

verschieden ist. — Auf Wasser geworfene Stücke bewegen sich schnell bis zur erfolgten Auflösung auf dessen Oberfläche. Im Exsiccator über Schwefelsäure geben die Krystalle allmählich bis zu 76.46 pCt. ihres Krystallalkohols ab, sodass die Verbindung $\text{NaHO} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ zurückbleibt.

Berlin, den 5. Juli 1890.

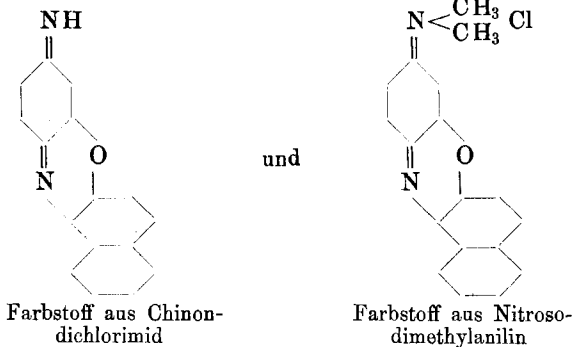
350. Otto N. Witt: Ueber die Cyanamine, eine neue Gruppe von Farbstoffen.

(Eingegangen am 17. Juli.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Im Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft über einige Versuche zu berichten, welche noch keineswegs abgeschlossen sind, deren durch den bevorstehenden Beginn der Sommerferien unterbrochene Weiterführung ich mir aber vorbehalten möchte.

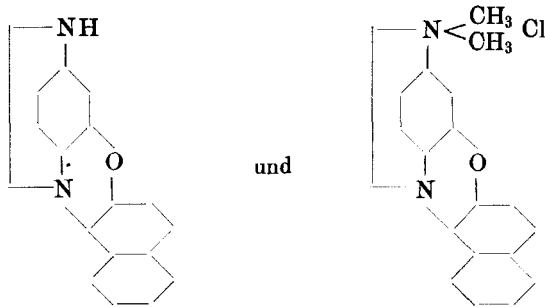
Im Jahre 1879 beobachtete ich gleichzeitig mit meinem Freunde R. Meldola, dass Nitrosodimethylanilinchlorhydrat bei seiner Einwirkung auf β -Naphтол einen blauvioletten Farbstoff erzeugt, dessen genaueres Studium wir Meldola verdanken.¹⁾ Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ist von dem genannten Forscher als $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ erkannt worden. Später hat R. Nietzki²⁾ einen offenbar analogen Farbstoff durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf β -Naphтол erhalten. Er fasst denselben und mit ihm das Meldola'sche Naphтолviolett als substituirte Chinonimide auf und giebt denselben die Constitutionsformeln



¹⁾ R. Meldola, diese Berichte XII, 2065, Journ. Chem. Soc. 39 (1881), S. 37.

²⁾ R. Nietzki und R. Otto, diese Berichte XXI, 1744.

welche auch unter Zugrundelegung der älteren Schreibweise der Chinone



geschrieben werden können.

Auf Grund dieser Constitutionsbilder können also die beiden Farbstoffe als Analoga des Thionins und Methylenblaus gelten, bei denen ein Sauerstoffatom die Functionen des in diesen Farbstoffen enthaltenen Schwefels übernimmt. Die Eigenschaften der Farbstoffe scheinen die Existenz einer derartigen Analogie durchaus zu bestätigen.

Das Naphtholviolett ist seit dem Jahre 1883 Gegenstand einer fabrikmässigen Darstellung. Es findet sich im Handel unter den Namen Neublau, Naphtylenblau, Echtblau, Baumwollblau und dient zur Herstellung dunkelblauvioletter Färbungen auf Baumwolle. Diese Handelsmarken zeigen ein sehr wechselndes Verhalten sowohl in ihrem Aussehen, als auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und namentlich in der Nuance der damit erzielten Färbungen. Abgesehen von absichtlich zugesetzten blauen Beimischungen, giebt es einzelne unter diesen Producten, welche schon im unvermischten Zustande blauviolette Töne liefern, während andere fast als violettroth bezeichnet werden können. Man kommt alsbald zu dem Schlusse, dass hier Gemische von verschiedenen Farbstoffen vorliegen. Dies ist in der That der Fall und ich behalte mir vor, über die Natur der Componenten dieser Gemische nähere Angaben zu machen, sobald die einschlägigen Versuche und bereits ausgeführten Analysen ein sichereres Urtheil erlauben, als ich es mir bis jetzt bilden konnte. Eine Eigenschaft aber lässt sich schon jetzt als diesen Componenten gemeinsam zukommend mit Sicherheit feststellen: Sie sind sogenannte Tagblaus, d. h. unter dem Einfluss künstlicher Beleuchtung scheint der blaue Ton ihrer Färbung zu verschwinden und einem rothen Platz zu machen, so dass die mit allen Handelsmarken erhaltenen Färbungen bei Kerzen- oder Gaslicht fast braunroth erscheinen.

Zum Unterschied von den methylyrten Farbstoffen ist der von Nietzki und Otto aus Chinondichlorimid und β -Naphtol erhaltene, wie es scheint, einheitlich und von fuchsinrother Farbe.

Die genannten Farbstoffe zeigen nun eine höchst auffallende Veränderung, wenn man sie in Form ihrer freien Basen erwärmt. Diese Basen, welche im Anfang in Aether leicht löslich sind, büssen diese Löslichkeit mehr und mehr ein und verwandeln sich schliesslich in Substanzen, welche mit den ursprünglich in Arbeit genommenen gar keine Aehnlichkeit mehr zeigen. Sie liefern nun, wenn man sie wieder in Säuren löst, Farbstoffe von rein grünlichblauer Nuance, welche der des Methylenblaus ähnlich und wie diese, ein wirkliches Nachtblau ist, d. h. keine wesentlichen Unterschiede bei Tages- oder künstlicher Beleuchtung aufweist. Dabei ist der aus dem Meldola'schen Violett erhaltene Farbstoff in seiner Nuance von dem aus dem Nietzki'schen Roth hergestellten nicht zu unterscheiden — beide stellen ein zwar nicht frisches, aber reines, grünliches Blau dar. Auch aus anderen Farbstoffen der gleichen Gruppe, so z. B. aus dem vom Dioxynaphtalinmonomethyläther derivirenden Violett werden auf dem gleichen Wege blaugrüne Farbstoffe von fast genau gleicher Nuance erhalten. Es liegt hier offenbar eine typische Reaction vor. Da deren Producte sich durch eine nur wenig wechselnde reinblaue Farbe auszeichnen, so möchte ich für die ganze Gruppe derselben den Namen der Cyanamine vorschlagen.

In grösseren Mengen habe ich das Cyanamin aus dem Meldola'schen β -Naphtolviolett dargestellt. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass man das Violett aus seinen Componenten frisch bereitet und sofort weiter verarbeitet. Zu diesem Zweck übergiesst man ein Gemenge, aus 56 g β -Naphtol (1 Molekul) und 74 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (1 Molekul) mit 160 ccm Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der lebhaften und gleichmässigen Reaction. Die erhaltene, dickflüssig-ölige, tiefviolette Flüssigkeit wird nun mit der frischen Lösung von 40 g Kalihydrat in 240 ccm Alkohol vermischt, wobei sie zu einem dicken gelatinösen Brei erstarrt. Erhitzt man diesen Brei weiter, so wird er allmählich dünnflüssig und krystallinisch. Nach 1—1½ Stunden ist die Reaction beendet. Man saugt die noch heisse Mutterlauge von der krystallinischen Cyanaminbase ab, wäscht dieselbe mit Alkohol und zur Entfernung von Kochsalz mit Wasser, vertheilt sie in Alkohol, kocht mit demselben und filtrirt abermals. Die nun schon ziemlich reine, sammetbraune Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Filtriren der prachtvoll reinblauen Lösung verbleibt auf dem Filter eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen violetten Nebenproductes. Man fällt das Filtrat siedend mit Ammoniak und erhält eine nahezu reine, krystallinische Base.

Für die Analyse ist dieselbe aus Chloroform umkrystallisirt worden, wobei sie in sehr feinen schwarzbraunen Blättchen erhalten wird. Die Analyse derselben lieferte folgende Ergebnisse:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	72.46	72.68	—	—	pCt.
H	5.85	6.95	—	—	»
N	—	—	13.73	13.11	»

Die Cyanaminbase ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Alkohol, Aether und Benzol lösen nur Spuren, siedendes Xylol nimmt etwas mehr auf. Chloroform löst ziemlich leicht. Alle diese Lösungen haben eine rein violettrothe Farbe, während die Base des Naphtolviolett's sich mit rothbrauner Farbe löst.

Concentrirte Säuren lösen die Cyanaminbase mit bräunlicher Orangefarbe, während die Körper der Naphtolviolettgruppe sich durch ihre rein grüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure auszeichnen.

Verdünnte Säuren lösen das Cyanamin mit der bereits erwähnten schön blauen Farbe. Aus wässrigen Lösungen scheiden sich die Salze, sowie das Chlorzinkdoppelsalz in Form von lebhaft kupferglänzenden Theeren ab, welche beim Trocknen hart und zerreiblich werden. Aus alkoholischen Lösungen werden die Salze dagegen direct krystallisirt erhalten. Das Sulfat bildet grüne, metallglänzende Schüppchen, das Chlorhydrat Täfelchen und Prismen von gleicher Farbe.

Das Chlorhydrat ist analysirt worden und ergab folgende Zahlen.

	I.	II.	III.	IV.	
C	—	—	—	—	pCt.
H	—	—	—	—	»
N	10.92	10.26	10.40	—	»
Cl	—	—	—	15.12	»

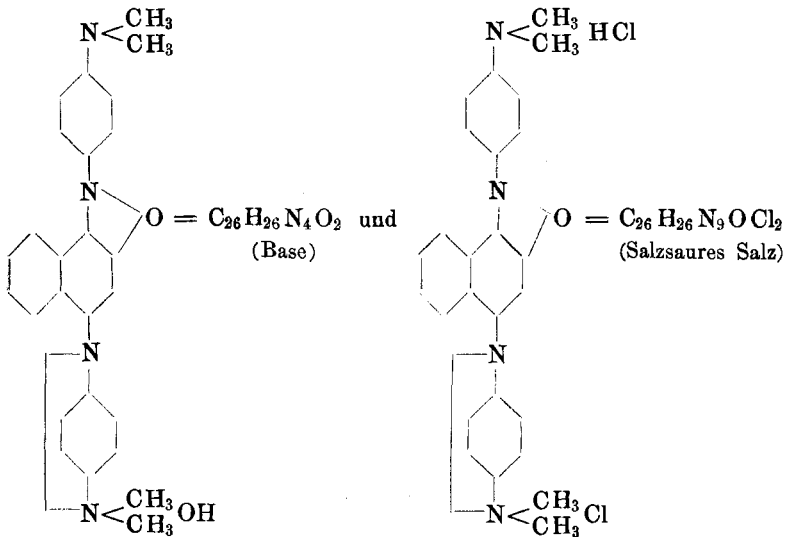
Base sowohl wie Salz sind im höchsten Grade schwer verbrennlich, namentlich gelingt es kaum, die Stickstoffbestimmungen völlig zu Ende zu führen.

In Wasser sind sowohl das Sulfat als das Chlorhydrat leicht löslich. Schon verdünnte Lösungen erstarren beim Erkalten zur durchsichtigen blauen Gallerte. Durch viel Wasser werden die Salze partiell dissociirt, wobei sich ein basisches Salz in violetten, in Wasser unlöslichen Flocken abscheidet. Zusatz von Säure bringt dasselbe sofort wieder in Lösung. Das ganze Verhalten zeigt, dass ein Theil der Säure in den Salzen viel fester gebunden ist als der andere.

Die Salze des Cyanamins lassen sich selbst in sehr verdünnten Lösungen und in Gemischen durch ihr eigenartiges Absorptionsspectrum auffinden und erkennen. Während nämlich das Naphtolviolett nur in concentrirten Lösungen die von R. Meldola signalisirten verlaufenden Absorptionsbänder im roth (Maximum bei C) und grün (Maximum bei F) zeigt, besitzt das Cyanamin ein sogenanntes ein-

seitiges Spectrum, d. h. es löscht, selbst in den verdünntesten Lösungen das ganze Spectrum bis zum Grün aus und lässt die verbleibende Hälfte völlig ungeschwächt. Da nun alle Handelsmarken des Naphtol-violetts sowohl den rothen wie den gelben Theil des Spectrums wenig oder garnicht beeinflussen, so lässt sich dadurch beweisen, dass selbst die blauerer Marken derselben ihre Nüance nicht etwa einer Beimengung von Cyanamin verdanken.

Versucht man die oben für Chlorhydrat und Base gegebenen analytischen Daten durch eine Formel darzustellen, so zeigt sich, dass dies bloss unter der Annahme gelingt, dass zwei Moleküle Nitrosodimethylanilin mit einem Molekül Naphtol unter Austritt zweier Wassermoleküle zu einem Gebilde zusammengetreten sind, in welchem als basische Gruppen sowohl die Dimethylamido- als die Dimethylammoniumgruppe enthalten sind; was vielleicht durch folgende Structurformeln ausgedrückt werden könnte:



Für diese beiden Formeln würden sich die nachfolgenden Werthe berechnen:

	Base	Salz
C	73.2	64.6
H	6.2	5.4
N	13.1	11.6
O	7.5	3.3
Cl	—	15.1
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.0	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.0

mit denen die gefundenen Zahlen annähernd übereinstimmen.

Bezüglich der Reactionen des Cyanamins sei hier nur bemerkt, dass dasselbe durch Chromsäure zu einem neuen Farbstoff oxydirt wird dessen violettblaue Nüance und prächtige zinnoberrothe Fluorescenz ihn scharf vom Cyanamin unterscheidet. Die Base dieses Farbstoffes ist orangeroth und erinnert durch ihre Fähigkeit, sich in Aether mit gelber Farbe und kräftiger Fluorescenz zu lösen, an die Eurhodine.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Rudolf Zaertling mit grossem Eifer und Geschick unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Organisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin, den 15. Juli 1890.

351. W. v. Miller: Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Obwohl in der Chinolinreihe durch verschiedene Forscher mannigfache Oxydationen ausgeführt worden sind, so erweisen sich dieselben wenigstens bei den Oxydationen mit Chromsäuregemischen doch nicht zahlreich genug, noch derart gewählt, dass es möglich wäre hierbei Gesetzmässigkeiten zu erkennen und einen genügenden Einblick in die Festigkeitsverhältnisse des Chinolinmoleküls resp. seiner Derivate zu gewinnen. Wie weit dieses zur Zeit gelungen ist durch die ergänzenden Arbeiten, die ich in den letzten Jahren mit meinen Schülern ausgeführt habe, soll nachfolgend gezeigt werden.

Die auf diesem Gebiete bereits publicirten Arbeiten werden citirt, die nicht publicirten in den folgenden Blättern in aller Kürze beschrieben.

Es ist zu unterscheiden ob die Oxydationen mit Chromsäuremischungen oder mit Permanganat ausgeführt worden sind. Im ersteren Falle werden im Allgemeinen nur die Seitenketten angegriffen, während der Benzol und Pyridinring fast durchgängig erhalten