

bromte Säure bei der Reduction mit Natriumamalgam glatt die inactive 2-Methylbutansäure.

Es sei zum Schluss dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass die relativ reinste active Valeriansäure, die bei früheren Untersuchungen beschrieben worden ist, wie sich aus dem Vergleich des angegebenen Drehungsvermögens mit dem nunmehr festgestellten der reinen Säure ergibt, noch 20—25 pCt. Verunreinigungen enthalten hat. Demgemäss ist auch der active Amylalkohol als ein chemisches Individuum nicht zu betrachten, und stellen alle Derivate desselben und die früher beschriebenen, zahlreichen Derivate der activen Valeriansäure Gemenge dar.

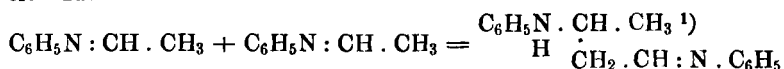
Berlin, im December 1895.

7. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Thioaldolanilin und Aldehydgrün.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.]

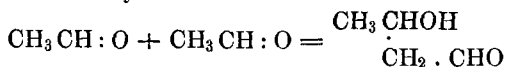
(Eingegangen am 13. November.)

In unserer gemeinschaftlichen Abhandlung über Aldehydgrün haben wir dargethan, dass dieser Farbstoff aus dem Pararosanilin durch Einwirkung von Paraldehyd und Schwefelsäure in der Weise entsteht, dass von den drei Amidogruppen die eine chinaldisirt wird, während die beiden anderen in die Anhydroverbindungen von Aldol übergeführt werden, worin also noch die den Schiff'schen Basen eigene Atomgruppe :C:N. zweimal enthalten ist. Diese Gruppe besitzt nun, wie wir bei verschiedenen Gelegenheiten constatiren konnten, ein charakteristisches Anlagerungsvermögen für elementare Körper sowohl wie für einfacher zusammengesetzte Verbindungen: in einzelnen Fällen ist sie sogar so reactionsfähig, dass sich 2 Mol. derselben Base unter sich im Sinne der Aldolcondensation vereinigen. Dasselbe ist durchweg der Fall bei den Anhydroverbindungen der 2 reactionsfähigsten Aldehyde des Acet- und Propionaldehyds mit den primären aromatischen Aminen, z. B. Aethylidenanilin condensirt sich zu:



¹⁾ Bemerkenswerth ist, dass schon Bischler (diese Berichte 25, 2864), ohne von der Existenz dieses Körpers Kenntniss zu haben, denselben als Durchgangsproduct bei der Doebner- v. Miller'schen Chinaldinsynthese angenommen hat.

analog dem Acetaldehyd:



Dieses früher schon bekannte aber wenig beachtete Absättigungsbestreben der C:N-Gruppe in den Anilverbindungen liess die Vermuthung aufkommen, dass der Schwefelgehalt im techn. Aldehydgrün auf diese wichtigste Eigenschaft der Schiff'schen Basen zurückzuführen sei. Wir stellten damals schon in Aussicht, diesbezügliche Versuche bei einfacheren hierher gehörigen Verbindungen anzustellen. Es musste aber namentlich für die Entscheidung der eben berührten Frage von Bedeutung sein, das einfache Aldolanilin in diesem Sinne auf Schwefelanlagerung zu prüfen.

Da sich hierbei ungeahnte experimentelle Schwierigkeiten einstellten, so können wir erst heute unseren Fachgenossen mit dem versprochenen experimentellen Material dienen.

Das Aldolanilin¹⁾ selbst stellt ein für sich schon leicht zersetzliches Oel dar, welches noch leichter beim Behandeln mit chemischen Agentien tiefergreifende Veränderungen erleidet. Das Schwefelwasserstoffadditionsproduct desselben konnte trotz sehr zahlreicher Versuche nicht dargestellt resp. isolirt werden.

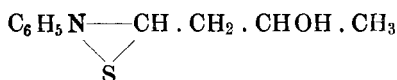
Dagegen gelingt es ohne besondere Schwierigkeit, Schwefel selbst anzulagern und das so entstandene Product in prächtig krystallisirter Form zu erhalten.

Zur Darstellung desselben empfiehlt es sich, möglichst trockenes Aldolanilin in abs. Alkohol gelöst mit überschüssigem krystallisirten Schwefelammon auf dem Wasserbad zu digeriren. Nach dem Verdunsten des Alkohols liess sich mit Aether eine braune schmierige, eigenthümlich riechende Masse extrahiren, in der sich Schwefel eingebettet findet. Durch wiederholte Aufnahmen mit Aether kann derselbe fast gänzlich entfernt werden. Bei längerem Stehen erstarrt die braun gefärbte Masse zu einem Krystallbrei. Durch Auflösen in Aether und Versetzen mit Petroläther entsteht eine weisse Trübung; das unveränderte Aldolanilin sowie harzige Beimengungen werden hierdurch niedergeschlagen, während sich aus der Lösung nach einiger Zeit an den Gefässwänden prächtige glasglänzende, zu Büscheln und sternförmigen Gebilden verwachsene Nadeln ansetzen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus denselben Mitteln vollkommen rein erhalten werden können.

Die Substanz, welche anfangs vollkommen weiss ist, färbt sich nach einiger Zeit gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr. Sie schmilzt bei 92°. Bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein und es macht sich deutlich der Geruch nach Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1292.

Die sorgfältig ausgeführte vollständige Analyse des Körpers lässt keinen Zweifel aufkommen, dass das gesuchte Thioaldolanilin von der Zusammensetzung

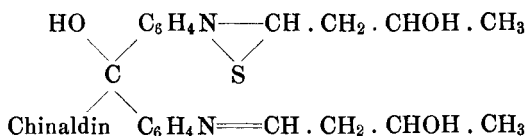


vorliegt.

Ber. Procente: C 61.53, H 6.66, N 7.18, S 16.41.

Gef. » » 61.52, » 6.92, » 7.32, » 16.36.

Somit hat unsere Voraussetzung, dass im Aldehydgrün der Schwefel an die C:N-Gruppen angelagert ist, eine vollkommene Bestätigung gefunden; gleichzeitig sehen wir uns aber auch in Anbetracht der dem einfachen Thioaldolanilin zukommenden Formel veranlasst, unsere frühere Aldehydgrünformel dementsprechend zu modificiren, um sie mit der des Thioaldolanilins in Einklang zu bringen. Das einfach geschwefelte Grün von Chérpin besitzt demnach die Formel:



während dem zweifach geschwefelten von Lucius dementsprechend
nebenstehende Zusammensetzung zukommt:

