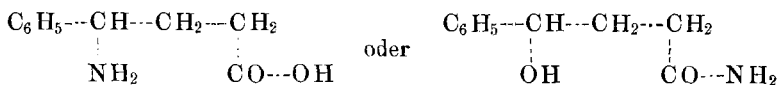


Lösung, ja schon, wenn es nur einen Tag an feuchter Zimmerluft steht.

Die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der neuen Verbindung — auch mit Alkalien entwickelt sie bei ganz gelindem Erwärmen Ammoniak — lässt es einigermaassen zweifelhaft erscheinen, welche der beiden Formeln:



ihr zukommt, d. h. ob sie eine Amidosäure oder ein Säureamid ist. Ich halte die erstere Formel für die wahrscheinlichere und glaube, dass die Verbindung der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Amidosäuren, den γ -Amidosäuren, ist, die, ähnlich wie die γ -Brom- und γ -Oxysäuren, ausserordentlich unbeständig sind und die gleiche Tendenz wie diese haben, in die beständigen Lactone überzugehen.

Strassburg, den 27. Januar 1884.

58. O. Fischer und G. Körner: Ueber Chrysanilin.

[Mitgetheilt von O. Fischer.]

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Ueber diesen seit mehr als 20 Jahren bekannten prächtigen Farbstoff ist seit den Arbeiten von A. W. Hofmann (1862 und 1869) wenig mehr bekannt geworden. In der Industrie ist die Substanz wegen zu hohen Herstellungskosten trotz ihrer Schönheit auch nicht zu einer hervorragenden Bedeutung gelangt.

Da sich dieser Körper, wahrscheinlich zusammen mit seinen Homologen, als Begleiter des Fuchsin findet, so war es natürlich für die Erkenntniss der complicirten Processe, welche in der Fuchsin-schmelze verlaufen, von Interesse, die Natur des Chrysanilins zu ergründen.

Schon bei Gelegenheit der ersten Arbeiten über Rosanilin von E. Fischer und mir hatten wir unsere Aufmerksamkeit dem Chrysanilin zugewandt. Wir fanden damals, dass diese Substanz, analog dem Fuchsin, eine Diazoverbindung bildet.

Seitdem habe ich diesen Gegenstand nicht aus den Augen verloren.

Vor etwa zwei Jahren hat sich nun im hiesigen Laboratorium Hr. W. Claus mit dem Chrysanilin beschäftigt. Seine Untersuchung

ergab das sehr bemerkenswerthe Resultat, dass Chrysanilin mit Salzsäure auf 160—180° erhitzt, glatt in Salmiak und in eine neue Substanz zerfällt, welche aus Chrysanilin durch Eliminirung einer Amidogruppe und Ersatz derselben durch Hydroxyl entsteht. Da Hr. Claus wegen veränderter Lebensstellung diesen Gegenstand nicht weiter verfolgen konnte, so überliess er mir freundlichst die Bearbeitung desselben.

Ein neues Streiflicht fiel auf das Chrysanilin durch die von Chr. Rudolph und E. Besthorn mit mir gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten über das von Rudolph entdeckte »Flavanilin«. Es war uns bei der Untersuchung dieses neuen Farbstoffs die grosse Aehnlichkeit desselben mit dem Chrysanilin aufgefallen. Flavanilin theilt mit Chrysanilin die Fluorescenz, die Beständigkeit, sowie ein analoges Verhalten zur Faser, so dass wir, seitdem das Flavanilin als Chinolinderivat erkannt war, nicht zweifelten, dass auch das Chrysanilin der Reihe der Chinolinfarbstoffe angehöre. Am Schlusse der Arbeit über das Flavanilin (diese Berichte XVI, S. 74) wurde bereits erwähnt, wie man von den Amidoderivaten complicirter Chinolinbasen, wobei speciell auf das Acridin hingewiesen wurde, wahrscheinlich noch manchen werthvollen Farbstoff erwarten könne.

Ich habe daraufhin vor einem Jahre mich mit der Oxydation des Chrysanilins beschäftigt, da ja, wenn der obenerwähnte vermutete Zusammenhang mit dem Flavanilin sich als richtig erwies, aus Chrysanilin bei energischer Oxydation Säuren der Chinolin- resp. Pyridinreihe zu erwarten waren. In der That erhielt ich zwar nicht aus Chrysanilin, wohl aber durch Oxydation des obenerwähnten von Claus entdeckten Körpers (Chrysophenol), eine krystallisirte Säure, welche bei der Destillation mit Kalkhydrat den intensiven Geruch der Pyridinbasen lieferte.

Die folgenden gemeinschaftlich mit Dr. Georg Körner ausgeführten Versuche haben nun die Chrysanilinfrage der Lösung zugeführt.

Diese Substanz ist als Diamidophenylacridin zu betrachten, da es uns gelang, nicht nur Phenylacridin aus Chrysanilin zu erhalten, sondern auch durch eine neue Synthese des Farbstoffes unsere theoretischen Ansichten über denselben zu bestätigen.

Das zu den Versuchen dienende Material (Phosphin von E. Oehler in Offenbach) wurde zunächst in folgender Weise gereinigt. Die getrocknete rohe Farbbase wurde mit Benzol ausgekocht, die filtrirte schön fluorescirende Lösung scheidet prächtige aus sternförmig gruppirten Blättchen oder Nadeln bestehende goldgelbe Krystalle der Benzolverbindung des Chrysanilins ab. Die Substanz verliert leicht einen Theil ihres Benzolgehaltes, so schon beim längeren Stehen im Vacuum. Die Analyse ergab daher nicht ganz genaue Zahlen, welche

indess mit der Annahme, dass die Substanz auf ein Molekül Chrysanilin ein Molekül Benzol enthält, ziemlich gut übereinstimmen.

Es war jedoch immerhin nur ein Theil der Robbase, welche aus Benzol gut krystallisirte, die Beimengungen der reinen Base (vielleicht Homologe, wie z. B. Chrysotoluidin) schieden sich aus der Mutterlauge amorph ab.

Aus der gereinigten Benzolverbindung lässt sich nun das Chrysanilin durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen goldgelben Nadeln erhalten. Reines Chrysanilin ist sehr beständig und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

Chrysophenol. Chrysanilin wurde nach den Angaben von Claus mit der 3—4fachen Menge concentrirter Salzsäure unter Druck einige Stunden auf 180° erhitzt. Die Röhren enthalten nun neben Salmiak gelbe Krystallmassen des salzsauren Salzes des Chrysophenols. Die Reindarstellung dieses letzteren ist sehr einfach. Man löst den Röhreninhalt in Wasser und trägt nun die Lösung in stark verdünnte Natronlauge ein, hierbei geht das Phenol mit hellgelber Farbe in Lösung, während unverändertes Chrysanilin zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung erhält man das Chrysophenol durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als gelbrothen Niederschlag. Die Substanz besitzt noch starkfärbende Eigenschaften, bildet wie Chrysanilin mit gewissen Säuren schwerlösliche Salze. Insbesondere sind das salzsaure und schwefelsaure Salz verhältnissmässig schwerlöslich. Man erhält diese Salze durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht in prächtigen hellgelben strahlig oder warzenförmig gruppirten Krystallaggregaten.

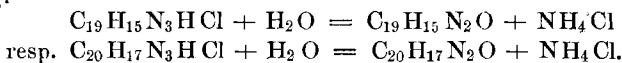
Das aus reinem salzsauren Salz mittelst Sodalösung gefällte Chrysophenol wurde nun aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln erhalten, welche im lufttrockenen Zustande ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Die bei 120—130° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Gefunden	Berechnet	
	für $C_{19}H_{15}N_2O$	für $C_{20}H_{17}N_2O$
79.3	79.4	79.7 pCt.
5.6	5.2	5.6 »

Der Körper ist schwerlöslich in Wasser, sowie in Benzol und Aether, sehr leicht in Alkohol, in ätzenden Alkalien löst er sich leicht auf, in kohlen-sauren Alkalien ist er nicht löslich. Sehr schön krystallisirt die Substanz aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol.

Das Chrysophenol entsteht also aus Chrysanilin nach der Gleichung:



Die Analyse entscheidet nicht allein über die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel.

Phenylacridin aus Chrysanilin. Die Bildung des Phenylacridins aus Chrysanilin liefert den Beweis, dass dem Chrysanilin die Formel $C_{19}H_{15}N_3$ zukommt, während die bisher angenommene Formel $C_{20}H_{17}N_3$ das nächsthöhere Homologe bezeichnet.

Genau in derselben Weise, wie früher E. und O. Fischer aus Paraleukanilin Triphenylmethan gewannen, haben wir aus Chrysanilin das Phenylacridin erhalten.

Wir haben bei diesen Versuchen direkt die Rohbase, wie man sie durch Fällen von Phosphinlösung mit Alkali erhält, genommen.

10 g Chrysanilin wurden in 50 g concentrirter Schwefelsäure, der man etwa 4–5 g Wasser zugemischt hatte, gelöst, und nun wurde in die sorgfältig abgekühlte Lösung ein Strom salpetriger Säure geleitet, bis nach kräftigem Durchschütteln ein deutlicher Ueberschuss an salpetriger Säure bemerkbar war. Beim Einleiten der salpetrigen Säure beobachtet man schon nach einigen Augenblicken eine deutliche Veränderung der Substanz; die vorher intensiv grüne Fluorescenz verschwindet und die Farbe der Lösung wird heller. Nachdem zur Verjagung der überschüssigen salpetrigen Säure ein Luftstrom durch die Lösung getrieben war, wurde nun die gebildete Diazoverbindung in 600 g siedenden absoluten Alkohols in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Entwicklung von Stickstoffgas aufgehört hat, resultirt eine intensiv gelbgrün fluorescirende Lösung. Der Alkohol wurde nun zum grössten Theil abdestillirt, mit Wasser einige Schmierer ausgefällt und die verdünnte schwefelsaure Lösung mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Es scheiden sich dabei röthlich gefärbte Flocken ab, welche ohne weitere Reinigung mit Wasserdampf behandelt wurden.

Wir verfahren dabei folgendermaassen. Die mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte Masse wurde im Oelbade auf 200° erhitzt und nun ein Wasserdampfstrom eingeleitet, indem man nach und nach die Temperatur des Oelbades auf 250° steigen liess. Sehr allmählich geht ein dickes, gelbes Oel über, welches im vorgelegten Kühler alsbald erstarrt. Wir krystallisirten die Substanz mehrere Male aus Alkohol um und erhielten sie nun in prächtigen Prismen vom Schmelzpunkte 181° . Die Substanz erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Phenylacridin der HHrn. Bernthsen und Bender (diese Berichte XVI, 1809). Unsere Substanz destillirt unzersetzt, zeigt die charakteristische Fluorescenz des Phenylacridins und wurde des Weiteren noch durch Ueberführen in das von Bernthsen und Bender beschriebene Hydrophenylacridin identificirt. Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

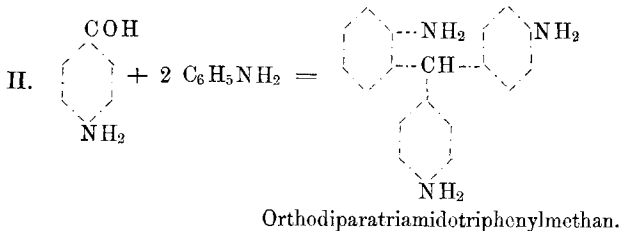
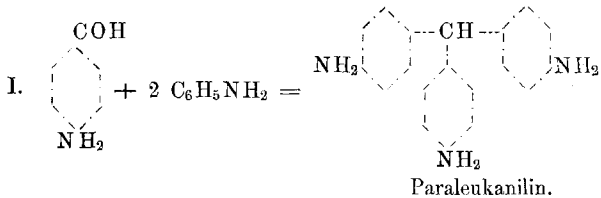
	Gefunden	Ber. für C ₁₉ H ₁₃ N
C	89.2	89.41 pCt.
H	5.4	5.1 »
N	5.5	5.49 »
	100.1	100.00 pCt.

In der alkoholischen Mutterlauge vom Phenylacridin sind noch ölige, zum Krystallisiren wenig geneigte Verbindungen enthalten, vielleicht Methylphenylacridine.

Das Chrysanilin erscheint somit als Diamidophenylacridin. Entstehungsweise des Chrysanilins beim Fuchsinprocess.

Da das Phenylacridin, wie seine Entdecker hervorheben, auch als Triphenylmethanderivat betrachtet werden kann, mit welchem Letzteren es auch die charakteristische Eigenschaft, sich mit Benzol zu verbinden, theilt (wie oben bemerkt, giebt auch das Chrysanilin eine Benzolverbindung), so lassen sich jetzt über das Vorkommen von Chrysanilin in der Fuchsinmelze neue Gesichtspunkte gewinnen.

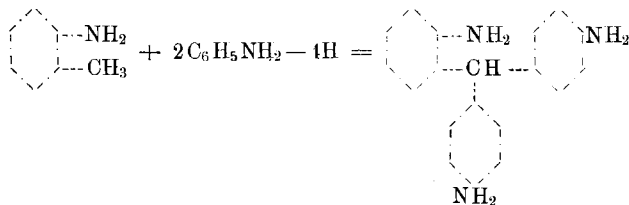
Zunächst könnte man annehmen, dass das Chrysanilin aus Paratoluidin und Anilin entstehe, indem der aus dem Paratoluidin durch Oxydation gebildete Paramidobenzaldehyd mit 2 Molekülen Anilin einerseits Paraleukanilin (Para-Condensation), andererseits ein Isomeres dieses letzteren Körpers erzeugt (Orthoparacondensation), wie folgende Formeln deutlicher machen sollen:



Die letztere Substanz würde dann durch weitere Oxydation in Chrysanilin übergehen.

Oder aber man könnte sich denken, dass bei der Chrysanilinbildung das Paratoluidin keinen Antheil hat, sondern dass das Ortho-

toluidin die Verkettung zum Phenylacridin hervorruft, wie es folgende Formeln zeigen mögen:



Orthodiparatriamidotriphenylmethan.

Drittens könnte man auch wohl die Annahme machen, dass in der Fuchsinschmelze sich Amidodiphenylamin bildet und dass aus dieser Substanz vermittelt der aus Toluidin gebildeten Amidobenzoësäure das Chrysanilinmolekül in derselben Weise erzeugt wird, wie das Phenylacridin aus Diphenylamin und Benzoësäure.

Neue Synthese des Chrysanilins.

Von den oben angedeuteten möglichen Bildungsweisen des Chrysanilins in der Fuchsinschmelze ist wohl diejenige die wahrscheinlichste, welche das Chrysanilin als ein Condensationsprodukt von Orthotoluidin und Anilin betrachtet.

Es ist uns wenigstens gelungen, durch eine neue Synthese des Farbstoffes diese letztere Anschauungsweise wahrscheinlich zu machen.

Hr. E. Renouf (diese Berichte XVI, 1304) hat vor kurzem im hiesigen Laboratorium aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin eine Substanz erhalten, welche er als Orthodiparatriamidotriphenylmethan betrachtet. Hr. Renouf sagt über das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz bei der Oxydation, dass der Körper mit Arsensäure auf 150° erhitzt einen braunen Farbstoff liefert.

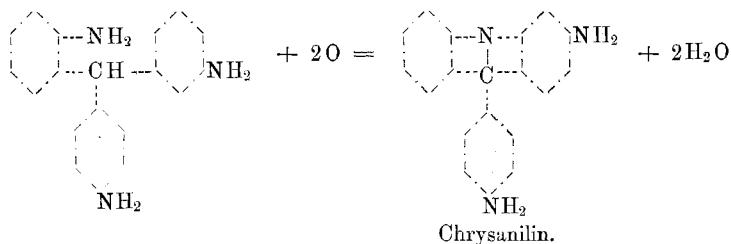
Wir haben nun gefunden, dass beim Schmelzen dieses Triamidotriphenylmethans mit Arsensäure auf 180—200° Chrysanilin gebildet wird.

Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, mit Alkali die Basen gefällt und letztere mit Aether extrahirt. Die stark grünfluorescirende Aetherlösung hinterlässt nach Abdunsten des Lösungsmittels eine gelbe krystallinische Masse. Man krystallisirte nun aus Benzol um und erhielt goldgelbe Krystalle, welche mit der Benzolverbindung des Chrysanilins vollkommen übereinstimmten. Da ausserdem die Substanz das für Chrysanilin so charakteristische schwerlösliche salpetersaure Salz gab, da man ferner in den färbenden Eigenschaften keine Verschiedenheit vom Chrysanilin bemerken konnte, so stehen wir nicht an, die

aus dem Orthodiparatriamidotriphenylmethan entstehende Farbbase für identisch mit Chrysanilin zu erklären.

Dadurch ist dann auch die Stellung der Amidgruppen im Chrysanilin bestimmt, da beide sich zum Methankohlenstoff in der Parastellung befinden müssen; es sei denn, dass man die höchst unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass der Orthonitrobenzaldehyd sich bei der Condensation anders verhalte, wie die anderen aromatischen Aldehyde.

Der Bildungsprocess des Chrysanilins nach dieser neuen Methode lässt sich durch die folgende Formel veranschaulichen:



Wir setzen dabei natürlich voraus, dass die von Bernthsen und Bender für das Phenylacridin vorgeschlagene Constitutionsformel die richtige ist.

59. W. Lenz: Beitrag zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases mittelst Salzsäure.

(Eingegangen am 24. Januar.)

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 22, S. 393) habe ich kurz angegeben, dass verschiedene, als »arsenfrei und »absolut arsenfrei« bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels mit arsenfreien Säuren ein Schwefelwasserstoffgas entwickelten, welches Arsen in das Untersuchungsobjekt überführte, dass jedoch letzteres nicht mehr der Fall war, wenn das Schwefelwasserstoffgas ein System von Waschflachen passirte, von denen 3 mit Salzsäure verschiedener Concentration, die vierte mit Wasser beschickt war. Ich hatte mich mit meinen Assistenten wiederholt von der Richtigkeit dieser Wahrnehmung überzeugt, und hiernach erst dieselbe veröffentlicht, hauptsächlich weil ich durch Ueberhäufung mit Arbeiten an der experimentellen Begründung einer theoretischen Erklärung behindert war und durch Veröffentlichung der sonderbaren Wahrnehmung Mittheilung Anderer über denselben Gegenstand zu erlangen hoffte.