

mit  $\beta$ -Naphthylamin nach einigen Minuten eine Trübung und später eine Ausscheidung von weissen Nadeln eintritt.

Bei der Anwendung von rohem flüssigen Xylidin (von Kahlbaum) fand eine Ausscheidung von Oel statt.

Thiosinamin, Alloxan, Allantoin und Acetamid wurden mit Formaldehyd sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohr behandelt, ohne dass eine Abscheidung beobachtet wurde.

### 643. Ch. Wellington und B. Tollens: II. Ueber die sauren Sulfate einiger aromatischer Amine.

(Eingegangen am 18. December.)

Merkwürdiger Weise ist trotz der grossen Literatur über Anilin und Toluidin kaum mehr als Negatives über saure Sulfate dieser Basen vorhanden. Zwar ist in der alten Abhandlung von Unverdorben<sup>1)</sup> von einem sauren, schwefelsauren Krystallin (Anilin) die Rede, dies ist jedoch ein durchsichtiger, gelber, beim Erkalten erstarrender Körper und wahrscheinlich Sulfanilsäure gewesen, in den Abhandlungen von Runge<sup>2)</sup>, von Hofmann, Muspratt und Hofmann, Zinin, sowie den neuen Abhandlungen von Beilstein und Kuhlberg, von Limpricht mit zahlreichen Mitarbeitern, von Hübner und Wallach, von Rosenstiehl ist dagegen über saure Sulfate nichts mitgeteilt, nur findet sich in der Abhandlung von Lorenz<sup>3)</sup>, dass ein saures, schwefelsaures Metatoluidin sich nicht darstellen liess, und in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie findet sich die Angabe, dass das saure, schwefelsaure Anilin bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung sind wir zu den genannten sauren Sulfaten gelangt, und zwar bei Gelegenheit der Versuche, den Aldehydgehalt des Anhydro-Formaldehyd-Toluidins durch Destilliren des letzteren mit Schwefelsäure zu bestimmen.

#### 1. Saures, schwefelsaures *p*-Toluidin.

Die gelbe Flüssigkeit, welche bei den oben beschriebenen Dampfdestillationen des Anhydroformaldehydtoluidins mit überschüssiger Schwefelsäure in dem Destillationsgefässe geblieben war, erstarrte

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 8, S. 392, 1826.

<sup>2)</sup> Siehe die betreffenden Citate und Analysendaten in der Inaug.-Diss. von Ch. Wellington, S. 31.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, S. 184.

bald zu einer Krystallmasse, welche nach möglichster Befreiung von der Mutterlauge auf eine poröse Thonplatte gebracht und auf letzterer zweimal einige Stunden abwechselnder Weise über Schwefelsäure und in einer feuchten Kammer gelassen wurde. Nach dem Trocknen bei 70—80° C. wurden erhalten 39.65 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Berechnet für  $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$  25.64 pCt.  $SO_3$ .

» »  $C_7H_9NH_2SO_4$  39.02 » »

Hiernach schien ein saures Sulfat des Toluidins vorzuliegen; um es wieder zu erhalten, verfahren wir folgendermaassen:

Eine Mischung von einem Molekül Toluidin mit anderthalb Molekül mit gleichem Gewicht Wasser vermischter Schwefelsäure hielt augenscheinlich noch schwerlösliches, neutrales Salz; als  $3\frac{1}{2}$  Molekülen Schwefelsäure angewandt wurden, löste sich dagegen das Toluidin leicht, und zeigten sich nach gelindem Abdampfen die früher bemerkten Krystalle, welche von der Mutterlauge auf einer Thonplatte über Schwefelsäure befreit bei 70° C. getrocknet und analysirt wurden.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_7H_9N, H_2SO_4$	I.	II.	
C	40.98	40.02	—	pCt.
H	5.37	5.53	—	»
N	6.83	—	—	»
$SO_3$	39.02	—	40.26	»
O	7.80	—	—	»
	100.00			

Diese Krystalle bestanden also entweder aus neutralem schwefelsaurem Toluidin mit einer Beimischung von etwa so viel freier Schwefelsäure, als nöthig wäre, wenn sie aus reinem, saurem, schwefelsaurem Toluidin bestanden, oder aber sie bestanden in Wirklichkeit aus letztgenanntem Salze. Uns scheint das letztere unzweifelhaft, denn eine Mischung von neutralem Salz und so viel concentrirter Schwefelsäure, wie der Formel des sauren Salzes entspricht, müsste 24 pCt. freie Schwefelsäure enthalten und könnte unmöglich staubig trocken sein. Ein sehr geringer Ueberschuss von Schwefelsäure ist dagegen vorhanden gewesen.

Das Salz wurde hierauf aus Wasser umkrystallisirt und wieder analysirt.

	Berechnet für $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$	Gefunden	
		I. 1 mal kryst.	II. 2 mal kryst.
$SO_3$	25.64	28.95	26.43 pCt.

Also war nach zweimaligem Umkrystallisiren das saure Sulfat fast völlig in neutrales verwandelt.

Um der Vermuthung, das saure Sulfat sei etwa Sulfotoluidinsäure,  $C_7H_5NSO_2OH + H_2O$ , zu begegnen, wurde eine Portion der Krystalle mit Wasser, Natronlauge und Aether geschüttelt, worauf der abgehobene Aether Krystalle hinterliess, welche bei  $45^\circ C.$  schmolzen und bei  $199-202^\circ C.$  siedeten, also unzweifelhaft Paratoluidin waren; folglich sind die Krystalle nicht Sulfotoluidinsäure gewesen, denn letztere giebt mit kalter Natronlauge kein Toluidin.

## 2. Saures, schwefelsaures Orthotoluidin.

Auch mit Orthotoluidin wurde das analoge Salz dargestellt. Eine abgekühlte Mischung von gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Wasser wurden benutzt.

Da bei Anwendung des doppelten Quantums der von der Formel verlangten Säuremenge nur eine Mischung von neutralem und saurem Salze entstand, wurde zehn und einhalbmal diese Menge genommen, welche homogene Krystalle gab. Auf Thonplatten von überschüssiger Schwefelsäure befreit enthielten sie 42.27 pCt. Schwefelsäureanhydrid, nach sechs Wochen langem Liegen auf der Platte über Schwefelsäure 41.77 pCt., während saures, schwefelsaures Orthotoluidin,  $C_7H_5N \cdot H_2SO_4$ , 39.02 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthält, so dass jedenfalls das letztere Salz erhalten worden ist.

## 3. Saures, schwefelsaures Anilin.

Hier wurde verfahren wie oben beschrieben, nur wurden jedesmal die Krystalle auch zwischen Filtrirpapier gepresst.

Zuerst wurde ungefähr das Zweifache der nach der Formel nöthigen Säuremenge angewandt, worauf schöne, grosse Krystalle sich unterschieden, welche 31.97 pCt. Schwefelsäureanhydrid, also etwas mehr als die 28.27 pCt. Schwefelsäureanhydrid, welche das neutrale Anilinsulfat verlangt, enthielten.

Die mit dem  $4\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge an Schwefelsäure erhaltenen Plättchen gaben dagegen 43.06 pCt. Schwefelsäureanhydrid. Krystalle einer neuen Bereitung mit dem 4.6fachen der berechneten Menge gaben 43.38 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Als die Krystalle, von welchen die Probe mit 43.06 pCt. Schwefelsäureanhydrid genommen war, 14 Stunden in einer feuchten Kammer (Glocke über eine Schale mit Wasser) auf porösem Thon bewahrt waren, hielten sie nach erneutem Trocknen weniger Schwefelsäure, denn sie gaben 39.54 pCt. Schwefelsäureanhydrid, und nach 5 tägigem Stehen in der feuchten Kammer nur 31.25 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Als die Krystalle mit 43.38 pCt. Schwefelsäureanhydrid auf einem Saugfilter möglichst schnell dreimal mit absolutem Alkohol und einmal

mit Aether gewaschen und darauf wieder über Schwefelsäure getrocknet waren, hielten sie 40.15 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Es sind also statt der für  $C_6H_7N$ ,  $H_2SO_4$  berechneten 42.11 pCt. Schwefelsäureanhydrid gefunden worden:

	I.	II.	feuchte Kammer		V.
			III.	IV.	
SO <sub>3</sub>	43.06	43.38	39.54	31.25	40.15 pCt.,

und es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass das saure Anilinsulfat existirt und die Formel  $C_6H_7N$ ,  $H_2SO_4$  besitzt, dasselbe ist jedoch leicht zersetzlich, indem sich neutrales Anilinsulfat neben freier Schwefelsäure bildet, sobald Feuchtigkeit hineinkommt, und dies findet sogar, wenn auch in geringem Maasse, mit absolutem Alkohol und Aether statt.

#### 644. M. Dennstedt: Verfahren zur Härtung von Gypsgüssen.

(Eingegangen am 18. December.)

Von allen bisher vorgeschlagenen Conservirungsflüssigkeiten, um Gypsgüsse zu härten und abwaschbar zu machen, ist Barytwasser noch immer am meisten zu empfehlen. In der That beruhen auch die drei im Jahre 1877 vom Preussischen Cultusministerium preisgekrönten Verfahren von Reissig, Leuchs und Filsinger<sup>1)</sup> auf der Anwendung dieser Flüssigkeit. Diese Methoden leiden jedoch hauptsächlich an dem Fehler, dass beim Trocknen der getränkten Gegenstände der gesammte Baryt mit dem verdunstenden Wasser an die Oberfläche geführt und hier durch die Kohlensäure der Luft in Carbonat verwandelt wird in der Art, dass sich nur eine ganz dünne Haut von in Wasser unlöslicher Materie bildet, die auch durch Wiederholen der Manipulation nicht verstärkt werden kann, weil die Poren der Gypsmasse durch das Carbonat verstopft und daher neue Flüssigkeitsmengen nicht mehr angenommen werden.

Die Anwendung heisser Barytlösungen, in welche man die Gegenstände eintaucht, liefert nach Angabe Leuchs', die ich bestätigen kann, ungleichmässige Härtung. Heisse, vollkommen gesättigte Barytlösung ist bisher nicht vorgeschlagen worden, sie ist aber unter be-

<sup>1)</sup> Verhandlungen d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbeleisses 1877.