

wodurch alle Bedingungen zur Bildung der bezeichneten Doppelverbindung gegeben sind.

Zur Darstellung des Halogensubstitutionsproduktes scheint es demnach wesentlich zu sein, das Halogen in einer Form zur Einwirkung zu bringen, dass jede Bildung seiner Wasserstoffsäure ausgeschlossen ist. Am geeignetsten hierfür dürfte sich eine Lösung von Brom in Bromoform erweisen.

Ein diesbezüglich angestellter Versuch zeigte auch einen äusserlich günstigen Verlauf, nur gelang es uns bisher nicht das Reaktionsprodukt von dem sich gleichzeitig bildenden Bromnatrium völlig zu reinigen, um es einer Analyse unterwerfen zu können.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir Versuche vorbereiten das Natriumglucosat zur Synthese der Glucoside zu benützen, indem wir der Ansicht sind, mit demselben dieses Ziel viel leichter erreichen zu können, als es von Schützenberger mit den Acetylprodukten der Glucose<sup>1)</sup> versucht wurde.

Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann.

### 226. P. Alexeyeff: Eine Bemerkung.

(Eingegangen am 30. April.)

Wenn Hr. Klobukowski in seiner Notiz „Zur Kenntniss des Azonaphtalins“ (diese Berichte X, 570) die Resultate wiederholt, welche in unserem Laboratorium von Hrn. Schichutzky erhalten worden und in dem Russ. Chem. Journ. VI, 246 publicirt sind, so wundere ich mich nicht, denn für die deutschen Chemiker ist die russische Literatur „mit sieben Siegeln verschlossen“ (vgl. diese Berichte V, 1094). Aber das wusste ich nicht, dass es auch mit der deutschen chemischen Literatur so ist. Denn in diesen Berichten (III, 868) steht: „Alexeyeff findet, dass das Azonaphtalin in seinen Eigenschaften mit der Naphthose von Laurent übereinstimmt“, und das ist von Hrn. Klobukowski ganz unbeachtet geblieben.

Kiew, 13./25. April.

### 227. Otto N. Witt: Wechselwirkung von Amididen mit Amidoazokörpern.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Das Reaktionsprodukt des salzsauren Anilins auf Amidoazobenzol ist s. Z. von Griess und Martius entdeckt und beschrieben worden. Die HH. Wichelhaus und v. Dechend haben unsere Kenntnisse

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 160, 94.

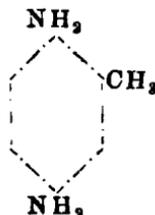
über dasselbe und seine Bildungsweisen neuerdings sehr erweitert. Von Hrn. Caro stammt die Bezeichnung aller aus der Einwirkung von salzsauren Amidn auf Amidoazokörper unter Salmiakabspaltung hervorgehenden Farbstoffe als Induline.

In dem mir soeben zugegangenem Hefte No. 7 der Berichte finde ich die Abhandlung des Hrn. Nietzki, welcher in alkoholischer Lösung bei 160° salzsaures Anilin auf Orthoamidoazotoluol einwirken liess und dabei einen rothen Farbstoff erhielt, den er als ein dem Saffranin ähnliches, aber dem Rosanilin isomeres, in die Klasse der obigen Farbstoffe gehörendes Derivat betrachtet. Da ich bei meinen zunächst nicht zur Publication bestimmten Arbeiten über die Wechselwirkung von Amidn mit Amidoazokörpern eine Anzahl Resultate erhalten habe, die bei Beurtheilung dieser Frage vielleicht nicht ohne Interesse sind, so erlaube ich mir, dieselben hiermit der Gesellschaft vorzulegen.

Bei der Bereitung von Saffranin fiel es mir nämlich auf, dass die von den HH. Hofmann und Geyger als zur Entstehung des Farbstoffs nöthig erklärte Oxydation des mit salpetriger Säure behandelten Toluidins ganz gut unterbleiben kann und dass schon Salzsäure beim Erhitzen den gewünschten Farbstoff zu erzeugen vermag. Ich stellte mir daher reines Amidoazorthotoluol dar und behandelte dasselbe mit gewogenen Mengen salzsauren Orthotoluidins, wobei ich, wie Hr. Nietzki, der glatten und mässigeren Reaction wegen in weingeistiger Lösung und bei Temperaturen von 150—200° arbeitete.

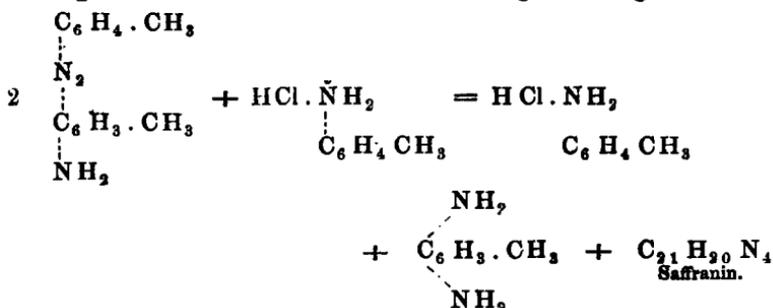
Da unter diesen Verhältnissen das Vorhandensein von Oxydationsmitteln, sowie der oxydirende Einfluss der Luft ganz ausgeschlossen war, so musste ich, als ich dennoch reichliche Mengen Saffranin erhielt, nach einer anderen Deutung des Saffraninprocesses als die bisher übliche mich umsehen.

Das Verständniss der stattgehabten Reaction erschloss sich indess sofort, als ich in den Mutterlaugen meiner Saffraninversuche sehr bedeutende Mengen eines Salzes fand, welches sich von dem gleichfalls vorhandenen salzsauren Orthotoluidin wesentlich unterschied. Dasselbe erwies sich als Chlorhydrat einer in Wasser leicht löslichen Base, deren saure Lösungen durch Oxydationsmittel wie z. B. Eisenchlorid, prachtvoll grün gefärbt wurde. Die naheliegende Vermuthung, dass hier Paratolylendiamin



vorliege, ward zur Gewissheit, als ich bei der Reduction des Amidoazotoluols denselben Körper neben Toluidin erhielt.

Dieses Resultat erklärt die Saffraninbildung. Unter dem Einfluss der Salzsäure findet eine Reduction eines Moleküls Amidoazotoluol statt, wobei die vier nöthigen Wasserstoffatome theils dem vorhandenen Toluidin, theils einem anderen Moleküle Amidoazotoluol entzogen werden. Aus den Untersuchungen von Hofmann und Geyger aber wissen wir, dass dies die nöthigen Bedingungen für die Saffraninbildung sind. Dieser Farbstoff entsteht daher gemäss folgender Formel



Der Zusatz eines Oxydationsmittels ist daher völlig überflüssig. Andererseits aber genügen sehr geringe Mengen salzsauren Toluidins, da dasselbe stets regenerirt wird, eine Voraussetzung, die durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde.

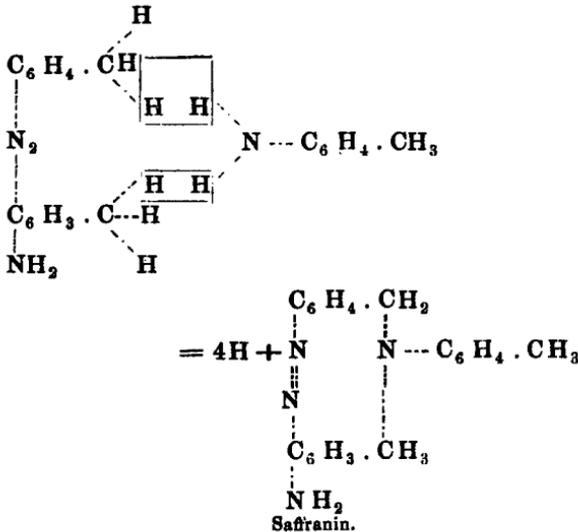
Das Resultat meiner Beobachtung lässt sich im folgenden Satze zusammenfassen:

Bei der Einwirkung salzsaurer aromatischer Amine auf Amidoazokörper entstehen stets Farbstoffe, welche zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Reagirt nämlich ein Molekül des einen auf ein Molekül des anderen unter Austritt eines Moleküles Salmiak, so entstehen Körper aus der Classe der Induline; findet aber nur die Abspaltung zweier Moleküle Wasserstoff statt (unter gleichzeitiger Reduction eines zweiten Moleküles des Amidoazokörpers), so gehört der entstandene Farbstoff zu den Saffraninen.

Bei dem zweifellos grossen Nutzen, den die successive Aufstellung verschiedener Rosanilinformeln und deren Discussion gebracht hat, wage ich es, auch für das Saffranin eine Structurformel aufzustellen, welche meiner Ansicht nach dem charakteristischen Verhalten dieses Körpers in mehrfacher Weise Rechnung trägt.

Gemäss meinen s. Z. entwickelten Ansichten über die Constitution der Farbstoffe habe ich geglaubt, in meiner Formel einerseits eine salzbildende Gruppe, andererseits den die färbenden Eigenschaften bedingenden Chromophor berücksichtigen zu müssen. Da ich aber die Bemerkung gemacht habe, dass alle Farbstoffe, denen die Azo-

gruppe als Chromophor zukommt, ungebeizte Baumwolle färben — wie z. B. Chrysoïdin, Bismarkbraun u. a. — Saffranin aber dieselbe Eigenschaft zeigt, so scheint mir dieses Verhalten ein Fingerzeig für die unveränderte Existenz der Azogruppe im Saffranin zu sein. Bis jetzt aber ist eine Fähigkeit der Azogruppe, eine andere als die gelbe Farbe dem von ihr bewohnten Moleküle zu verleihen, nicht bekannt. Ich habe daher die Existenz noch einer zweiten, ebenfalls als Chromophor wirkenden Atomverkettung im Saffraninmolekül angenommen und bin von diesem Gesichtspunkte aus zu der folgenden Formel gelangt:



Diese Formel erklärt auch die Bildungsweise des Saffranins in ungewohnter Weise. Denn es ist ja natürlich, dass bei der Wasserstoffentziehung die beiden ersten Wasserstoffatome dem Stickstoff des Toluidins entzogen werden. Hat dieses nichts mehr zugeben, so werden die beiden losen Wasserstoffatome des Amidoazotoluols, also jedenfalls die am Methyl befindlichen abgetrennt. Die freigewordenen Valenzen vereinigen sich zum Complex  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2$ , in welchem die ja auch für das Rosanilin so bedeutsamen Methylengruppen uns wieder begegnen.

Als salzbildende Gruppe wirkt  $\text{NH}_2$ , während bei grossem Säureüberschuss auch die Gruppe  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$  sich an der Salzbildung beteiligt und zur Entstehung der grüengefärbten, zweifach sauren Salze führt, woraus sich denn auch der bekannte Farbenwechsel des Saffranins erklärt.

Die Leukoverbindung des Saffranins wäre der demselben entsprechende Hydrazokörper.

Wenn auch die Natur des Saffranins viel zu ungenügend gekannt ist, als dass eine endgiltige Constitutionsformel gegeben werden könnte, so hat doch mein Schema durch seine Ungezwungenheit mich veranlasst, die vorliegenden Betrachtungen der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Star Works, Brentford, 30. April 1877.

### 228. C. Böttiger: Bemerkung über Ketonsäuren.

(Eingegangen am 30. April.)

Hr. v. Richter fördert mich in dem genannten Aufsatz zur genaueren Darlegung der von mir bei der Darstellung des Klimenkowschen Aethers angewandten Versuchsbedingungen auf. Ich habe viel Brenztraubensäure verbraucht und in Folge dessen nicht zu unbedeutliche Mengen eines Körpers von den Eigenschaften erhalten, wie sie von Klimenko für seinen Aether angegeben wurden. Ich habe aus 20 Gr. Brenztraubensäure etwas über 2 Gr. einer um 160° siedenden Flüssigkeit erhalten, von welcher ich eben wegen dieser Eigenschaft behauptet habe: „Dieses ist in der That der Klimenko'sche Aether.“ Welcher Satz noch mehr bedeutet: „Da ein anderer Körper nicht auftritt, folglich muss derselbe“ etc.

An einem eingehenderen Studium der Substanz, insonderheit bezüglich der relativen Stellung der Chloratome, bin ich durch eine Notiz des Hrn. Klimenko abgehalten worden, in welcher sich genannter Herr das Studium seines Körpers wahrte.

Hr. v. Richter bestätigt die von mir bei der Reaction beobachteten Erscheinungen, kann aber noch die Entwicklung von mehr oder weniger Kohlenoxyd wahrnehmen. Es wäre mir nun von grossem Interesse zu wissen, in welcher Weise Hr. v. Richter dieses Gas nachgewiesen hat, damit ich mich bei Wiederholung der Versuche nach seinen Angaben richten kann.

Bei Gelegenheit meiner früheren Versuche habe ich dieses Gas nämlich nicht beobachten können, obgleich ich auf dasselbe gefahndet habe. Das Dunkelwerden einer Kupferchlorürlösung beweist nicht das Vorhandensein von Kohlenoxyd. Ich habe oft versucht (bei meinen Reactionen) die krystallisirte Verbindung des Gases mit Kupferchlorür zu gewinnen, doch vergeblich, aber ebenso oft hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dass die in Folge des Durchleitens von Gasen, in welchen ich neben Kohlensäure Kohlenoxydgas vermuthete, fast undurchsichtig gewordene Lösung keine Spur Kohlenoxyd enthält. —

Hr. v. Richter findet endlich, dass die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure kein einfacher Process ist. Gewisse Gründe haben mich auch zu dieser Ansicht gelangen lassen und verweise ich deshalb auf meine demnächst in den Annalen für Chemie und Phar-