

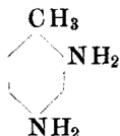
445. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Eurhodine.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

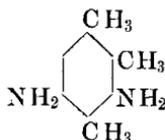
Als »Eurhodine« habe ich bisher diejenigen Farbstoffe bezeichnet, welche sich von den Azinen durch Eintritt einer Amidogruppe in das Molekül derselben herleiten, während man als »Saffranine« bisher diejenigen Farbstoffe zu bezeichnen pflegte, welche jetzt als Diamidoderivate verschiedener Azoniumbasen erkannt worden sind. Ich möchte mir nun den Vorschlag erlauben, diese beiden Bezeichnungen so zu erweitern, dass sich die erste auf alle, also auch die Polyamidoderivate der Azine bezieht, während die zweite alle Amidoderivate der Azoniumbasen umschliesst. Erst mit dieser Erweiterung werden diese Namen zu Bezeichnungen natürlicher Familien, in welche alle die inzwischen bekannt gewordenen zugehörigen Farbstoffe Aufnahme finden können. Es würde sich dann das Toluylenroth mit seinen Verwandten der Klasse der Eurhodine einfügen lassen, während die neuerdings untersuchten Monoamidoderivate verschiedener Azoniumbasen den Saffraninen zugezählt werden können, zu denen sie genetisch gehören.

Eine sehr bemerkenswerthe Thatsache ist sowohl für die Eurhodine, als auch für die Saffranine der innige Zusammenhang, in welchem dieselben mit den Indaminen stehen. Bei manchen Bildungsweisen dieser Farbstoffe ist die Indaminbildung eine ganz regelmässige intermediäre Phase des Processes. So wird z. B. das Toluylenroth mit seinen Verwandten regelmässig erst durch Zersetzung eines intermediär gebildeten Indamins, im vorliegenden Falle des Toluylenblaus, gebildet, während bei der Saffraninbildung das intermediäre Auftreten von Indaminen ebenfalls zur Genüge bekannt ist.

Es schien mir nun nicht uninteressant, die Frage zu entscheiden, ob bei diesen Processen die intermediäre Bildung eines Indamins unbedingt nothwendig sei, oder ob dieselbe bei passend gewählten Verhältnissen übergangen werden könnte. Die Entscheidung dieser Frage ist leicht, denn die Indaminbildung ist an das Vorhandensein freier Punkte in Parastellung zu den Amidogruppen der benutzten Amine gebunden, sie kann also nicht eintreten, wenn diese Parastellungen besetzt sind. Zur Entstehung von Azinen oder Azoniumbasen ist dagegen nur das Vorhandensein freier Orthostellungen neben den angegriffenen Amidogruppen erforderlich. Im Toluylendiamin ist sowohl eine Para- als auch eine Orthostellung zu einer der beiden Amidogruppen desselben frei:

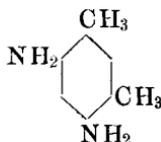


während für die andere bloß eine freie Orthostellung gegeben ist. Diese Base giebt daher in ausgezeichneter Weise sowohl die Indamin- als auch die Eurhodinreaction und das Gleiche ist der Fall mit dem Pseudocumylendiamin

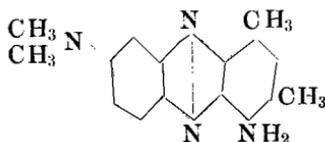


in welchem für die eine Amidogruppe nur eine Para-, für die andere nur eine Orthostellung frei ist. Es fragte sich nun, ob ein Metadiamin, bei welchem nur die Orthostellungen für beide Amidogruppen frei wären, direct das zugehörige Eurhodin liefern würde, ohne die intermediäre Entstehung eines Indamins.

Von den verschiedenen Metadiaminen, welche die gestellte Anforderung erfüllen, erschien nur das Metaxyldiamin, welches Fittig, Ahrens und Mattheides¹⁾ durch Reduction des Binitrometaxylois erhalten haben, das zugänglichste zu sein. Dieses Xyldiamin besitzt unzweifelhaft die Stellung:



es sind also die zu beiden Amidogruppen gehörigen Parastellungen besetzt. Die Bildung eines Indamins aus diesem Körper ist daher a priori ausgeschlossen, dagegen war die Entstehung eines Eurhodins sehr wohl denkbar, wenn man z. B. Nitrosodimethylanilin auf diese Base einwirken liess. Es musste sich dann ein Diamidoazin von der Formel



bilden. Der Versuch hat gegen diese Voraussetzung entschieden.

Zur Darstellung dieses Diamins bin ich nicht, wie die genannten Forscher, von dem Binitroxylol ausgegangen, sondern ich habe das von ihnen ebenfalls schon beschriebene Metanitrometaxyloidin vom Schmelzpunkt 123° benutzt, welches sehr leicht nach der schönen Methode von Nölting und Collin²⁾ erhalten wird, wenn man reines

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 18.

²⁾ Diese Berichte XVII, 265.

Metaxylydin, in 10 Gewichtstheilen Schwefelsäure gelöst, unter Eiskühlung mit der theoretischen Menge von Salpetersäure nitriert. Das Nitroxylidin wird so ganz glatt und mit theoretischer Ausbeute erhalten. Es bildet dicke orangerothe Nadeln, welche schon nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol genau bei 123° schmelzen. Mit Zinn und Salzsäure in üblicher Weise reducirt, liefern sie das zugehörige Diamin, welches insofern von den Angaben seiner Entdecker abweicht, als es keineswegs die ihm von diesen zugeschriebene Zersetzlichkeit besitzt. Das Chlorhydrat desselben bildet schöne weisse Nadeln, welche beliebig oft in Wasser gelöst und zur Trockniss verdampft werden können, ohne sich zu schwärzen oder zu zersetzen.

Dieses Chlorhydrat wurde nun mit einem Molekül trockenen Natriumacetats und einem Molekül freien Nitrosodimethylanilins verrieben und die Mischung mit Eisessig übergossen und zum Sieden erhitzt. Es waren so die denkbar günstigsten Bedingungen der Eurhodinbildung — je 1 Aequivalent Diamin, Nitrosobase und Salzsäure — gegeben. In der That fand eine heftige Reaction statt, der Nitrosokörper wurde verzehrt und es entstand eine in Wasser lösliche Schmelze. Aber in der erhaltenen Lösung wurde der erhoffte Eurhodinkörper vergeblich gesucht. Die Lösung war grünlich grau, sie enthielt keinen Farbstoff. Mit Alkali übersättigt und mit Aether geschüttelt, gab sie an diesen keinen fluorescirenden Körper ab: es gelang mir überhaupt nicht, aus dieser Lösung einen wohldefinierten Körper abzuscheiden.

Nicht besser waren die Erfolge, als ich Chlorchinondiimid auf die essigsäure Lösung des Diamins einwirken liess. Auch hier war eine Farbstoffbildung nicht zu constatiren, die Schmelze hatte ein ganz unerquickliches Aussehen.

Das Metaxylendiamin hat somit mit der Fähigkeit der Indaminbildung auch die der Eurhodinbildung eingebüsst. Der Zusammenhang beider Reactionen ist also ein noch innigerer als man von vornherein erwarten durfte.

Dieses negative Resultat ist insofern nicht ohne Interesse, als durch dasselbe die Zahl der nach dieser Methode herstellbaren Eurhodinfarbstoffe ganz wesentlich eingeschränkt wird. Es zeigt uns ferner, dass es Metadiamine giebt, bei welchen die bisher als typisch angesehene Eurhodinreaction (»Neutralfarbenbildung«) ihre Dienste versagt.

Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, in wie weit die anderen zum Nachweis von Metadiaminen verwendeten Reactionen hier ihre Dienste thun. Versetzt man eine Lösung von Metaxylendiamin mit Natriumnitrit, so färbt sie sich zwar gelb, aber die für die Metadiamine so charakteristische Bildung von Vesuvין bleibt aus. Versetzt man die Metadiaminlösung mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumacetat, so beginnt die Mischung zu schäumen und es scheiden

sich einige bräunliche Flocken aus, welche durchaus nicht die Eigenschaften der gesuchten Chrysoidinsulfosäure haben.

Wir haben hier also ein Metadiamin, bei welchem alle bisher bekannten Reactionen auf solche Körper ausbleiben, und zwar nur deshalb, weil sich diese Reactionen alle auf das Vorhandensein freier Parastellungen gründen.

Dagegen lässt sich dieses Diamin, was sonst mit Metadiaminen nur schwer gelingt, mit grösster Leichtigkeit diazotiren. Ich habe die Diazoverbindung nicht abgeschieden, weil mir die furchtbaren explosiven Eigenschaften der Metatetrazokörper aus eigener Erfahrung bekannt sind. Aber ich habe die wässrige Lösung der erhaltenen Diazoverbindung auf passende Amine und Phenole einwirken lassen. So erhielt ich aus Metatoluyldiamin einen braunen Azofarbstoff, dessen Eigenschaften genau die des typischen Toluylenbrauns waren. Aus der $\alpha_1 \alpha_2$ -Alphanaphtolsulfosäure (D. R.-P. 26012) wurde ein rother, aus der sogenannten Brönnner'schen β -Naphthylaminsulfosäure ein rothbrauner Farbstoff erhalten.

Berlin, Juli 1888. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

446. A. Hantzsch: Spaltungsproducte der Chlor- und Bromanilsäure.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits in der ersten Abhandlung über die Umwandlung des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung in eine Fettsäure¹⁾ ist in Aussicht gestellt worden, auch andere Benzolderivate durch die Einwirkung von Halogenen in ähnlicher Weise in Körper der aliphatischen Reihe überzuführen.

Sehr geeignet für eine derartige Operation mussten auf den ersten Blick die Anilsäuren erscheinen; die Moleküle derselben sind bereits so reich an Sauerstoff und Halogenen, dass eine weitere Aufnahme von negativen Complexen wohl nur unter gleichzeitigem Zerfall des Benzolringes stattfinden dürfte. Entsprechend dieser Vermuthung sind denn auch bereits Fettkörper, obschon einfacher Art, als Spaltungs-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2780.