

produkte entsprechen jenen der reinen Blausäure. Glyoxylsäure konnte ich nicht gewinnen. Der Versuch wurde zweimal mit einerlei Erfolg ausgeführt.

Darmstadt, 6. Juni 1877.

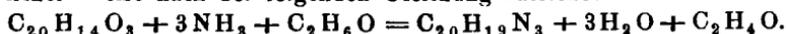
291. R. S. Dale u. C. Schorlemmer: Ueber die Umwandlung des Aurins in Rosanilin.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Im Anschluss an unsere letzte Mittheilung möchten wir noch Folgendes bemerken:

Wenn man Aurin mit weingeistigem Ammoniak längere Zeit auf 150° erhitzt, so geht das erst gebildete Rosanilin in Leukanilin über. Dieses ist leicht verständlich; der Alkohol wirkt bei der hohen Temperatur und in Gegenwart von Ammoniak als Reductionsmittel.

Hieraus könnte man schliessen, dass Rosanilin aus Aurin in ähnlicher Weise nach der folgenden Gleichung entstehe:



Dass dieses jedoch nicht der Fall ist, ergibt sich daraus, dass Rosanilin sehr leicht sich bildet, wenn man Aurin mit wässrigem Ammoniak 20 Stunden auf 120° erhitzt. Lässt man die Temperatur auf 180—200° steigen, so entstehen neben Rosanilin andere farblose Körper, welche die grösste Aehnlichkeit mit denen haben, welche Liebermann durch Erhitzen von Rosanilin mit Wasser erhielt.

292. A. Ladenburg: Condensationsvorgänge in der Orthorsihe.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 2. Juni.)

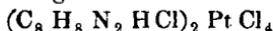
4) Toluylendiamin und Ameisensäure.

Erhitzt man gleiche Theile von Orthotoluylendiamin (Parametoluylendiamin Schmelzpunkt 89°)¹⁾ und Ameisensäure längere Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann ab, so erhält man, nachdem Wasser, Ameisensäure etc. übergegangen sind, bei sehr hoher Temperatur ein Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Alle Versuche, diesen Körper durch Umkrystallisiren oder andere Mittel zu reinigen, sind bis jetzt gescheitert²⁾. Es wurde daher von einer Analyse desselben abgesehen, da seine Zusammensetzung unzweifelhaft aus dem Folgenden hervorgeht.

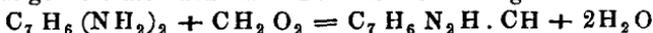
¹⁾ Vergl. Liebig's Ann. 158, 351.

²⁾ Er löst sich allerdings ziemlich leicht in Alkohol, hinterbleibt aber beim Verdunsten als Syrup.

Der Körper lös: sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure und wird durch NH_3 aus der Lösung wieder als Oel ausgefällt. Er ist also eine Base. Das salzsaure Salz derselben ist in Wasser so leicht löslich, dass es erst nach vollständigem Verdampfen des letztern krystalinisch erhalten wird. Mässig concentrirte Lösungen desselben geben mit Pt Cl_4 versetzt einen gelben Niederschlag. Das so gewonnene Platindoppelsalz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird dann in schönen gelben Prismen gewonnen, deren Zusammensetzung durch Analyse festgestellt zur Formel



fürten. Die Zusammensetzung der oben erwähnten, aus Toluylendiamin und Ameisensäure gewonnenen Base ist daher $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{N}_2$ und die stattgehabte Reaction kann durch die Gleichung



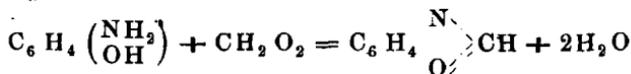
ausgedrückt werden. Darnach ist die Base Methenyltoluylendiamin. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 98° und 101° .

5) Ortho-Amidophenol und Ameisensäure.

Werden gleiche Theile von Ameisensäure und Orthoamidophenol längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestillirt, wobei das über 150° siedende besonders aufgefangen wird, so erhält man ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Geruch des Aethenylamidophenol (vergl. d. Ber. 1876, 1524). Dasselbe wird mit trockenem Kaliumcarbonat von Ameisensäure befreit, worauf es beim Stehen fast vollständig zu schönen, wasserhellen glasglänzenden Krystallen erstarrt. Zur weiteren Reinigung ward dasselbe wiederholt destillirt, die Hauptmenge ging bei 182.5° über, und zeigte bei der Verbrennung und Stickstoffbestimmung eine der Formel



entsprechende Zusammensetzung. Danach kann man die Verbindung als Methenylamidophenol bezeichnen und ihre Entstehung durch die Gleichung



darstellen.

Das Methenylamidophenol krystallisirt in wohlausgebildeten, wie es scheint, monoklinen Prismen (die Messung ist noch nicht ausgeführt). Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 30.5° , der Siedepunkt bei 182.5° . Die Dampfdichtebestimmung im Anilindampf genommen, ergab als Molekulargewicht die Zahl 112.5, die Formel verlangt 119. An der Luft ist das Methenylamidophenol viel beständiger als Aethenylamidophenol. Auch durch Wasser scheint es nur langsam verändert zu werden, so dass es mir überhaupt noch nicht gelungen ist, das

Formylamidophenol darzustellen. Dagegen gelingt die vollständige Zerlegung des Körpers sehr leicht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse von hübschen Nadeln. Diese Krystalle von der Mutterlange getrennt und aus Wasser umkrystallisirt, zeigten die Zusammensetzung des salzsauren Amidophenols. Aus der Lösung desselben konnte durch kohlen-saures Natron das Orthoamidophenol in den regelmässigen Tafeln mit dem Schmelzpunkt 170° gewonnen werden.

6) Amidophenol und Oxalsäure.

Diese Versuche haben bisher noch zu keinem bestimmten Resultat geführt, ich werde sie daher nur kurz erwähnen. Werden gleiche Mengen von Oxalsäure und Orthoamidophenol bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt und die zurückbleibende, stark gefärbte Masse vielfach aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man schliesslich farblose Nadeln, deren Formel ich jedoch nicht mit Sicherheit anzugeben vermag.

7) Orthotoluyldiamin und Phtalsäureanhydrid.

Es wurden 2 Theile Phtalsäureanhydrid mit 1 Theil Orthotoluyldiamin in einer Retorte längere Zeit erhitzt, bis kein Wasser mehr abdestillirte und die Masse ruhig floss. Der Rückstand in der Retorte wurde nach dem Erkalten pulverisirt und mit Lösungen von kohlen-saurem Natron in gelinder Wärme behandelt. Der darin unlösliche Theil wurde dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt und so in hübschen, meist noch gelblich gefärbten, dicken, glänzenden Prismen erhalten. Die Analysen führten zur Formel



wonach die Verbindung als Diphtalyltoluyldiamin



angesehen werden muss und dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Phtalanil



entspricht.

Das Diphtalyltoluyldiamin ist in den meisten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Aceton und selbst Toluol sehr schwer löslich, es schmilzt ohne Zersetzung bei einer über 270° liegenden Temperatur und besitzt weder alkalische noch saure Eigenschaften. Bei der Bildung desselben hat keine innere Condensation stattgefunden, wie sich schon aus der Analogie desselben mit dem Phtalanil ergibt. Ich hatte nun gehofft, diesen Körper als Ausgangspunkt benutzen zu können, um daraus durch Entziehung von CO_2 condensirte Produkte zu gewinnen, ähnlich wie mir dies bei dem Phtalylamidophenol gelungen war. Doch sind die betreffenden Versuche, ebenso wie die-

jenigen, welche eine Kohlensäureentziehung bei dem Phtalanil bezweckten, bisher resultatlos geblieben. Ich begnüge mich deshalb hier mitzutheilen, dass bei der trockenen Destillation des Diphtalyltoluylendiamins ein grosser Theil verkohlt, während die kleine Menge übergehender Substanz schon im Aeusseren sehr an den ursprünglichen Körper erinnert, und wie die Analyse erwiesen hat, auch in der Zusammensetzung mit dem Diphtalyltoluylendiamin übereinstimmt.

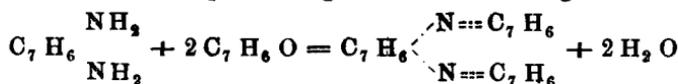
8) Orthotoluylendiamin und Bittermandelöl.

1 Theil Toluylendiamin wurde mit 2 Theilen Bittermandelöl übergossen, wobei Erwärmung stattfand. Das Gemisch wurde dann in einem offenen Kolben, der in ein Oelbad tauchte, mehrere Stunden auf 180° erhitzt, wobei beträchtliche Mengen von Wasserdämpfen entweichen. Nach dem Erkalten findet man im Kolben eine harte Masse, die pulverisirt und mit heisser verdünnter Salzsäure erschöpft wird. Aus den so gewonnenen Lösungen erhält man beim Stehen ölige oder auch krystallinische Ausscheidungen, die gesammelt und noch mehrfach aus heisser verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Man erhält so ein in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, dessen Analysen aber bisher zu keiner bestimmten Formel geführt haben. Dagegen führt die Untersuchung der zugehörigen Base sehr leicht zum Ziel. Wird das salzsaure Salz in wässriger Lösung oder auch in Wasser suspendirt mit NH_3 versetzt, so entsteht ein zunächst meist öliges aber sehr bald krystallinisch erstarrender Niederschlag, der durch mehrfaches Krystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Die Analyse der so gewonnenen Base führen zur Formel



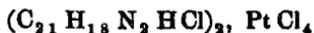
wonach ihre Entstehung nach folgendem Schema erfolgt ist:



und ihr der Name Dibenzyltoluylendiamin beigelegt werden darf.

Dieselbe krystallisirt in glänzenden wasserhellen Prismen, ist in Wasser kaum, in Alkohol leicht, namentlich in der Wärme löslich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 188° und 191° . In verdünnten Säuren ist die Base nicht leicht löslich. So löst sie sich, wie schon oben erwähnt, in verdünnter Salzsäure erst beim Erwärmen und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz aus. Dieses ist in Alkohol leichter als in Wasser löslich. Die Lösungen werden durch PtCl_4 gefällt. Das so gewonnene Platindoppelsalz scheint sowohl in heissem Wasser, wie in heisser Salzsäure fast unlöslich zu sein, dagegen lässt es sich aus verdünntem heissem Alkohol umkry-

stallisiren und wird so in Warzen erhalten. Die Platinbestimmung desselben gab ein mit der Formel



übereinstimmendes Resultat.

Auch andre Aldehyde scheinen mit dem Toluyldiamin ähnliche Körper zu liefern, wenigstens habe ich auch durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Orthotoluyldiamin eine condensirte Base erhalten, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Man darf übrigens, wie ich glaube voraussetzen, dass auch die isomeren der Meta- und Parareihe zugehörnden Diamine mit den Aldehyden ähnliche Condensationsprodukte liefern, da hier nicht die für die Orthoreihe charakteristische innere Condensation vorliegt. Und auch nach dieser Richtung sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Ehe ich zur Beschreibung einiger andern Versuche, Condensationen des Orthotoluidins und dessen Derivate betreffend, übergebe, will ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass diese Versuche über innere Condensationsvorgänge und ganz speciell diejenigen, von denen im Folgenden die Rede sein soll, in engem Zusammenhang stehen mit einer Untersuchung, die ich schon vor 4 Jahren begonnen habe, und deren Ziel die Synthese des Indigblau auch heute noch nicht erreicht ist. Dies ist der Grund, wesshalb ich bisher davon geschwiegen habe. Auch kürzlich, als ich einige andre Condensationsvorgänge in der Orthoreihe beschrieb und die Allgemeinheit dieser Reactionen andeutete, habe ich absichtlich den Indigo und seine Derivate nicht mit aufgenommen. Da nun aber seit jener Zeit, und wohl auch in Folge jener Abhandlung, die Synthese des Indigo als mit solchen Reactionen im Zusammenhang stehend, in Aussicht genommen wurde, so will ich nicht länger zögern, wenigstens einige hierher gehörige Versuche mitzutheilen.

Werden wässrige Lösungen von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid stehen gelassen, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit blaue Flocken ab, die mehr und mehr zunehmen. Nach 24stündigem Stehen wurden dieselben von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt und mit heisser verdünnter Salzsäure so lange gewaschen, bis keine Eisenreaction im Waschwasser mehr nachzuweisen war, alsdann wurde zunächst mit verdünnter Sodalösung und schliesslich mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen. Der Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein violettblaues Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether etc. so gut wie unlöslich ist. Dasselbe enthält kein Chlor und hinterlässt beim Verbrennen Spuren (etwa 0.5 pCt.) von Asche. Durch Salzsäure geht die blaue Farbe in eine grünliche über, was wahrscheinlich mit der Aufnahme von Salzsäure zusammenhängt. Der Zusatz von sehr verdünnten Sodalösungen oder Behandlung mit heissem Wasser stellen die blaue Farbe des Körpers

wieder her. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für den Körper und zwar das einzige, das ich bisher kenne, ist Anilin. Er löst sich darin sehr leicht mit sehr schöner kornblauer Farbe auf, wenige Tropfen dieser Lösungen genügen, grosse Mengen von Alkohol blau zu färben. Der Körper ist ein Farbstoff, mit dem man auf Baumwolle und Seide blaue Töne hervorrufen kann. Die genannten Eigenschaften nähern das Toluidinblau, wie ich den Körper vorläufig bezeichne, dem Indigblau, von dem er sich jedoch sonst wesentlich unterscheidet. Zunächst ist er nicht unzersetzt flüchtig, dann habe ich damit bisher keine Küpe, d. h. kein farbloses lösliches, an der Luft blau werdendes Reductionsprodukt erhalten können. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Toluidinblau wesentlich anders denn Indigo. Allerdings löst es sich darin bei gelindem und längerem Erwärmen mit blauer Farbe auf und man erhält beim Eingiessen in Wasser eine blaue Lösung, die jedoch an der Luft alsbald wieder farblos wird.

Ueber die Zusammensetzung des Toluidinblaus will ich mich hier noch nicht aussprechen trotz der vielfachen Analysen, die davon ausgeführt wurden. Diese stimmen nicht gut untereinander überein, was begreiflich ist, weil der Körper sehr schwer verbrennbar und schwer zu reinigen ist, doch hoffe ich später mit einem in Anilin gelösten und daraus wieder abgeschiedenen Präparat zum Ziel zu gelangen. Einstweilen habe ich geglaubt die Untersuchung des Toluidinblaus verschieben zu dürfen, um zunächst zu versuchen, ob nicht aus Derivaten des Orthotoluidins mittelst derselben Reaction Indigblau entstehe.¹⁾ Ich glaube nämlich auch hier eine für die Orthoreihe charakteristische Umsetzung vor mir zu haben, denn das salzsaure Paratoluidin erzeugt mittelst Eisenchlorid keine Spur eines blauen Niederschlags. Allerdings wird ein solcher in Anilinsalzen hervor gebracht (vgl. auch Jahresbericht der techn. Chemie 1875, 954), doch mag er dort an die Anwesenheit von Pseudotoluidin gebunden sein, wenn er nicht mit der Bildung von Anilinschwarz zusammenhängt.

So wurde ich zur Untersuchung von Orthotoluidinderivaten geführt, über die ich noch kurz berichten werde.

Formoorthotoluid

Zunächst habe ich versucht diesen Körper nach der bekannten Methode d. h. durch Destillation des sauren oxalsauren Salzes darzustellen. Daher wurden gleiche Mengen von Orthotoluidin und trok-

¹⁾ Ich will hier beiläufig erwähnen, dass man beim Erhitzen von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid ein schwarzes Pulver erhält, und daneben deutlich den Chinongernch wahrnimmt. Es ist mir sogar leicht gelungen, durch Destillation von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid das Toluquinon (Schmelzpunkt 67°) zu gewinnen. Auch andre Orthoamidverbindungen z. B. das Orthoamidäthylbenzol bilden in derselben Weise Chinone, die in einer späteren Abhandlung beschrieben werden sollen.

kener Oxalsäure zusammengeschmolzen und destillirt. Sobald das Destillat krystallinisch erstarrte, wurde besonders aufgefangen, und dieses letztere aus heissem Alkohol wiederholt krystallisirt. Leichter und in grösseren Mengen erhält man den Körper, wenn man das Erhitzen nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortsetzt, dann den Retortenrückstand ausgiesst, nach dem Erkalten pulverisirt und mit Alkohol, Aether und mit verdünnter Salzsäure wäscht. Der dann bleibende weisse Rückstand wird entweder mehrmals aus heissem Toluol oder heissem Eisessig umkrystallisirt.

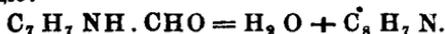
Die Analysen des so gewonnenen Körpers stimmen zur Formel $C_7H_7NH \cdot CHO$. Dasselbe stellt verfilzte Nadeln dar, die bei 211° schmelzen, in Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, und in kochendem Alkohol wenig löslich sind, sich aber leicht in heissem Toluol und heissem Eisessig lösen.

Ich habe einige Zersetzungen desselben untersucht, bin aber sehr bald zur Ueberzeugung gelangt, dass diese Verbindung nicht als Formopseudotoluid aufgefasst werden dürfe, sondern dass hier eine isomere oder wahrscheinlich polymere Verbindung vorliege. Diese Ansicht ward zur Gewissheit, als es mir gelang aus Orthotoluidin und Ameisensäure das wirkliche Formoorthotoluid zu gewinnen. Zur Unterscheidung von diesem werde ich den oben beschriebenen Körper einstweilen Isoformoorthotoluid nennen und behalte mir die Aufklärung seiner Constitution für später vor.

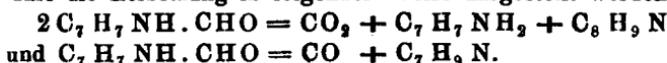
Werden Orthotoluidin und Ameisensäure zu gleichen Molekülen einige Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann destillirt, so erhält man, nachdem Wasser, Ameisensäure und etwas unverändertes Toluidin übergegangen sind, eine zwischen 278° und 292° siedende Flüssigkeit, die meist in der Vorlage sofort oder nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch wiederholte Destillation fixirt sich der Siedepunkt auf 288° . Um den Körper ganz rein zu haben, wird das erstarrte Destillat abgepresst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen stimmen genau zur Formel des Formopseudotoluid $C_7H_7 \cdot NH \dots CHO$. Der Schmelzpunkt liegt bei 56.5° — 57.5° , der Siedepunkt etwa bei 288° , eine genaue Angabe ist wegen geringer Zersetzung (s. u.) die beim Erhitzen auf diese Temperatur stattfindet, nicht möglich. In Alkohol ist das Formotoluid sehr löslich und krystallisirt daraus in hübschen wohlausgebildeten Tafeln. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Ameisensäure und Orthotoluidin zerlegt, von denen das letztere durch die von Beilstein angegebene Farbenreaction erkannt wurde. Hierdurch unterscheidet sich das Formopseudotoluid wesentlich von der oben beschriebenen damit isomeren Verbindung. Die letztere wird selbst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° nicht angegriffen.

Wird Formopseudotoluid mit Phosphorsäureanhydrid destillirt (auf 15 Gr. des ersteren etwa 2—3 Gr. des letzteren), so erhält man ein öliges Destillat, das bei der Rectification zwischen 194 und 197 (nicht corr.) siedet und sich bei der Untersuchung sowohl seinen Eigenschaften als auch seiner Zusammensetzung nach als Orthotoluidin erwies. Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Formopseudotoluid beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 300°. Beim Oeffnen entweicht ein mit blauer Flamme brennbares Gas (CO) und der Röhreninhalt besteht wenigstens grösstentheils aus Orthotoluidin. Daneben ist allerdings ein in Alkohol schwer löslicher Körper entstanden. Zur Darstellung grösserer Mengen dieser neuen Verbindung habe ich für zweckmässig befunden, Formopseudotoluid längere Zeit in einer nach aufwärts gerichteten Retorte zu erhitzen und dann zu destilliren, bis das Thermometer 300° zeigte. Das erhaltene Destillat aus Toluidin und Formotoluid bestehend, wurde von Neuem auf Formotoluid verarbeitet, während der Retortenrückstand, der beim Erkalten erstarrte, durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und darauf folgende Krystallisation aus Toluol gereinigt wurde. Der so gewonnene Körper stellt farblose glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 153° dar, die selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Toluol dagegen leicht löslich sind. Die vielfachen Analysen, die ich von der Verbindung gemacht habe, stimmen gut zur Formel C_8H_9N , während ich die Formel C_8H_7N erwartete, namentlich weil ich beim Erhitzen des Formotoluids stets Wasserbildung zu bemerken glaubte und mir daher die Zersetzung nach der folgenden Gleichung dachte:

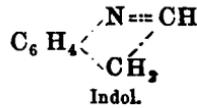
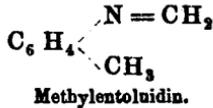
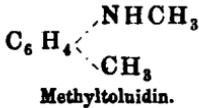


Dem ist aber nicht so, oder wenigstens habe ich den Körper C_8H_7N bisher nicht auffinden können. Die Produkte der Reaction sind Toluidin, der oben beschriebene Körper C_8H_9N , CO und CO_2 . Danach darf die Zersetzung in folgender Weise dargestellt werden:



Was den Körper C_8H_9N betrifft, so werde ich mich jetzt noch nicht über seine Constitution äussern, da ich seine Zersetzungen noch nicht genau studirt habe. Ich kann zwar angeben, dass er sich in heisser Salzsäure löst, dass er bei der Oxydation Toluchinon und bei der Einwirkung von Brom ein Bromadditionsprodukt zu liefern scheint, doch glaube ich darauf keine weiteren Schlüsse bauen zu dürfen. Immerhin aber möchte ich hinweisen, dass der Körper seiner Zusammensetzung, vielleicht auch seiner Constitution nach zwischen dem Methylorthotoluidin und dem Indol steht¹⁾. Man hat:

¹⁾ Möglich wäre auch, dass die Formel des Körpers verdoppelt werden müsste und würde dann vielleicht in eine schon bekannte Reihe von Verbindungen gehören.



Ob diese Anschauungen richtig und praktisch verwerthbar sind, darüber mögen spätere Versuche, die ich mir vorbehalte, entscheiden. Für heute will ich noch das Verhalten dieser Derivate des Toluidin gegen Eisenchlorid erwähnen. Isoformotoluid scheint weder in der Kälte noch beim Erhitzen davon angegriffen zu werden. Formotoluid dagegen verhält sich dem Toluidin durchaus ähnlich, während der Körper $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ in der Kälte von Eisenchlorid nur sehr langsam verändert wird. Ich habe schliesslich auch das Verhalten von salzsaurem Orthoamidoäthylbenzol gegen Eisenchlorid untersucht und gefunden, dass ein violettes Pulver gebildet wird, welches sich in Anilin beim Erhitzen mit blauer Farbe löst. Ueber die Zusammensetzung will ich mich aber hier noch nicht aussprechen.

Nachdem ich mich sonach überzeugt hatte, dass die Bildung solcher neutralen Farbstoffe durch Eisenchlorid eine ziemlich allgemeine Reaction sei, hat es mich natürlich interessirt, das Verhalten des Indols gegen Eisenchlorid kennen zu lernen und habe ich mir zu diesem Zweck Indol aus Eiweiss mittelst Pankreas dargestellt. Dasselbe wurde durch Eisenchlorid ziemlich rasch verändert, es entstand ein dunkles Pulver, welches durch Aether von Indol befreit wurde und dann eine graugrüne Farbe hatte. Dasselbe löst sich in Anilin mit brauner Farbe und ist nicht flüchtig. Es ist also keinesfalls Indigo. Ob ich nicht durch eine Modification des Verfahrens doch noch zum Ziel gelange, darüber werde ich später berichten, und hier nur noch meiner Ueberzeugung Ausdruck verleihen, wonach es möglich werden wird, aus Orthotoluidinderivaten zum Indigblau zu gelangen.

293. H. Weidel und M. v. Schmidt: Ueber eine Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungs-Methode.

Der kaiserl. Akademie zu Wien vorgelegt am 11. Mai.

(Eingegangen am 9. Juni.)

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen haben den Nachtheil, nicht von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein und liefern namentlich bei den Salzen der höheren sulfirten aromatischen Säuren häufig nur annähernde Resultate.

So wird bei den von Liebig, Kolbe, Debus, Russel, Carius etc. empfohlenen Methoden¹⁾, die sich alle auf die Umwand-

¹⁾ Siehe Fresenius, Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Auflage, 2. Band, Seite 78.