

halten, löst man es wieder in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und übersättigt mit Kalilauge. Es fällt ein weisses Öl aus, welches beim Abkühlen und Umrühren sofort fest wird. Durch Umkristallisiren aus möglichst wenig Ligroin erhält man schöne, glänzende, weisse Nadeln, welche bei 78° schmelzen, halogenfrei sind und basische Eigenschaften besitzen.

| Ber. für C ₁₆ H ₁₃ N | | Gefunden | |
|--|-------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 87.67 | 87.23 | — pCt. |
| H | 5.94 | 6.39 | — » |
| N | 6.39 | — | 6.36 » |

Die Verbindung ist mithin als (β)-*p*-Tolylisochinolin,



zu bezeichnen. Sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und verflüchtigt sich nur sehr langsam mit Wasserdämpfen.

Von Salzen ist bereits das in Wasser sehr schwer, leicht in heissem Alkohol lösliche Jodhydrat erwähnt. Aehnlich verhalten sich das Chlor- und Bromhydrat, welche aus heissem Wasser in derben, weissen Säulen anschiessen. Das Chromat wurde in röthlichen, das Pikrat in gelben, das Platinsalz endlich in gelbbraunen, feinverästelten, nadelförmigen Krystallen erhalten. Eine Platinbestimmung des letzteren ergab:

| Ber. für C ₃₂ H ₂₈ N ₂ Cl ₆ Pt | | Gefunden | |
|--|-------|------------|--|
| Pt | 23.18 | 22.75 pCt. | |

634. S. Ganelin und St. v. Kostanecki: Zur Constitution der Orthooxyazofarbstoffe.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

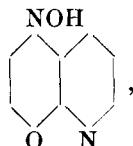
Die Constitution der Orthooxyazokörper ist schon mehrmals Gegenstand von Discussionen gewesen, und es sind verschiedene Mittel zu ihrer Erforschung angewendet worden.

Da es sich hier um die Frage handelt, ob diese Verbindungen ein Hydroxyl enthalten, oder ob sie als Hydrazone aufzufassen sind, so erschien es uns möglich, durch die bei dem Studium der beizenziehenden Farbstoffe gewonnenen Hülfsmittel die Anwesenheit entweder eines Hydroxyls oder eines Chinonsauerstoffatoms in diesen Körpern nachzuweisen.

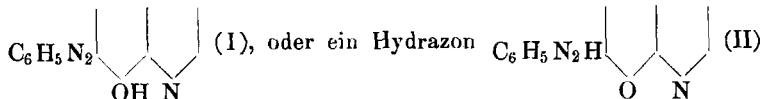
Aus den Untersuchungen des Einen von uns¹⁾ geht nämlich hervor, dass monohydroxylirte Farbstoffe die Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, erlangen, wenn sich gewisse Atomgruppen in Orthostellung zum Hydroxyl befinden. Würde es aber gelingen, eine der letzteren, welche wohl mit dem benachbarten Hydroxyl, nicht aber mit dem in Orthostellung befindlichen Chinonsauerstoffatom eine tinctogene Gruppe bildet, in die Orthooxyazokörper einzuführen, so könnte ein Färberversuch zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln entscheiden.

Durch die Arbeiten von Noelting und Trautmann²⁾, sowie von dem Einen von uns³⁾ sind nun Thatsachen bekannt geworden, welche die Lösung dieser Aufgabe ohne Schwierigkeiten gestatten.

Die erwähnten Arbeiten enthalten nämlich eine Reihe von Beispielen dafür, dass die Derivate des Orthooxychinolins gebeizte Baumwolle anfärben, wenn in ihnen das zu dem Stickstoff des Pyridinkernes in Orthostellung am Benzolkerne befindliche Hydroxyl unverändert geblieben ist, und dass sie diese Eigenschaft einbüßen, sobald, wie z. B. im *ana*-Nitrosoorthooxychinolin,



an Stelle des Hydroxyls ein Chinonsauerstoffatom getreten ist. Es war infolgedessen zu erwarten, dass ein Orthoazoderivat des Orthooxychinolins sich gegen Beizen ganz verschieden verhalten würde, je nachdem es ein Azokörper



ist.

Zunächst musste aber gezeigt werden, dass ein Hydroxyl in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes auch den Azo-farbstoffen der Chinolinreihe die Fähigkeit ertheilt, auf Beizen zu ziehen. Wir haben deshalb das *ana*-Phenylazoorthooxychinolin, welches, da es ein Paraazoderivat ist, sicher eine Hydroxylgruppe enthalten dürfte, untersucht. Dasselbe ist bereits von Matheus⁴⁾ beschrieben, jedoch auf seine Fähigkeit zu färben nicht geprüft worden. Der an-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1347.

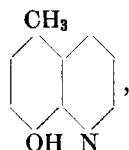
²⁾ Diese Berichte XXIII, 3660.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 150.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 1644.

gestellte Färbeversuch zeigte, dass dieser Farbstoff in der That gebeizte Baumwolle (Thonerdebeize gelb, Eisenbeize braun) anfärbt. Es konnte demnach auf dem von uns eingeschlagenen Wege Aufschluss über die wahre Formel der Orthooxyazokörper erwartet werden, und dieser Weg schien uns namentlich deshalb Beachtung zu verdienen, weil hier die Constitution eines Orthooxyazokörpers selbst, nicht, wie dies bisher meistens geschehen, diejenige seiner Derivate bestimmt wird.

Um nun zu einem Orthoazofarbstoff des Orthooxychinolins zu gelangen, erschien das von Noelting und Trautmann beschriebene Orthooxy-*ana*-methylchinolin,



als ein geeignetes Ausgangsmaterial. Da in dieser Verbindung die Parastellung zum Hydroxyl durch das Methyl besetzt ist, so musste aller Erfahrung nach die Azogruppe in die Orthostellung zum Hydroxyl eingreifen. Dass dies tatsächlich der Fall ist, erhellt aus dem weiter unten beschriebenen Reductionsproducte des erhaltenen Azo-farbstoffes.

Metaphenylazoorthooxy-*ana*-methylchinolin,
 $C_6H_5N_2C_9H_4(CH_3)N(OH)$.

Zur Darstellung dieses Azo-farbstoffes setzt man zu der Diazobenzolchloridlösung die entsprechende Menge in Salzsäure gelösten Orthooxy-*ana*-methylchinolins und trägt das Gemisch in verdünntes Alkali ein. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt und aus Essigsäure umkristallisiert. Er bildet carminrothe Nadeln, die bei 120° schmelzen. In kaltem Wasser ist der Farbstoff unlöslich, von heissem werden Spuren aufgenommen. Von Alkalien werden nur geringe Mengen in der Hitze gelöst, concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelbrother Farbe auf.

Die Analyse ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5N_2C_9H_4(CH_3)N(OH)$ |
|---|----------|---|
| C | 73.33 | 73.00 pCt. |
| H | 5.29 | 4.94 » |
| N | 15.95 | 15.96 » |

Der mit dieser Verbindung ausgeführte Färbeversuch sprach entschieden zu Gunsten der Azoformel und lässt sich mit der Auffassung dieses Farbstoffs als Hydrazon durchaus nicht in Einklang bringen,

da in der Hydrazonformel keine saure Gruppe vorhanden ist. Die erhaltenen Nüancen sind gelbroth auf Thonerdebeize, dunkelbraun auf Eisenbeize. Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper in Anilin und ein Amidoxy-methylchinolin gespalten. Um in der letzteren Verbindung die Orthostellung der Amidogruppe zum Hydroxyl zu beweisen, haben wir das von Noeling und Trautmann dargestellte Metanitrosoorthoxy-*ana*-methylchinolin, welches sicher ein Orthonitrosophenol ist, gleichfalls mit Zinn und Salzsäure reducirt. Wir konnten aus dem Reductionsproducte ein Amidoxy-methylchinolin isoliren, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem aus der Azoverbindung dargestellten erwies. Die Reduction des Nitroso-products mit Zinn und Salzsäure geht jedoch nicht ganz glatt vor sich; es bilden sich leicht-oxydable Substanzen; die die Reinigung des Amidokörpers bedeutend erschweren¹⁾.

Metaamidoorthoxy-*ana*-methylchinolin,
 $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2)$.

Das salzaure Salz wird durch Eindampfen der entzinnnten Flüssigkeit gewonnen. Es krystallisiert aus heissem Wasser in rothen, oft centimeterlangen Prismen.

| Gefunden | Berechnet | |
|----------|---|------|
| | für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2) \cdot HCl$ | |
| C 57.16 | 57.01 | pCt. |
| H 5.75 | 5.23 | » |
| N 13.10 | 13.30 | » |
| Cl 16.95 | 16.86 | » |

Die freie Base kann bei schnellem Arbeiten leicht rein erhalten werden. Aus der Lösung des salzauren Salzes fällt sie auf Zusatz von Natriumcarbonat aus. Sie wird möglichst rasch abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und aus Benzol, in dem sie in der Wärme sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Beim Einengen der Benzollösung krystallisiert sie in grossen, breiten Spiessen, deren Schmelzpunkt bei 139° liegt. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

| Gefunden | Berechnet | |
|----------|-------------------------------|------|
| | für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2)$ | |
| C 69.08 | 68.96 | pCt. |
| H 5.97 | 5.85 | » |
| H 16.00 | 16.09 | » |

¹⁾ Bessere Resultate werden erzielt, wenn man die Reduction mit Schwefelammonium vornimmt. Zu dem Zwecke suspendirt man das Nitroso-oxy-methylchinolin in verdünntem Ammoniak und leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff so lange ein, bis die gelbe Farbe der Nitroso-oxy-methylchinolinkrystalle verschwindet. Das erhaltene Amidoxy-methylchinolin kann durch Ueberführung in das salzaure Salz von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Schwefel befreit werden.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch bemerken, dass in der Chinolinreihe alle bisher beobachteten Thatsachen mit der für die beizenziehenden Farbstoffe aufgestellten Theorie in Einklang gebracht werden konnten.

Auch bei den Oxyazofarbstoffen der Chinolinreihe ist dies der Fall.

Der erwähnten Theorie nach sollten nämlich Azoverbindungen derjenigen Oxychinoline, die kein Hydroxyl in der Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkernes enthalten, Beizen nicht anfärben. Wir haben nun das von Matheus beschriebene Phenylazoparaoxychinolin auf sein Färbevermögen geprüft. Es vermag, wie zu erwarten war, auf gebeizter Baumwolle keine Färbungen zu erzeugen.

Bern, Universitätslaboratorium.

635. St. v. Kostanecki und B. Nessler: Ueber einige Oxyxanthone.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Mittheilung.

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt¹⁾, dass die Salicylsäure sich mit Resorcin, Orcin und Phloroglucin zu Oxyxanthonen paaren lässt, wenn man sie mit jedem dieser Phenole in molekularen Mengen mischt und mit Essigsäureanhydrid destillirt. Gleichzeitig haben wir angegeben, dass es uns gelungen ist, aus dem mit Orcin erhaltenen Reactionsproducte ein neues (β -) Oxymethylxanthon zu isoliren, welches sich von dem gleichzeitig entstehenden Isomeren höchst auffallend unterscheidet. Es ist farblos und löst sich leicht mit schwach gelber Farbe in Alkali, während die α -Verbindung gelb gefärbt erscheint und, wie schon Michael gefunden, ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz liefert.

Da wir bisher nur aus der Elementaranalyse das Vorliegen eines isomeren Oxymethylxanthons erschlossen haben, so schien es uns wünschenswerth, durch Darstellung seiner Acetylverbindung diese Auffassung zu controlliren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1894.