

Krystallisirtes Galactonsäure-Lacton,  $C_6H_{10}O_6$ , zeigte sofort nach der Lösung, auf  $C_6H_{12}O_7$  berechnet,  $(\alpha)_D = -58.29^\circ$ , und dies ging beim Stehen kaum zurück.

Galactonsaures Calcium drehte sehr schwach rechts.

c) Rhamnonsäure.

Es gelang, ausser dem Rhamnonsäure-Lacton mit grosser Mühe rhamnonsaures Strontium  $(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7$  oder  $7\frac{1}{2} H_2O$  in annähernd krystallinischer Form zu gewinnen und ebenfalls ein krystallinisches Ammoniumsalz; auch das Zinksalz krystallisirt.

Rhamnonsaures Strontium mit Salzsäure gab, auf  $C_6H_{12}O_6$  berechnet, sofort nach der Lösung  $(\alpha)_D = -7.67^\circ$ , nach 5—6 Tagen die dauernde Drehung  $(\alpha)_D = -29.21^\circ$ , nach dem Erhitzen  $-34.30^\circ$ , was innerhalb von 5—6 Tagen auf  $30.12^\circ$  zurückging. Rhamnonsäure-Lacton,  $C_6H_{10}O_5$ , gab, auf  $C_6H_{12}O_6$  berechnet, gleich nach dem Lösen  $(\alpha)_D = -34.26^\circ$ , was in 3 Tagen wenig zurückging.

Genauere Angaben, sowie Analysen und Titrirungen von Salzen, Lactonen etc. werden später mitgetheilt werden.

**483. R. Hirsch und F. Kalckhoff: Ueber die Einwirkung aromatischer Basen auf Meldola's Blau.**

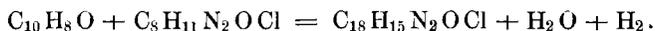
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte (XXIII, 2247) beschreibt Otto N. Witt einen neuen Farbstoff, welcher nach seiner Ansicht aus der Base des Meldola'schen Blaus beim Erwärmen entsteht, und sich von dem Ausgangsmaterial durch die grünblaue Nuance der Färbungen auf Baumwolle unterscheidet. Wir nehmen Veranlassung, die Ergebnisse unserer Untersuchungen im gleichen Gebiete zu veröffentlichen, obwohl dieselben wissenschaftlich noch gar nicht und technisch nur insofern abgeschlossen sind, als die Darstellung der betreffenden Producte unter Patentschutz steht.

Bereits vor längerer Zeit hatten wir beobachtet, dass bei der Darstellung des Neublau unter Umständen sehr blaustichige Nuancen erhalten werden können. Nach der jetzigen Auffassung hat nun Neu-

blau die Constitution:  $C_{10}H_6$    $C_6H_3N(CH_3)_2Cl$  und entsteht aus

Nitrosodimethylanilin und  $\beta$ -Naphthol nach folgender Gleichung:



Der freiwerdende Wasserstoff reducirt aber einen Theil des Nitrosodimethylanilins, so dass man, um die Reaction in Bezug auf Naphtol quantitativ zu gestalten, 3 Moleküle des ersteren auf 2 Moleküle des letzteren anwenden muss. Unsere Versuche führten uns zu dem Schlusse, dass, wenn die Reactionsdauer verlängert wird, das entstandene Amidodimethylanilin auf gleichzeitig gebildetes Neublau einwirkend den blauen Farbstoff erzeugt. Unsere Ansicht wurde durch den Versuch bestätigt; wir erhielten hierbei einen blaugrünen Farbstoff, der mit dem von Witt beschriebenen übereinstimmt.

Wir untersuchten nun die Einwirkung anderer Basen auf Neublau, und fanden, dass sämtliche primären aromatischen Basen, ja selbst Ammoniak, hierbei unter Bildung grünblauer Farbstoffe reagiren. Genauer wurde zunächst das Verhalten von Anilin, Toluidin und  $\alpha$ -Naphtylamin gegen Neublau studirt. Fügt man zu einer siedenden Lösung von einem Theil krystallisirten zinkfreien Neublaus in 10 Theilen Alkohol eine der genannten Basen (1 Theil), so schlägt die violette Farbe der Lösung in kürzester Zeit in eine grüne um; nach kaum einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Man macht mit alkoholischer Natronlauge alkalisch, saugt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Base ab und krystallisirt sie aus Toluol.

Das mit Anilin erhaltene Product krystallisirt in braunen Nadeln, welche bei  $256^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe lösen. Beim allmählichen Zusatz von Wasser wird die Lösung zunächst orange, dann entsteht ein blauvioletter Niederschlag.

Das aus *p*-Toluidin zu erhaltende Product ist dem aus Anilin erhaltenen sehr ähnlich. Die Färbungen auf Baumwolle zeigen keinen Unterschied der Nuance. Der Schmelzpunkt der in glänzenden braunen Blättchen krystallisirenden Base liegt bei  $250^{\circ}$ . Wesentlich verschieden ist das Verhalten der schwefelsauren Lösung beim Verdünnen. Die Lösung ist zunächst grüngrau, dann orange, dann wird das Sulfat in blauvioletten Flocken gefällt.

Auch die bei  $260^{\circ}$  krystallisirende  $\alpha$ -Naphtylaminbase unterscheidet sich nur durch die gelbbraune Farbe der schwefelsauren Lösung, welche beim Verdünnen blaugrün wird, dann einen violetten Niederschlag giebt.

In verdünnten Mineralsäuren sind sämtliche aus Monaminen erhaltenen Basen in der Kälte fast unlöslich. Im Gegensatz hierzu löst sich das aus *p*-Amidodimethylanilin erhaltene, a. a. O. von Witt beschriebene Product leicht mit blaugrüner Farbe.

Aus der Verschiedenheit der mit Anilin, *p*-Toluidin und Naphtylamin erhaltenen Producte glauben wir zunächst den Schluss ziehen zu dürfen, dass diese Basen selbst bei der Synthese der neuen Ver-

bindungen verbraucht werden. Es schien nicht undenkbar, dass — beispielsweise beim Anilin — das Sauerstoffatom des Oxazins durch den Rest  $=N-C_6H_5$  ersetzt würde. Das dadurch entstehende Product müsste aber identisch sein mit dem aus Nitrosodimethylanilin und *p*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin erhaltenen Farbstoff. Dieser ist in dem Patent No. 19224 von Dr. Otto N. Witt beschrieben und sicher von dem aus Anilin und Neublau gebildeten Körper vollständig verschieden.

Der nicht besonders glatte Verlauf der Reaction — die Ausbeute beträgt selten mehr als 50 pCt. des angewandten Neublau —, das Auftreten von farblosen Nebenproducten und der Mangel einer sonstigen Erklärung lassen es uns am wahrscheinlichsten erscheinen, dass eine der Chinonanilidbildung ähnliche Reaction stattfindet. Wenn die bisher ausgeführten Analysen dieser Auffassung noch nicht vollständig entsprechen, so trägt daran wohl die Schwierigkeit, den Körper vollständig zu verbrennen, die Schuld.

Ueber den Werth der neuen Verbindungen als Farbstoffe wird der Eine von uns an anderer Stelle berichten. Die weitere wissenschaftliche Bearbeitung des Gebietes behalten wir uns vor.

Kirkheaton Color Works, Huddersfield.

---

#### 484. Emil Knoevenagel: Zur Darstellung trockner Diazosalze.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Salze der Diazoverbindungen wurden bereits vor etwa 25 Jahren von Peter Griess aus ihren wässrigen Lösungen in fester Form abgeschieden<sup>1)</sup>. Die von ihm damals zu ihrer Gewinnung angegebenen Methoden blieben die einzigen, nach denen die festen Diazosalze zugänglich, wenn auch nicht gerade leicht zugänglich waren. Verhältnissmässig einfach war noch die Abscheidung der salpetersauren Diazosalze, während die schwefelsauren schon weniger leicht und die salzsauren noch schwerer und zum grossen Theil garnicht in fester Form erhalten wurden. Unbequem waren schon bei der Darstellung der Nitrate die grossen Quantitäten Alkohol und Aether, die man nach Griess zur Abscheidung aus ihren wässrigen Lösungen gebrauchte, Mengen, welche sich bei der Gewinnung der Sulfate noch verdoppelten und trotzdem die letzteren nicht gleich fest, sondern zunächst nur als ölige Producte gewinnen liessen.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 39.