

Tetraoxalate, wenn sie nur einmal rein hergestellt und sachgemäss aufbewahrt werden, nur der Abwägung bedarf, um Lösungen von bestimmtem Gehalte herzustellen. Die Lösung des Oxalates hält sich im sterilisirten Zustande mindestens 14 Tage unverändert. Ich empfehle, auch die Indigolösung zu sterilisiren und dadurch haltbarer zu machen.

Dresden, im April 1885.

219. Otto N. Witt: Ueber eine neue Gruppe von Farbstoffen.
(Eingegangen am 15. April.)

Erhitzt man das von Nölting und mir beschriebene¹⁾ Amidoazoderivat des Paratoluidins vom F. P. 118.5 mit den salzsauren Salzen primärer aromatischer Basen, so findet Farbstoffbildung statt. Die Reaktion ist meist eine ziemlich complicirte und schliesst sich in ihrem Verlaufe in den meisten bis jetzt untersuchten Fällen der Indulinbildung aus salzsaurem Anilin und Amidoazobenzol an; d. h. die primäre Base wird, unter gleichzeitiger Reduktion des Amidoazokörpers zu einer Reihe von complicirteren wasserstoffärmeren Körpern condensirt. Eine Ausnahme von dieser Regel findet statt, wenn man das neue Amidoazotoluol mit salzsaurem α -Naphtylamin erwärmt. Das Produkt der Reaktion ist ein einheitliches, eine Base, welche in keinem Zusammenhang mit den Körpern der Indulingruppe steht.

Zur Darstellung des neuen Körpers vermengt man 13 g Amidoazotoluol, F. P. 118.5, mit 18 g salzsaurem α -Naphtylamin und fügt als Lösungsmittel noch etwa 50—60 g freies Naphtylamin hinzu. Man erwärmt nun so lange auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur, bis die anfangs grüne Farbe des Gemisches in eine orangerothe übergegangen ist. Das noch warme Gemisch wird mit einer zur Absättigung der vorhandenen Salzsäure genügenden Menge Natronlauge versetzt und dann mit etwa dem 3—4 fachen Volum Alkohol vermischt. Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper, gemischt mit Kochsalz, aus. Derselbe wird abgesaugt, durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge und mit Wasser vom Kochsalz befreit und bildet alsdann ein krystallinisches Pulver von hochgelber Farbe. Man erhält an Gewicht etwas mehr als das angewandte Amidoazotoluol; eine gewisse Menge bleibt noch in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 77.

Das neue Produkt ist in reinem Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Amylalkohol, am besten aber in Anilin, aus welchem man es auch am Bequemsten behufs vollständiger Reinigung umkrystallisirt. Man erhält es alsdann in Form schimmernder, wohl ausgebildeter Nadeln von reingelber Farbe, welche, der Analyse unterworfen, die Zusammensetzung des Körpers als



ergaben.

Berechnet		Gefunden		
für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$		I.	II.	III.
C	79.56	79.60	79.91	79.79 pCt.
H	4.97	5.55	5.42	— »
N	15.47	—	—	— »

Die alkoholischen, namentlich aber die ätherischen Lösungen des neuen Körpers zeigen eine ausserordentlich schöne, leuchtend grüne Fluorescenz und erinnern lebhaft an die ätherische Lösung der Phosphinbase.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Körpers zu concentrirter Schwefelsäure. Er löst sich in derselben mit reinrother Farbe; bei langsamem Wasserzusatz schlägt die Färbung in schwarz, dann in ein glänzendes Grün um, um schliesslich, bei starker Verdünnung bleibend roth zu werden.

Von den verschiedenen durch dieses Farbenspiel angedeuteten Salzreihen der neuen Base lassen sich bloss die am schwächsten gesäuerten in festem Zustande darstellen und auch diese sind so wenig stabil, dass sie schon durch reines Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden. Das salzsaure Salz bildet granatrothe, verfilzte Nadeln mit Bronzeglantz, das schwefelsaure Salz ist ein krystallinischer, schwerlöslicher rother Niederschlag. In angesäuertem Wasser lösen diese Salze sich mit scharlachrother Farbe. Diese Lösungen färben die Gespinnstfasern schön scharlachroth. Beim Waschen, namentlich aber beim Seifen schlägt diese Farbe in ein reines Gelb um, ohne von der Faser abzufallen. Aus den Lösungen der Salze fallen Alkalien die freie Base in schwefelgelben, amorphen Flocken, welche sich in diesem Zustande besonders leicht mit der beschriebenen prächtigen Fluorescenz in Aether lösen.

Rauchende, nicht aber gewöhnliche Schwefelsäure führt die neue Base bei der Temperatur des Wasserbades in eine, bei Gegenwart von Schwefelsäure schwerlösliche Sulfosäure über, deren Natriumsalz aus Alkohol in feinen, orange gelben, wolligen Nadeln krystallisirt; während das Baryumsalz sowohl in Wasser wie Alkohol sehr schwerlösliche Drusen bildet. Diese Sulfosäure färbt Seide in essigsaurer Lösung schön orange.

Die neue Base löst sich leicht in erwärmtem Essigsäureanhydrid. Die Lösung erstarrt sehr bald zum citronengelben Krystallbrei. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet die Acetylverbindung einen blassgelben Filz haarförmiger Krystalle.

Die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung des Körpers lässt in demselben ein saffraninartiges Derivat des Orthotolulylendiamins vermuthen; auch einige der beobachteten Eigenschaften erinnern an die Saffranine, während die meisten derselben von denen der Saffranine ganz verschieden sind. Ein Versuch, denselben Farbstoff durch Oxydation eines Gemisches gleicher Molecule Orthotolulylendiamin, Paratoluidin und α -Naphtylamin darzustellen, gab negative Resultate.

Die beschriebene Reaktion beschränkt sich nicht auf das Amidoazotoluol vom F. P. 118.5, sondern ist allen Amidoazokörpern gemeinsam, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten. Sie tritt ein bei allen vom β -Naphtylamin sich ableitenden Amidoazokörpern, sowie namentlich auch bei allen Chrysoindinen. Es scheint daher als ob man diese Reaktion zur Bestimmung der Stellung eines Amidoazokörpers benutzen könnte. Man braucht denselben nur mit etwas α -Naphtylamin und salzsaurem Naphtylamin zu erwärmen. Wird die Mischung roth und schlägt die Farbe beim Zusatz von Natronlauge und Alkohol in gelb mit grüner Fluorescenz um, so kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen einer Orthoamidoazoverbindung schliessen.

Das weitere Studium dieser Reaktion bleibt vorbehalten.

Mannheim, 11. April 1885.

220. Ad. Claus und Fr. Mann: Ueber Ortho-Aethylmethylbenzol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. April.)

Von den äthylirten Toluolen ist die Orthoverbindung bis heute noch nicht beschrieben: Wir haben dieselbe schon vor mehreren Jahren¹⁾ auf dem Wege der Fittig'schen Synthese aus Orthobromtoluol, Bromäthyl und Natrium in ätherischer Lösung dargestellt.

Das zu unseren Versuchen dienende *o*-Bromtoluol war aus reinem Orthotoluidin durch die Diazoreaktion bereitet. Es zeigte den constanten Siedepunkt: 180.5—181° C. (uncorr.).

¹⁾ Fr. Mann, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1878.