

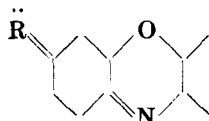
449. R. Nietzki und Arnaldo Bossi: Zur Kenntniss der Oxazinfarbstoffe.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Zur Nomenclatur der Oxazinfarbstoffe.

Seit längerer Zeit sind wir mit einer Arbeit beschäftigt, welche die Einwirkungsproducte von aromatischen Aminen auf Oxazinfarbstoffe, wie Gallocyanin, Meldolablau etc. zum Gegenstande hat. Unserer Mittheilung möchten wir nun zunächst einige Bemerkungen über die Nomenclatur dieser Farbstoffklasse vorausschicken, da inzwischen auch von anderer Seite in dieser Richtung Vorschläge gemacht worden sind.

Der Name Oxazinfarbstoffe für Körper, welche den Complex:

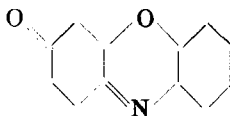


enthalten, hat, obwohl es sich in der Farbstoffliteratur ziemlich allgemein eingebürgert hat, seine bedenklichen Seiten und könnte leicht zu einer Verwechslung mit den Witt'schen Eurhodolen, welche in der That hydroxylierte Azine sind, führen. Ein Aehnliches lässt sich wohl von der, früher von dem Einen von uns benutzten¹⁾ Bezeichnung Oxyindophenole sagen. In letzter Zeit macht Herr Möhlau den Vorschlag, Körper, welche für das im obigen Schema

\ddot{R} ein Sauerstoffatom enthalten, als Chinoxazone, solche, bei denen die Imidgruppe vorhanden ist, als Chinoxazine zu bezeichnen²⁾.

Wir würden den Möhlau'schen Vorschlag ohne Weiteres adoptiren, wenn wir nicht bereits vor Veröffentlichung desselben über eine, nach unserer Ansicht einfachere Nomenclatur ins Klare gekommen wären.

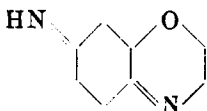
Unser Vorschlag geht dahin, alle Körper mit dem Atomcomplex:



¹⁾ R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe.

²⁾ Diese Berichte XXV, 1055.

schlechtweg als Oxazone, solche, welche für den chinonartigen Sauerstoff die Imidgruppe, demnach den Complex:



enthalten, als Oxazine zu bezeichnen. Durch letztere Bezeichnung wird jeder Anklang an die Azine ein für alle Mal vermieden, und die Namen haben ausserdem vor den von Möhlau aufgestellten den Vorzug der Kürze. Für die entsprechenden Körper der Methylenblautreihe liessen sich ebenso die Namen Thiazone und Thiazime verwenden, während die Möhlau'sche Nomenclatur hier linguistische Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Bei einer Umwandlung der Imidgruppe in die quaternäre Ammoniumgruppe kann hier für die Endung »azim« einfach »azinium« gesetzt werden.

2. Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin.

Nietzki und Otto¹⁾ haben bei Gelegenheit ihrer Untersuchung des Gallocyanins einen Körper beschrieben, welcher sich durch Einwirkung von Anilin auf diesen Farbstoff bei erhöhter Temperatur bildet.

Die Analyse dieser Substanz führte damals zu der Annahme, dass 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Gallocyanin unter Austritt eines Wassermoleküls reagirt hatten, der Process mithin nach folgendem Schema verlaufen war:



Inzwischen ist das damals beschriebene Anilid des Gallocyanins von der Firma Kern & Sandoz zur Darstellung einer Sulfosäure benutzt worden, welche als blauer Farbstoff Verwendung findet.

Bei der Darstellung des Körpers im grösseren Maassstabe, hatte Hr. Dr. Kern eine Beobachtung gemacht, welche uns im Kleinen entgangen war, dass nämlich die Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin unter Abspaltung von Kohlensäure vor sich geht.

Die Beobachtung dieser Thatsache nöthigte uns, die Untersuchung des Körpers von Neuem aufzunehmen.

In der That konnten auch wir die Abspaltung von Kohlensäure und zwar fast genau von 1 Molekül auf 1 Mol. Gallocyanin constatiren, trotzdem ergab eine neue Analyse des gebildeten Körpers fast genau dieselben Zahlen, wie sie früher Hr. Otto erhalten hatte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1745.

Selbstverständlich mussten dieselben jetzt ganz anders interpretirt werden. Durch Austritt von Kohlensäure wird der Kohlenstoffgehalt der Substanz erheblich vermehrt, und zufälligerweise beträgt diese Vermehrung gerade so viel, wie sie ein zweites, für einen Wasserrest eintretendes Anilinmolekül bewirken würde.

Der Körper enthält demnach nur 1 Mol. Anilin und zwar reagirt dieses, wie unten bewiesen ist, unter Austritt von 1 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasserstoff.

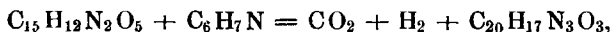
Die Zusammensetzung des Gallocyaninanalids muss demnach der Formel $C_{20}H_{17}N_3O_3$ entsprechen, welche fast dieselben Werthe verlangt wie $C_{27}H_{24}N_4O_4$.

		Berechnet für					
		$C_{27}H_{24}N_4O_4$	$C_{20}H_{17}N_3O_3$				
C		69.24	69.17 pCt.				
H		5.18	4.87 »				
N		11.96	12.10 »				
		Gefunden					
		von Otto		von Bossi			
		I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C		68.83	69.43	69.11	68.80	68.88	— pCt.
H		5.43	5.72	5.09	5.20	5.04	— »
N		—	12.33	—	—	—	12.30 »

Man sieht, dass sich sowohl die für beide Formeln berechneten, als auch die früher und jetzt gefundenen Werthe bis auf den früher etwas zu hoch gefundenen Wasserstoff vollständig decken.

Ein um 2 Wasserstoffatome reicherer Körper, $C_{20}H_{19}N_3O_3$ würde 68.83 Kohlenstoff und 5.44 Wasserstoffprocente verlangen, und der für diese Formel zuletzt etwas niedrig gefundene Wasserstoffgehalt veranlasste uns, einen Wasserstoffaustritt bei der Reaction anzunehmen.

Verläuft der Process nach der Gleichung:



so liegt es auf der Hand, dass hier kein Wasserstoff im freien Zustande austritt, sondern, dass derselbe entweder durch vorhandenen Luftsauerstoff, oder durch einen Theil des Farbstoffes selbst fixirt wird, welcher Letzterer sich dadurch in die Leukoverbindung umwandelt. Ein in einem geeigneten Apparate ausgeführter Versuch bewies in der That, dass bei der Bildung des Anilids eine Absorption von Luftsauerstoff stattfindet. Die erhaltene Ausbeute wurde dadurch aber in keiner Weise beeinflusst, sie war genau dieselbe, gleichviel ob man während der Operation Luft hindurchleitet, oder ob man diese

durch einen Kohlensäurestrom völlig absperirt. Es konnten immer nur 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute (auf Gallocyanin bezüglich) erhalten werden.

Bei Gelegenheit der früheren Arbeiten über Gallocyanin (Nietzki und Otto l. c.) wurde auch ein Körper untersucht, welcher sich unter denselben Umständen durch Einwirkung von Anilin auf den Methyläther des Gallocyanins (als Farbstoff unter dem Namen Prune im Handel) bildet.

Wir haben diesen Körper auf Grund seiner Analysen als ein Additionsproduct von gleichen Molekülen Gallocyaninäther und Anilin betrachtet. Eine neue Analyse schien diese Annahme zu bestätigen, obwohl sie die Möglichkeit einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel nicht gerade ausschliesst.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{22}H_{21}N_3O_5$	für $C_{22}H_{19}N_3O_5$	I. (Otto)	II. —	III. (Bossi)
C	64.86	65.18	64.92	—	64.82 pCt.
H	5.16	4.70	5.32	—	5.23 »
N	10.82	10.37	—	10.24	— »

Für die Beurtheilung der Frage nach der wahren Zusammensetzung des Körpers schien es wichtig zu constatiren, ob die Bildung desselben ebenfalls unter Absorption von Luftsauerstoff vor sich geht. Die diesbezüglicher Versuch ergab ein negatives Resultat: es fand bei der Reaction keine Verminderung des eingeschlossenen Luftvolums statt, und es muss demnach die zuerst aufgestellte Formel als die Richtige angesehen werden, obwohl die zweite die Analogie in dem Verhalten des Gallocyanins für sich hat.

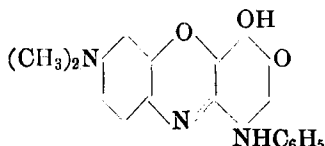
Was nun das beschriebene Gallocyaninanilid betrifft, so scheint dasselbe keineswegs das erste Product der Reaction zu sein. Reibt man Gallocyanin in der Kälte mit Anilin zusammen, so erstarrt das Gemisch zu einer krystallinischen Masse, ohne dass Kohlensäure abgespalten wird¹⁾. Dass hier nicht ein einfaches Anilinsalz des Gallocyanins vorliegt, beweist der Umstand, dass sich der gebildete Körper mit verdünnter Salzsäure behandeln lässt, ohne dass Gallocyanin regenerirt wird.

Versucht man die Substanz jedoch durch Umkrystallisiren zu reinigen, so geht sie schon bei gelindem Erwärmen theilweise in das Gallocyaninanilid über. Offenbar entspricht dieser Körper dem Additionsproducte von Anilin und Gallocyaninmethyläther. Bei diesem aber ist die Carboxylgruppe durch die Methylgruppe festgelegt, eine

¹⁾ Wir verdanken die Kenntniss dieser Beobachtung einer gütigen Mittheilung des Herrn Dr. Kern.

Abspaltung kann daher nicht stattfinden und das Additionsproduct ist als solches beständig.

Es liegt nun die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass beim Gallocyaninanilid der Anilinrest an die Stelle der austretenden Carboxylgruppe tritt, die Constitution dieses Körpers würde alsdann der nachstehenden Formel entsprechen:



2. Einwirkung von Anilin auf Meldola's Naphtolblau.

Es ist von verschiedenen Seiten beobachtet worden, dass aromatische Basen auf das Meldola'sche Blau, einen der bekanntesten und am leichtesten zugänglichen Oxazimfarbstoffe, unter Bildung grünlichblau gefärbter Körper reagiren, und die Vermuthung lag nahe, dass sich hier ein ähnlicher Vorgang abspielt, wie bei der Bildung des Gallocyaninanilids.

Der erste, ohne Zweifel hierher gehörige Farbstoff wurde von Witt¹⁾ durch Einwirkung von Alkalien auf Meldolablauf erhalten und mit dem Namen Cyanamin belegt. Kurze Zeit darauf wurde derselbe Körper von der Farbenfabrik Cassella & Co. in Frankfurt durch Einwirkung von Dimethylparaphenyldiamin auf das Meldolablauf dargestellt und nebst den Einwirkungsproducten von Anilin und andern Basen auf letzteren Farbstoff zu Patent angemeldet.

Ch. Schlarb²⁾ veröffentlichte über die Bildung dieser Körper eine ausführliche Abhandlung, welcher wir die wichtige Beobachtung entnehmen, dass bei der Einwirkung aller angeführten Basen auf das Meldolablauf, stets eine gleichzeitige Oxydation durch den Luftsauerstoff stattfindet.

In Betreff der von Schlarb aufgestellten hypothetischen Constitutionformeln müssen wir auf die Abhandlung verweisen und bemerken nur, dass sich im Laufe unserer Untersuchung die von Witt ausgesprochene Ansicht, dass hier ein Rest des Dimethylparaphenyldiamins in die Parastelle des Naphtalinkerns eingreife, bestätigt hat.

Wir haben zunächst das Einwirkungsproduct von Anilin auf Meldolablauf, als den typischen Körper der Klasse, einer genauen Untersuchung unterworfen. Die Bildung dieses Körpers geht sehr leicht von Statten. Man hat nur nöthig ein beliebiges Salz des Naphtol-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2247.

²⁾ Chemikerzeitung XV, No. 72.

blaus mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade zu erwärmen und erhält dann durch Zusatz von Alkohol das Salz der neuen Farbstoffbase in Form von schön grünlänzenden Krystallen.

Um ein zinkfreies Präparat zu erhalten, wandelten wir das käufliche Zinkdoppelsalz zunächst durch Fällen seiner Lösung mit verdünnter Salpetersäure in das Nitrat um. Dasselbe wurde mit Anilin erhitzt, das entstehende Farbstoffnitrat in die Base und diese durch Behandeln mit Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt.

Dieses Chlorhydrat ist ziemlich schwer in Wasser und kaltem Alkohol löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in langen, grünlänzenden Nadeln. In Lösung zeigt es einige Neigung zum Dissoziiren und es wurde aus diesem Grunde beim Umkrystallisiren stets etwas Salzsäure hinzugefügt. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit Ammoniak, so schlägt die grünlichblaue Farbe derselben momentan in eine rothe um, und nach einigen Augenblicken fällt die Base in feinen, braunschillernden Nadeln aus, ein Verhalten, welches für den Körper besonders charakteristisch ist. Diese Base ist sowohl in Wasser als auch in heissem Alkohol fast unlöslich.

Die Salze des Körpers färben sowohl die thierische Faser als die tannirte Baumwolle grünstichig blau. Die Färbung wird aber schon durch schwache Alkalien in Roth umgewandelt.

Die Analyse der Base führte zu der Formel: $C_{24}H_{19}ON_3$.

	Berechnet	Gefunden	
C	78.89	78.79	— pCt.
H	5.20	5.70	— »
N	11.50	—	11.28 »

Das Chlorhydrat entspricht der Formel: $C_{24}H_{20}N_3OCl$

	Berechnet	Gefunden	
C	71.73	71.45	71.86 — pCt.
H	4.98	4.98	5.11 — »
Cl	8.81	—	— 8.40 »

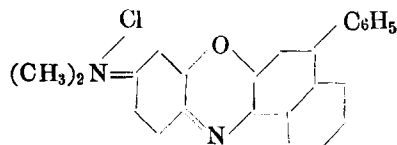
Die Bildung des Körpers aus dem Chlorid des Naphtolblaus muss demnach folgender Gleichung gemäss verlaufen:



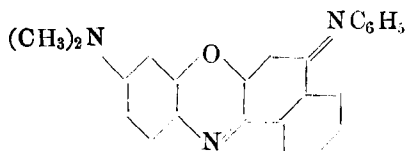
Der Körper zeigt in seinem ganzen Verhalten mit dem Gallo-cyaninanilid viel Verwandtschaft. Nehmen wir an, dass die Reaction hier in analoger Weise verläuft, d. h. dass hier der Anilinrest mit seinem Stickstoff in den Kern eingreift, so ist ein Eintritt desselben in die Parastelle des Naphtalins, als den angriffsfähigsten Punkt, wahrscheinlich, während beim Gallo-cyanin, welches lauter

besetzte Parastellen enthält, die Orthostelle in Anspruch genommen wurde.

Die Constitution des Körpers musste demnach der Formel:

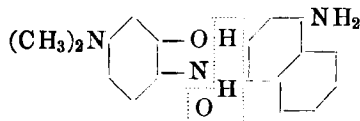


entsprechen. Der Umstand, dass die Base wasserfrei ist, scheint fast darauf hinzudeuten, dass hier eine Verlegung des Chinonimidrestes im Sinne der nachstehenden Formel stattgefunden hat:



Auch würden die nur schwach basischen Eigenschaften der Substanz mit dieser letzten Formel besser im Einklange stehen, als mit der ersteren.

Kommt nun dem Farbstoff wirklich die eine oder andere der beiden Formeln, welche vielleicht tautomer sind, zu, so muss derselbe in naher Beziehung zu einer auf anderem Wege dargestellten Farbstoffklasse stehen, zu dem Nilblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Analogen desselben. Das Nilblau bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethyl-Metaamidophenol auf α -Naphthylamin nach dem Schema:



und muss als Dimethylamidophenonaphtoxazim oder als Amidonaphtodimethylphenoxazimium aufgefasst werden.

Der aus Meldolablauf und Anilin entstehende Farbstoff aber sollte nach obiger Auffassung seiner Constitution ein phenylirtes Nilblau sein.

Die Bildung eines phenylirten Nilblaus aber ist zu erwarten, wenn man das Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Phenyl- α -Naphthylamin reagieren lässt.

Der Versuch hat diese Voraussetzung völlig bestätigt! Erhitzt man moleculare Mengen von salzsaurem Nitrosodimethylmetaamido-

phenol und Phenyl- α -Naphthylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse bald grünlichblau und nach einiger Zeit scheiden sich grünschillernde Nadeln eines Farbstoffsalzes aus. Nachdem der Nitrosokörper völlig verschwunden war, wurde erkalten lassen, abgesaugt, das ausgeschiedene Product mit kaltem Alkohol gewaschen und wiederholt aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt.

Das erhaltene Chlorhydrat war in Aussehen und Farbennüance dem aus Meldolablan erhaltenen völlig ähnlich. Versetzte man die heisse alkoholische Lösung mit Ammoniak, so trat derselbe charakteristische Umschlag der blauen Farbe in Roth ein, und nach kurzer Zeit schieden sich die bekannten schillernden Nadeln der Base ab.

Die Analyse der Base ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O$		Gefunden		
C	78.89	78.63	78.98	— pCt.
H	5.20	5.58	5.22	— »
N	11.50	—	—	11.45 »

Zur Feststellung der Identität beider Körper wurde der Schmelzpunkt der Base, neben der aus Meldolablan dargestellten, bestimmt. Beide Substanzen schmolzen gleichzeitig gegen 275° . Hr. Professor E. Hagenbach hatte die Güte die Absorptionsspectra der nach beiden Methoden dargestellten Chlorhydrate zu untersuchen und findet, dass sich dieselben völlig decken. Wir gestatten uns, an dieser Stelle Hrn. Hagenbach unsern verbindlichsten Dank auszusprechen. Ueber das Spectrum der Verbindung verdanken wir Demselben die folgenden Angaben.

Es lagen die Frauenhofer'schen Linien auf der beleuchteten Seite bei folgenden Zahlen:

A	α	B	C	D	E	b	F	G	H_1	H_2
154.	162.	169.	177.	198.	226.	231.	251.5.	302.	347.	353.

Bei Anwendung einer mässig verdünnten alkoholischen Lösung wird das Sonnenlicht stark zwischen 157 und 237 und wieder von 257 ab nach der violetten Seite des Spectrums hin absorhirt. Die rothen und ein Theil der blauen Strahlen werden durchgelassen, die Linien A und F sind scharf sichtbar, nebenbei auch a und b.

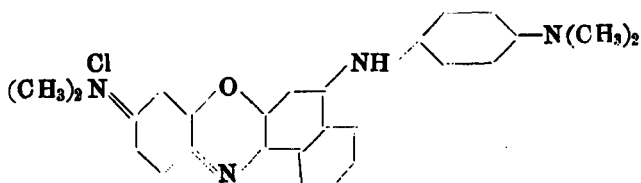
Verdünnt man die Lösung so stark, dass die blaue Farbe mit blossen Auge nicht mehr erkennbar ist, so lässt sich noch immer eine deutliche Absorption wahrnehmen, die sich dann auf die gelben und violetten Strahlen erstreckt.

In allen Fällen fängt der centrale Absorptionsstreifen genau bei 167 an und erstreckt sich bei starker Verdünnung bis 205. Auf der

violetten Seite ist in diesem Falle das Spectrum bis H sichtbar. Charakteristisch ist auch die Sichtbarkeit der Linien A, a, F, b.

In allen Fällen zeigten die Absorptionsstreifen beider Substanzen genau dieselbe Lage, es kann daher an Ihrer Identität nicht mehr gezweifelt werden, und die Constitution des Körpers entspricht mithin der oben angeführten Formel.

Da die Constitution des Anilineinwirkungsproductes für alle diese Körper maassgebend sein dürfte, so muss das Witt'sche Cyanamin zufolge seiner Bildung aus Meldolablauf und Dimethylparaphenyldiamin ein Dimethylamidoderivat des Obigen sein und ihm die folgende Formel zukommen:



Selbstverständlich kann hier die Lage der doppelten Bindungen auch nach dem Naphthalinkern hin verlegt sein.

Der Analogie zufolge sollte durch Einwirkung von Ammoniak auf Meldolablauf das Nilblau entstehen. Erhitzt man jedoch das Erstere mit alkoholischem Ammoniak, so scheint unter theilweiser Spaltung und in ähnlicher Weise, wie Witt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali beobachtete, eine Bildung von Cyanamin einzutreten.

Ob Hr. Schlarb durch Einwirkung von Dimethylamin auf den Farbstoff bei Gegenwart von Cuprammoniumsulfat ein Ammoniakderivat erhalten hat, ist nicht ersichtlich, da analytische Belege, wie überhaupt in der ganzen Arbeit, auch hier fehlen.

Die ganze Reaction zeigt eine nicht zu verkennende Analogie mit der Bildung der Anilidochinone aus Chinonen und Aminen. Auch hier sind es hauptsächlich die schwächer basischen Amine wie das Anilin und seine Homologen, welche leicht und glatt reagiren, während von den Aminen der Fettreihe nur die secundären, wie das Dimethylamin, zu reagiren scheinen. Durch Einwirkung von Ammoniak konnte bisher kein Amidochinon in glatter Weise erhalten werden.

3. Muscarin.

Unter diesem, vielleicht nicht ganz glücklich gewählten Namen kommt ein Farbstoff in den Handel, welcher durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das von Ebert und Merz entdeckte Dioxy-

naphtalin (2:7) entsteht. Das Muscarin¹⁾ wurde von Annaheim in der Farbenfabrik von Durand und Huguenin in Basel entdeckt. Seiner Entstehung zufolge sollte dasselbe ein hydroxylirtes Meldolablau sein.

Der Güte der HHrn. Durand und Huguenin verdanken wir ein Präparat des Farbstoffes, welches das ziemlich reine Chlorhydrat darstellte; im Laufe der Untersuchung haben wir uns den Körper selbst hergestellt, indem wir moleculare Mengen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Dioxynaphtalin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzen. Das Chlorhydrat der Base ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Durch Zusatz von nur wenig Salzsäure wird es aus dieser Lösung in feinen violetten Nadeln fast völlig abgeschieden.

Auf tannirte Baumwolle färbt es in einer Nuance an, welche reiner und blaustichiger ist, als diejenige des Meldolablaus.

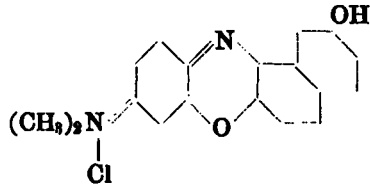
Trotz wiederholter Reinigung des Körpers ergab die Analyse Zahlen, welche nicht gerade scharf auf die vermuthete Formel $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$ stimmten. Es wurde stets der Kohlenstoff zu niedrig, der Wasserstoff zu hoch gefunden, sodass die Zahlen fast besser mit der um 2 Wasserstoffatome reicheren Formel $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$ in Einklang zu bringen waren.

	Berechnet		Gefunden		
	f. $C_{18}H_{15}N_2O_2$	f. $C_{18}H_{17}N_2O_2$	I.	II.	III.
C	66.15	65.75	65.32	—	— pCt.
H	4.58	5.17	5.56	—	— „
N	8.75	8.50	—	8.73	— „
Cl	10.90	10.80	—	—	11.37 „

Das dem Meldolablau ganz analoge Verhalten des Körpers, die Zusammensetzung des unten beschriebenen Anilids, sowie die Thatsache, dass bei der Bildung des ersteren stets ein Theil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird, spricht jedoch so deutlich für die wasserstoffärmere Formel, dass wir uns trotzdem für dieselbe entschieden haben, umsomehr als die Reinigung des Körpers einige Schwierigkeiten bietet, und die Fehler der Analyse einer mangelhaften Reinheit zugeschrieben werden konnten.

¹⁾ Nach Mittheilung des Hrn. Dr. Annaheim ist der Name von der blauen Blüthe der Traubenhyazinthe (*Muscari brotryoides*) hergeleitet, hat also mit dem gleichnamigen Alkaloid des Fliegenschwamms, sowie mit Fliegen überhaupt, nichts zu thun.

Die Constitution der Substanz würde somit der nachstehenden Formel entsprechen:



Aus den wässrigen Lösungen der Muscarinsalze scheidet Ammoniak die Base in Form eines violettschimmernden Niederschlags ab. Wendet man statt des Ammoniaks Kali- oder Natronhydrat an, so löst sich der Anfangs entstehende Niederschlag im Ueberschuss dieses Reagens zu einer braugelben Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Salzsäure das Chlorhydrat in kleinen violetten Nadeln abscheidet. Augenscheinlich wird diese Alkalilöslichkeit durch das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe bedingt.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid geht das Muscarin in ein gelb gefärbtes Acetylderivat über, doch ist die Bildung dieses Körpers wenig glatt und es wurde auf eine weitere Untersuchung desselben verzichtet.

Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Dioxynaphtalin entsteht ein rothvioletter Farbstoff, welcher jedenfalls der einfachste Repräsentant der vorliegenden Farbstoffklasse ist.

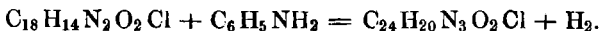
Anilin reagirt auf die Salze des Muscarins fast mit noch größerer Leichtigkeit als auf die des Naphtolblaus.

Das Chlorhydrat der entstehenden Base bildet cantharidengrüne Nadeln, welche sich in heissem Alkohol mit grünlich blauer Farbe lösen. Die Base fällt daraus auf Zusatz von Ammoniak in braunschillernden Nadeln, ihre Lösung ist roth gefärbt.

Die Analyse des Chlorhydrats stimmte scharf auf die Formel $C_{24}H_{20}N_3O_2Cl$:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69.15	69.14	—	— pCt.
H	4.79	5.16	—	— »
N	10.05	—	10.30	— »
Cl	8.50	—	—	8.41 »

Die Reaction war auch hier, wie beim Naphtolblau durch die Einwirkung gleicher Moleküle Anilin und Muscarin unter Austritt eines Wasserstoffmoleküls vor sich gegangen, entsprechend der Gleichung:



Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass bei der Reaction von Anilin auf Oxazimfarbstoffe der Anilinrest mit Stickstoffbindung in den Kern eintritt.

Wie Anilin wirken andere primäre Amine der aromatischen und einige secundäre der Fettreihe. Dabei scheint die zur Imidgruppe des Oxazimrings in Para befindliche Stelle bevorzugt zu werden.

Beim Gallocyanin, wo eine solche Parastelle nicht vorhanden ist, wird der Anilinrest durch die labile Carboxylgruppe in deren Stelle, also in Ortho zum Imidstickstoff, dirigirt. Die Reaction scheint aber nur dann einzutreten, wenn eine solche leicht verdrängbare Gruppe an dieser Stelle vorhanden ist.

Resorufin (Oxyphenoxazon) und Resorufamin (Amidophenoxazon oder Oxyphenoxazim), welche besetzte Para- aber freie Orthostellen enthalten, reagiren nicht mit Anilin oder analogen Basen, während beim Gallocyanin, wo die Parastelle durch Hydroxyl, die Orthostelle durch die Carboxylgruppe besetzt ist, die Reaction mit grosser Leichtigkeit vor sich geht.

Basel, Universitätslaboratorium.

450. B. Nietzki und Emil Rehe: Ueber Dinitrochlortoluol und die Synthese von Azinfarbstoffen mittels desselben.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Dinitroderivate gechlorter Toluole war bisher noch sehr wenig bekannt. Zweck der vorstehenden Arbeit ist, diese Lücke auszufüllen und zugleich einige neue Farbstoffe aus der Klasse der Indamine und Eurbodine in ähnlicher Weise darzustellen, wie dieses von Nietzki und Ernst mit Hilfe des asymmetrischen Dinitrochlorbenzols geschehen ist.

Orthochlortoluol (nach Sandmeyer's Methode aus *o*-Toluidin dargestellt) wird durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure in ein Dinitroderivat übergeführt. Auf 1 Theil des Chlortoluols wurden 3 Theile Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht und 9 Theile concentrirte Schwefelsäure angewandt. Zunächst wird das Chlortoluol unter Kühlung in das Säuregemisch eingetragen und alsdann einige Stunden auf 80° erhitzt. Beim Aufgiessen auf Eis schied sich der Nitrokörper in Form eines theilweise krystallinisch erstarrenden Oels ab.