

sich anfangs trübt und erst nach einiger Zeit unter Abscheidung öliger Tropfen klärt, — 5. mit Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform in jedem Verhältnisse gemischt werden kann, — 6. sich in circa 5 Volum Glycerin erst nach längerem Schütteln löst, und diese Lösung auf Zusatz von Wasser sich milchig trübt, — 7. mit einem gleichen oder doppelten Volum Collodium durchschüttelt, keine starre, gelatinöse Mischung (wie Phenol) liefert.

Ein Wassergehalt ergibt sich beim Vermischen und Schütteln mit einem 25 fachen Volum Benzol durch eine trübe Lösung, sowie durch Absetzen von Wassertröpfchen an die Gefäßwandung oder, wenn das Kreosot in einem Glascylinder gelinde erwärmt wird, durch Beschlagen des oberen kalten Cylinderteiles mit Wassertröpfchen. Circa 3 Proz. Wasserenthält das Kreosot gewöhnlich. Die soeben bemerkten Unterschiede des Buchenholzteer- und Steinkohlenteerkreosots haben nur Bezug auf die reinen Präparate. Für die pharmaceutische Praxis soll das Kreosot auch mit seinem gleichen Gewichte Natronlauge eine klare Mischung geben, die sich nicht dunkel färben und beim Verdünnen mit viel Wasser keine teerartigen, stinkenden Massen ausscheiden soll.

Thymol, *Thymolum*, $C_{10}H_{14}O$ oder $C_{10}H_{14}O$, bildet einen Bestandteil des Thymianöls und wird aus demselben erhalten in Form von schön krystallisierten, farblosen, durchsichtigen Krystallen von charakteristischem durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Dieselben schmelzen zwischen 50 und 52° und sieden bei etwa 230°. In ganzem Zustande sinken sie in Wasser unter, im geschmolzenen schwimmt Thymol auf dem Wasser. Es löst sich in weniger als dem gleichen Gewichte Spiritus, Äther und Chloroform, in seinem doppelten Gewichte Natronlauge, sowie in 1100 Teilen Wasser. Seine Lösung in der 4 fachen Menge konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird beim gelinden Erwärmen rosenrot. Wird diese Lösung in das 10 fache Volumen Wasser eingegossen, die Mischung mit einem Überschuss von Bleiweiss digeriert und dann filtriert, so erhält man ein Filtrat, das auf Zusatz einer sehr geringen Menge von Ferrichlorid eine schön violett blaue Farbe annimmt. Bromdampf in eine wässrige Thymollösung geleitet, ruft einen weissen Niederschlag hervor.

Das für pharmaceutische Zwecke bestimmte Thymol muss eine neutral reagierende wässrige Lösung geben, die auf Zusatz von Ferrichlorid keine Färbung annehmen darf. Trotz seines höher gelegenen Siedepunktes verflüchtigt sich ein reines Thymol, wenn es in einer offenen Schale im Wasserbade erwärmt wird, vollkommen.

Anilin, Phenylamin, C_6H_7N , oder C_6H_7N , findet sich neben anderen organischen Basen unter den Produkten der trocknen Destillation vieler stickstoffhaltiger organischer Stoffe, entsteht auch aus der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol beim Erhitzen bis auf 300°, bei der

Behandlung von Nitrobenzol mit reduzierenden Stoffen etc. Es ist besonders im Steinkohlenteer und dem destillierten Knochen- oder Dippelschen Öl (*Oleum animale aethereum*) enthalten. Die gewöhnliche fabrikmässige Darstellung ist, Nitrobenzol, Eisenfeile und Essigsäure auf einander wirken zu lassen und der Destillation zu unterwerfen. — Das reine Anilin verhält sich in chemischer Hinsicht wie eine organische Base und bildet eine farblose, stark lichtbrechende, gegen Lackmus indifferente, wie Öl fließende, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende, bei 182° kochende, mit den Wasserdämpfen destillierbare Flüssigkeit von weinartigem, aromatischem Geruch und bitterem brennendem Geschmack, von 1,028 spez. Gew. bei mittlerer Temperatur, sehr wenig löslich in Wasser und demselben eine schwach alkalische Reaktion mitteilend. Es ist mit Weingeist, Äther, Chloroform, den meisten fetten und flüchtigen Ölen in jedem Verhältnis mischbar; dagegen löst es ein circa gleiches Volum Schwefelkohlenstoff oder Benzol klar auf, ist aber wenig löslich in mehreren Volumen Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Glycerin löst etwas mehr Anilin als Wasser.

Die Anilinsalze schmecken nicht bitter, krystallisieren meist und sind in Wasser und Weingeist, viele auch in Äther löslich. Das Sulfat ist in kaltem absolutem Weingeist wenig, in heissem leicht, in Äther nicht löslich. Das Oxalat ist schwer in kaltem absolutem Weingeist, nicht in Äther löslich. Das Hydrochlorat ist in Wasser, Weingeist und Äther, nicht in kaltem Chloroform löslich. Die Anilinsalze werden durch Ätzalkali zersetzt, und der alkalischen Mischung entzieht man das Anilin durch Äther, welcher es beim Verdunsten in Form ölähnlicher Tropfen hinterlässt.

Reaktionen auf Anilin. — Natriumphosphomolybdänat bewirkt in der schwefelsauren oder oxalsauren Lösung des Anilins sofort einen gelblichen, in Blau übergehenden Niederschlag, welcher in 18—20proz. Ammoniak sich mit dunkelblauer Farbe klar löst (Unterschied vom Coniin und Nikotin). — Kaliumbijdodidlösung, Kaliumcadmiumjodid und auch Kaliumquecksilberjodid erzeugen in sauren verdünnten Anilinlösungen keine Fällung (Unterschied von Coniin und Nikotin). — Gerbsäure erzeugt in der Anilinlösung (jedoch weder in saurer, noch ammoniakalischer Lösung) nur dann eine weissliche Fällung, wenn der Anilingehalt mehr denn $\frac{1}{35}$ beträgt. Das Anilintannat ist in verdünnter Essigsäure oder freiem Ammoniak löslich, fällt aber aus diesen Lösungen schwer wieder aus, wenn man vorsichtig Ammoniak oder Essigsäure hinzugiebt (vergl. auch unter Coniin). — Wird eine wässrige Anilin- oder Anilinsalzlösung mit einer geringen Menge einer wässrigen Chlorkalklösung oder einer Natriumhypochloritlösung versetzt, so färbt sie sich purpurviolett, welche Farbe allmählich in Schmutzigrot übergeht, und durch Säure rosarot wird. (Vergl. auch unter Anilin des Handels). — Giebt man zu (10 *ccm*) einer stark verdünnten, wässrigen, stark salzsauren Anilinlösung einige (2—3) Tropfen

konzentrierte Ferrichloridlösung, so dass die Mischung gelblich gefärbt ist, und erhitzt allmählich, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkler, wird zuletzt undurchsichtig violettbraun, und, bis zum Aufkochen erhitzt, scheidet sich ein Farbstoff aus, welcher in einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit 60 proz. Weingeist übergossen, sich in diesem mit violetter Farbe löst. Die vom Farbstoff filtrierte wässrige Flüssigkeit, mit einem gleichen Volum Chloroform geschüttelt, bildet in der Ruhe zwei himbeerrote und nur etwas nüancierte Schichten. Diese Reaktion giebt noch $\frac{1}{2500}$ Anilin an. — Giebt man zu einer verdünnten, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachten Anilinlösung etwas Manganhyperoxyd und schüttelt eine Minute, so färbt sich die Flüssigkeit blau bis purpurrot, intensiver beim gelinden Erwärmen auf 50 bis 60° C. Die Färbung lässt sich am besten im Filtrat erkennen. Auch rotes Blutlaugensalz und Kaliumbichromat bewirken eine ähnliche Reaktion, dieselbe verläuft nicht immer so sicher, wie mit Manganhyperoxyd. Eine salzsaure Anilinlösung giebt dieselbe Reaktion, nur ist diese hier etwas weniger empfindlich. Der im Filter bleibende Rückstand, mit Wasser abgewaschen und dann mit Weingeist übergossen, giebt aufs neue ein gesättigt violettes Filtrat. — Wird Anilin oder Anilinsalzlösung mit einem starken Überschuss verdünnter Schwefelsäure und dann mit etwas Bleihyperoxyd versetzt, so findet eine dunkelgrüne Farbenreaktion statt (bei Gegenwart von Tolidin geht die grüne Farbe schnell in Rosa über). — Mercurichlorid erzeugt einen voluminösen, weisslichen, dann krystallinisch werdenden Niederschlag. — Aus Silbernitratlösung scheidet das käufliche Anilin beim Erhitzen Silber als Metallspiegel ab. Reines Anilin bringt beim Erwärmen mit Silberlösung einen schwarzbraunen, mit Goldlösung einen purpurfarbenen Niederschlag hervor. — Kaliumpermanganat wird reduziert, — kalische Kupferlösung nicht. — Pikrinsäure giebt in schwefelsaurer Anilinlösung keine Fällung, ebenso wenig Goldchlorid, Platinchlorid in der salzsauren Anilinlösung. Das Platinchloridsalz ist in Äther nicht, in Ätherweingeist nur wenig löslich. Daher entsteht durch Platinchlorid nur in einer starkweingeistigen Lösung des Anilinhydrochlorates eine Fällung. — Ätzalkali, Ätzbaryt, Ätzkalk scheiden Anilin aus seiner Salzverbindung aus und dieses wird durch Schütteln mit Äther aufgenommen, welcher beim Verdunsten an der Luft das Anilin in Form ölähnlicher Tropfen zurücklässt. In der Kälte scheidet Ammoniak das Anilin, in der Wärme Anilin das Ammoniak aus den bezüglichen Salzverbindungen ab. — Freies Anilin, auch die wässrige Lösung desselben, erzeugt, wie alle anderen flüchtigen Basen um einen mit 12,5 proz. Salzsäure benetzten und genäherten Glasstab weisse schwere Nebel. — Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure giebt Anilin Pikrinsäure.

Vergiftung. Anilin ist eine giftige Substanz, die sowohl in den Magen in stärkerer Dose eingeführt, als auch in Dampfform aufgetmet

gefährliche Krankheitserscheinungen hervorruft. Auch viele der Anilinfarben haben eine toxische Wirkung. Vergiftungsfälle mit reinem Anilin sind noch nicht vorgekommen. Eine letale Dosis dürfte mindestens 15 g sein. Eulenburg sah bei einem Kaninchen, welches den Dämpfen von 100 Tropfen Anilin ausgesetzt wurde, nur ein geringes Speicheln, bisweilen, nach Einwirkung der Anilindämpfe, schläfriges Wesen. Die Abscheidung und der Nachweis des Anilins ist nicht schwierig, zuweilen wird aber der Nachweis, ob die Vergiftung mit Nitrobenzol, Anilin oder einer Anilinfarbe geschehen ist, seine Schwierigkeiten haben. (Vgl. unter „Nitrobenzol“ und „Anilinfarben“). Die Abscheidung des Anilins ist derjenigen des Coniins ähnlich und lässt sich zum Teil durch Destillation, teils durch Schütteln mit Äther aus der mit Ätzkali versetzten Lösung bewirken. Die Wägung geschieht in derselben Weise wie die des Coniins und zwar als Anilinhydrochlorat. Das Gewicht desselben $\times 0,71815$ giebt den Gehalt an reinem Anilin.

Anilin des Handels, Anilinöl, ist kein reines Anilin, enthält vielmehr verschiedene Mengen Toluidin, auch kleine Mengen Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Essigsäure, Aceton, Acetanilid etc. Je nach dem Verhältnis der beiden Basen Anilin und Toluidin zu einander wird das Anilinöl auch zur Darstellung gewisser Farben angewendet. Reimann unterscheidet Kuphanilin und Baranilin. Das erstere, bei 180—190° siedend, besteht z. B. aus circa 90 Anilin, 5 Toluidin, 5 Odorin und Wasser; das Baranilin, bei 195—215° siedend, aus 70 Toluidin und 30 Cumidin und Cymidin. Eine Mischung aus 3 Kuphanilin und 1 Baranilin giebt z. B. die beste Fuchsinabente. Zur Prüfung auf Toluidin verfährt man nach der von A. Rosenstiehl gegebenen Anweisung: Bringt man zu Anilin, das in Wasser suspendiert ist, einige Tropfen Chlorkalklösung, so geht die intensiv blaue Färbung, die zuerst auftritt, rasch in Braun über. Bei Gegenwart homologer Amine tritt die blaue Färbung immer weniger hervor, sie wird durch die braunen Produkte verdeckt, welche das Toluidin liefert. Setzt man aber zu der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas Äther und rührt fleissig um, so werden durch denselben alle diese braunen Körper zurückgehalten und das Wasser färbt sich sehr rein blau. Um auf diese Weise Spuren von Anilin, z. B. im Toluidin, nachzuweisen, löst man circa 1 g desselben in 10 *ccm* Äther, setzt ein gleiches Volum Wasser zu und fügt zu dieser Flüssigkeit tropfenweise eine Chlorkalklösung von 1,055 spezifischem Gewicht, indem man nach jedem Zusatz umrührt. Bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Anilin färbt sich das Wasser allmählich blau; die Wirkung des Chlorkalkes muss vollständig abgewartet werden. Für 1 g Alkaloid sind circa 5 *ccm* Chlorkalklösung von 1,055 spezifischem Gewicht notwendig; die vorhandene Menge Anilin kann man kolorimetrisch durch Vergleichung mit Kontrollösungen annähernd bestimmen. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit Pseudotoluidin anstatt Anilin, so färbt sich das Wasser allmählich gelb, während der Äther

eine schwach gefärbte Basis aufnimmt, deren Salze eine schöne rötlich-veilchenblaue Farbe besitzen. Dekantiert man diese Ätherschicht und rührt sie mit schwach saurem Äther um, so nimmt die Flüssigkeit eine Farbe an, die sich in Bezug auf Schönheit und Intensität mit der eines übermangansäuren Salzes vergleichen lässt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, sie gestattet das Pseudotoluidin auch in kleinen Mengen, in Gegenwart beider Basen, des Anilins und Toluidins, nachzuweisen. — Das Toluidin giebt mit Chlorkalk nur negative Resultate, die meisten übrigen Reaktionen, welche zur Nachweisung des Anilins vorgeschlagen worden sind, beruhen auf dessen Umwandlung in Perkinssches Violett durch verschiedene oxydierende Mittel. Dies Violett wird durch Spuren in Blau, Grün und endlich in Gelb nüanciert; die blaue Färbung ist bei weitem die intensivste, sie muss daher hervorgerufen werden, wenn es sich um die Nachweisung kleiner Mengen Anilin handelt. Sicher lässt sich dieselbe erhalten mit Schwefelsäurebischhydrat, in welchem sie sehr beständig ist, wenn die Konzentration der Säure sich nicht ändert. — Alle Körper, welche in Gegenwart von Schwefelsäure Chlor oder aktiven Sauerstoff entwickeln, wie chloresäure Salze, Sauerstoffverbindungen des Chlors und Mangans, Bleihyperoxyd, ebenso freies Chlor, Sauerstoff, der sich am Pol eines galvanischen Elementes entwickelt, ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure, geben mit Anilin und Pseudotoluidin sehr intensive blaue Färbungen, Toluidin aber giebt mit keinem derselben eine Färbung.

Wendet man dagegen Salpetersäure als oxydierenden Körper an, so geben Anilin und Pseudotoluidin in der Kälte keine Färbung, Toluidin aber zeigt eine sehr reine und sehr intensive blaue Färbung. Diese Reaktion muss sorgfältig ausgeführt werden, wenn sie gelingen soll; das Toluidin muss in Schwefelsäurehydrat gelöst werden, von der Lösung müssen nach dem Erkalten einige *ccm* in ein trockenes Probierrglas gegossen und hierzu muss ein Tropfen Salpetersäure gesetzt werden. Die Färbung erscheint in einer Sekunde, dauert eine Minute an und geht dann in Violett und Rot über. Sie lässt sich benutzen, einmal, um kleine Mengen salpetersaurer Salze in Gegenwart von Chlorverbindungen und Chloraten, und zweitens, um kleine Mengen von Toluidin, z. B. in käuflichem Anilin, nachzuweisen; im letzteren Falle entsteht aber nicht eine blaue Färbung, sondern eine Farbe, die zwischen Blutrot und Violettblau schwankt, indem sie je nach der relativen Menge des Toluidins durch alle Zwischenstufen geht. Um Irrtümer zu vermeiden, ist es aber wesentlich, dass chlorfreie Säure angewendet wird; die kleinste Menge Chlor in Gegenwart von Salpetersäure färbt das Anilin blau.

Auf eine etwa stattgehabte Beimischung von fetten und ätherischen Ölen oder einen Gehalt an Theersubstanzen, Nitrobenzol etc. prüft man, indem man 100 Tropfen des Anilinöles mit 20 Vol. 25proz. Salzsäure mischt, dann mit kaltem Wasser auf 100 Vol. verdünnt, nur sanft schüttelt und beiseite stellt. Die Lösung des reinen Anilinöls bleibt

klar und setzt weder am Boden, noch auf dem Niveau der Flüssigkeitssäule etwas ab. — Die Wertbestimmung und Beurteilung des Anilins geschieht nach Reimann in folgender Weise: Es werden 100 *ccm* des Anilinöls in eine tubulierte Retorte gebracht, die mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient ein in Cubikcentimeter geteiltes Glas. In den Tubus der Retorte ist ein Thermometer eingesetzt. Man steigert nun die Temperatur im Ölbad nach und nach und notiert die Temperatur und die zwischen gewissen Temperaturgrenzen übergehenden Ölmengen. — Die Güte des Anilinöls allein nach dem spezifischen Gewicht zu bestimmen ist zu unsicher, dagegen ist sie von vielem Wert nach geschehener Siedepunktsbestimmung. Käufliches (kölnisches) Anilinöl fängt schon bei 175—180° an zu zieden, der Siedepunkt steigt allmählich bis 190° und ist von hier bis 205° fast Grad für Grad konstant. Der grösste Teil desselben siedet gewöhnlich bei 195°. Höchst selten hat käufliches Anilinöl einen konstanten Siedepunkt. Zu leicht siedende Anilinöle (manchmal schon bei 140° anfangend zu sieden) enthalten einen Überschuss von Odorin (Siedepunkt 133°), das für die Fabrikation nicht sehr zuträglich ist; zu schwer siedende werden dagegen zu wenig Anilin, zu viel Toluidin und ausserdem Chinolin (Siedepunkt 239°), sowie schwere Teeröle enthalten. Für die Fabrikation des Fuchsin findet Reimann am zweckmässigsten ein solches Öl, welches bei circa 175° zu sieden anfängt. Bis 190° gehen 10—15 Proz. des Öles über, während die Hauptmasse zwischen 190° bis 195° übergeht. Hier ist auch der Siedepunkt fast Grad um Grad bis zu 200° hinauf konstant. Bei 200° müssen 80 Proz. übergegangen sein. Für Blau und Violett- (Farben-) Fabrikation wendet man zweckmässig ein schwereres Öl an, am besten ein solches, das erst nahe bei 190° anfängt zu sieden und von dem bis 200° höchstens 60 Proz. übergehen. — Die Siedepunkte sind für Benzol 80°, Toluol 108°, Anilin 182°, Toluidin 198°, Nitrobenzol 213°, Nitrotoluol 225°. — In Betreff der spezifischen Gewichte ist zu bemerken, dass Anilin 1,028, Toluidin 1,002 wiegt, dass ein Anilin mit 1,030 spezifischem Gewicht dichtere Körper, wie Nitrobenzol, mit weniger als 1,000 spezifischem Gewicht leichtere Körper, wie Benzol, Aceton, enthält. Bei der Destillation hält sich das Thermometer bei 186—189° und dann bei 192—195° etwas länger stationär als bei anderen Temperaturen. Das bei ersterer Temperatur Übergehende hat ein spezifisches Gewicht von 1,018—1,019 und wird als ein Gemisch aus 2 Anilin und 1 Toluidin angesehen, das bei der höheren Temperatur übergehende Destillat mit circa 1,010 spezifischem Gewicht wird als ein Gemisch aus 1 Anilin und 2 Toluidin angenommen.

Conydrin, Conhydrin, $C_{16}H_{17}NO_2$ oder $C_8H_{17}NO$, wurde neben Coniin in den Blüten und Früchten des gefleckten Schierlings, ungefähr in einem Verhältnis von 1 Conydrin zu 15—20 Coniin aufgefunden.