnter Salzsäure und kocht bis zur Verjagung des Alkohols und etwas gebildeten Kressols.

Das aus den rothen Lösungen beim Erkalten krystallisirende Chlorhydrat wird wie das der vorigen Verbindung gereinigt und mit der daraus abgeschiedenen Base im Uebrigen wie oben verfahren.

Das durch Einwirkung von Orthotoluidin erhaltene Orthoamido-paraazotoluol



ist im freien Zustande der reinen Orthobase sehr ähnlich. Die tafelförmigen Krystalle zeigen jedoch weniger von dem schönen Dichroismus der letztern.

Der Schmelzpunkt liegt bei 127—128° (uncorr.) stimmt also fast mit dem des Amidoazobenzols überein (nach Griess und Martius 130°, nach G. Schmidt 127.4°.)

Auch in seinen sonstigen Eigenschaften näherte sich der Körper mehr dem Amidoazobenzol. Die Salze zeigen denselben stahlblauen Glanz und ihre saure Lösung ist mehr carmoisinroth gefärbt.

Die Analyse der Base bestätigte die obige Formel.

	Theorie.	Versuch.	
	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	I.	II.
C	74.66	74.77	74.93
H	6.66	7.06	6.93
N	18.67	—	—

100.0.

Das Chlorhydrat bildet zinnberrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex. Im Vacuum getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung der Formel C₁₄ H₁₅ N₃ HCl.

	Theorie.	Versuch.
Cl	13.57	13.54.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist es seinem Isomeren völlig ähnlich.

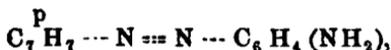
Das Chlorplatinat bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, violett schimmernde Nadeln. Bei 100° getrocknet hielten sie noch circa 5 pCt. Wasser zurück, welches erst bei 130° entwich.

Das wasserfreie Salz entspricht der Formel



	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Pt	22.88	22.87	22.86.

Die übrigen Salze sind dem Chlorhydrat ähnlich, mit Ausnahme des gleichfalls viel schwerer löslichen Sulfats. — Amidobenzolpara-azotoluol



durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Paradiazoamidotoluol dargestellt, ist fast die schönste der hier beschriebenen Verbindungen.

Die Base krystallisirt in zolllangen, dunkelgelben Nadeln mit prachtvoll blauem Schimmer. Sie schmilzt bei 147° (uncorr.). Die Analyse bestätigt die obige Formel.

	Theorie.	Versuch.
	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$	
C	73.93	74.01
H	6.16	6.43
N	19.90	—

100.0.

Das Chlorhydrat bildet rosenrothe, rhombische Täfelchen mit perlmutterartigem Glanz. Im Vacuum getrocknet, entspricht es der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{HCl}$.

	Theorie.	Versuch.
Cl	14.34	14.69.

Das Platinsalz bildete feine, braune Nadeln die ebenfalls erst bei 130° völlig trocken wurden.

	Theorie.	Versuch.
	$(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$	
Pt	23.67.	23.31.

Der Körper giebt ausserdem ein beständiges und für die Analyse gut geeignetes Silbersalz. Dasselbe scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit wässriger Silbernitratlösung in Gestalt goldgelber Schuppen aus.

Bei 100° getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel

	Theorie.	Versuch.
	$(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3)_2 \text{AgHO}$.	
Ag	19.74	19.50.

Es bleibt hier noch übrig, das Metatoluidin in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen. Bis jetzt hat es mir noch an dem nicht leicht zu beschaffenden Material gefehlt.

Aus den bisherigen Versuchen scheint nun hervorzugehen, dass das Paratoluidin nicht im Stande ist, in diesen Verbindungen als amidirte Gruppe zu fungiren.

Der Grund dafür wäre nicht schwer einzusehen.

Nach den Untersuchungen von Martius¹⁾ und Griess, sowie nach denen von G. Schmidt²⁾ bildet sich bei Reduction von Amidoazobenzol das β -Phenylendiamin von Hofmann, dem nach neueren Untersuchungen allgemein die Parastellung zugeschrieben wird.

Der Umstand, dass das Amidoazobenzol beim Oxydiren reichlich Chinon bildet, spricht ferner dafür, dass in dem amidirten Rest die Amidogruppe zur Azogruppe in der Parastellung steht.

Da nun im Paratoluidin die zweite Parastelle durch die Methylgruppe besetzt ist, so wird es kaum derartige Verbindungen eingehen können.

Ich muss hier bemerken, dass es mir nicht gelingen wollte, aus dem Orthotoluidin die entsprechende Diazoamidoverbindung darzustellen.

Wurde dasselbe in der Kälte mit Amylnitrit behandelt, so bildete sich ein gelbbraunes Oel, aus dem selbst bei längerem Stehen nichts krystallisirte. Das Verhalten gegen Säuren zeigte, dass hier schon zum grössten Theil die Amidoazoverbindung vorlag, die gleichzeitige Entwicklung von Stickgas und Kressol liess jedoch auch auf das Vorhandensein eines Diazokörpers schliessen.

Ich unternahm diese Arbeit hauptsächlich, weil dieselbe in naher Beziehung zur Constitutionsfrage des Rosanilins steht.

Schon bei Entdeckung des Amidoazobenzols hatten die HH. Griess und Martius³⁾ durch Einwirkung von Anilinnitrat auf dasselbe einen blauen Farbstoff erhalten, der später von den HH. A. W. Hofmann⁴⁾ und A. Geyger näher untersucht und seitdem unter dem Namen Azodiphenylblau bekannt ist.

Da dem Azodiphenylblau die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ zukommt, so lag es nahe, dasselbe als Homolog des Rosanilins aufzufassen. Die HH. Hofmann und Geyger wiesen bereits darauf hin, dass aus Amidoazotoluol und einem Anilinsalz wahrscheinlich Rosanilin darzustellen sein würde.

Diese Voraussicht gewann noch mehr an Wahrscheinlichkeit durch die Arbeit der HH. v. Dechend und Wichelhaus,⁵⁾ welche das Azodiphenylblau durch Einwirkung von Nitrobenzol auf reines Anilin darstellten, während bei Gegenwart von Toluidin bekanntlich Rosanilin gebildet wird.

Da nach Rosenstiehl die verschiedenen Toluidine verschieden isomere Rosaniline bilden, so war hier die Bildung von solchen vor-

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. 1866. 132.

²⁾ Zeitschr. f. Ch. 1869. 417.

³⁾ Monatsberichte d. Akademie 1865. S. 640.

⁴⁾ Diese Berichte V. S. 472.

⁵⁾ Diese Berichte VIII. 1609.

auszusehen, einmal bei Einwirkung der verschiedenen Amidoazotoluole auf Anilin und das andere Mal bei Einwirkung des Amidoazotoluolbenzols auf die verschiedenen Toluidine.

Wider Erwarten wurde jedoch bei keiner dieser Reactionen Rosanilin gebildet.

Die reine Orthotoluolverbindung gab beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat und Alkohol auf 160° einen rothen Farbstoff. Wenige Versuche reichten jedoch aus, um denselben als vom Rosanilin völlig verschieden zu charakterisiren.

In seinem Verhalten nähert er sich vielmehr dem Magdalaroth und dem Safranin. Er löst sich mit rother Farbe in Wasser, aus dieser Lösung lässt sich jedoch durch verdünnter Alkalilauge die Base nicht fällen.

Während Rosanilin durch concentrirte Salzsäure entfärbt wird, löst sich der vorliegende Körper darin mit tiefblauer Farbe. Durch Wasserzusatz wird das ursprüngliche Roth wieder hergestellt.

Die Para-Orthoverbindung gab mit Anilinchlorhydrat ein röthliches Violett. Diesem sehr ähnlich ist der aus der Toluolbenzolverbindung mit Orthotoluidin erzeugte Körper. Mit Paratoluidin erzeugt dieses dagegen einen blauvioletten Farbstoff.

Nach den vorliegenden Analogien ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass alle diese Körper Isomere des Rosanilins sind. Gleichzeitig glaube ich jedoch aus diesen Thatsachen schliessen zu können, dass das Rosanilin nicht dieser Reihe angehört.

Alle die hierher gehörigen Verbindungen zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen reducirende Agentien. Kocht man sie beispielsweise mit Zinkstaub, so tritt die Erscheinung ein, auf welche Hr. Hofmann beim Naphtalinroth den bekannten schönen Vorlesungsversuch gegründet hat. Die Flüssigkeit wird entfärbt, färbt sich jedoch bei Berührung mit der Luft augenblicklich wieder.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Safranin, das Manvein und das Chrysanilin.

Während hier die Oxydation eine glatte ist, gelingt es nicht, das Leucanilin wieder glatt in Rosanilin überzuführen. An der Luft oxydirt sich dasselbe nur sehr wenig. Durch Sauerstoff übertragende Agentien, wie Thierkohle, Platinchlorid oder Chromsäure erhält man zwar rothgefärbte Flüssigkeiten, wenn man jedoch das kolossale Färbvermögen des Rosanilins in Rechnung bringt, müssen die davon gebildeten Mengen als verschwindend klein betrachtet werden.

Dieses Verhalten, welches dem Rosanilin und seinen Derivaten eine fast isolirte Stellung in der Reihe der Benzolforbstoffe anweist, darf wohl kaum als zufällig angesehen werden, sondern deutet offenbar auf eine Verschiedenheit der Constitution. Vielleicht darf man annehmen, dass alle Körper, welche das obige Verhalten zeigen, zwei

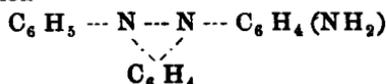
Stickstoffatome in der den Azoverbindungen zukommenden Bindung enthalten, während nach Gräbe und Caro im Rosanilin nur Amid- und Imidgruppen vorhanden sind.

Ueber eine nähere Untersuchung der obigen Farbstoffe, welche im Gange ist, hoffe ich der Gesellschaft in einiger Zeit Mittheilung machen zu können.

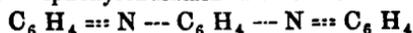
Ein sicherer Schluss auf die Constitution dieser Körper lässt sich vorläufig noch nicht ziehen.

Die Annahme, dass beispielsweise bei Bildung des Azodiphenylblaus die Phenylgruppe ein Wasseratom des vorhandenen Ammoniakrestes ersetzt, ist an sich wenig wahrscheinlich, wird aber völlig unhaltbar durch die von v. Dechend und Wichelhaus beobachtete Thatsache, dass die Verbindung beim Erhitzen Ammoniak abspaltet, und in die als Triphenylendiamin beschriebene Base übergeht.

Andererseits wäre es wahrscheinlicher, dass eine Phenylengruppe zwischen die doppelt gebundenen Stickstoffatome tritt und ein Körper von der Constitution



entstände. Dem Triphenylendiamin würde alsdann die Formel



zukommen.

Vor Allem bleibt hier auszumachen, wieviel vertretbare Wasserstoffatome in diesen Körpern vorhanden sind. Nach der obigen Constitutionsformel dürften dieses nur zwei sein.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

170. J. H. van't Hoff: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung.

(Eingegangen am 11. April.)

Da man sich in den letzteren Jahren mehrfach mit der sogenannten Geschwindigkeit einer chemischen Reaction¹⁾ beschäftigt hat, ist es vielleicht zeitgemäss hier eine Frage zu erörtern, die im nächsten Zusammenhang damit steht, und deren Lösung von mathematischer Seite her etwas überaus Elegantes hat. Es handelt sich namentlich um die ausgedehnte Arbeit von Berthelot und Péan de St. Giles²⁾

¹⁾ Siehe u. A. Berthelot. Ann. Chim. Phys. (8) LXVI. 110. Harcourt und Esson. Journ. Chem. Soc. (2) V. 460. Lemoine. Ann. Chim. Phys. (4) XXVII 289. Williamson. Roy. Soc. Proc. XVI. 72. Hurter. Chem. News. XXII. 193. Boguski. Diese Berichte IX. 1646.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (8) LXV. 385; LXVI. 5; LXVIII. 225.