

Das aus ihm gewonnene Triamidotritolylmethan wird in spiessigen Krystallen erhalten, welche ungefähr zwischen 155—160° C. unter starkem Schäumen schmelzen. Das entsprechende Triacetyltrioxytriorthotolylmethan krystallisirt in kleinen weichen Nadelchen vom Schmelzpunkte 170° C.

Die beschriebenen verschiedenen Imidbasen gestatten nach Belieben zu den entsprechenden Fuchsinen zu gelangen und die Reihe der vier interessanten Repräsentanten dieser Gruppe, je mit dem Kohlenstoffgehalt $C_{19} \dots C_{20} \dots C_{21} \dots C_{22} \dots$ näherer Untersuchung zu unterwerfen.

Wird das Farbstoffmolekül nur mit Hülfe der Toluolreste aufgebaut, so trifft man auf die sehr willkommenen Eigenschaften der leichten Löslichkeit in Wasser und der Säurebeständigkeit. Dagegen tritt die Krystallisationsfähigkeit und das Vermögen, brauchbare Alkyl- und Phenylderivate zu bilden, ganz in den Hintergrund. Je mehr Phenylgruppen sich jedoch an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls betheiligen, desto mehr wachsen die beiden letztgenannten Eigenschaften, um in dem Pararosanilin ihren Höhepunkt zu erreichen. Das Triamidotriphenylcarbinol bietet in seinen Salzen die prachtvollsten Krystallformen dar und liefert dem Farbenchemiker durch Alkyliren und Phenyliren die bekanntesten schönen und gesuchten Derivate. Allerdings weicht dagegen die Löslichkeit, die Säurebeständigkeit mehr und mehr zurück, in dem Maasse als die Tolylgruppen zurücktreten.

Die tolylreichen Rosaniline ziehen in ihren Salzen die Färbetönung mehr in's bläuliche Roth, diejenigen, in denen die Phenylgruppen überwiegen, mehr in's Gelbliche, eine Erscheinung die in den technisch gebotenen Producten oft nicht so in's Auge springt, da diese meist noch Spuren der in der Fuchsinerschmelze sich bildenden Nebenproducte, wie Violanilin, Chrysanilin, enthalten.

Crefeld, Juli 1894. Labor. d. Farbenfabrik Küchler & Beff.

342. A. Wohl: Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung.

(Eingegangen am 28. Juni.)

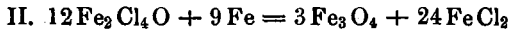
In meiner jüngst erschienenen Mittheilung »über die Reduction der Nitroverbindungen« ist bei der Erörterung des technischen Verfahrens der Anilindarstellung ausgesprochen, dass für diesen wichtigen Process eine Erklärung bisher nicht gegeben sei. Ich hatte bei der Durchsicht der neueren Literatur über diesen Gegenstand unter Anilin und Nitrobenzol gesucht und so war mir entgangen, dass be-

reits vor 7 Jahren O. N. Witt gelegentlich einer Mittheilung über die technische Darstellung des Naphtylamins (Chemische Industrie 1887, S. 218) eine allgemeine Erklärung des geringen Salzsäureverbrauches bei der Reduction mit Eisen und Salzsäure aufgestellt hat. Hr. Prof. Witt selbst war so freundlich, mich auf diese Arbeit aufmerksam zu machen, die ich bedaure, übersehen zu haben.

Nach der daselbst gegebenen Erklärung des Reactionsverlaufes ist das Eisenchlorür, das sich aus Salzsäure und Eisen bildet, das eigentlich reducirend wirkende Agens; es reducirt die Nitroverbindung zum Amin und geht dabei selbst in ein basisches Chlorid über (z. B. FeCl_4O) entsprechend der Gleichung:



Aus dem basischen Chlorid wird durch metall. Eisen Eisenoxyduloxyd und Eisenchlorür gebildet nach der Gleichung:



Das so regenerirte Eisenchlorür wirkt dann wieder auf die Nitroverbindung ein und so fort, indem es bei dem durch Gleichung I und II gegebenen Kreislaufe immer von neuem entsteht.

Diese Erklärung erscheint so befriedigend und wohl abgerundet, dass ich mich derselben gern anschliessen würde, wenn ich die folgenden Beobachtungen damit zu vereinbaren wüsste. Der eine Punkt ist die in meiner Arbeit erörterte analoge Wirkung anderer Salze (CaCl_2 etc.), die überhaupt nicht in höhere Oxydationsstufen übergeben und so reduciren können und doch die Uebertragung des Sauerstoffs von der Nitroverbindung auf das Eisen befördern. Der zweite, vielleicht noch triftigere Gegengrund liegt meines Erachtens darin, dass, wie mir aus früheren resultatlosen Reductionsversuchen mit Eisenvitriol bekannt war, Eisenoydulsalze in wässriger Lösung ohne Alkali überhaupt sehr wenig reducirend auf Nitrobenzol einwirken. Die in Gleichung I formulirte Reaction tritt wohl nur bei Anwendung sehr starker Eisenchlorürlösung ein und liefert auch dann sicher recht geringe Mengen Anilin. Unter den Concentrationsbedingungen, wie sie in der Praxis vorliegen, habe ich Anilinbildung garnicht beobachten können.

20 g gepulvertes Eisen werden in einem Kolben mit Bunsenschem Ventil mit 200 ccm Wasser übergossen und dann allmählich 50 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Nach Aufhören der stürmischen Gasentwicklung wird bis zur Absättigung der Salzsäure erhitzt, die Eisenchlorürlösung durch Absaugen vom überschüssigen Eisen getrennt und mit 4 ccm Nitrobenzol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wird das Nitrobenzol vollständig abgelassen,

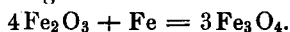
bis das Destillat nicht mehr süß schmeckt¹⁾; es muss vollständig abgeblasen werden, weil etwa zurückgebliebenes Nitrobenzol beim Zusatz von Alkali durch das ausfallende Eisenoxydul in der warmen Flüssigkeit sofort zu Anilin reducirt werden würde. Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols, das man fast ohne Verlust wiedererhält, wird die rückständige Flüssigkeit alkalisch gemacht und wieder abgeblasen. Weder mit dem ersten noch mit dem zweiten Destillat giebt Chlorkalklösung Anilinreaction.

Dasselbe Resultat wurde in einem zweiten Versuch erhalten unter Anwendung von 25 g trockenen Eisenchlorürs, 20 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol.

Von der früher angeführten Erklärung in Muspratt's Handbuch und von der eben erörterten Darstellung des Vorganges, die O. N. Witt gegeben hat, weicht meine Auffassung hauptsächlich darin ab, dass ich nicht in dem nascirenden Wasserstoff oder Eisenchlorür, sondern in dem fein vertheilten feuchten Metall das unmittelbar reducirend wirkende Agens sehe. Eisen geht dabei — und das bedingt den Unterschied vom Zink in der Wirkung — direct in Eisenhydroxyd über, das sich mit dem Eisenchlorür zu basischem Doppelsalz vereinigt, wie schon früher ausgeführt worden ist.

Bei der nachfolgenden Zugabe von Kalk würde dieses Doppelsalz natürlich ein Gemenge von Eisenoxyduloxyd und viel Eisenoxyd liefern. Nun hebt O. N. Witt in der von mir übersehenen Arbeit mit Recht hervor, dass bei dem technischen Reductionsprocess das Eisen im Wesentlichen als Fe_3O_4 zurückbleibe und giebt dafür in Gleichung II die einleuchtende Erklärung, dass diese Oxydationsstufe sich in secundärer Reaction aus primär entstandenem Eisenoxydsalz und metall. Eisen zurückbilde. In der That, wenn man eine Eisenchloridlösung mit Alkali versetzt, solange die Fällung noch gerade verschwindet und dann feinvertheiltes Eisen zugiebt, so fällt beim Erwärmen Eisenoxyduloxyd und man erhält eine farblose Lösung von Eisenchlorür.

Diese Art der Auffassung lässt sich aber auch mit der von mir gegebenen Darstellung des primären Reactionsvorganges wohl vereinigen. Wie ich mich im Anschluss an die Beobachtung von O. N. Witt nunmehr überzeugt habe, wird nicht nur bas. Eisenchlorid, sondern auch frisch gefälltes Eisenhydroxyd bei Gegenwart von Eisenchlorür von metall. Eisen in Eisenoxyduloxyd übergeführt, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Ich weiss nicht, ob die Thatsache allgemeiner bekannt ist, dass sehr verdünnte wässrige Nitrobenzollösungen einen stark süßen Geschmack haben in den mir zugänglichen Handbüchern habe ich eine Angabe darüber nicht gefunden.

Diese secundäre Reactionsgleichung, die in der Hauptsache mit der von Witt aufgestellten Gleichung II zusammenfällt, ergänzt in erwünschter Weise meine früher gegebene Erklärung, indem sie das dabei nicht berücksichtigte Auftreten von Eisenoxyduloxyd als Endproduct befriedigend zur Anschauung bringt.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

343. O. Manasse und H. Rupe: Ueber die Oxydation des Menthons.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Zu den Beweisen, dass die Verbindungen der Mentholgruppe einen Hexamethylenring enthalten, gehört auch die durch Oxydation bewirkte Spaltung in fette Dicarbonsäuren mit einer offenen Kette von sechs Kohlenstoffatomen.

Diesen Nachweis hat zuerst Semmler¹⁾ geführt, indem er zeigte, dass das Pulegon, ein wahrscheinlich dehydrirtes Menthon, mittels Permanganat sich glatt in β -Methyladipinsäure überführen lässt. Die gleiche Säure ist schon vor mehreren Jahren von Arth²⁾ und von Mehrländer³⁾ aus dem Menthol dargestellt, bezüglich ihrer Constitution jedoch nicht richtig interpretirt worden.

Nach Arth entstehen bei der Oxydation des Menthols mit Permanganat in verhältnissmässig geringer Ausbeute zwei Säuren von der Formel $C_7H_{12}O_4$ und $C_{10}H_{18}O_3$, welche von ihm als β -Pimelinsäure und Oxymenthylsäure bezeichnet werden. Diese letztere Säure erhielt Mehrländer durch Behandeln des Menthols mit Chromsäure in grösseren Mengen und führte sie durch weitere Oxydation mit Permanganat in die Arth'sche β -Pimelinsäure über. Während Mehrländer jedoch die Oxymenthylsäure als Ketosäure richtig erkannte und als eine β -Propyl- δ -acetylvaleriansäure ansprach, vermuthet er in der anderen Säure die Normalpropylbernsteinsäure. Die Bezeichnung als β -Propyl- δ -acetylvaleriansäure ist allerdings umzuändern in δ -Iso-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3515. ²⁾ Ann. chim. phys. 7, 433.

³⁾ »Zur Kenntniss des Menthols«. Inauguraldissertation von Heinrich Mehrländer. Breslau 1887. — Die Dissertation von Mehrländer ist uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Haller in Nancy zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. — In der Literatur haben wir keine Angaben über die Arbeit von Mehrländer gefunden.