

Durch Kochen dieses Reductionsproductes mit Essigsäure-Anhydrid, worin es leicht löslich ist, entsteht ein in weissen kleinen Rosetten ausfallendes Acetylderivat, das aus verdünntem Alkohol in sechseitigen farblosen Blättchen vom Schmp. 170—171° krystallisirt. Dieselben lösen sich leicht in absolutem Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig und Methylalkohol, und wenig in Aether. Bei der Stickstoffbestimmung gab dieser Körper die von der Formel $C_6H_3(NH.C_2H_3O)(NH.C_6H_5)_2$ verlangte Zahl: 0.0972 g Subst.: 10.47 ccm N (21°, 759.8 mm).

$C_{20}H_{19}N_3O$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.46.

Zur Umwandlung des Amidodiphenylchinonimids in Azophenin wird ein Gewichtstheil der rothen Verbindung mit 5 Th. Anilin und 1 Th. salzsaurem Anilin, an dessen Stelle auch eine kleine Menge frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink treten kann, einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei die vorher tiefrothe Flüssigkeit sich violett färbt; nach dem Erkalten setzt man zu der dicken Flüssigkeit verdünnte Essigsäure, erwärmt und filtrirt, wobei eine dickflüssige, schwarze, allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Diese, mit 96-procentigem Alkohol ausgekocht und dann aus Toluol oder Xylol umkrystallisirt, gab die rothen Blättchen, die sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch die Schwefelsäure-Reaction und die Oxydation zu Fluorindin durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol als Azophenin erkennen liessen.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der sorgsam und gewissenhaften Unterstützung zuerst des Herrn Dr. Georg Büttner, dann des Herrn Dr. Ernst Ziegler zu erfreuen.

Berlin, im April 1901.

196. E. Börnstein: Ueber die Oxydation des *p*-Toluidins.

(Eingegangen am 22. April 1901.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

Im Jahre 1880 fand W. H. Perkin¹⁾, dass *p*-Toluidin durch die Einwirkung von Kaliumbichromat auf die wässrige Lösung seines Sulfats in zwei verschiedene Verbindungen umgewandelt wird, denen er die Formeln $C_{21}H_{21}N_3$ und $C_{28}H_{27}N_3$ und die Namen »Tri-*p*-toluylentriamin« resp. Tolytri-*p*-toluylentriamin beilegte. Er beschrieb Eigenschaften und Verhalten der beiden roth gefärbten und schön krystallisirenden, basischen Verbindungen ausführlich, gab insbesondere auch an, dass in concentrirter Schwefelsäure die erstere mit blauer

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 37, 546; diese Berichte 13, 1874 [1880].

die zweite mit violetter Farbe löslich sei, liess aber die Frage der Constitution unerledigt. Durch Oxydation des gleichen Toluidins, zuerst mit Kaliumpermanganat, dann mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung hatte schon vorher Barsilowsky¹⁾ neben Azotoluol die erstere der von Perkin beschriebenen Basen erhalten, interpretirte diese als complicirten Azokörper, »Polydehydro-*p*-azotoluol« und stellte auch ein farbloses, als Hydrazoverbindung angesprochenes Reductionsproduct daraus dar. Die gleiche, rothe »Barsilowsky'sche« Base untersuchten dann später Klinger und Pitschke²⁾, die sie für eine Amidoazoverbindung von der Formel $C_{21}H_{17}(NH_2)_2.N:N.C_7H_7$ erklärten. Die richtige Constitution stellte schliesslich Green³⁾ fest, indem er ihre Chinonimidnatur nachwies und durch analytische und synthetische Versuche die Formel eines Amidoditolyl-*p*-toluchinon-diimids $NH_2.C_7H_5(NC_7H_7)_2$ für die Verbindung begründete. Dem zweiten, kohlenstoffreicheren der von Perkin beschriebenen Oxydationsproducte war keiner der genannten Chemiker wieder begegnet.

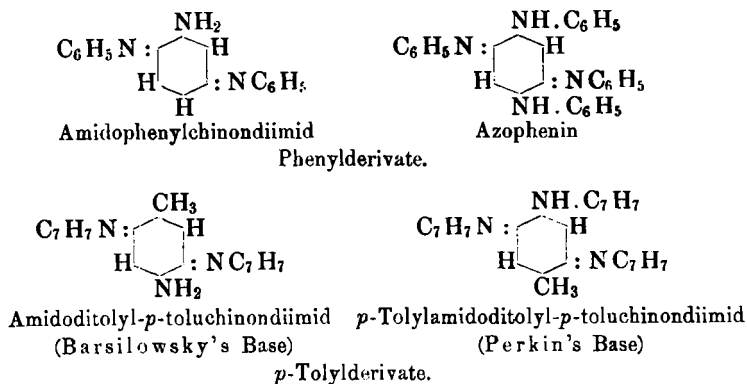
Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Erfahrungen mit der Oxydation von Anilin gaben mir den Anlass, die Versuche über die Einwirkung der dort angewandten Superoxyde auch auf das *p*-Toluidin auszudehnen. Das Ergebniss derselben war, dass — auch hier in wechselnder und recht unbefriedigender Ausbeute — zwei schön krystallisirende, rothe Verbindungen entstanden, die sich als identisch mit den von Perkin beschriebenen erwiesen. Ausserdem konnte unter entsprechenden Bedingungen das Auftreten von *p,p*-Azotoluol sowie von *p,p*-Ditolylamin (und Ammoniak) beobachtet werden. Das eingehende Studium der Reaction unter Verwendung des von Perkin und von Green zur Oxydation benutzten Kaliumbichromats leitete dann weiter zur Erkenntniss der Bedingungen, die zur Bildung des einen oder des anderen Products führen und lehrte auch für die zweite der rothen Verbindungen eine befriedigende Darstellungsweise kennen. Dabei zeigte sich, dass, in völliger Analogie mit den beim Anilin gemachten Beobachtungen, auch hier durch Arbeiten in stark verdünnter Lösung die Entstehungsbedingungen für die kohlenstoffärmere Verbindung mit kleinem Molekül, in concentrirter Lösung die für die kohlenstoffreichere, mit grösserem Molekül gegeben sind. Auch für die Beziehungen zwischen der Constitution der beiden Verbindungen trat die Analogie mit den beim Anilin beobachteten beiden Oxydationsproducten klar hervor; wie dort durch einen Anilinrest ist die freie

¹⁾ Diese Berichte 6, 1209 [1873]; 8, 695 [1875]; 11, 2153 [1878]; 14, 2073 [1881]; Ann. d. Chem. 207, 102 [1881].

²⁾ Diese Berichte 17, 2439 [1884].

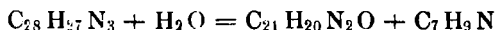
³⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 1395; diese Berichte 26, 2772 [1893].

Amidogruppe der ersten Verbindung in der zweiten hier durch einen Toluidinrest verdrängt zu denken, nur kann in Folge des Vorhandenseins einer Methylgruppe in der *p*-Stellung bei der Toluidinverbindung der zweite Alkylaminrest nicht mehr in das Molekül eintreten. Die folgenden Formelbilder veranschaulichen diese Beziehungen der vier Körper zu einander:

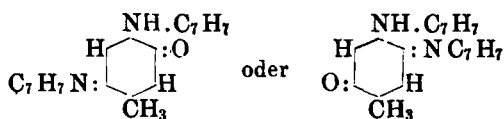


Mit dieser, aus der Analogie mit dem Azophenin sich ergebenden Constitution von Perkin's sogenanntem Toluyltritolyltriamin zeigte sich auch das weitere Verhalten des Körpers in Uebereinstimmung. Allerdings liess sich die einfache Umsetzung von Barsilowsky's Base zu der höheren Verbindung — die kurz als »Perkin's Base« bezeichnet werden möge — durch Erhitzen mit freiem *p*-Toluidin unter Zusatz von salzsaurem *p*-Toluidin, entsprechend der Azopheninbildung, hier in der homologen Reihe nicht realisiren. Vielmehr führten die in dieser Richtung ausgeführten Versuche zur Bildung einer Verbindung, aus deren Untersuchung hervorging, dass hier die Amidogruppe intact geblieben, aber an die Stellen der beiden noch disponiblen Wasserstoffatome je ein Toluidinrest in den mittleren Benzolkern eingetreten war. In diesem Falle schützt also die Methylgruppe die in *p*-Stellung ihr gegenüber befindliche Amidogruppe vor der Verdrängung, und der entstehenden Verbindung kommt die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 (\text{N C}_7\text{H}_7)_2 (\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$ zu.

Obgleich die Tolylamidoverbindung durch reducirende Agentien leicht entfärbt wird, gelang es bisher doch nicht, ein wohldefinites Reductionsproduct derselben herzustellen. Dagegen spaltet sie beim Behandeln mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure leicht Toluidin ab und nach der Gleichung



bildet sich eine Verbindung $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_7H_5 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} C_7H_7$, von der noch unbestimmt ist, welchem der beiden Formelbilder



sie entspricht. Ein daneben in untergeordneter Menge entstehendes zweites Product dieser Reaction wird sich vielleicht als das zugehörige Isomere erweisen. Das schön krystallisirende Chinonmonimid ist durch Schwefelsäurereaction, Platindoppelsalz und Hydroxylamin-derivat charakterisirt; ein krystallinisches Reductionsproduct scheint es auch nicht zu bilden.

Versuche.

Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Die Reaction wurde, wie die Oxydation des Anilins (vergl. die vorhergehende Abhandlung), durch langsames Eintragen pastenförmigen Bleisuperoxyds in eine verdünnte und vollkommen neutrale, wässrige Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem *p*-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur und unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit durch ein mechanisches Rührwerk ausgeführt. Dabei trat auch hier, wenn auch schwächer, der beim Anilin beobachtete Isonitril-Geruch meistens in deutlicher Weise hervor. Die Flüssigkeit färbte sich bei der Zugabe der ersten Superoxydportion roth und wurde weiterhin blasser, ein eigentlicher Farbstoff liess sich nicht isoliren.

Die zur Oxydation erforderliche Menge Bleisuperoxyd betrug das zweieinhalb- bis drei-fache vom Gewichte des angewandten Toluidin-Chlorhydrats.

In der nach ein- bis zwei-tägigem Stehen von dem braunen bis dunkelrothen Bleischlamm abfiltrirten Flüssigkeit liess sich durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation, neben dem unveränderten Toluidin, deutlich freies Ammoniak nachweisen.

Der getrocknete Bleischlamm gab bei der Extraction mit Benzol eine tief rothe Lösung, aus der sich bei einiger Concentration reine rothe Krystalle abschieden. Dieselben vermehrten sich bei weiterem Einengen, daneben bildete sich schliesslich eine dunkelbraune dicke Mutterlauge. Durch Verdünnen der Letzteren mit Essigester konnten daraus meist noch kleinere Mengen krystallisirter Substanz erhalten werden, in denen sich auch das etwa vorhandene Azotoluol vorzufinden pflegte. Die davon abfiltrirte Essigester-Mutterlauge enthielt, neben reichlichen schwarzen Schmierern, gewöhnlich Ditolylamin, das durch Aufnehmen der vom Lösungsmittel befreiten, dickflüssigen,

dunklen Massen in Benzol, Ausfällen der meisten Schmieren mit Petrol-Aether und nachfolgendes mehrfaches Umkrystallisiren der nach dem Abdestilliren verbleibenden Rückstände aus fünfzigprocentigem Alkohol in reinen Zustand übergeführt werden konnte. Ein so erhaltenes Präparat, weisse Nadeln vom Schmp. 79° , gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1626 g Subst.: 0.5100 g CO_2 , 0.1156 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 85.28, H 7.61.

Gef. » 85.54, » 7.89.

Als der aus dem Essigester zurückbleibende braune Syrup direct der trocknen Destillation unterworfen wurde, konnten nicht unbedeutliche Mengen Toluidin und Ditolylamin aufgefangen werden.

Die Ausbeute an den rothen Krystallen schwankte bei Anwendung einer zehn- bis zu sechszig-fachen Verdünnung etwa von 2 bis zu 5 pCt. des angewandten Toluidin-Chlorhydrats (resp. des äquivalenten Sulfats). Bei den stärkeren Verdünnungen bestanden sie nur aus Barsilowsky's Base, bei den Versuchen mit concentrirter Lösung fand sich auch Perkin's Base beigemengt, doch trat diese immer in geringerer Menge auf. Als bei erhöhter Temperatur, auf dem siedenden Wasserbade, und in stark concentrirter Lösung (1:4) gearbeitet wurde, entstanden die beiden rothen Verbindungen in Mengen von 1 pCt., daneben aber bis zu 10 pCt. *p,p*-Azotoluol, das beim Umkrystallisiren der Ausbeute aus 96-proc. Alkohol in der Mutterlauge blieb, durch Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol in Form von ledergelben platten Nadeln vom Schmp. 144° erhalten und durch Bromiren in Eisessiglösung in die orangegelben Nadeln des bekannten Monobromazotoluols (Schmp. 138°) übergeführt werden konnte.

Oxydation mit Mangansuperoxyd.

100 g *p*-Toluidin werden mit der genau erforderlichen Menge Salzsäure in 1 Liter Wasser (Verdünnung 1:7.5) gelöst und mit 587 g einer 15 pCt. Mangansuperoxyd enthaltenden Paste in der gleichen Art wie oben oxydirt. Die Flüssigkeit wurde zunächst roth, dann wieder blasser, Isonitril-Geruch trat nicht auf. Zurückgewonnen wurden 4 g Toluidin und 9.6 g unverbrauchtes Superoxyd, sodass auf 96 g Toluidin resp. 128 g Chlorhydrat 78 g Mangansuperoxyd, d. h. 1:0.6 Gewichtstheile, verbraucht waren. Das Ergebniss belief sich auf 6 g Barsilowsky's, nichts von Perkin's Base; daneben reichlich Azotoluol.

Oxydation mit Kaliumbichromat.

Perkin giebt an, dass er Lösungen gleicher Moleküle von *p*-Toluidinsulfat und Kaliumbichromat gemischt, nach 24-stündigem Stehen den entstandenen Niederschlag filtrirt und mit Benzol extrahirt habe,

wobei er eine Ausbeute von 10 pCt. an dem Gemisch der beiden rothen Verbindungen erhielt. Ueber die von ihm benutzte Verdünnung giebt er nichts an.

Green setzte 360 g Kaliumbichromat, in Wasser gelöst, zu einer Lösung von 212 g Toluidin und 400 g Schwefelsäure in 40 Liter Wasser von ca. 5° und filtrirte schon nach 2–3 Stunden. Er wandte also ausser der kurzen Reaktionsdauer und der verhältnissmässig niedrigen Temperatur auch einen Ueberschuss von Schwefelsäure und eine sehr starke Verdünnung an.

Damit erzielte er, dass nur Barsilowsky's Base entstand (die Grösse der Ausbeute ist nicht angegeben). Dass zur Erreichung dieses Ergebnisses sowohl der Säureüberschuss, als auch die grosse Verdünnung erforderlich waren, zeigten mir einige, unter Abänderung dieser Verhältnisse ausgeführte Versuche. Denn als 53.5 g *p*-Toluidin mit der zur Bildung des neutralen Salzes genau erforderlichen Schwefelsäure zu 10 Litern in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 73.5 g Kaliumbichromat (der 1 Mol. entsprechenden Menge) in 1600 ccm Wasser vermischt wurden, konnte nach mehreren Tagen, welche Zeit sich zur völligen Umsetzung erforderlich zeigte, aus dem Niederschlag neben nur 0.5 g der Barsilowsky'schen 6 g der Perkin'schen Base erhalten werden.

Dagegen steigerte sich die Ausbeute an der Letzteren sehr wesentlich bei Anwendung der zur Lösung der Agentien nur eben ausreichenden Wassermenge: 218 g Toluidin (1 Mol.) wurden mit 98 g Schwefelsäure (1 Mol.) in 6½ Litern Wasser gelöst und dazu 294 g Kaliumbichromat (1 Mol.) in 3½ Litern Wasser gegeben, worin die Reaction sich innerhalb vierundzwanzig Stunden vollzog. Der reichlich abgeschiedene, dunkelbraune, pulverige Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, zerrieben und mit Benzol erschöpft. Die tiefrothe benzolische Lösung wurde durch Destillation stark eingeengt und gab beim Erkalten eine reichliche krystallisirte Ausscheidung. Aus der syrupdicken Mutterlauge, von der im Wasserbade kein Benzol mehr abgetrieben werden konnte, liess sich durch Vermischen und Auswaschen mit Alkohol noch eine kleine Menge rother Krystalle gewinnen, die mit der Hauptmasse vereinigt wurden. Beim Auskochen der gesammten Krystallmasse mit der 20-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols blieb die schwerer lösliche Verbindung, Perkin's Base, in Form schöner, prismatischer, in concentrirter Schwefelsäure rein violett löslicher Nadeln zurück, während in die alkoholische Lösung nur die geringe Menge der entstandenen Barsilowsky'schen Base gegangen war. Die Ausbeute betrug von der höheren Verbindung 39 g oder 18 pCt. der angewandten freien Toluidinbase, von Barsilowsky's Base nur 0.2 g. — Bei einer zweiten, unter den gleichen Verhält-

nissen ausgeführten Operation wurden aus 267.5 g *p*-Toluidin 54 g oder 20 pCt. von Perkin's und 3 g von Barsilowsky's Base erhalten.

Die Trennung der beiden rothen Oxydationsproducte bot, wie aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, nicht die von Perkin hervorgehobenen Schwierigkeiten, liess sich vielmehr in den Fällen, wo nicht zu kleine Mengen der Substanzen vorlagen, durch absoluten Alkohol, welcher die höhere Verbindung sehr viel schwieriger löst als die niedere, in befriedigender Weise durchführen. Erleichtert wird die Reindarstellung der einzelnen Verbindungen freilich dadurch sehr wesentlich, dass es durch Anwendung verschiedener Mischungsverhältnisse möglich ist, zu der einen oder der anderen von ihnen in überwiegendem Maasse zu gelangen.

Ueber die Eigenschaften von Barsilowsky's Base, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{NC}_7\text{H}_7)_2$, ist den Angaben der früheren Beobachter nichts Wesentliches hinzuzufügen. Zur Unterscheidung von dem zweiten Product eignet sich besonders die schöne blaue Farbe, mit der sie sich in concentrirter Schwefelsäure löst, ferner die mehr gelbstichige rothe Farbe und der äussere Habitus der aus absolutem Alkohol anschliessenden Krystalle. Dieselben bilden vierseitige Prismen, deren Ende durch stumpfwinklige domaartige Begrenzung kurz abgeschnitten erscheinen. Den Schmelzpunkt der reinen Verbindung fand ich bei 235° , während Perkin $216\text{--}220^\circ$ angiebt.

Eine Verbrennung bestätigte die bekannte Zusammensetzung:

0.2160 g Sbst.: 0.6288 g CO_2 , 0.1352 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Ber. C 80.00, N 6.66.

Gef. » 79.40, » 6.95.

Condensation mit *p*-Toluidin.

Als 1 g der Barsilowsky'schen Base mit 5 g *p*-Toluidin zusammengeschmolzen und einige Zeit zu gelindem Sieden erhitzt wurde, trat keinerlei Einwirkung ein, der Zusatz von 0.5 g frisch geschmolzenen und gepulverten Chlorzinks und darauf folgende neue Erhitzung veranlasste Schwärzung und völlige Zersetzung.

Darauf wurde der Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass das Chlorzink durch das gleiche Gewicht salzsauren *p*-Toluidins ersetzt und zunächst nur im Wasserbade erhitzt wurde. Als bei halbstündiger Digestion keinerlei Einwirkung merkbar war, steigerte man die Temperatur auf $125\text{--}130^\circ$. Das Ergebniss mehrstündiger Erhitzung war wieder vollkommene Zerstörung der angewandten Verbindungen.

Als nun zu weiterer Mässigung der Reaction 10 g Barsilowsky's Base mit 5 g freiem und 5 g salzsaurem *p*-Toluidin vermischt und mit 200 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt wurden, liess sich nach 25 Minuten langem Kochen in der vorher

klaren rothen Lösung die Abscheidung fester Substanz beobachten; es wurde noch kurze Zeit erwärmt, dann nach dem Erkalten die in Form von broncegelben Blättchen gebildete neue Verbindung abfiltrirt. Nach völligem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen wog sie 7 g, erwies sich aber noch nicht als einheitlich, denn bei der Behandlung mit siedendem Benzol färbte sie dasselbe roth und gab daran ein in kleiner Menge entstandenes Nebenproduct ab, das aus heissem Toluol in schönen hochrothen Nadelchen krystallisirt und bei 264° schmilzt, aber noch nicht weiter untersucht wurde.

Die alkoholische Mutterlauge von der Condensation wurde mit noch je 1 g freien und salzsauren Toluidins von Neuem eine halbe Stunde erhitzt, ohne noch etwas auszuscheiden, dann auf ein Drittel ihres Volumens abdestillirt. Nun krystallisirten noch 0.5 g der Blättchen, die jetzt mehr grau gefärbt erschienen und beim Auskochen mit Benzol diesem eine gelbrothe Farbe und grüne Fluorescenz ertheilten. Diese Färbung wurde veranlasst durch ein zweites Nebenproduct, das durch Abdestilliren des Benzols in gelbrothen Kryställchen vom Schmp. $321-322^{\circ}$ isolirt werden konnte. Zu weiterer Untersuchung war das entstandene Quantum noch weniger hinreichend als bei dem ersten Nebenproduct.

Die broncegelben Blättchen, das Hauptproduct der Condensation, sind in Methyl- und Aethyl-Alkohol, in Essigester und Chloroform ziemlich schwer, in Benzol und seinen Homologen garnicht löslich. Wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schieden sie sich aus der erkaltenden Lösung rein in Form flimmernder messinggelber Blättchen vom Schmp. 282° ab und erwiesen sich als Chlorhydrat einer Base der Formel $C_{35}H_{35}N_5$, wie die folgenden Analysen beweisen:

0.0940 g Sbst. (mit Aetzkalk geglüht): 0.0247 g AgCl = 0.0061 g Cl. — 0.1006 g Sbst.: 10.16 ccm N (17° , 757.4 mm). — 0.0986 g Sbst.: 9.72 ccm N (18° , 745 mm).

$C_{35}H_{35}N_5 \cdot HCl$. Ber. HCl 6.50, N 12.46.

Gef. » 6.68, » 12.62, 12.32.

Um die freie Base zu gewinnen, löst man die äquivalente Menge metallischen Natriums in Methylalkohol und kocht das Salz damit auf. Dabei geht das Chlorhydrat in Lösung und alsbald fällt ein reichlicher gelbrother Niederschlag der Base, vermischt mit Chlornatrium, wieder aus. Durch heisses Benzol von Letzterem getrennt, lässt die Base sich durch zweimaliges Krystallisiren aus absolutem Alkohol unter Ausspritzen mit Wasser reinigen und bildet dann schimmernde Blättchen von matt orangerother Farbe, die bei $250-251^{\circ}$ schmelzen. Auch deren Analyse bestätigte die Formel $C_{35}H_{35}N_5 = NH_2 \cdot C_7H_5(N \cdot C_7H_7)_2 \cdot (NH \cdot C_7H_7)_2$, also den Eintritt zweier Toluidinreste in das Ausgangsmaterial:

0.1492 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 10.93 cem N (20°, 770 mm).

C₃₅H₃₅N₅. Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.34.

Gef. » 80.09, » 6.75, » 13.55.

Die Verbindung giebt keine charakteristische Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und erwies sich auch sonst als wenig reactionsfähig, denn die Versuche, ein Platindoppelsalz oder Acetylderivat derselben darzustellen, sie zu diazotiren, mit alkoholischer Schwefelsäure zu spalten oder mit Quecksilberoxyd zu oxydiren, verliefen sämmtlich ergebnisslos.

Das Tolyamidoditolytoluch'inondiimid, C₇H₇.NH. C₇H₅(NC₇H₇)₂, unterscheidet sich, wie auch Perkin schon hervorhob, von Barsilowsky's Base am schärfsten durch die violette Farbe, mit der die Verbindung von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird. Bei tropfenweiser Verdünnung mit Wasser geht diese Farbe in grün, blau, dann violetroth über. Der Körper krystallisirt ebenfalls in vierseitigen Prismen, die sich jedoch bei der mikroskopischen Betrachtung dadurch gekennzeichnet erweisen, dass ihre Enden durch sehr spitzwinklige Domaflächen begrenzt sind. Dadurch wird den einzelnen Individuen das Aussehen sehr lang gespitzter Bleistifte verliehen. Häufig vorkommende Zwillingsskrystalle zeigen zweizackige Spitzen. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in heissem absolutem Alkohol; sie ist basischer Natur und löst sich mit violetter Farbe in Salzsäure, doch sind die Salze sehr leicht zersetzlich. Der Schmelzpunkt wurde bei 183° gefunden (Perkin giebt »ca. 175° unter Zersetzung« an).

Bei einer Verbrennung wurden der obigen Formel entsprechende Zahlen erhalten:

0.2018 g Sbst.: 0.6129 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₇₈H₂₇N₅. Ber. C 82.96, H 6.66.

Gef. » 82.83, » 6.88.

Spaltung durch Schwefelsäure.

Perkin erwähnt, dass die purpurrothe Lösung seiner Base in alkoholischer Salzsäure nach einiger Zeit unter völliger Veränderung indigoblau wird und eine neue Base enthält, ohne der Erscheinung weiter nachgegangen zu sein. Uebergiesst man die Verbindung mit etwa dem zwanzigfachen Gewicht fünfprocentiger alkoholischer Schwefelsäure und lässt die entstandene rothe Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht ihre Farbe innerhalb 24 Stunden durch Violet allmählich in reines Blau über. Durch Uebersättigung mit Ammoniak wird nun die Farbe der Flüssigkeit wieder roth, und Wasser (vorthailhaft 30—40° warmes) fällt aus derselben einen reich-

lichen Niederschlag dunkelrother Krystallnadeln. Diese sind schon sehr rein, durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem absolutem Aethyl- oder aus Methyl-Alkohol wird die Verbindung völlig rein in Form von dunkelbraunrothen, glänzenden Nadelchen der Constitution $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_7H_5 (:O) (:N \cdot C_7H_7)$, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt. Dieselben lösen sich leicht in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Aether, schwerer in Petroläther. Die Ausbeute belief sich bei mehreren Versuchen auf 60 pCt. der angewandten Substanz gleich 75 pCt. der Theorie nach der oben gegebenen Zersetzungsgleichung. Die Verbindung ist eine Base und bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure schön krystallisirende Salze, die im auffallenden Lichte metallisch kupferroth glänzen. im durchfallenden Lichte grünlich-blau erscheinen und in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind. Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorhydrats scheidet sich ein schönes Platinsalz in braunroth glänzenden, prismatischen Kryställchen ab, die in verdünntem Alkohol löslich sind.

Analyse der freien Base:

0.1536 g Sbst.: 0.4490 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.0990 g Sbst.: 7.13 ccm N (19° , 766.5 mm). — 0.1026 g Sbst.: 7.21 ccm N (16° , 774.5 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O$. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

Gef. » 79.72, » 6.62, » 9.00, 8.78.

Analyse des Platinsalzes:

0.3092 g Sbst.: 0.0575 g Pt.

$(C_{21}H_{20}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.71. Gef. Pt 18.59.

Diese Base wird durch stärkere, selbst fünfzigprocentige, alkoholische Schwefelsäure, auch in der Hitze, nicht mehr verändert, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe, die sehr bald verblasst, dann mehr und mehr röthlich wird; auf Zusatz von Wasser entsteht dann eine tief orangegelbe Lösung. Diese enthält das Sulfat einer neuen gelben Base, die durch Uebersättigung mit Alkali ausfällt und schön krystallisirbar ist. Näheres über dieselbe hoffe ich in kurzem berichten zu können.

Durch Zinkstaub und alkoholische Essigsäure, sowie durch alkoholisches Schwefelammonium wird die rothe Base leicht entfärbt, ein krystallisirbares Reductionsproduct liess sich bisher noch nicht fassen. Auch salzsaures Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wirkt nur reducirend, wie sich durch die Rückbildung des rothen Körpers bei Einwirkung der Luft auf die entstandene, missfarbig braungraue Flüssigkeit erwies.

In dem rothen ammoniakalischen Filtrat von der Darstellung dieser rothen Verbindung konnte das abgespaltene Toluidin leicht nachgewiesen werden. Ausserdem ist darin noch ein zweites Product der Reaction enthalten, das der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Es bildet stark bläulichig rothe,

tafelartige Kryställchen; Näheres über seine Eigenschaften und Zusammensetzung liess sich wegen der geringen Quantität, in der es sich bildet, und seiner grossen Neigung, zu verschmieren, noch nicht feststellen.

Bei der Ausführung dieser Versuche hatte ich mich der eifrigen Hülfe des Hrn. Dr. Ernst Ziegler zu erfreuen.

Berlin, im April 1901.

197. E. Börnstein: Zur Chemie des Anilinschwarz.

(Vorgetr. in der Sitzung am 10. December 1900 von Hrn. E. Börnstein.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

Die Ergebnisse der in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Versuche boten den Anlass, einen Vorstoss auf das Gebiet des Anilinschwarzproblems zu wagen, um vielleicht doch in das die Bildungsweise dieses vielverwendeten Farbstoffs noch immer verhüllende Dunkel von irgend einer Seite her einen erhellenden Lichtstrahl werfen zu können.

Alle bisherigen Untersuchungen weisen darauf hin, der den Anilinschwarzsalzen zu Grunde liegenden Base, die durch die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf Anilin zu Stande kommt, die Formel $(C_6H_5N)_n$ beizulegen, aber die Grösse von n und die Anordnung der zusammengetretenen Anilinreste sind noch unbekannt. Da man nun, wie sich aus der zweitvorhergehenden Abhandlung ergibt, durch directe Oxydation in kalter, neutraler Lösung vom Anilin aus zu einer Verbindung der Formel $(C_6H_5N)_3$ gelangen kann, erhob sich die Frage, ob eine von dieser sich ableitende, analog constituirte, aber um einen oder mehrere Anilinreste reichere Verbindung darstellbar sein und erkennbare Beziehungen zu der Anilinschwarzbase aufweisen würde.

Denn daran, dass in dem entschieden hochmolekularen, fast in allen Lösungsmitteln unlöslichen und nur so wenig reactionsfähigen Farbstoffe die ursprüngliche, für das Anilin charakteristische Atom-anordnung der an Stickstoff gebundenen Phenylreste noch erhalten, derselbe also trotz seiner Indifferenz als ein wohldefinirtes chemisches Individuum anzusehen sei, scheint mir ein Zweifel nicht begründet, sowohl im Hinblick auf die Derivate des Anilinschwarz — ein Acetyl- und ein Anilin-Derivat, welches krystallisirte Salze bildet — die von Nietzki¹⁾ beschrieben wurden, als auch besonders darauf, dass man

¹⁾ Diese Berichte 9, 616, 1168 [1876]; 11, 1093 [1878]. Verh. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbflusses 1877.