

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich (Juli 1864).

II. Beiträge zur Kenntniss des Anilins und Toluidins

von

G. Städeler und A. Arndt aus Hamburg.

Im Sommer vorigen Jahres erhielten wir aus der Anilinfarbenfabrik des Herrn Müller in Basel eine zwischen $70-75^{\circ}$ schmelzende, dickbreiförmige Masse, die sich bei der Destillation einer Mischung von rohem Anilin und Eisessig gebildet hatte, und aus der man weder Anilin noch Farbstoffe gewinnen konnte. Wir wurden ersucht, diese Substanz einer chemischen Prüfung zu unterwerfen und es ergab sich, dass dieselbe im Wesentlichen aus zwei krystallinischen Körpern bestand, von denen der eine bei $106,5^{\circ}$, der andere bei $145,5^{\circ}$ schmolz. Diesen krystallinischen Verbindungen waren indifferente, ölförmige Körper beigemischt, wodurch die Reinigung der Krystalle sehr erschwert wurde. Der bei $106,5^{\circ}$ schmelzende Körper war in bei weitem grösster Menge vorhanden; die Analyse desselben führte zu der Formel des Acetanilins, womit auch die Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt, den Gerhardt zu 112° angiebt, übereinstimmten.

Wir konnten Herrn Müller schon nach wenigen Wochen mit dem Resultat unserer Untersuchung bekannt machen, und da wir den Gegenstand weiter zu verfolgen wünschten, so wurden wir sogleich auf die zuvorkommendste Weise mit einer ansehnlichen Quantität des Rohproduktes versehen.

Es stellte sich alsbald heraus, dass jener schwer schmelzbare Körper eine Acetylverbindung des Toluidins sei, was übrigens vorherzusehen war, da ja das käufliche Anilin stets Toluidin beigemischt enthält. Ebenfalls überzeugten wir uns, dass es unmöglich sei, durch blosse Rectification das Anilin vom Toluidin zu befreien. Aus Anilin, das aus mehrfach umkrystallisirten schwefelsaurem Salz dargestellt und durch häufige Destillation gereinigt war, konnte man, obgleich es den richtigen Siedepunkt besass, durch Erhitzen mit Essigsäure neben der Anilinverbindung noch soviel Acetoluidin erhalten, dass es ohne Schwierigkeit zu reinigen war.

Da die genannten Acetylverbindungen sich durch Krystallisation leicht von einander trennen lassen, so sind sie das beste und vielleicht das einzige Mittel, um reines Anilin und Toluidin darzustellen, denn aus dem bedeutend abweichenden Schmelzpunkt, den wir für das reine Toluidin fanden, müssen wir schliessen, dass auch diese Base noch nicht im völlig reinen Zustande bekannt war. Nach unseren Bestimmungen schmilzt das reine Toluidin bei 45° , während der Schmelzpunkt desselben bisher zu 40° angenommen wurde.

Um die reinen Basen mit Hülfe der Acetylverbindungen darzustellen, ist es übrigens zweckmässig, das käufliche Anilin erst einer vorläufigen Reinigung

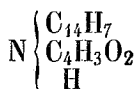
zu unterwerfen, es namentlich zuvor von beigemengtem Nitrobenzol und andern nicht basischen Körpern zu befreien; man erhält dann bei der Behandlung mit Essigsäure weit weniger von den vorhin erwähnten ölförmigen Körpern, welche die Reinigung der Acetylverbindungen so sehr erschweren. — Wir sättigten deshalb das käufliche Anilin mit schwefelsäurehaltigem Wasser, kochten die Lösung bis zum Verschwinden des Geruchs, filtrirten und unterwarfen das mit Soda übersättigte Filtrat aus einer Blase so lange der Destillation, bis das übergehende Wasser keine Oeltropfen mehr enthielt. Ganz mit Unrecht nimmt man an, das Anilin sei ein in Wasser schwer löslicher Körper; auch bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in ansehnlicher Menge, und man darf deshalb nicht versäumen, das mit dem ölförmigen Anilin übergegangene Wasser durch partielle Destillation weiter auf Anilin zu verarbeiten.

Zur Darstellung der Acetylverbindungen wurde das Anilin mit der äquivalenten Menge concentrirter Essigsäure vermischt, und die sich röthlich färbende Flüssigkeit in einer Retorte einer allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt, bis bei 220° das Ueberdestillirte im Retortenhalse zu erstarren begann.

Der chocoladebraune Rückstand war nach dem Erkalten hart und krystallinisch, er bestand im Wesentlichen aus Acetanilin und Acetoluidin, die durch Auflösen in siedendem Wasser und wiederholte Krystallisation getrennt wurden. — Das während der allmählichen Erhitzung erhaltene Destillat bestand aus Anilin und viel freier Essigsäure und lieferte bei wiederholter Erhitzung auf 220° nur Acetanilin ohne Beimengung der Toluidinverbindung.

Toluidin und Acetoluidin.

Um das Acetoluidin von jeder Spur Acetanilin zu befreien, löst man es in concentrirter Schwefelsäure oder Essigsäure, fällt es durch Zusatz von Wasser und krystallisirt es aus siedend gesättigter, wässriger Lösung um. Sollte es nicht vollkommen farblos sein, so reinigt man es am besten durch Sublimation in einem Kohlensäurestrom. Im sublimirten Zustande hat es das Ansehen der sublimirten Benzoesäure. Auch aus wässriger Lösung schießt es beim raschen Krystallisiren in ähnlicher Form an, während es bei langsamer Krystallisation in längeren, dickeren und leicht zerbrechlichen Nadeln erhalten wird. Es ist geruchlos und geschmacklos, schmilzt bei $145,5^\circ$ zu einer farblosen Flüssigkeit und entwickelt dabei aromatische, zum Husten reizende Dämpfe. Von Weingeist und Aether wird es leicht gelöst, ebenso von siedendem Wasser, während es in kaltem Wasser schwer löslich ist. 1 Theil Acetoluidin bedarf 1786 Theile Wasser von $7,5^\circ$ zur Lösung. — Die Analysen stimmen sehr genau mit der Formel



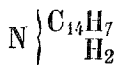
überein.

		Berechnet.		Gefunden.	
18	Aeq. Kohlenstoff	108	72,48	72,30	72,40
11	„ Wasserstoff	11	7,38	7,36	7,43
1	„ Stickstoff	14	9,40	9,23	
2	„ Sauerstoff	16	10,74	11,11	
		149	100,00	100,00	

Das Acettoluidin hat keine basischen Eigenschaften. Es löst sich allerdings sehr leicht in concentrirten Säuren und zwar nicht nur in Schwefelsäure und Essigsäure, sondern auch in Salzsäure und Salpetersäure, aber es wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser gefällt, ohne eine Spur der Säure zurückzubehalten. In Berührung mit Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. verwandelt es sich vor der Auflösung in eine klebende Masse, was auf Zersetzung zu deuten scheint. Setzt man zu der Lösung in concentrirter Schwefelsäure einige Tropfen chromsaurer Kali, so tritt eine prachtvoll grüne Färbung ein. Kocht man das Acettoluidin mit verdünnten Säuren, so zersetzt es sich nicht; ebensowenig wenn es mit 5procentiger Natronlauge gekocht oder im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt wird. Dagegen zerfällt es beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung ohne Schwierigkeit in Toluidin und Essigsäure.

Um das Toluidin in grösserer Menge darzustellen, kochten wir das Acettoluidin einige Zeit mit weingeistiger Kalilösung in einem Apparate, in welchem der verdampfende und sich condensirende Weingeist stets wieder zurückfloss; dann wurde das Toluidin mit dem Weingeist abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure vermischt, zur Trockne verdampft und das zurückbleibende salzsaure Salz mit verdünnter Natronlauge der Destillation unterworfen. Zur weiteren Reinigung wurde das sich abscheidende Toluidin aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt. So dargestellt bildet das Toluidin farblose cholesterinähnliche Blättchen; bei langsamer Krystallisation schießt es in dickern, sägeartig verwachsenen Tafeln an. Es hat einen unangenehmen Geruch, schmilzt bei 45°, löst

sich leicht in Weingeist und Aether und bedarf 285 Theile Wasser von 11,5° zur Lösung. — Die Analyse ergab 78,31% Kohlenstoff, 8,47% Wasserstoff und 13,0% Stickstoff. Die Formel des Toluidins

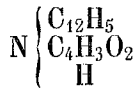


verlangt 78,5% Kohlenstoff, 8,4% Wasserstoff und 13,1% Stickstoff. Chlorkalk bringt in einer Toluidinlösung nicht die geringste Färbung hervor. Uebergiesst man Toluidin in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich weit leichter als Anilin, und vermischt man die farblose Lösung unter Umrühren mit einer genügenden Menge chromsauren Kalis, so färbt sie sich zuerst violett und schliesslich rothbraun. Bei nachherigem Zusatz von Wasser erhält man eine schmutzig-rothbraune Flüssigkeit, ohne dass sich ein Niederschlag bildet.

Anilin und Acetanilin.

Das Acetanilin entsteht, und zwar auch aus Anilinsorten mit hohem Siedepunkt, bei der Behandlung mit Essigsäure in überwiegender Menge, und lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, durch Waschen mit sehr verdünnten Säuren, dann mit Natronlauge und schliesslich durch abermalige Krystallisation rein erhalten. Es schießt in farblosen, geruchlosen und fast geschmacklosen Körnern, mitunter auch in kleinen Blättchen an, die sich in Weingeist, Aether und heissem Wasser leicht lösen, während sie bei 6,5° 189 Theile Wasser zur Lösung bedürfen. Das reine Acetanilin schmilzt bei 106,5°.

fängt schon bei der Temperatur des Wasserbades an sich etwas zu verflüchtigen und sublimirt rasch bei 200° unter Entwicklung eines stechenden Geruches, ähnlich dem verdampfender Benzoësäure. — Die Analysen führten zu der Formel



	Berechnet.	Gefunden.
16 Aeq. Kohlenstoff .	96 . 71,11	70,95 . 70,95 . 71,05
9 „ Wasserstoff .	9 . 6,67	6,71 . 6,80 . 6,80
1 „ Stickstoff . .	19 . 10,37	9,98
2 „ Sauerstoff .	16 . 11,85	12,17
	135 100,00	100,00

Gerhardt, welcher das Acetanilin durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid auf Anilin darstellte, fand den Schmelzpunkt bei 112° und erhielt bei der Analyse einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt. Er nahm an, dass dieser Ueberschuss an Kohlenstoff daher rühre, dass bei der Verbrennung kein metallisches Kupfer angewandt sei. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass alle hier besprochenen Körper bei oder ohne Anwendung von metallischem Kupfer dasselbe analytische Resultat geben, und es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass das von Gerhardt analysirte Präparat ein Gemenge von Acetanilin und Acetoluidin war.

Das Acetanilin löst sich in concentrirten Säuren ebenso leicht wie das Acetoluidin, wird aber nur bei grosser Concentration der Lösungen durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Werden die Lösungen in Mineralsäuren mit Wasser verdünnt und ge-

kocht, so bilden sich, unter Entwicklung von Essigsäure, Anilinsalze. Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. zersetzt das Acetanilin sofort unter Bildung ölförmiger Tropfen, die sich beim Schütteln auflösen. Diese Tropfen sind kein Anilin. Vermischt man die wässrige Lösung des Acetanilins mit Chlorkalk, so nimmt man keine Färbung wahr; wird dagegen die Lösung in concentrirter Schwefelsäure tropfenweise mit chromsaurem Kali vermischt, so entsteht am Berührungspunkte eine schön rothe oder violette Färbung, die rasch in ein schmutziges Grün übergeht.

Kocht man Acetanilin mit 5procentiger Natronlauge, so zerfällt es in Essigsäure und Anilin, rascher erfolgt diese Zersetzung bei 100° im zugeschmolzenen Glasrohr, am leichtesten beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung.

Bei der Darstellung grösserer Mengen von Anilin aus Acetanilin wurde auf gleiche Weise verfahren, wie bei der Darstellung des Toluidins aus Acettoluidin. — Das erhaltene Anilin war eine völlig farblose Flüssigkeit von 1,018 spec. Gew. bei $15,5^{\circ}$; es roch weit weniger unangenehm als das Toluidin, löste sich in 31 Theilen Wasser von $12,5^{\circ}$ und zeigte bei 629^{mm} Druck einen Siedepunkt von $184,5^{\circ}$, während die Temperatur des Dampfes gleichzeitig $181,5-182^{\circ}$ betrug. Um uns von der Reinheit des Präparates zu überzeugen, haben wir das oxalsaure Salz dargestellt und analysirt. Wir fanden darin 60,86 % Kohlenstoff und 5,91 % Wasserstoff; die Formel $2(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HO}) \cdot \text{C}_4\text{O}_6$ verlangt 60,87 % Kohlenstoff und 5,89 % Wasserstoff. Eine Bestimmung des Oxalsäuregehalts ergab 32,8 %, während der Theorie 32,6 % entsprechen.

Dieses reine Anilin gab mit Chlorkalklösung das bekannte charakteristische Farbenspiel. In etwas concentrirter Schwefelsäure gelöst, färbt es sich auf Zusatz von chromsaurem Kali allmählig tief indigblau. Setzt man dann Wasser hinzu, so erhält man eine mehr oder weniger lebhaft grünblaue Lösung, während sich grüne Flocken abscheiden, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind, sich auf Zusatz von Alkalien blau färben und sich dann in Weingeist mit prachtvoll blauer Farbe lösen. (Käufliches Anilin verhält sich gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali ganz ähnlich, aber die auftretenden Farben sind durch die gleichzeitig entstehenden Toluidinfärbungen weit weniger rein). Mit Zinnamalgam und Sublimat erhitzt, färbte sich das aus Acetanilin dargestellte Anilin prachtvoll roth und beim allmählichen Erhitzen mit Arsensäure auf 170° wurde eine reichliche Ausbeute an Fuchsin erhalten.

Mit diesen Resultaten steht die Angabe Hoffmann's in Widerspruch, dass reines Anilin keine Pigmente liefere, sondern dass zur Pigmenterzeugung ein Gemenge von Anilin und Toluidin erforderlich sei.

Hoffmann stellte seine Versuche mit Anilin an, das er aus Benzoësäure und aus Indigo gewonnen hatte; es war somit möglich, dass zwei Modificationen von Anilin existiren, entsprechend dem Benzol und dem Parabenzol, und dass nur die eine dieser Modificationen direct Farbstoffe liefere, die andere dagegen erst auf Zusatz von Toluidin. — Um uns hierüber Aufklärung zu verschaffen, haben wir Anilin aus Benzoësäure dargestellt. Wir behandelten gepulvertes Benzoëharz mit Kalkmilch, verdampften das

Filtrat und unterwarfen den mit Kalkhydrat gemengten Rückstand der Destillation. Das so erhaltene rohe Benzol wurde durch Rectification gereinigt, dann in Nitrobenzol übergeführt und durch Reduction mit Eisen und Essigsäure in Anilin verwandelt. Aber auch dieses Anilin, das beiläufig bemerkt, dieselbe Löslichkeit hatte, wie das aus Acetanilin erhaltene, gab mit Chlorkalk ein prächtiges Violet. Die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure glich völlig der entsprechenden des aus Acetanilin gewonnenen Anilins. Die Behandlung mit Arsensäure lieferte Fuchsin in grosser Menge und wenn wirklich ein Unterschied vorhanden war, so machte er sich bei der Behandlung mit Zinnamalgam und Sublimat bemerklich; es schien uns, als ob von dieser Mischung eine etwas grössere Menge nöthig war, um den rothen Farbstoff hervorzubringen.

Die Unsicherheit, die noch immer über den Bildungsvorgang und die Zusammensetzung der Anilinfarbstoffe herrscht, erweckte in uns den Entschluss, uns mit einer gründlichen Untersuchung der aus reinem Anilin gewonnenen Farbstoffe zu beschäftigen, denn wir dürfen wohl mit Recht annehmen, dass die grossen Differenzen, die man bei den bisher veröffentlichten Analysen findet, nur von der Unreinheit des angewandten Materials herrühren. Jetzt, da es keine Schwierigkeit mehr hat, grosse Mengen von reinem Anilin darzustellen, ist auch die Darstellung reiner Farbstoffe weniger schwierig, aber die Arbeit ist mühsam und zeitraubend, und wir sehen uns daher veranlasst, zunächst diesen ersten Theil unserer Untersuchung mitzutheilen, zumal da das Acetoluidin seither auch von Riche und Bernard (Cen-

tralbl. 1864 Nro. 11) entdeckt und analysirt wurde. Nach ihnen sollen gewisse Steinkohlenöle, die unter dem Namen englisches Benzin im Handel vorkommen, gegen Ende der Rectification einen dicken Brei geben, der nach dem Auspressen hauptsächlich aus Acetoluidin besteht. Acetanilin wurde daneben nicht beobachtet. Man sieht nicht ein, wie sich bei dem angegebenen Verfahren Acetoluidin bilden konnte, wir möchten eher glauben, dass dieser Körper bei der Rectification von Anilin entstanden sei, welches man aus Benzin von hohem Siedepunkt nach Bechamp's Methode dargestellt hatte. Eine ähnliche Masse ist auch von Kraut (Erdmann's Journal 87. 350) untersucht worden. Diese bestand offenbar aus Acetanilin und Acetoluidin, nur gelang es ihm nicht, diese Körper vollständig zu reinigen, und ausserdem fiel die Stickstoffbestimmung um etwa die Hälfte zu gering aus. Wir vermuthen, dass dieser Fehler daher rührt, dass Kraut den Stickstoff in der Form von Platinsalmiak zu bestimmen suchte, was bei diesen Verbindungen nicht angeht, da während der Verbrennung mit Natronkalk neben Ammoniak viel Anilin und Toluidin entweicht und sich in der Salzsäure auflöst. Wir verdampften die salzsaure Lösung zur Trockne, bestimmten im Rückstand den Chlorgehalt und brachten dafür die äquivalente Menge Stickstoff in Rechnung.
