



als die wirklich niedern Homologen der Bernsteinsäure-Weinsäuregruppe anzusehen sein; die bis jetzt bekannten Beziehungen derselben untereinander, vornehmlich also die Entstehung der Mesoxalsäure aus der Amidomalonsäure und die Reduction der Mesoxalsäure zu Tartronsäure sprechen zu Gunsten einer solchen Annahme.

Die Darstellung der Tartronsäure aus der Mesoxalsäure schliesst die Reihe der Versuche, die Säuren, deren Harnstoffverbindungen die Harnsäuregruppe bilden, aus der Harnsäure wirklich darzustellen. Dass die Reduction der Mesoxalsäure nur bis zur Tartronsäure und nicht bis zur Malonsäure geht, erklärt nun auch, warum es Baeyer nicht gelang, das Alloxan durch directe Reduction in Barbitursäure überzuführen.

Die vorliegende Untersuchung ist im organischen Laboratorium des Gewerbe-Instituts zu Berlin ausgeführt, und sage ich hiermit dem Vorsteher desselben, meinen hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Baeyer, für die mir dabei zu Theil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank.

XL.

Beiträge zur Kenntniss der Kohlentheerfarbstoffe.

Von

A. W. Hofmann.

I. *)

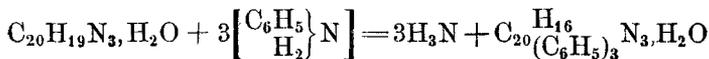
Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich **) einige Versuche über die Zusammensetzung des schönen blauen Farb-

*) Monatsber. d. K. Pr. Akad. d. W. Juni und August 1864.

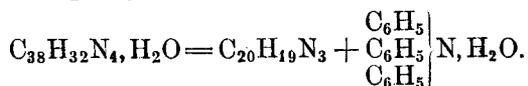
**) Hofmann, Compt. rend. LVI, 945; LVII, 25.

stoffes veröffentlicht, welcher nach einem von den Herren Girard und de Laire aufgefundenen Verfahren durch die Einwirkung des Anilins auf Rosanilin und seine Salze erhalten wird.

Aus diesen Versuchen war eine sehr einfache Beziehung zwischen dem rothen Farbstoffe und dem daraus abgeleiteten Blau hervorgetreten, insofern sich letzteres als triphenilirtes Rosanilin zu erkennen gegeben hatte.



Derselbe Gegenstand ist seitdem von Schiff*) bearbeitet worden. In einer kurz nach meiner ersten Mittheilung veröffentlichten Note theilt derselbe das Ergebniss seiner Versuche über die Zusammensetzung des Anilinblaus mit, welches von dem meinigen wesentlich abweicht. Nach Schiff ist das Anilinblau, nicht wie ich angegeben ein Triamin von derselben Constitution wie das Rosanilin selbst, sondern ein Tetramin, welches sich als eine Verbindung von Rosanilin mit Triphenylamin betrachten lässt.



Diese Formel ist minder einfach, als die von mir aufgestellte, sie ertheilt dem Blau eine Constitution, welche kaum von einer Analogie getragen wird, endlich bedingt sie eine verwickeltere Bildungsgleichung.

Obwohl nun Schiff die von ihm aufgestellte Formel als das Resultat einer unvollendeten Untersuchung bietet, so legen mir seine Angaben nichts destoweniger die Pflicht auf, die aus meiner Arbeit hervorgegangene Ansicht über das Anilinblau durch weitere Versuche zu bethätigen.

Im folgenden sind die Analysen, aus welchen die Formel des Anilinblaus abgeleitet wurde mit *a* bezeichnet; die mit *b* bezeichneten sind neue Analysen, welche mit Producten einer spätern Fabrikation ausgeführt wurden. Die Versuchszahlen sind jedesmal mit den theoretischen

*) Schiff, Compt. rend. LVI, 1234.

Werthen der Formel Schiff's und der meinigen zusammengestellt.

Freie Base.

$C_{38}H_{36}N_4O$ (Schiff.)		$C_{38}H_{33}N_3O$ (Hofmann.)		Versuch (Hofmann.)					
				a.		b.			
C_{38}	456	80,85	C_{38}	456	83,36	83,81	83,89	83,13	—
H_{36}	36	6,38	H_{33}	33	6,03	6,20	6,18	6,04	—
N_4	56	9,93	N_3	42	7,69	—	—	—	8,16
O	10	2,84	O	16	2,92	—	—	—	—
<hr/>		564	100,00	<hr/>		547	100,00		

Chlorid.

$C_{38}H_{25}N_4Cl$		$C_{39}H_{32}N_3Cl$		a.				b.				
C_{38}	456	78,28	C_{38}	456	80,64	80,58	80,57	—	—	80,67	—	—
H_{25}	35	6,01	H_{32}	32	5,66	5,70	5,71	—	—	5,67	—	—
N_4	56	9,61	N_3	42	7,43	—	—	—	—	—	7,76	—
Cl	35,5	6,10	Cl	35,5	6,27	—	—	6,10	6,73	—	—	6,12
<hr/>		582,5	100,00	<hr/>		565,5	100,00					

Bromid.

$C_{38}H_{35}N_4Br$		$C_{38}H_{32}N_3Br$		a.					
C_{38}	456	72,73	C_{38}	456	74,75	74,60	—	—	
H_{35}	35	5,58	H_{32}	32	5,25	5,37	—	—	
N_4	56	8,93	N_3	42	6,88	—	75,9	—	
Br	80	12,76	Br	80	13,12	—	—	12,59	
<hr/>		627	100,00	<hr/>		610	100,00		

Nitrat.

$C_{38}H_{35}N_5O_3$		$C_{38}H_{32}N_4O_3$		a.			
C_{38}	456	74,88	C_{38}	456	77,03	77,55	77,17
H_{35}	35	5,75	H_{32}	32	5,40	5,36	5,41
N_5	70	11,49	N_4	56	9,46	—	—
O_3	48	7,88	O_3	48	8,11	—	—
<hr/>		609	100,00	<hr/>		592	100,00

Triphenyl-Leukanilin.

$C_{38}H_{33}N_3$		a.	
C_{38}	456	85,88	85,75
H_{33}	33	6,21	6,15
N_3	42	7,91	—
<hr/>		531	100,00

Die vorstehenden Analysen scheinen mir die Zusammensetzung des Anilinblaus in hinreichender Weise zu begründen und ich nehme keinen Anstand, die von mir für diesen Körper aufgestellte Formel aufrecht zu erhalten.

Die Wiederaufnahme des Studiums des Anilinblaus hat mich zu einigen Beobachtungen geführt, in denen eine weitere Bestätigung meiner Ansicht gegeben ist.

Unterwirft man Rosanilin der trockenen Destillation, so erfolgt eine unregelmässige Zersetzung; unter reichlicher Ammoniakentwicklung geht eine beträchtliche Menge flüssiger Basen über (zwischen 40 und 50 p.C.), während eine aufgeblasene Kohle in der Retorte zurückbleibt. Der Hauptbestandtheil des flüssigen Destillats ist *Anilin*.

Aethylrosanilin, das käufliche Anilinviolet, wie es von Simpson, Maule und Nicholson bereits im Grossen fabricirt wird, zeigt bei der Destillation ganz ähnliche Erscheinungen. Aus dem flüssigen Destillat lässt sich durch fractionirte Destillation eine erhebliche Menge *Aethylanilin* abscheiden, dessen Gegenwart durch die Untersuchung des Platinsalzes festgestellt wurde.

Ueber die Beziehung des mittelst Jodäthyl dargestellten Anilinviolets zu dem Anilinroth konnte kein Zweifel obwalten. Wenn nun, wie die Analyse andeutet, das Anilinblau zu dem Anilinroth in einem ähnlichen Verhältniss steht, so durfte man erwarten, dass sich unter den Destillationsproducten des Anilinblaus d. h. des phenylirten Rosanilins, das *phenylirte Anilin*, das *Diphenylamin* würde auffinden lassen. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf das Unzweideutigste bestätigt.

Mein Freund, Charles Girard zu Lyon, hat die grosse Gefälligkeit gehabt, eine beträchtliche Menge Anilinblaus für diesen Versuch zu opfern. Das mir übersendete Destillationsproduct war braun und dickflüssig. Bei der Recification ging eine schwach gefärbte Flüssigkeit über und das bei 300° stationär werdende Thermometer bekundete die Destillation einer bestimmten Verbindung.

Als die zwischen 280 und 300° übergehende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, erstarrte sie alsbald zu einem zumal in concentrirter Chlorwasserstoffsäure

schwerlöslichen Chlorid, welches durch Waschen mit Alkohol und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt wurde. Mit Ammoniak zersetzt lieferte es farblose Oeltropfen, welche sich nach einigen Augenblicken in eine harte, weisse Krystallmasse verwandelten.

Die so erhaltenen Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Blumengeruch, und aromatischen, hintennach brennenden Geschmack. Sie schmelzen bei 45° C. zu einem gelben Oele, welches constant bei 300° C. siedet. In Wasser sind sie fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Weder die wässrige, noch die alkoholische Lösung zeigt irgend welche alkalische Reaction. Mit concentrirter Säure übergossen verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in die entsprechenden Salze, welche aber ausserordentlich geringe Beständigkeit besitzen. Schon beim einfachen Uebergiessen mit Wasser scheidet sich die Base in Gestalt von Oeltropfen ab, welche alsbald zu Krystallen erstarren. Aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze z. B. lässt sich jede Spur Säure durch längeres Waschen mit Wasser entfernen.

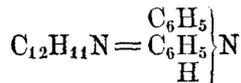
Die Analyse der Base hat zu der Formel



geführt. Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Salzes, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, an der Luft bald blau werdenden Nadeln erhalten lässt, ist:

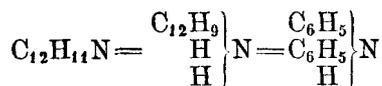


Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich diese Base als Diphenylamin



anspreche.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass der streng experimentale Beweis für diese Betrachtung noch fehlt, indem ich bei der Aethylierung auf Schwierigkeiten gestossen bin, welche sich bis jetzt nicht haben beseitigen lassen. Ich bedauere diese Lücke um so mehr, als frühere Erfahrung bei dem mit dem Diphenylamin isomeren Xenylamin



welches ich längere Zeit für Diphenylamin gehalten, die Nothwendigkeit systematisch durchgeführter Aethylirung für die Erkenntniss der wahren Natur derartiger Körper aufs Neue bestätigt hatte.

Das Diphenylamin zeigt eine eigenthümliche Reaction, welche diesen Körper von allen ähnlichen bis jetzt bekannten leicht unterscheiden lässt und gleichzeitig einen Nachweis seiner Beziehung zu dem Farbe erzeugenden Anilin liefert.

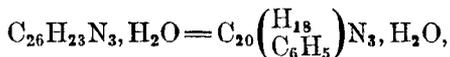
Mit concentrirter Salpetersäure übergossen, färbt sich das Diphenylamin so wie seine Salze alsbald prachtvoll blau. Die Farbe zeigt sich am schönsten, wenn man die Base mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiesst und alsdann tropfenweis Salpetersäure zusetzt. Sogleich färbt sich die ganze Flüssigkeit tief indigoblau. Mittelst dieser Reaction lässt sich die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Diphenylamin nachweisen. Es gelang mir auf diese Weise, die Base unter den Destillationsproducten des Rosanilins, des Leukanilins und selbst des Melanilins nachzuweisen, oder seine Gegenwart unter den Destillationsproducten dieser Körper wenigstens wahrscheinlich zu machen, denn es könnten sich ja immer noch andere Körper finden, welche ähnliches Verhalten zeigen.

Die Bildung aus dem Melanilin ist besonders interessant, insofern sie eine allgemeine Methode für die Darstellung der secundären aromatischen Monamine andeutet.

Der Körper, welchem diese blaue Farbe angehört, bildet sich auch bei der Einwirkung anderer oxydirender Agentien. Versetzt man die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man stets eine blaue Lösung, aus der sich nur bei starker Concentration der Lösung das Platinsalz unerquicklich stark gefärbt absetzt.

Mischt man Diphenylamin mit Toluidin und behandelt die Mischung nach einem der Verfahren (mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure), welche, wenn man Phenylamin

angewendet hätte, Anilinroth geliefert haben würde, so erhält man eine Schmelze, welche sich in Alkohol mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Der so entstandene Körper wahrscheinlich

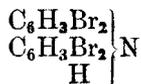


besitzt die Eigenschaft eines wahren Farbstoffes.

Eine alkoholische Lösung von Diphenylamin liefert auf Zusatz von Brom eine gelbe krystallinische Fällung, welche, in kaltem Alkohol schwerlöslich, aus siedendem in schönen seidigen Kryställchen anschießt. Die Analyse zeigt, dass sie

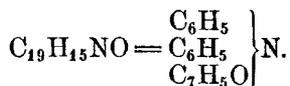


enthalten, eine Formel, welche die Gruppierung

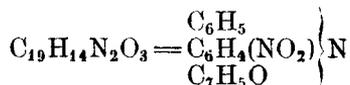


wahrscheinlich macht.

Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen ein dickes Oel, welches beim Erwärmen krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und Alkali gewaschen und aus siedendem Alkohol — in dem sie schwer löslich — umkrystallisirt, wird die neue Verbindung in schönen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse bestätigte die theoretische Voraussetzung:

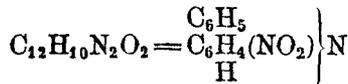


Dieser Körper ist der Ausgangspunkt einiger Versuche geworden, welche hier kurz erwähnt werden sollen, auf welche ich indessen später zurückzukommen gedenke. Mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen verwandelt er sich in der Kälte in eine gut krystallisirende lichtgelbe Verbindung



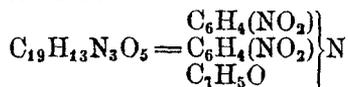
welche sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischem Na-

tron löst und dabei in Benzoëssäure und prachtvolle gelbrothe Nadeln eines neutralen Körpers



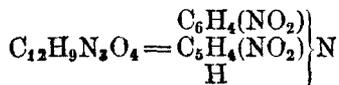
zerfällt.

Wendet man statt der gewöhnlichen Ueberschuss der stärksten rauchenden Salpetersäure an, so fällt auf Zusatz von Wasser eine etwas tiefer gelb gefärbte krystallinische Substanz, wahrscheinlich



In alkoholischem Kali löst sich dieser Körper mit der prachtvollsten carmoisinrothen Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelbes krystallinisches Pulver, während benzoësaures (?) Kali in Lösung bleibt.

Das gelbe Pulver schießt aus Alkohol in rothgelben Nadeln mit metallisch blauem Reflex an, deren Zusammensetzung



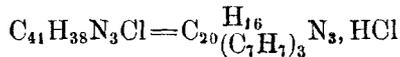
durch die Analyse festgestellt ist.

II.

Die Auffindung des Diphenylamins unter den Zersetzungsproducten bes Anilin-Blaus (Triphenyl-Rosanilin), musste mich veranlassen, das Verhalten analog gebildeter Körper in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Meine Aufmerksamkeit hat sich zunächst dem Farbstoffe zugewendet, welchen man als Toluidin-Blau bezeichnen kann.

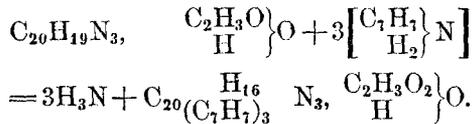
Erhitzt man ein Rosanilinsalz, das Acetat z. B. mit dem doppelten Gewichte Toluidin, so wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem entspre-

chenden Versuche mit Anilin beobachtet. Unter starker und dauernder Ammoniakentwicklung durchläuft das Rosanilin nach und nach sämtliche Nuancen von Violett, bis es endlich nach fünf bis sechs Stunden in eine braune metallglänzende Masse verwandelt ist, welche sich in Alkohol mit tiefindigoblaue Farbe auflöst. Diese Masse ist das essigsäure Tritolyl-Rosanilin. Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und Wasser-Zusatz erhält man die Base, aus der sich die verschiedenen Salze darstellen lassen. Ich habe nur eines, das chlorwasserstoffsäure, analysirt. Mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt erhält man dasselbe in Gestalt kleiner blauer, in Wasser unlöslicher Krystalle, welche bei 100° getrocknet nach der Formel:



zusammengesetzt sind.

Die Bildung des Toluidin-Blaus ist mithin der des Anilin-Blaus vollkommen analog:



Ich habe mich nicht damit aufgehalten, die Eigenschaften dieser neuen Reihe von Farbstoffen im Einzelnen zu verfolgen. Sie sind im Allgemeinen löslicher, als die entsprechenden Phenylverbindungen und deshalb minder leicht im Zustande der Reinheit zu gewinnen.

Unterwirft man eines dieser Salze, z. B. das Acetat, der trocknen Destillation, so entweicht zuerst Wasser und Essigsäure, alsdann erscheinen unter Ammoniakentwicklung ölige Producte, welche im Verhältniss als die Temperatur steigt, mehr und mehr dickflüssig werden und endlich krystallinisch erstarren. Vorausgesetzt, dass man nicht in allzugrossem Maassstabe gearbeitet hat, bleibt eine geringe Menge leichter poröser Kohle in der Retorte zurück. Das ölige Destillat enthält verschiedene Basen. Die von niedrigerem Siedepunkte sind fast ausschliesslich Anilin und

Toluidin. Der Hauptantheil des bei hoher Temperatur siedenden Products ist eine ausserordentlich schön krystallisierende Base, welche sich mit grosser Leichtigkeit reinigen lässt. Durch Aufgiessen von kaltem Spiritus auf die Masse verfilzter Krystalle entfernt man schnell eine braune Mutterlauge, welche noch andere Verbindungen enthält; man hat alsdann nur noch aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, um die Base im Zustande vollkommener Reinheit zu gewinnen.

Der neue Körper zeigt in seinem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin. Wie letzteres vereinigt er sich mit den Säuren zu lose zusammengehaltenen Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser, durch Erwärmen, ja schon im luftleeren Raum in ihre Bestandtheile zerfallen. Mit Salpetersäure übergossen nehmen die Krystalle sofort eine blaue Farbe an, die vielleicht mehr ins Grüne spielt, allein der analogen Farbenreaction des Diphenylamins in so hohem Grade gleicht, dass man nach diesem Kennzeichen allein beide Substanzen mit einander verwechseln würde. Die beiden Basen unterscheiden sich aber wesentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen, in Schmelz- und Siedepunkt, besonders aber in ihrer Zusammensetzung. Die neue Base ist in Alkohol viel schwerer löslich als das Diphenylamin; sie schmilzt erst bei 87° , während der Schmelzpunkt des Diphenylamins bei 45° liegt, ihr Siedepunkt endlich ist $334^{\circ},5$ (corr.), bei welcher Temperatur sie ohne Zersetzung übergeht, während das Diphenylamin bei 310° (corr.) siedet.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel

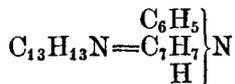


Ein chlorwasserstoffsäures Salz, welches man durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base in Blättchen erhält, zeigte über Kalk getrocknet die Zusammensetzung:

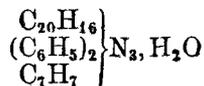


Bildungsweise und sein Verhalten charakterisiren den neuen

Körper als das gemischte secundäre Monamin der Phenyl- und Tolyl-Reihe, als Phenyltolylamin *) :



Das gleichzeitige Auftreten des Phenyl- und Tolyl-Radicals in dem Molekül der neuen Base, lieh dem Verhalten desselben unter dem Einflusse wasserstoffziehender Agentien besonderes Interesse und in der That, nachdem ich die Natur derselben erkannt hatte, war einer meiner ersten Versuche, sie mit Quecksilberchlorid zusammenzuschmelzen. Beide Körper vereinigen sich zu einer dunkeln Masse, welche sich in Alkohol mit prachtvoller violettblauer Farbe auflöst. Der so gebildete Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten der durch Substitution aus dem Rosanilin abgeleiteten Farbstoffe. Es dürfte bei den besonderen Eigenschaften dieser Klasse von Substanzen schwer sein, die neue Verbindung in hinreichender Menge für eingehende Untersuchung darzustellen, allein der Bildungsweise nach zu schliessen, darf man erwarten, dass sie sich als Tolyldiphenylrosanilin



heraustellen wird.

Noch mögen folgende Versuche, welche ich mit dem Phenyltolylamin angestellt habe, kurze Erwähnung finden.

Benzoylchlorid wirkt beim Erwärmen heftig ein. Die lange flüssig bleibende Verbindung wird bei geeigneter Be-

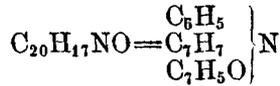
*) Es verdient bemerkt zu werden, dass die Kohlenstoffprocente des Diphenylamins, des Phenyltolylamins und des Ditolylamins nahezu zusammenfallen :

	Diphenylamin.	Phenyltolylamin	Ditolyamin.
Kohlenstoff	85,21	85,24	85,18
Wasserstoff	6,51	7,10	7,61

Allein die Wasserstoffprocente charakterisiren die drei Körper. Bei der Analyse des Phenyltolylamins wurden folgende Zahlen erhalten :

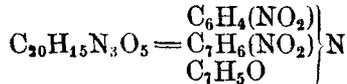
	I.	II.
Kohlenstoff	85,10	85,11
Wasserstoff	7,30	7,33

handlung mit Wasser, Alkali und Alkohol zuletzt fest und liefert aldann, aus siedendem Alkohol anschliessend, wohl- ausgebildete Krystalle



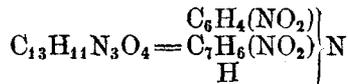
welche löslicher sind, als der entsprechende Diphenyl- körper.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich die neue Verbindung nitrirt. Mit gewöhnlicher starker Salpe- tersäure übergossen werden die Krystalle sofort flüssig; fährt man mit Zusatz von Salpetersäure fort, bis sich die Krystalle lösen, so fällt Wasser aus der Flüssigkeit eine gelbe krystallinische Dinitroverbindung



welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln erhalten wird. Bei ganz ähnli- cher Behandlung liefert die entsprechende Diphenylverbin- dung das Mononitrosubstitut. Bei der Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure, welche die Diphenylverbindung in das Dinitrosubstitut verwandelt, bildet sich aus dem ben- zoylirten Phenyltolylamin ein Nitroderivat, welches nach ei- ner annähernden Bestimmung 5 Atome NO₂ enthält.

Das Dinitrophenyltolylbenzoylamid löst sich in alkoho- lischer Natronlauge mit schwach carminrother Farbe auf. Nach dem Aufsieden hat diese Verbindung ihr Benzoylatom verloren und die nunmehr anschliessenden, durch Auflösen in siedendem Alkohol leicht zu reinigenden Krystalle ent- halten



Endlich mit Reductionsmitteln behandelt geht der di- nitrirte Phenyltolylbenzoylkörper in schöne weisse Krystall- nadeln einer neuen Base über, auf die ich später besonders zurückzukommen denke, sobald ich mir grössere Mengen von Phenyltolylamin verschafft haben werde.

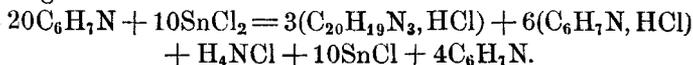
Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man zur Gewinnung dieses Körpers nicht erst das reine Toluidin-Blau darzustellen hat. Es genügt, eine Lösung des gewöhnlichen, krystallisirten und getrockneten essigsäuren Rosanilins in dem doppelten Gewichte Toluidins einige Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre im Sieden zu erhalten und die blau gewordene Masse alsdann über freiem Feuer zu destilliren. Das Destillat wird mit Chlorwasserstoffsäure und alsdann mit Wasser versetzt. Auf diese Weise bleiben Anilin und Toluidin, sowie andere das Phenyltolylamin begleitende basische Körper als salzsaure Salze gelöst; die sich abscheidende Oelschicht erstarrt in der Regel, oder kann durch Rectification leicht gereinigt werden. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt.

In ganz ähnlicher Weise kann man bei der Darstellung des Diphenylamins verfahren.

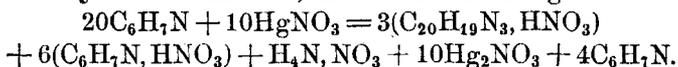
Wenn ich dem Diphenyl- und dem Phenyltolyl-Amin vielleicht grössere Aufmerksamkeit gewidmet habe, als sie auf den ersten Blick zu verdienen scheinen, so geschah diess in der Hoffnung, weitere Anhaltspunkte für die Erforschung der merkwürdigen Farbstoffe zu gewinnen, von denen sich diese Basen ableiten. Die Constitution und Bildungsweise dieser Farbstoffe ist noch immer in Dunkel gehüllt. Die Theorie ist, wie es so oft zu geschehen pflegt, hinter der Praxis zurückgeblieben. Die Erwartung, welche ich in einer früheren Abhandlung aussprach, dass sich aus dem Verhalten der Farbstoffe unter dem Einflusse verschiedener Agentien die wahre Natur dieser Körper enthüllen werde, hat sich nur sehr theilweise erfüllt. Es ist bis jetzt weder gelungen die atomistische Construction der gedachten Verbindungen, noch den Mechanismus ihrer Bildung in befriedigender Weise zu ermitteln, und es würde sich daher kaum der Mühe lohnen, diese Frage vor ihrer definitiven Lösung nochmals zu berühren, wenn nicht die Veröffentlichung irriger Angaben über die Bildung des Anilinroths von Hrn. Schiff die Forschung der Chemiker von diesem Gegenstande abzulenken drohte.

Nach Hrn. Schiff bildet sich das Anilinroth aus dem Ani-

lin durch die Einwirkung des Zinnchlorids*) nach der Gleichung:



Durch Quecksilbernitrat**) nach der Gleichung:



Letztere Bildung mittelst des Nitrats vollendet sich bereits bei 80° und ist nach Hrn. Schiff so elegant, dass es ihm möglich war quantitative Untersuchungen anzustellen. „Bis auf einige Hundertel, sagt er, haben wir die verlangten Mengen der gedachten Stoffe erhalten.“

Die Gleichungen Hrn. Schiff's empfehlen sich weder durch Einfachheit noch durch Eleganz, allein sie sind vollkommen unzulässig, insofern sie das eigentliche Wesen des Processes ganz und gar ignoriren. Ich habe bereits vor einiger Zeit nachgewiesen, dass die Rosanilinbildung an das gleichzeitige Vorhandensein des Anilins und des Toluidins geknüpft ist.

Reines Anilin liefert kein Rosanilin, ebensowenig *reines Toluidin*. Diese Thatsache habe ich seitdem durch vielfach wiederholte Versuche im Kleinen, wie im Grossen über allen Zweifel festgestellt***).

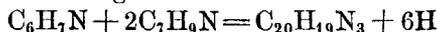
*) Schiff, Compt. rend. LVI, 271.

**) Schiff, Compt. rend. LVI, 545.

***) Die Rosanilinbildung wird auf diese Art ein Mittel zum sichern Nachweis für die Gegenwart des Toluidins. Der Toluidgehalt des rohen Anilins kann unter eine gewisse Grenze sinken, so dass sich dasselbe weder durch Destillation noch durch Umwandlung in oxalsaure Salze länger abscheiden lässt. Seine Gegenwart lässt sich aber alsdann immer noch mittelst Quecksilberchlorids oder Arsensäure, welche alsbald beim Erwärmen die carmoisinrothe Farbe hervorbringen, nachweisen. Aus gewissen Indigosorten durch Destillation mit Kalihydrat dargestelltes Anilin liefert bei der Behandlung mit Sublimat Spuren von Rosanilin. Ich schliesse daraus, dass das so gewonnene Anilin Toluidin enthält. Die Entstehung des Toluidins aus dem Indigo liesse sich ohne Schwierigkeit erklären. Ich erinnere an die Beobachtung von Cahours, nach welcher unter gewissen Umständen Salicylsäure aus dem Indigo entsteht. Das aus krystallisiertem Isatin dargestellte Anilin liefert keine Spur von Rosanilin.

In den von Hrn. Schiff aufgestellten Gleichungen figurirt ferner das Ammoniak als wesentliches Glied. Auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen in der rohen Rosanilinschmelze ist bekanntlich von Prof. Bolley zuerst aufmerksam gemacht worden. Allein dieses Ammoniak, welches, wie ich selber bestätigen kann, niemals fehlt, ist, meiner Ansicht nach kein nothwendiger Begleiter des Anilinroths. Ich habe mich durch specielle sorgfältige Versuche überzeugt, dass sich bei geeigneter Behandlung und zwar bei niedrig gehaltener Temperatur durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Anilin und Toluidin sehr erhebliche Mengen von Rosanilin bilden können, ohne dass sich mehr als eine Spur von Ammoniak abscheidet. Das in der Regel auftretende Ammoniak gehört einer andern Phase der Reaction, zumal der stets gleichzeitig stattfindenden Blaubildung an.

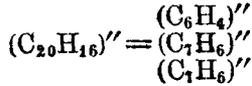
Wollte man die Beziehung des Rosanilins zu den Körpern, aus denen es entsteht, in Formeln fassen, so würde man in der Gleichung



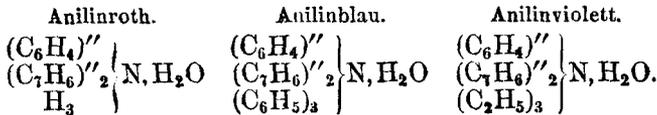
einen der Wahrheit nahe kommenden Ausdruck haben. Der Wasserstoff würde als Wasser, als Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff etc. entfernt werden.

Allein selbst diese Gleichung giebt über den Mechanismus dieses merkwürdigen Processes keinen Aufschluss und es darf die Lösung dieses chemischen Räthsels erst dann erwartet werden, wenn die Spaltung des Rosanilins in die es zusammensetzenden Atomgruppen gelungen sein wird. In dieser Richtung ist bis zum Augenblick nur geringer Fortschritt gemacht worden. Gleichwohl erhellt schon jetzt aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblaus, sowie der durch Substitution von Alkoholradicalen entstehenden verschiedenen Violette, dass das Rosanilinnmolekül noch 3 Atome typischen Wasserstoffs enthält und dass somit das Atomencomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungirt. Hiermit ist aber auch die Summe der ermittelten Thatsachen abgeschlossen. Ueber die Art und Weise, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in dem Complex $C_{20}H_{16}$ zu einfacheren Radica-

len gruppirt sind, kann man im Augenblick höchstens speculiren. Aus den Radicalen Phenyl C_6H_5 und Tolyll C_7H_7 unter dem Einflusse Wasserstoff entziehender Agentien entstanden, könnte dieses Atomencomplex die bivalenten Radicale Phenylen C_6H_4 und Tolylen C_7H_6 enthalten,



und wir hätten alsdann



Allein man darf nicht vergessen, dass diess eine einfache Hypothese ist und dass die Elementar-Atome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein können.

XLI.

Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure.

Von

Dr. Adolph Baeyer.

(A. d. Monatsber. d. K. Pr. Acad. der Wissensch. zu Berlin.
August 1864.)

Alle organischen Säuren, die nur C_1H_1O enthalten, lassen sich von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffs in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende complicirtere Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe $COHO$, die wir Carboxyl nennen wollen, und in einen Rest. Die Basicität der Säure