

Ausbeute an nahezu constant siedendem Nitril auf 10 g Formanilid nach dem ersten Verfahren 1 g, nach dem zweiten gegen 2 g.

Dass Benzonnitril entstanden war, bestätigte die Dampfdichte.

Säure aus dem Nitril identisch mit Benzoësäure, Schmp. 120°.

Ähnliche Resultate wie das Formanilid gaben auch das Formo-orthotoluid und Formoparatoluid.

Ausbeute an gereinigtem Orthotolunitril auf 10 g Formverbindung a) bei rückfliessendem Sieden mit Zinkstaub (im Wasserstoffstrom) 1.6 g, b) bei der Destillation über vorgelegten Zinkstaub ungefähr gleich viel.

Die Säure aus dem Nitril stimmte überein mit der Orthotoluylsäure. Schmelzpunkt 102°.

Ausbeute an Paranitril unter Verhältnissen wie oben sub a) bis 2 g, sub b) bis über 2 g.

Säure aus dem Nitril offenbar Paratoluylsäure. Schmp. 177°.

Auch ist die Dampfdichte der beiden Tolunitrile bestimmt und nach Voraussetzung befunden worden.

Erwähnung verdient, dass die neben den verschiedenen Nitrilen entstandenen Basen (Anilin, Orthotoluidin, Paratoluidin) innerhalb eines geringen Temperaturintervalls destillirten und also nur wenig verunreinigt waren.

Ob das hier mitgetheilte Verfahren der Gewinnung von Nitrilen und Carbonsäuren, welches, bei der grossen Bildungstendenz der Formamide (wenigstens der aromatischen Reihe), den Vorzug von bequem zugänglichem Ausgangsmaterial bietet, einer Vervollkommnung, zudem ausgedehnterer Anwendung fähig ist, sollen weitere Versuche zeigen.

Universität Zürich, im December 1883.

12. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Induline.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Induline gehören zu denjenigen Producten, welche in vielen und äussert mannigfaltigen Reaktionen sich bilden und deren Entstehung fast immer auf den Vorgang sekundärer Prozesse zurückzuführen ist. Ihre Bildung und ihre Constitution ist daher noch immer in Dunkel gehüllt. Ich erlaube mir daher, in den nachfolgenden Zeilen eine neue Bildungsweise dieser Körper zu beschreiben, welche durch ihre Einfachheit geeignet ist, zur Erkenntniss dieser merkwürdigen Farbstoffe das ihrige beizutragen.

Bei der gewöhnlichen Bildungsweise der Induline aus Amidoazobenzol und Anilin tritt unter allen Umständen Ammoniak auf. Ausser-

dem bilden sich, wie ich in Gemeinschaft mit Thomas¹⁾ nachgewiesen habe, neben dem typischen Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, noch eine Reihe complicirter Nebenproducte.

Ganz anders verläuft der Process bei Anwendung von phenylirtem Amidoazobenzol. Erhitzt man das von mir beschriebene Phenylamidoazobenzol²⁾ mit salzsaurem Anilin mit oder ohne Zusatz von Anilin, so entsteht keine Spur von Ammoniak oder Ammoniumsalzen; auch ist das erhaltene Produkt, so weit ich dies bis jetzt habe constatiren können, frei von complicirten Nebenprodukten. Die Bildung desselben erfolgt offenbar rascher und leichter als bei Anwendung von Amidoazobenzol.

Da Phenylamidoazobenzol und Indulin isomer sind, so liegt der Gedanke einer Molekularumlagerung unter dem Einflusse des salzsauren Anilins nahe. Derselbe erweist sich jedoch als unhaltbar, wenn man dem Phenylamidoazobenzol dessen Sulfosäure (Tropaeolin, OO) substituirt. Hier ist der Zusatz von salzsaurem Anilin nicht einmal nöthig. Das Anilinsalz dieser Säure, mit überschüssigem Anilin erhitzt, giebt glatt Indulin neben regenerirter Sulfanilsäure. Es hat also eine Sprengung der Azogruppe stattgefunden, unter Reduktion derselben. Der dazu nöthige Wasserstoff ist dem vorhandenen Anilin entzogen worden, und dieses letztere ist dabei mit dem in der Reduktion des Azokörpers gebildeten Amidodiphenylamin (Phenylparaphenylen-diamin) zu Indulin zusammengetreten.

Daraus ergibt sich eine interessante Analogie mit den Farbstoffen der Toluylenblaureihe und der Safraningruppe. Wie diese, so entstehen auch die Induline durch Entwasserstoffung eines Gemisches von Monamin und Paradiamin. In welcher Weise allerdings diese Entwasserstoffung die Moleküle zusammenkuppelt, das zu entscheiden muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Wie Phenylamidoazobenzol verhalten sich auch die höheren Homologen desselben, welche ich zu diesem Zwecke dargestellt habe.

Das Einwirkungsproduct von Diazoparatoluol auf Diphenylamin bildet gelbe Blätter vom Schmelzpunkte $109-110^{\circ}$ und ist mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Das entsprechende Derivat des 1., 2., 4. Metaxylidins bildet goldglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte $142-143^{\circ}$. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit gelber Farbe.

Ersetzt man in diesen Verbindungen das Diphenylamin durch andere sekundäre aromatische Amine, so erhält man Amidoazokörper,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1883, p. 115.

²⁾ Diese Berichte XII, 259.

welche mit den Salzen primärer Basen glatt und ohne jede Schwierigkeit ganze Reihen neuer indulinartiger Farbstoffe erzeugen.

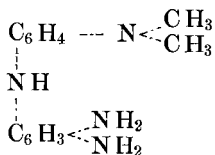
Die beschriebene neue Bildungsweise der Induline ohne Ammoniakabspaltung erlaubt uns auch, diese letztere, wo dieselbe bisher beobachtet wurde, lediglich auf Phenylirungsprocesse zurückzuführen; sie ist nicht nothwendig für den eigentlichen Bildungsprocess der einfachen Induline.

13. Otto N. Witt: Ueber die Indophenole.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1879 beschrieb ich das Toluylenblau, sowie einige von demselben abstammende, saffraninartige Farbstoffe und erwähnte kurz eine Reihe ähnlicher Derivate der Phenole, welche später zum Theil von Meldola genauer beschrieben wurden. Das Resultat späterer, in Gemeinschaft mit Hrn. Horace Köchlin unternommener Versuche war die Darstellung der als »Indophenole« bekannt gewordenen Farbstoffe, die den Gegenstand mehrerer Patente bilden. Im vorigen Jahre gab ich in einer, im Journal of the Society of Chemical Industry erschienenen Abhandlung einen Ueberblick über den Zusammenhang dieser Körper und erklärte, eine genauere Beweisführung für einen geeigneten Ort vorbehaltend, dass die Indophenole zu den von Meldola untersuchten, saffraninartigen Farbstoffen im selben Verhältnisse ständen, wie Toluylenblau zu Toluylenroth oder die dem Saffranin vorgehenden blauen Zwischenprodukte zum Saffranin selbst.

Im Beginn dieses Jahres veröffentlichte Nietzki seine grundlegenden Untersuchungen über das Saffranin und stellte darin die Constitution des Dimethylanilingrüns und Toluylenblaus oder wenigstens ihrer Leukobasen ausser allem Zweifel fest. Damit war auch die Constitution des Leukindophenols festgestellt. Wenn Toluylenweiss sicher



war, so konnte Leukindophenol nur

