

## Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungs- Produkt des Indigo;

von J. Fritzsche.

---

Wenn man in eine heisse, höchst concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird die blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört und man erhält eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun eine eigenthümliche Säure, mit dem Kali verbunden, deren Untersuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während ich hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres Zersetzungsprodukt dieser Säure zu seyn scheint. Erhitet man nämlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchtigen Produkte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, so erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen flüchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einem ölartigen Körper verdichtet und zugleich mit ammoniakhaltigem Wasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine braune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner harzartiger Körper zurückbleibt, ein farbloses Produkt, dessen Menge 18—20 pCt. vom angewendeten Indigo beträgt und welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich bezeichne es mit dem Namen *Anilin*.

Das Anilin ist eine Basis, welche mit den Säuren leicht und schön krystallisirbare Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, daß es keinen Sauerstoff enthält. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 spec. Gewicht, welche das Licht stark bricht und einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; in Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der

atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt das Anilin bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzartige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung verunreinigt erhält; man muß es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren zu vermindern suchen. Das Anilin kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ohngefähr ein Drittel übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies Anilin überdestillirt. Es siedet bei  $+ 228^{\circ}$  C.

Das Anilin löst bei der Siedhitze Schwefel in großer Menge auf und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in großer Menge unter starker Wärmeentwicklung aufgelöst und diese Auflösung erstarrt zu einer krystallinischen Salzmasse, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Salpetersäure verwandelt das Anilin unter gewissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper, welcher jedoch kein Indigo zu seyn scheint; ich erhielt diesen farbigen Körper bis jetzt nur vorübergehend und in kleiner Menge, weil er von der Salpetersäure bald weitere Zersetzungen erleidet, und es ist mir noch nicht gelungen, seine Bildung stets willkürlich hervorzurufen. Chromsäure bringt in der Auflösung der Anilinsalze einen Niederschlag hervor, welcher ebenfalls bald eine dunkelgrüne, bald eine schwarzblaue Farbe besitzt, und die Chromsäure ist, da dieser Niederschlag jederzeit und sogar in ziemlich verdünnten Auflösungen erscheint, ein gutes Reagens für das Anilin; der Niederschlag hinterläßt jedoch, selbst aus sauren Auflösungen erhalten, nach dem Verbrennen eine bedeutende Menge von Chromoxyd.

Uebersmangansaures Kali und Anilinsalze zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung eines braunen Manganoxyds; alle diese angeführten Zersetzungen habe ich aber noch nicht genauer studiren können und werde daher erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Die Analyse des Anilins gab folgende Resultate:

I. 0,541	gaben	1,531	Kohlensäure	und	0,367	Wasser.
II. 0,333	„	0,940	„	„	0,228	„
III. 0,466	„	1,320	„	„	0,314	„

Zur Analyse I. wurde Anilin verwendet, welches durch bloße Destillation gereinigt war; zu II. war dasselbe über Natrium destillirt; und zu III. war es aus dem salpetersauren Salze durch Kali ausgeschieden und dann ebenfalls über Natrium destillirt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung mit Kupferoxyd in einem Strome reiner Kohlensäure gasförmig bestimmt; es gaben:

I. 0,285	Anilin	33	C. C.	Stickstoff
II. 0,303	„	35,8	C. C.	„

Diese Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	78,25	— 78,05	— 78,32
Wasserstoff . .	7,54	— 7,60	— 7,48
Stickstoff . . .	14,68	— 14,96	
	<hr/>		
	100,47	— 100,63	

Hieraus ergibt sich, im Einklang mit der Analyse des oxalsauren und salzsauren Anilins die Formel  $C_{12} N_2 H_{14}$ , deren berechnete Zahlen mit dem Mittel der gefunden hinreichend übereinstimmt.

	gefunden.	At.	berechn.
Kohlenstoff . .	78,21	— 12	— 77,63
Wasserstoff . .	7,54	— 14	— 7,40
Stickstoff . . .	14,83	— 2	— 14,97
	<hr/>		
	100,58		100,00

Das Atomgewicht des Anilins ist 1181,6.

*Anilinsalze.*

Das Anilin verbindet sich mit Sauerstoffsäuren unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms Wasser; mit den Wasserstoffsäuren hingegen bildet es wasserfreie Salze und verhält sich in dieser Beziehung dem Ammoniak analog, von welchem es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird. Ich habe bis jetzt krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Salzsäure dargestellt, welche ich später ausführlicher zu beschreiben gedenke, während ich jetzt nur die für die Kenntniß der Zusammensetzung des Anilins nöthigen Untersuchungen anführen will.

*Oxalsäures Anilin.* Man erhält es, wenn man weingeistige Lösungen von Anilin und Oxalsäure zusammenmischt, als ein weißes Pulver, welches man mit Weingeist auswäscht und dann in heißem Wasser löst, aus welchem es nach dem Erkalten in schönen mehrere Linien langen Krystallen anschießt. Bei der Analyse derselben erhielt ich:

- I. von 0,395 Gr. 0,883 Kohlensäure und 0,204 Wasser.
- II. „ 0,364 „ 0,810 „ „ 0,190 „

Es gaben ferner 0,360 Grm. 22 Cub. Cent. Stickgas bei 0° und 0,76ω. B. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung, wo für die Berechnung die Formel  $C_{12} N_2 H_{14} C_2 O_3 + H_2 O$  zu Grund gelegt ist.

	gefunden.		berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff . . .	61,81	61,53	61,25
7 Wasserstoff . . .	5,74	5,80	5,71
Stickstoff . . . .	10,21	„	10,14
Sauerstoff . . . .	„	„	22,00
			100,00.

Bei Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an

Oxalsäure durch Fällen mit Chlorcalcium und Bestimmung der oxalsauren Kalkerde wurde erhalten:

I. von 0,201 bei 100° getrockneten Salzes 0,041 reine Kalkerde = 25,87 pCt. Oxalsäure.

II. von 0,731 desselben Salzes 0,152 Kalkerde = 26,10 pCt. Oxalsäure.

Nach obiger Formel sollte das Salz

67,64 Anilin, 25,92 Oxalsäure und 6,44 Wasser enthalten.

*Salzsaures Anilin.* Man erhält es durch unmittelbares Zusammenbringen von Anilin mit Salzsäure und Umkrystallisiren des in Wasser leicht löslichen Salzes.

0,632 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,344 Wasser, welche 6,05 pCt. Wasserstoff entsprechen. Nach der Formel  $C_{12} N_2 H_{14} + Cl_2 H_2$  soll es aber 6,09 Wasserstoff enthalten; es stimmen also Formel und Analyse überein.

Es gaben ferner 0,672 Gr. salzsaures Anilin 0,741 Chlorsilber, welche 0,187 = 27,97 pCt. Salzsäure entsprachen; auch dieses Resultat bestätigt die Richtigkeit der Formel, nach welcher das Salz aus 72,19 Anilin und 27,81 Salzsäure besteht.

---

*Bemerkung zu vorstehender Notiz.*

---

In einer Nachschrift zu obiger Notiz von Fritzsche (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX. S. 457) hat Herr Professor Erdmann, durch eine Nebeneinanderstellung der Eigenschaften des von Unverdorben vor 14 Jahren entdeckten *Krystallins*, es wahrscheinlich gemacht, daß das Anilin von Fritzsche höchst wahrscheinlich der nämliche Körper mit

einem neuen Namen ist, was vergleichende Versuche sehr bald entscheiden werden.

Bei dieser Gelegenheit macht Herr Prof. Erdmann darauf aufmerksam, wie werthvoll es gewesen wäre, wenn Herr Fritzsche das Krystallin oder Anilin zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Frage gemacht haben würde. Die Kenntniß der Bedingungen der Bildung, die Nachweisung des Körpers aus dem er, unter den vielen Bestandtheilen des Indigo's, entsteht, sind wahrlich unendlich interessanter, sie sind für unsere Kenntnisse bei weitem werthvoller, als die Beschreibung der Eigenschaften und Zusammensetzung eines neuen Dinges, dessen Existenz so lange völlig gleichgültig ist, als es geistig nicht verknüpft ist mit der Wissenschaft.

Herr Prof. Erdmann, welcher in seiner wichtigen Arbeit über die Zersetzungsprodukte des Indigo's durch Chlor, die außerordentlichen Schwierigkeiten, die sich Untersuchungen dieser Art entgegenstellen, zur Genüge kennen gelernt hat, darf sich über das Verfahren des Herrn Fritzsche nicht wundern. Herr Fritzsche ist einer von denen, welche Bergbau auf den Raub treiben; wenn er in Erfahrung bringt, daß irgend ein Chemiker in einer Untersuchung begriffen ist, die ihm werthvolle Resultate verspricht, so übernimmt er es, nicht ihm zu helfen oder Dienste zu leisten oder die Last mit tragen zu helfen, sondern, den Corsaren gleich, versucht er, ihn nach einer ganz besondern Richtung hin zu erleichtern. So erinnere ich mich z. B., daß Herr Dumas in einer Sitzung der Academie in Paris im Februar die Entdeckung und Zusammensetzung des Alloxantins, als eines Produktes der Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure mittheilte, und daß im März Herr Fritzsche in Petersburg eine Abhandlung über

denselben Körper, dem er den Namen *Uroxin* gab, vortrug. Ich will zwar nicht glauben, daß Herr Fritzsche Kenntniss von der Entdeckung hatte, allein er wußte mit positiver Gewisheit, daß eine umfassende Arbeit über die Zeretzungsprodukte der Harnsäure, deren erster Theil erschienen war, sich im Drucke befand.

J. L.

---

## Chemische Untersuchung des Guarana; von *Berthelot* und *Dechastelus*.

---

Das Guarana ist ein von den Brasilianern sehr geschätztes Heilmittel, von welchem sie häufig gegen Ruhr, Urinverhaltung u. s. w. Gebrauch machen.

Gewöhnlich kommt es in cylindrischen, ohngefähr 600 Gran schweren Stücken vor, von röthlich-branner Farbe, es ist sehr hart und sieht im Innern wie marmorirt aus. Es wurde zuerst für ein aus irgend einem Baume ausfließendes Gummiharz gehalten, bis Th. Martius, der im Jahr 1826 sich mit seiner Untersuchung beschäftigte, zeigte, daß das Guarana weder ein gemischtes Produkt, noch ein Gummiharz, sondern ein aus den Früchten eines Baums, der *Paulinia sorbilis Mart.*, zubereiteter Teig sey.

Bei der chemischen Untersuchung fand Martius darin eine krystallisirbare Materie, welche er *Guaranin* nannte; er hielt sie zuerst für eine Salzbase, womit indessen ihre Eigenschaften nicht übereinkommen; Trommsdorff hielt es für eine dem Caryophyllin bestehende Substanz.

Wir haben eine hinreichende Quantität des Guarana aus dem Guarana dargestellt, um seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung genauer zu erforschen und zugleich