2) Dass eine thatsächliche Lösung der besprochenen Verbindungen stattgefunden hat, ergibt sich aus den Siedepunkterhöhungen der Lösungen von Natrium in Kampher und Menthon.

Man kommt hier auf bimolekulare Formeln für die Natriumverbindungen, wie sie andererseits von Beckmann und Paul bei analogen Körpern auf Grund chemischer Versuche als die kleinstmöglichen bezeichnet wurden.

3) Die Siedepunkterhöhung, welche Natrium in Menthol hervorbringt, zeigt, dass bimolekulares Natriummentholat entsteht. Natrium in Aethyl- und Isopropylalkohol, Dimethyläthylcarbinol, Phenol etc. giebt monomolekulare Alkoholate. Der Unterschied ist wieder auf verschiedene Dissociations- bzw. Associationsbestrebungen zurückzuführen.

4) Natracetessigester und Natriummalonsäureester besitzen in alkoholischer Lösung ebenfalls die einfache Molekulargrösse.

5) Natrium entwickelt in ätherischer Lösung aus Acetessigester und Malonsäureester die äquivalente Menge Wasserstoff vollständig, aus Aceton in ätherischer Lösung nur zum geringen Theil.

Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und
Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingelaufen am 17. October 1895.)

Zur Kenntniss der Chinazin- und Oxazinfarbstoffe;

von *Richard Möhlau* und *Karl Uhlmann*.

Diese Arbeit bildet die Fortsetzung von Untersuchungen, über welche der Eine von uns in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft mehrfach Mittheilung gemacht hat¹⁾.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2843; **18**, 2913; **25**, 1055.

I. Chinazinfarbstoffe.

Die Para-Chinonimidfarbstoffe (im engeren Sinne) werden gegenwärtig als Indamine und Indophenole unterschieden.

Die *Indamine* lassen sich vom p-Chinondiimid, ableiten.

Als einfachster Repräsentant dieser Gruppe sei das Phenylenblau

genannt, welches durch Ersatz des Wasserstoffatoms in einer Imidgruppe des p-Chinondiimids durch den Anilinrest entsteht.

Die *Indophenole* lassen sich auf das

zurückführen.

Durch Ersatz des Wasserstoffatoms des Imids, z. B. durch den Dimethylanilinrest $(1).\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2(4)$, resultiren die beiden einfachsten bekannten Vertreter dieser Klasse von Farbstoffen, das

Vor einiger Zeit hat R. Nietzki²⁾ einen die Nomenclatur der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe betreffenden Vorschlag gemacht, welcher darauf hinausläuft, diejenigen Verbindungen dieser beiden Farbstoffgruppen, in denen das Chromophor aus zwei paraständigen Stickstoffatomen besteht, als Oxazime resp. Thiazime, diejenigen Glieder, in denen das Chromophor sich aus einem Stickstoffatom und einem zu ihm paraständigen Sauerstoffatom zusammensetzt, als Oxazone resp. Thiazone zu bezeichnen.

²⁾ R. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2994.

Dieser Vorschlag lässt sich unmittelbar für die Nomenclatur der Para-Chinonimidfarbstoffe (im engeren Sinne) verwerthen. Die Indamine werden hiernach zu *Azimen*, die Indophenole zu *Azonen*.

Beide lassen sich unter dem Gesamtnamen *Chinazinfarbstoffe* zusammenfassen. Die Chromogene, auf welche die Azime und Azone zurückzuführen sind, erhalten infolge dessen diejenigen einfachen Benennungen, welche aus nachstehendem Schema ersichtlich sind.

Chromogene

für die

Indamine oder *Azime*,

Indophenole oder *Azone*.

Nach dieser Nomenclatur würden z. B. die genannten drei Farbstoffe, das Phenylenblau, das Phenolblau und das α -Naphtolblau als Amidodiphenazim, Dimethylamidodiphenazon und Dimethylamidophenonaphtazon zu bezeichnen sein.

Die als Indamine und Indophenole bekannten, nach der vorgeschlagenen Nomenclatur als Azime und Azone zu bezeichnenden Chinazinfarbstoffe besitzen nur geringe Affinität zur Thier- oder Pflanzenfaser und zeigen namentlich gegenüber Säuren meist eine grosse Unbeständigkeit, weshalb sie, mit Ausnahme des sogenannten Indophenols oder α -Naphtolblaus, trotz ihrer reinen Farbtöne technisch nicht verwertbar sind.

Azone.

Die Azime haben ihre Repräsentanten in dem Phenylenblau (Amidodiphenazim),

dem Toluylenblau (Dimethylamidophenamidotolazim),

und dem Dimethylphenylengrün (Tetramethylamidodiphenazimiumchlorid),

und sind rein basischer Natur.

Phenolartige Verbindungen dieser Farbstoffgattung, wie z. B. das dem sogenannten Phenylenblau entsprechende saure

Analogon, $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, sind bisher noch nicht erhalten worden.

In der Reihe der bislang dargestellten Azone aber finden sich sowohl basische als auch phenolartige Verbindungen vor.

Im Nachstehenden sind einige neue Azone beschrieben.

Vorher sei jedoch über das zur Darstellung derselben dienende *Dibromchinonchlorimid* Folgendes mitgetheilt.

Als Ausgangsmaterial für dasselbe verwendeten wir das p-Nitrophenol, welches sich leicht in das Dibrom-p-nitrophenol ($\text{OH} : \text{Br} : \text{NO}_2 : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 6$) überführen lässt. Nach den Literaturangaben wird die Bromirung des p-Nitrophenols ohne Anwendung eines Lösungsmittels vorgenommen. Wir fanden jedoch das Arbeiten in eisessigsaurer Lösung am bequemsten.

Es wurde eine eisessigsäure Lösung von einem Molekül p-Nitrophenol in eine ebenfalls eisessigsäure und gut gekühlte Lösung von zwei Molekülen Brom einfliessen gelassen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction sicher beendet. Das gebildete Dibrom-p-nitrophenol, welches den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 141° zeigte, wurde mit Wasser gefällt und hierauf in der Wärme mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung auskrystallisirende Chlorzinndoppelsalz des Dibrom-p-amidophenolchlorhydrats wurde nach bekannter Methode in das Dibromchinonchlorimid übergeführt.

Die Angabe von Friedländer und Stange³⁾, dass bei der Reduction des Dibrom-p-nitrophenols mit Zinnchlorür und Salzsäure schon die entstehende Reactionswärme entbromend einwirke und Producte, deren Basen viel niedrigere Schmelzpunkte als das Dibrom-p-amidophenol zeigen, entstehen liesse, haben wir bei Anwendung von Zinn und Salzsäure nicht bestätigt gefunden, wie folgende Untersuchungen zeigen.

Aus verschiedenen Reductionsproducten haben wir die Basen durch Entzinnen der Chlorzinndoppelsalze mittelst Schwe-

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2262.

felwasserstoff und Zerlegen der salzsauren Salze mittelst Natriumbicarbonat isolirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Dieselben schmolzen übereinstimmend unter vorheriger Bräunung zwischen $191,5^{\circ}$ und $192,5^{\circ}$, während der Schmelzpunkt des Dibrom-p-amidophenols zu

190° (Lellmann und Grothmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2731),

190° (Friedländer und Stange, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2262),

ca. 178° (Böhmer, Journ. f. pract. Chem. **24**, 469)

angegeben wird. Da die hier in Frage kommenden Basen sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden rasch zersetzen, so wurde, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, der angewendete Schmelzpunktbestimmungsapparat von Roth auf ca. 180° vorgewärmt. Für die Reinheit des Dibrom-p-amidophenols spricht aber besonders der richtige Schmelzpunkt des aus ihm erhaltenen Chlorimids, welcher zu 78° gefunden wurde.

A. Basische Azone.

Dimethylamidodibromdiphenazon,

Während R. Möhlau⁴⁾ gezeigt hat, dass bei der Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin das auch nach anderen Methoden (Ersatz des Dimethylaminrestes durch Sauerstoff im Dimethylphenylengrün⁵⁾, Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol⁶⁾, gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilin und Phenol⁶⁾ herstellbare Phenolblau (Dimethylamidodiphenazon) entsteht, ist von R. Schmitt und M. An-

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2855.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2855; **18**, 2194.

⁶⁾ H. Köchlin und O. N. Witt, D. R. P. 15915

dresen⁷⁾ ein Trichlorderivat desselben durch Einwirkung von Trichlorchinonchlorimid auf Dimethylanilin erhalten worden.

Ein Dibromderivat des Phenolblaus bildet sich durch Wechselwirkung von Dibromchinonchlorimid und Dimethylanilin unter Austritt von Salzsäure.

Behufs Ausführung dieser Reaction versetzt man eine bei 30° gesättigte, alkoholische, ein Molekül Dibromchinonchlorimid enthaltende Lösung mit zwei Molekülen Dimethylanilin. Nach eintägigem Stehen ist die ganze Masse von grün aussehenden Krystallsäulen durchsetzt, welche im durchfallenden Lichte eine rein blaue Farbe besitzen. Nach scharfem Absaugen derselben wäscht man sie nacheinander mit Aether, Alkohol und Wasser aus. Bei Anwendung obiger Concentration erhielten wir aus 20 g Dibromchinonchlorimid und 16,5 g Dimethylanilin 11 g Farbstoff. Dies entspricht einer Ausbeute von 42,9 pC. der Theorie.

0,4866 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,7795 CO₂ und 0,1470 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₂ O	
C	43,8	43,7
H	3,1	3,4

Wird der Farbstoff auf dem Platinbleche erhitzt, so zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich mit grünlich-blaue Farbe in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, Anilin, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin. Nur aus Pyridin lässt er sich umkrystallisiren, und man erhält ihn in sehr gut ausgebildeten Nadeln, die sich aber rasch unter Farbenwechsel zersetzen. Verdünnte Säuren geben mit ihm eine blaue Lösung. Das hierbei entstehende Salz ist wegen seiner leichten Dissociirbarkeit durch Wasser nicht fassbar. In concentrirte Schwefelsäure gestreut, löst sich der Farbstoff gleichfalls mit blauer Farbe auf. Diese Lösung scheidet beim Verdünnen infolge

⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **24**, 435.

eingetretener Zersetzung des gelösten Körpers einen gelbbraunen Niederschlag ab.

Viele Versuche, die Leukoverbindung in fassbarer Form zu erhalten, scheiterten an ihrer Leichtoxydirbarkeit. Am einfachsten gelang die Entfärbung des Farbstoffes durch Einleiten von schwefliger Säure in eine kochende, wässrige Suspension desselben. Nach dem Filtriren schieden sich beim Erkalten weisse, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flocken ab, die sich aber rasch wieder zum ursprünglichen Farbstoffe oxydirten.

Interessante Spaltungserscheinungen lieferte das Dimethylamidodibromphenazon beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. Man könnte erwarten, dass es gleich dem Dimethylamidodiphenazon (Phenolblau), welches in p-Amidodimethylanilin und Chinon zerlegt wird⁸⁾, p-Amidodimethylanilin und Dibromchinon liefere, statt dessen tritt die Spaltung an mehreren Stellen des Dibromphenolblau-Moleküls ein.

Das Dimethylamidodibromdiphenazon lieferte bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure als qualitativ nachgewiesene Spaltungsproducte: Ammoniak, Dimethylamin, Dibrom-p-amidophenol, Dibromchinon, Chinon (resp. Hydrochinon).

Der Theorie nach kann die Spaltung im Sinne nachstehender Gleichungen verlaufen:

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2853.

Annalen der Chemie **289**. Bd.

Die Gleichung 1 erscheint ausgeschlossen, da es nicht gelang, das p-Amidodimethylanilin durch die Methylenblau-Reaction nachzuweisen. Es geben daher die anderen Gleichungen den Spaltungsverlauf wieder.

Die Ausführung gestaltete sich folgendermassen:

4 g Dimethylamidodibromdiphenazon wurden mehrere Stunden lang am Rückflusskühler mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die anfangs blau aussehende Lösung färbte sich bald schmutzig roth, und schied dunkle, geschmolzene, im kalten Zustande amorphe, spröde Massen aus, welche nicht weiter untersucht wurden. Die Reactionsflüssigkeit wurde durch Ausschütteln mit Aether von den in letzterem löslichen Substanzen befreit, und die saure,

wässrige Lösung

zunächst auf die Anwesenheit von p-Amidodimethylanilin untersucht. Die stets glatt verlaufende Bildung des Methylenblaus aus p-Amidodimethylanilin durch Oxydation desselben mit Eisenchloridlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff blieb hier aus.

Aus diesem Grunde konnte, wie schon erwähnt, die Spaltung nicht im Sinne der Gleichung 1 verlaufen sein. Wohl aber zeigte die alkalisch gemachte und mit Phenolnatrium versetzte Lösung bei der Oxydation durch Luft oder Ferricyankalium die für die Azone charakteristische Blaufärbung. Es musste hiernach eine Spaltung (ausgedrückt durch die Gleichungen 2, 3 und 4) des Dimethylamidodibromdiphenazons, bei welcher Dibrom-p-amidophenol mit entstanden sein musste, stattgefunden haben. Behufs Trennung der nach der Gleichung 3 entstandenen wasserlöslichen Spaltungsproducte, des Chlorammoniums von dem salzsauren Dimethylamin nach der Methode von Behrend, wurde der Rest der wässrigen Lösung zur Trockne verdampft. Der Auszug dieses Trockenrückstandes mit Chloroform, dem Lösungsmittel für das salzsaure Dimethylamin, lieferte, wie wegen der enorm grossen Hygroskopicität dieses Salzes zu erwarten war, nach dem Verdunsten des Chloroforms keine Krystalle, sondern nur eine syrupöse Masse, in welcher durch Er-

wärmen mit Natronlauge das Dimethylamin am Geruch zu erkennen war. Durch Zusatz von Platinchloridlösung zu der salzsauren, wässrigen Lösung dieses Syrups schied sich das Platindoppelsalz des salzsauren Dimethylamins in gut krystallisirten, gelbbraunen Nadeln aus. Der in Chloroform unlösliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Alsbald schieden sich die für den Salmiak so charakteristischen Krystalle von palmenzweigartiger Anordnung aus, die mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak lieferten. Die schwach salzsaure, wässrige Lösung derselben lieferte auf Zusatz von Platinchloridlösung Krystalle, welche dem im regulären System krystallisirenden Platinsalmiak entsprachen.

Die

in Aether löslichen

Spaltungsproducte des Dimethylamidodibromdiphenazons blieben nach dem Verdunsten des Aethers in Form von Nadeln und Blättchen, die nach Chinon rochen, zurück. Leider gelang es weder durch Umkrystallisiren aus Alkohol, aus welchem prachtvoll schillernde Krystalle erhalten wurden, noch durch Sublimation, die Blättchen von den Nadeln zu trennen, und musste aus diesem Grunde von Schmelzpunktbestimmungen Abstand genommen werden.

Das Auftreten von zwei Krystallformen ist aber gerade ein Kennzeichen für den Gang der Spaltung im Sinne der Gleichung 2, 3 und 4; denn Dibromchinon (1, 2, 4, 6) und Chinon krystallisiren und sublimiren in Säulen, Hydrochinon dagegen ist dimorph. Es krystallisirt in monoklinen Blättchen und hexagonalen Säulen, sublimirt aber einheitlich in Blättchen. Die Anwesenheit des Dibromchinons liess sich durch den Geruch und den Nachweis des Broms in den Krystallen constatiren.

Analog dem Dimethylamidodiphenazon wurde das Dibromderivat durch Erhitzen mit Natronlauge in Oxydibromdiphenazon und Dimethylamin gespalten.

Beim Kochen des Farbstoffes mit Natronlauge löste er sich

mit blauer Farbe auf, welche jedoch sehr bald braunroth wurde. Beim Erkalten der Lösung und bei Luftzutritt stellte sich die blaue Farbe rasch wieder her, und die Masse roch stark nach Dimethylamin. Dieser Farbenwechsel beruht auf demselben Vorgange, welcher zuerst von R. Möhlau⁹⁾ an dem bei dieser Reaction entstehenden Oxydibromphenazon bemerkt und erklärt worden ist.

B. Phenolartige Azone.

Ueber die Bildungsweise von phenolartigen Azonen durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf gemischte Phenole berichtete zuerst R. Hirsch¹⁰⁾, ohne jedoch seine Ansicht über die Constitution des durch Wechselwirkung von Chinonchlorimid und Phenol in alkalischer Lösung entstandenen blauen Farbstoffs, des Oxydiphenazons (Chinonphenolimids), wegen der grossen Schwierigkeit, die dessen Isolirung bietet, durch analytische Beweise erhärten zu können.

Erst durch Einführung elektronegativer Atome, welche bekanntermassen die Krystallisationsfähigkeit bedeutend erhöhen, gelang es, einen greifbaren Farbstoff, das Oxydibromdiphenazon (Dibromchinonphenolimid) zu erhalten.

Diese beiden genannten Farbstoffe, das Oxydiphenazon und sein Dibromderivat, welche die einzigen bis jetzt bekannten Vertreter dieser Klasse von Farbstoffen sind, zeigen namentlich gegenüber Säuren eine grosse Unbeständigkeit. Von Interesse war daher die Frage, ob durch Einführung von Gruppen, welche im gleichen Sinne wie die Hydroxylgruppe salzbildend wirken, oder durch Erhöhung des Molekulargewichts die Stabilität der dadurch erzielten Farbstoffe vergrössert wird. Zur Beantwortung derselben wurde einerseits Salicylsäure, andererseits α -Naphtol in Wechselwirkung mit Dibromchinonchlorimid gebracht.

Der eine dieser so erhaltenen Farbstoffe, das Natriumsalz des o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons, unterscheidet sich im

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2846.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1909.

Allgemeinen wenig von dem Natriumsalz des Oxydibromdiphenazons. Es besitzt nur eine blaustichigere Nüance und eine bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Der andere, durch Einwirkung von α -Naphtholnatrium auf Dibromchinonchlorimid entstandene Farbstoff, das Natriumsalz des Oxynaphtodibromdiphenazons, besitzt andere Eigenschaften, als sein Analogon in der Benzolreihe, die z. B. in seiner relativ geringen Löslichkeit in Wasser und seiner Beständigkeit gegenüber Alkalien zum Ausdruck kommen. Auch besitzt es eine rothstichigere Nüance und zeigt eine weit grössere Unbeständigkeit gegenüber der Kohlensäure der Luft, als das Natriumsalz des Oxydibromdiphenazons.

1. Natriumsalz des o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons,

Die Darstellung des Natriumsalzes des o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid auf eine alkalische Salicylsäurelösung vollzieht sich nach folgender Reaktionsgleichung:

Verfährt man nach der Methode, welche bei der Darstellung des Oxydibromdiphenazons angewendet wurde¹¹⁾, so stösst man hier auf unüberwindliche Schwierigkeiten, denn der Farbstoff ist wegen seiner enorm grossen Löslichkeit in Wasser und Alkohol auch bei Anwendung von sehr concentrirten Lösungen aus denselben nur durch Aussalzen abzuscheiden. Jeder Versuch aber, den ausgesalzenen Farbstoff zu reinigen, missglückte. Wir suchten daher nach einer Methode, den Farbstoff rein und

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2845.

krystallisirt zu erhalten, und erreichten dies durch Anwendung des folgenden Verfahrens, bei dem Aether das Krystallisiren des Farbstoffes veranlasst.

15 g Dibromchinonchlorimid wurden in 300 ccm Aether gelöst und mit 135 ccm (die Theorie verlangt 138 ccm) einer Lösung von salicylsaurem Natron und Aetznatron, die in 100 ccm Lösung 5 g Salicylsäure und 4,4 g Natriumoxydhydrat enthielt, so lange kräftig geschüttelt, bis das Warmwerden der Gefäßwandungen die plötzlich eingetretene Reaction anzeigte. Nach deren Beendigung war die ganze Masse zu einem Brei von prachtvoll grünschillernden Nadeln erstarrt. Durch scharfes Absaugen und Decken mit wenig Wasser entfernt man das entstandene Kochsalz fast vollständig. Da die nassen Krystalle sich zu Klumpen ballen, ist ein sofortiges Auswaschen des absichtlich angewendeten Ueberschusses von Dibromchinonchlorimid und des sich etwa vorfindenden Dibromchinons mit Aether unmöglich. Man trocknet den Farbstoff daher im luftleeren Exsiccator auf Thontellern, welche die letzten Spuren von Kochsalzlösung einsaugen, und wäscht ihn dann mit Aether aus. Die Ausbeute betrug 8,6 g Farbstoff, das sind 39,5 pC. der Theorie.

Der auf diese Weise gewonnene Farbstoff ist in wässriger Lösung sehr empfindlich gegen die Kohlensäure der Luft, welche die Farbsäure in Freiheit setzt. Im trocknen Zustande aber kann das etwas hygroskopische Salz bis auf 140° erhitzt werden, ohne an Farbe und Gewicht eine Veränderung zu erleiden.

Die Natriumbestimmung zeigt, dass der Farbstoff das Dinatriumsalz ist.

0,7887 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,2515 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_4\text{Na}_2$	
Na	10,3	10,3

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf; es ist unlöslich in Aether. In concentrirte

Schwefelsäure gestäubt, färbt es dieselbe orangegelb. Diese Lösung wird vorübergehend beim Verdünnen mit Wasser purpurfarbig und entfärbt sich dann. Gegenüber verdünnter Natronlauge zeigt der Farbstoff ein analoges Verhalten wie dasjenige, welches an dem Oxydibromdiphenazon zuerst beobachtet wurde. Auch hier nimmt die Farbstofflösung beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine schwach rothbraune Farbe an, welche beim Erkalten und bei Luftzutritt dem ursprünglichen, blauen Farbton wieder Platz macht.

Verdünnte Säuren setzen das o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazon in Freiheit. Dasselbe ist ein braunrothes, in Wasser und Chloroform sehr schwer lösliches Pulver, welches von Aceton, Alkohol und Aether mit braunrother Farbe leicht aufgenommen wird. Leider ist es uns nicht gelungen, dasselbe krystallinisch zu erhalten, und es musste wegen der Schwierigkeit, welche aus diesem Grunde die Reinigung bot, von einer Analyse und Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden. Beim Erwärmen dieses Azons mit verdünnten Säuren tritt eine Spaltung seines Moleküls ein, die in derselben Weise wie beim Oxydibromdiphenazon verlaufen dürfte.

Die dem Farbstoffe entsprechende Leukoverbindung, das

Leuko-o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazon
(oder *Dibromdioxydiphenylamincarbonsäure*),

erhält man aus demselben durch Reduction mit Traubenzucker oder Zinkstaub in alkalischer Lösung und nachheriges Ansäuern entweder mit Essigsäure oder durch Einleiten von schwefliger Säure als hellgelben, amorphen Niederschlag. Bei der Reduction mit Zinkstaub musste die Leukoverbindung ausgeäthert werden, was wegen der sich dabei bildenden Emulsion einige Schwierig-

keiten bot. Daher wurde vorgezogen, die alkalische, heisse, wässrige Lösung des Farbkörpers mit so viel Traubenzucker zu versetzen, bis die blaue Farbe eben verschwunden war, dann rasch einen starken Strom von schwefliger Säure einzuleiten, hierauf zu filtriren und das Filtrat allmählich erkalten zu lassen. Das Leukoproduct schied sich unter diesen Umständen am wenigsten gefärbt aus. Es konnte nur aus einer verdünnten Acetonlösung krystallisirt und zwar in Form von gut ausgebildeten Nadeln erhalten werden.

0,5359 g, bei 115° getrocknet, gaben 0,7605 CO₂ und 0,1160 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₉ Br ₂ NO ₄	
C	38,7	38,7
H	2,2	2,4

Das Leuko-o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazon schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Aether, Alkohol, Pyridin und Aceton. Mit Natronlauge zusammengebracht, bildet sich das leicht lösliche Natriumsalz des Leuko-o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons, welches sich an der Luft rasch zu dem entsprechenden Farbstoffe oxydirt. Von Sodalösung wird es in der Form des an der Luft beständigen Mononatriumsalzes leicht aufgenommen. Auf Zugabe von Natronlauge bildet sich das Trinatriumsalz, welches, wie schon erwähnt, durch den Sauerstoff der Luft alsbald unter Blaufärbung in die Dinatriumverbindung der Farbstoffsäure umgewandelt wird.

2. Natriumsalz des Oxynaphtodibromdiphenazons,

Die Darstellung des Natriumsalzes des Oxynaphtodibromdiphenazons durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid auf

eine alkalische α -Naphthollösung geschah analog derjenigen des Natriumsalzes des o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons. Wegen der geringeren Löslichkeit des ersteren Farbstoffes in Wasser konnte mit grösserer Verdünnung gearbeitet werden, als bei der Herstellung des soeben beschriebenen sauren Azons. Es haben sich die folgenden Concentrationsverhältnisse als praktisch erwiesen.

20 g Dibromchinonchlorimid, in 300 ccm Aether gelöst, wurden mit 400 ccm einer Lösung, welche 9,6 g α -Naphthol und 5,4 g Aetznatron enthielt, geschüttelt. Die Bildung des Farbstoffes vollzog sich momentan. Behufs Reinigung der prachtvoll grünschillernden, im durchfallenden Lichte blau aussehenden Krystallnadeln wäscht man sie nach dem Trocknen im Exsiccator mit Aether aus und krystallisirt sie aus heissem Wasser um, dem man zweckmässig eine Spur Sodalösung zugesetzt hat. Zum Auswaschen verwendet man zunächst kaltes Wasser, dann zum Lösen etwa gebildeter Farbstoffsäure wenig Alkohol und Aether. Das Trocknen geschieht zweckmässig im luftleeren Exsiccator über Aetzkali. Die Ausbeute betrug 23 g Farbstoff, das sind 80 pC. der Theorie.

Das so gewonnene Natriumsalz des Oxynaphtodibromdiphenazons löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf, es ist unlöslich in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schmutzig braunrother Farbe, welche beim Verdünnen in roth übergeht, aufgenommen. Ganz abweichend von den vorher besprochenen Farbstoffen ist sein Verhalten gegenüber verdünnter Natronlauge. Während die blauen Lösungen der Natriumsalze des Oxydibromdiphenazons und des o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine blassrothe Farbe annehmen, beim Erkalten und bei Luftzutritt aber wieder zum ursprünglichen Farbstoffe regenerirt werden, ist das Natriumsalz des Oxynaphtodibromdiphenazons selbst in der Siedehitze gegen Alkalien vollkommen beständig.

Mehrere Natriumbestimmungen in der theils im Exsiccator, theils bei 115° resp. 150° getrockneten Substanz, führten zu keinem

befriedigenden Resultate. Dies hat vielleicht seinen Grund in der grossen Hygroskopicität und der Unbeständigkeit des Farbstoffes gegenüber der Kohlensäure der Luft; denn schon durch letztere wird die Farbstoffsäure, das

Oxynaphtodibromdiphenazon,

in Freiheit gesetzt.

In schönen, braunrothen Krystallnadeln erhält man diese Verbindung, wenn man eine verdünnte, heisse, wässrige Lösung des Farbstoffes mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzt und den hierbei entstandenen krystallinischen Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,6745 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 1,1701 CO₂ und 0,1487 H₂O.

II. 0,4234 g gaben 0,7351 CO₂ und 0,0951 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₈ Br ₂ NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	47,2	47,3	47,3
H	2,2	2,5	2,3

Der Körper zersetzt sich bei ca. 201°, ohne zu schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton mit gelbrother Farbe.

Das Oxynaphtodibromphenazon spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in zweierlei Weise; erstens ähnlich seinem Analogon in der Benzolreihe, dem Oxydibromdiphenazon, intermediär in Dibromchinonimid und Hydrochinon, welches in Chinon übergehend, das Dibromchinonimid zu Dibrom-p-amidophenol reducirt, gemäss der Gleichung:

Sodann erleidet es eine Spaltung an der doppelten Kettung des Stickstoffatoms mit einem Kohlenstoffatome des Benzolkerns; es zerfällt dadurch in Dibromchinon und 1,4-Amidonaphtol. Diesen Vorgang drückt folgende Gleichung aus:

Eine mehrfache Spaltung ähnlich derjenigen, welche das besprochene basische Azon, das Dimethylamidodibromdiphenazon,

beim Erwärmen mit Säuren erleidet, kann hier nicht stattgefunden haben, da unter den Reactionsproducten Ammoniak nicht nachzuweisen war.

Die Zerlegung des Farbstoffes wurde mit verdünnter Salzsäure vorgenommen. Beim Kochen desselben mit genannter Säure schied sich zunächst die Farbstoffsäure in braunrothen Krystallen aus. Alsbald färbte sich die Lösung gelb, und es bildete sich gleichzeitig ein blauvioletter Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde. Die Lösung wurde noch heiss filtrirt und nach dem Erkalten mit Aether durchgeschüttelt.

Der

ätherische Auszug

liess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gelbbraune, stark nach Chinon riechende Krystallnadeln zurück, in denen auch nach dem Auswaschen mit Wasser mit Hülfe der Kupferoxydperle Brom nachweisbar war, wodurch die Anwesenheit des Dibromchinons und damit zugleich der Gang der Spaltung im Sinne der Gleichung II an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Wegen der geringen Ausbeute an diesen Krystallen, die sicherlich durch das leichte Verharzen des Dibromchinons beim Kochen mit Säuren bedingt ist, musste von einer Reinigung dieses ätherlöslichen Rückstandes behufs genauer analytischer Untersuchungen abgesehen werden.

Besser als der Nachweis des Dibromchinons durch die Flammenreaction und den Geruch gelang es, die

wasserlöslichen Spaltungsproducte

als mit Dibrom-p-amidophenol und 1,4-Amidonaphtol identisch durch folgende Reactionen zu kennzeichnen. — In guter Ausbeute krystallisirten aus der vom Aether befreiten, wässrigen Lösung, nach Einengen derselben, Substanzen in Form von Blättchen und Nadeln aus. Dieselben gaben in alkalischer Phenollösung beim Oxydiren mit Ferricyankalium die für die Azone charakteristische Blaufärbung, welche in diesem Falle die Anwesenheit des in Blättchen krystallisirenden salzsauren Salzes des Dibrom-p-amidophenols (vergl. Gleichung I) bekundet; denn

1,4-Amidonaphtol (vergl. Gleichung II) giebt keine derartige Reaction. Trennt man nun die wasserlöslichen Spaltungsproducte durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, aus dem seideglänzende, weisse Nadeln¹²⁾ erhalten wurden, und oxydirt man diese Krystalle in der Kälte durch Zusatz von Eisenchloridlösung, so scheiden sich alsbald Nadeln aus, die durch eine Schmelzpunktsbestimmung (gefunden 123,5°)¹³⁾ und wegen ihres Chinongeruches für 1,4-Naphtochinon gehalten werden mussten. Dies ist ein weiteres Kriterium für den Gang der Spaltung im Sinne der Gleichung II.

Leuko-Oxynaphtodibromphenazon (oder *Dibromoxyphenyloxy-naphtylamin*),

erhält man am rationellsten nach folgender Methode:

Man löst den Farbstoff in verdünntem, heissem Alkohol auf, fügt ein paar Tropfen einer Traubenzuckerlösung und soviel Natronlauge hinzu, bis beim erneuten Erwärmen die blaue Farbe in ein schmutziges Braun umgeschlagen ist. Da sich das Natriumsalz der entstandenen Leukoverbindung an der Luft rasch wieder oxydirt, so zerlegt man es durch Einleiten von schwefliger Säure in seine kochende Lösung. Zum Zwecke der Isolirung des Leuko-Oxynaphtodibromdiphenazons wurde mit heissem Wasser soweit verdünnt, bis eine Trübung eintrat, die von den zuerst ausfallenden braun aussehenden Verunreinigungen herrührte. Nach raschem Filtriren schied sich beim langsamen Erkalten des Filtrats die Leukoverbindung in prachtvoll glänzenden, weissen Blättchen resp. Nadeln aus.

¹²⁾ Salzsäures 1,4-Amidonaphtol krystallisirt in weissen Nadeln.

¹³⁾ 1,4-Naphtochinon schmilzt bei 124°.

Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie zersetzen sich bei ca. 152° , ohne vorher zu schmelzen. In trockner Luft ist die Verbindung beständig, sie verträgt sogar ein mehrstündiges Erhitzen auf 110° , ohne dabei ihr Gewicht und Aussehen zu verändern.

0,6394 g, bei 110° getrocknet, gaben 1,1020 CO_2 und 0,1640 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_2$	
C	46,9	47,0
H	2,7	2,9

Mit β -Naphthol lieferte das Dibromchinonchlorimid keinen Farbstoff. Diese Erscheinung ist jedenfalls auf das Fehlen eines Wasserstoffatoms in Parastellung zur Hydroxylgruppe im Molekül des β -Naphthols zurückzuführen.

II. Oxazinfarbstoffe.

Im Jahre 1887 hat Bernthsen durch Condensation von Brenzkatechin mit Orthoamidophenol die Muttersubstanz einer neuen Classe von Farbstoffen erhalten. Nach den Untersuchungen Nietzki's ist das aus dieser Reaction hervorgehende Phenoxazin für die Oxazinfarbstoffe von derselben grundlegenden Bedeutung, wie das Thiodiphenylamin für die Farbstoffe der Thiazinreihe und das Diphenylamin für die Chinonimidfarbstoffe (Chinazinfarbstoffe).

Die Oxazinfarbstoffe können als Chinazinfarbstoffe betrachtet werden, in deren Molekül der Eintritt eines Sauerstoffatoms die Bildung eines neuen, sechsgliedrigen Ringes veranlasst, dessen Glieder aus jenem Sauerstoffatom, einem Stickstoffatom und je zwei in benachbarter Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen zweier Benzolkerne bestehen. Diese innigere Verknüpfung zweier aromatischer Reste äussert sich bei den Oxazinfarbstoffen den Chinazinfarbstoffen gegenüber in einer grösseren Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Säuren.

Betrachtet man die diesen farbigen Verbindungen zu Grunde liegenden Chromogene, so ergibt sich die Thatsache, dass die Oxazinfarbstoffe in zwei Gruppen zerfallen, welche zu einander

im Verhältniss von Indaminen oder Azimen zu Indophenolen oder Azonen stehen.

Die Glieder der den Indaminen (Azimen) entsprechenden Gruppe, für welche zuletzt von Nietzki der Name Oxazime in Vorschlag gebracht worden ist, lassen sich bei Adoptirung letzterer Nomenclatur auf die Chromogene

Diphenoxazim

Naphtophenoxazim

Phenonaphtoxazim

Dinaphtoxazim

zurückführen.

Die Glieder der zweiten Gruppe, welche in ihrer Zusammensetzung den Indophenolen (Azonen) entsprechen, und für welche der Name *Oxazone* gewählt worden ist, deriviren von den statt der Imidogruppe der Oxazime Sauerstoff enthaltenden Chromogenen: Diphenoxazon, Naphtophenoxazon, Phenonaphtoxazon, Dinaphtoxazon.

Ueberblickt man die Reihe der bisher dargestellten Oxazinfarbstoffe, so bemerkt man alsbald das Fehlen derjenigen Verbindungen, welche als die Analoga der beiden zuerst auch zu technischer Bedeutung gelangten blauen Farbstoffe in der Oxazinreihe erscheinen, von welchen der eine, das Indophenol oder α -Naphtolblau, den Chinazinfarbstoffen, der andere, das Methylenblau, den Thiazinfarbstoffen angehört. Indem es uns gelang, diese Lücke auszufüllen, haben wir auch den unter dem Namen Nilblau bekannten Farbstoff einer näheren Untersuchung unterworfen.

A. Oxazime.

Als Nilblau wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ein im Jahre 1888 von Th. Reissig zuerst dargestellter, blauer Farbstoff in den Handel gebracht, der sich wegen seiner schönen, in's Grüne spielenden Nüance grosser Beliebtheit erfreut.

Seine Herstellungsweise findet sich im D. R. P. Nr. 45268 beschrieben. Er kommt als Sulfat in den Handel, welches gegenüber dem Chlorid den Vorzug der grösseren Löslichkeit in Wasser besitzt.

1. Dimethylamidophenonaphtoxazim,

Zum Zwecke der Darstellung obiger Verbindung, die wir der Kürze wegen „Methylnilblau“ nennen wollen, zum Unterschiede von dem Diäthylamidophenonaphthazim, welches entsprechend als „Aethylnilblau“ bezeichnet werden möge, wurden in eine siedende 10—15 procentige Lösung von 10 g salzsaurem α -Naphthylamin in Eisessig, der mit 20 pC. Wasser verdünnt worden war, allmählich 17 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-amidophenol eingetragen.

Der hierbei zur Oxydation nöthige Sauerstoff wird von dem nicht zur Condensation gelangenden Theile der Nitrosoverbindung geliefert, welche selbst zu der entsprechenden Amido-Verbindung reducirt wird.

Die Einwirkung der beiden obengenannten Verbindungen aufeinander war so stürmisch, dass die ganze Masse zum Aufwallen kam. Oft schon während des Zusatzes von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidophenol, meist aber während des darauffolgenden circa halbstündigen Kochens schied sich der Farbstoff als salzsaures Salz in guter Ausbeute aus der essigsäuren

Lösung in prachtvoll grün glänzenden Spiessen aus, welche im durchfallenden Lichte in rein blauer Farbe erschienen. Dieselben wurden abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen.

Zur Herstellung von analysenreinem Material wurde der Farbstoff einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt (vergl. Analyse I und II), ein anderes Mal aus einer filtrirten, heissen, wässrigen Lösung durch Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure in Form kleiner, im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden Lichte violett aussehender Nadeln gefällt (vergl. Analyse III und IV). Der auskrystallisirte Farbstoff wurde mit Wasser, der ausgefällte mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Beide wurden hierauf im evacuirten Exsiccator über Aetzkali resp. bei 150° getrocknet und wegen ihrer schweren Verbrennbarkeit mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt.

- I. 0,2343 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,5739 CO_2 und 0,1161 H_2O .
 II. 0,3114 g, bei 150° getrocknet, gaben 0,7618 CO_2 und 0,1530 H_2O .
 III. 0,3238 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,7834 CO_2 und 0,1580 H_2O .
 IV. 0,3017 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,7302 CO_2 und 0,1437 H_2O .

Berechnet für		Gefunden					
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OCl}$		I.	II.	III.	IV.	im Mittel	
C	66,4	66,8	66,7	66,0	66,0	66,4	
H	4,9	5,5	5,5	5,4	5,3	5,4	

Der Farbstoff wird von Wasser, Alkohol und Pyridin mit blauer Farbe aufgenommen. Verdünnte Säuren ändern die Nüance seiner Lösung selbst in der Wärme nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit orangerother Farbe auf, welche beim Verdünnen mit Wasser durch grün in blau übergeht, entsprechend verschiedenen, möglichen, schwefelsauren Salzen dieser dreisäurigen Base, von denen jedoch nur das einfachsaure Salz isolirbar zu sein scheint. Durch verdünnte Alkalien wird die

Methylnilblaubase

in Freiheit gesetzt. Es gelang, die Existenz einer wasserhaltigen und einer wasserfreien Verbindung zu constatiren.

Für die wasserfreie Base ist nur die eine Strukturformel:

möglich.

Bei der wasserhaltigen Base dagegen ist die Anlagerung des Wassermoleküls in verschiedener Weise denkbar.

Zur Gewinnung der Methylnilblaubase wurde das Methylnilblau in absolutem Alkohol suspendirt und diese Suspension mit so viel Natronlauge versetzt, bis die blaue Farbe in roth umgeschlagen war. Die ganze Masse erstarrte hierbei zu einem Brei von rothbraunen Nadeln, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst wurden. Die prachtvoll orangebraun fluorescirende, im durchfallenden Lichte bläulichrothe Lösung wurde heiss filtrirt, worauf das Filtrat beim Erkalten wieder zu einem dicken Krystallbrei gestand, der rasch abfiltrirt und mit kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Ein Theil der so erhaltenen Base wurde (nach viertägigem Stehen im luftleeren Exsiccator) verbrannt.

0,2815 g gaben 0,7509 CO₂ und 0,1467 H₂O, entsprechend 72,8 pC. Kohlenstoff und 5,8 pC. Wasserstoff.

Die Substanz nahm während ihres Stehens im luftleeren Exsiccator stetig an Gewicht ab und wurde erst nach circa 70 Tagen gewichtconstant. Am zweiten Tage betrug ihr Gewicht 0,2916 g. Unter der Annahme, dass der Gewichtsverlust während des ersten Tages in der Hauptsache durch mechanisch anhaftende Flüssigkeit bedingt ist und unter Berücksichtigung des Wasserverlustes während der übrigen drei Tage (0,2916 g verloren 0,0101 H₂O), ist das Ergebniss der obigen Analyse auf 0,2916 zu berechnen.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
C	70,4	70,2
H	5,5	6,0

Ein anderer Theil der nach obiger Methode erhaltenen Base wurde direct bei 120^0 bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Substanz überzog sich während dieser Zeit mit einer sehr dünnen, grünschillernden, schwach bläulich gefärbten Schicht, welche höchstwahrscheinlich von spurenweise gebildetem kohlensaurem Salze herrührte.

0,2212 g gaben 0,6055 CO_2 und 0,1081 H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3O$	Gefunden
C	74,7	74,7
H	5,2	5,4

Die lufttrockne Methylnilblaubase repräsentirt also ein wasserhaltiges, die über 100^0 getrocknete ein wasserfreies Product. Die wasserhaltige Base geht beim Verweilen im Exsiccator tetig in die wasserfreie über.

Beide Basen zeigen beim Erhitzen, gegenüber Säuren und verschiedenen Lösungsmitteln, ein gleiches Verhalten. Auf dem Platinblech erwärmt, liefern sie eine grüne Schmelze und verkoken alsbald. Von der Bestimmung des Schmelzpunktes musste abgesehen werden, da, wenn man im Röhrchen langsam erhitzt, vor dem Schmelzen Zersetzung eintritt. Durch verdünnte Säuren werden die Basen in ihr blaugefärbtes, einsäuriges Salz übergeführt. Ihre Neigung, Salze zu bilden, ist so gross, dass schon die Kohlensäure der Luft bei längerer Einwirkung salzbildend wirkt. — Das Aussehen der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Basen ist im Folgenden (Seite 115) wiedergegeben:

Lösungsmittel:	Farbe der Lösungen	
	im	
	durchfallenden	auffallenden
	Lichte:	
Alkohol	orangeroth,	ziegelrothe Fluorescenz,
Aether	orangegebl,	gelbe Fluorescenz,
Chloroform	orangegebl,	gelbe Fluorescenz,
Aceton	orangegebl,	orangegeble Fluorescenz,
Benzol	gelb,	olivenfarbene Fluorescenz,
Pyridin	orangeroth,	ziegelrothe Fluorescenz.

Von Wasser werden die Basen nicht gelöst.

Durch Reduction des Methylnilblaus mit Zink und Salzsäure erhält man das Chlorzinkdoppelsalz seiner Leukoverbindung, des

Dimethyldiamidonaphthophenoxazins,

in Form von weissen, einen Stich ins Grüne besitzenden Nadeln. Dieselben sind sehr leicht in Wasser löslich. Durch vorsichtigen Zusatz von Kochsalzlösung kann man sie fast vollständig und krystallinisch aus ihrer wässrigen Lösung ausscheiden. Von einer gewichtsanalytischen Bestimmung musste wegen ihrer grossen Unbeständigkeit abgesehen werden. Sie oxydirten sich schon während des Trocknens, welches im luftverdünnten Raume auf Thontellern im Exsiccator vorgenommen wurde, unter Grün- bez. Blaufärbung zum Farbstoffe.

2. Diäthylamidophenonaphthoxazin,

Diese Verbindung, welche der Kürze halber „Aethylnilblau“ benannt sei, wurde in analoger Weise wie das Methylnilblau

durch allmähliches Eintragen von 19 g Nitrosodiäthyl-m-amidophenol in eine siedende Lösung von 10 g salzsaurem α -Naphtylamin in Eisessig, der mit 25 pC. Wasser verdünnt worden war, dargestellt. Die Reaction ging sehr lebhaft vor sich, und gewöhnlich schon während des Eintragens der Nitrosoverbindung schied sich der Farbstoff in prachtvoll grünglänzenden, im durchfallenden Lichte blau aussehenden Nadeln in guter Ausbeute aus. Zur Vervollständigung der Reaction wurde der entstandene Krystallbrei noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf abfiltrirt und der Farbstoff gut mit Wasser ausgewaschen. Da derselbe wegen seiner im kalten sowie warmen Wasser geringen Löslichkeit beim Erkalten seiner heiss gesättigten, wässrigen Lösung nicht auskrystallisirte, wurde er durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure in Form von winzigen Nadeln ausgeschieden. Nach dem Auswaschen derselben mit salzsäurehaltigem Wasser (vergl. Analyse I und II) oder mit destillirtem Wasser (vergl. Analyse III und IV), welches durch die äusserst feine Beschaffenheit des krystallinischen Niederschlags sehr erschwert wurde, gelangten sie zum Trocknen im evacuirten Exsiccator über Aetzkali und dann zur Elementaranalyse, welche wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat vorgenommen werden musste. Die erhaltenen analytischen Resultate gleichen insofern den bei der Verbrennung des Methylnilblaus gefundenen, als sie beide gleichartige Abweichungen von den theoretischen Werthen, bedingt durch Anwendung von salzsäurehaltigem oder von destillirtem Wasser beim Ausfällen resp. Umkrystallisiren und Auswaschen der Substanz zeigen.

- I. 0,2601 g gaben 0,6429 CO_2 und 0,1455 H_2O .
 II. 0,2596 g „ 0,6388 CO_2 .
 III. 0,3139 g „ 0,7887 CO_2 und 0,1750 H_2O .
 IV. 0,2842 g „ 0,7131 CO_2 „ 0,1570 H_2O .

Berechnet für		Gefunden				
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OCl}$		I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C	67,9	67,4	67,1	68,5	68,4	67,9
H	5,7	6,2	—	6,2	6,1	6,2

Das salzsaure Salz der Aethylnilblaubase ist wenig in kaltem, besser in heissem Wasser, gut in Alkohol und Pyridin mit blauer Farbe löslich. Die Lösungen zeigen eine grünstichigere Nüance, als die entsprechenden Lösungen des Methylnilblaus. Ein dem letzteren analoges Verhalten zeigt das Aethylnilblau gegenüber verdünnten und concentrirten Säuren. Durch verdünnte Alkalien wird die

Aethylnilblaubase

in Freiheit gesetzt. Geschieht die Fällung derselben bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung, so erhält man im durchfallenden Lichte rothviolett aussehende Flocken, welche das Licht mit rothbrauner Farbe reflectiren, ausgeschieden. Aus einer heissen, wässrigen Lösung des Aethylnilblaus dagegen scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Natronlauge Oeltröpfchen aus, welche das gleiche Farbenspiel wie die Flocken geben. Beim Erkalten der Masse gruppiren sich diese Oeltröpfchen zweigartig und schiessen schliesslich zu vielfach verästelten, zum Theil geschmolzenen, im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden grün aussehenden Krystallnadeln zusammen.

Zwecks Isolirung der Base wurde eine kalte, wässrige Lösung des Farbstoffes bis zum eingetretenen Farbenwechsel mit verdünnter Natronlauge versetzt und bis 30° erwärmt, wodurch sich die anfangs ausgeschiedenen Flocken in krystallinische, durch theilweises Zusammenschmelzen compact erscheinende, grünschillernde Gebilde umwandelten, welche abfiltrirt und nach dem Pulvern mit heissem Wasser ausgewaschen wurden. Hierauf wurden dieselben in heissem Alkohol gelöst, aus der heissgesättigten Lösung schieden sie sich jedoch beim Erkalten nicht ab. Man erhält aber die Base aus der siedenden, alkoholischen Lösung in gut krystallisirten Nadeln, welche das Licht grün reflectiren und mit hellbrauner Farbe durchlassen, durch Zusatz von so viel kochendem Wasser, bis plötzlich eine Auscheidung von Nadeln beginnt, welche die Lösung in einen dicken Krystallbrei verwandeln. Die auf diese Weise aus-

geschiedene Base wurde von der blaurothen Lösung abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im luftleeren Exsiccator getrocknet.

Die Analysen I—IV geben die Zusammensetzung der Base nach zwei- bis achttägigem Stehen im evacuirten Exsiccator wieder. Die gefundenen Werthe nähern sich wie ersichtlich den für die wasserfreie Base berechneten und ist anzunehmen, da die Substanz bei weiterem Stehen im luftleeren Exsiccator stetig, wenn auch wenig, an Gewicht abnahm, dass analog den Verhältnissen bei der Methylnilblaubase, eine wasserhaltige Aethylnilblaubase existirt, welche aber äusserst unbeständig ist und unter Wasserverlust in die wasserfreie übergeht.

I.	0,2702 g	gaben	0,7442 CO ₂	und	0,1535 H ₂ O.
II.	0,1826 g	„	0,5040 CO ₂	„	0,1046 H ₂ O.
III.	0,3310 g	„	0,9147 CO ₂	„	0,1816 H ₂ O.
IV.	0,2367 g	„	0,6544 CO ₂	„	0,1359 H ₂ O.

	Berechnet für		Gefunden			
	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₂	I.	II.	III.	IV.
C	75,7	71,6	75,1	75,3	75,4	75,4
H	6,0	6,3	6,3	6,4	6,1	6,4

Die Aethylnilblaubase zeigt gegenüber Säuren und beim Erhitzen das gleiche Verhalten wie die Methylnilblaubase. Das Aussehen ihrer Lösungen in nachstehenden Lösungsmitteln, von welchen sie leicht aufgenommen wird, ist aus Folgendem ersichtlich:

Lösungsmittel:	Farbe der Lösungen:	
	im	
	durchfallenden	auffallenden
	Lichte:	
Alkohol	blauroth,	ziegelrothe Fluorescenz,
Aether	gelbroth,	gelbbraune Fluorescenz,
Chloroform	blauroth,	ziegelrothe Fluorescenz,
Aceton	blauroth,	ziegelrothe Fluorescenz,
Benzol	gelbroth,	olivfarbene Fluorescenz,
Pyridin	blauroth,	orangerothe Fluorescenz.

Von Wasser wird die Base nicht gelöst.

Durch Reduction des Aethylnilblaus mit Zink und Salzsäure erhält man das Chlorzinkdoppelsalz seiner Leukoverbindung in Form von weissen, leicht in Wasser löslichen Nadeln, welche sich aber, analog dem Chlorzinkdoppelsalze des Leukomethylnilblaus, so rasch unter Grün- bez. Blaufärbung oxydirten, dass von gewichtsanalytischen Bestimmungen abgesehen werden musste.

3. *Tetramethylamidodiphenoxaziniumjodid*,

Das Tetramethylamidodiphenoxaziniumchlorid, welches wegen seiner nahen Beziehungen zum Methyleneblau, als dessen sauerstoffhaltiges Analogon es zu betrachten ist, besonderes Interesse beansprucht, muss zufolge theoretischer Erwägungen durch Condensation von gleichen Molekülen salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidophenol und Dimethyl-m-amidophenol entstehen.

In dieser Richtung unternommene Versuche bestätigten denn auch vollständig die gehegten Erwartungen. Allerdings hat dieser Körper vorläufig nur theoretisches Interesse, da man bei seiner Herstellung mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, insbesondere die Ausbeute sehr gering ist. Aus letzterem Grunde mussten wir leider vorläufig von einer umfassenden Untersuchung dieses Farbstoffes absehen und uns in dieser Abhandlung mit der Feststellung seiner Zusammensetzung und einiger allgemeiner Reactionen begnügen.

Zur Herstellung des Tetramethylamidodiphenoxaziniumchlorids wurden entsprechend dem durch die Gleichung

gegebenen Verhältnisse, in eine siedende Lösung von 13,7 g Dimethyl-m-amidophenol in 150 g Eisessig, allmählich 20,2 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-amidophenol eingetragen. Die Einwirkung beider Substanzen auf einander war sehr stürmisch. Die eisessigsäure Lösung färbte sich zunächst grün und dann blau. Das Erhitzen der Lösung am Rückflusskühler wurde so lange fortgesetzt, bis sich die Farbennüance nicht mehr änderte. Alsdann wurde die blaue Lösung mit der 20—25fachen Menge Wasser und bis zur neutralen Reaction mit Sodalösung versetzt. Hierdurch schieden sich alle Verunreinigungen, die bei weitem den grössten Theil der Reactionsproducte ausmachen, die aber leider bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnten, und deren Constitution noch nicht aufgeklärt worden ist, als blauer, flockiger Niederschlag ab. Ein Ueberschuss von Soda wird zweckmässig vermieden, da letztere beim Kochen der Lösung eine Veränderung der Nüance herbeiführt, welche durch das Freiwerden der Farbbase bedingt zu sein scheint. Zum Zwecke des besseren Filtrirens der Lösung und der möglichst vollkommenen Abscheidung der Verunreinigungen war ein Erwärmen der Masse geboten. Hierdurch ballte sich der blaue, flockige Niederschlag zu theilweise geschmolzenen Klumpen zusammen, die beim Erkalten spröde wurden, alsdann leicht zerkleinert und gut mit Wasser ausgewaschen werden konnten.

Da der Löslichkeitsgrad des Tetramethyldiamidophenoxaziniumchlorids in Wasser sehr gross ist, führten wir dasselbe in das in Wasser schwerer lösliche jodwasserstoffsäure Salz über.

Zu diesem Zwecke wurde zu der blauen Lösung gerade so viel Salzsäure hinzugefügt, als nothwendig war, um die zur Ueberführung des salzsauren Salzes in das jodwasserstoffsäure Salz nöthige Menge Jodwasserstoffsäure aus Jodkalium frei zu machen.

Es ist äusserst schwer, genau die Quantität der jedes Mal nöthigen Salzsäure zu ermitteln. Dieselbe konnte nur durch Probiren im Reagensglase gefunden werden. Diese Schwierigkeit, die genannten Bedingungen streng einzuhalten, war jedoch

auch nicht zu umgehen, da einerseits bei zu geringem Zusatze von Salzsäure und nachherigem Versetzen der Lösung mit Jodkalium keine Ausscheidung erfolgte, andererseits durch einen Ueberschuss von Salzsäure die blaue Nüance beim Zusatz von Jodkalium in grünlichgrau umschlug.

War in der soeben besprochenen Weise die Menge der Salzsäure fixirt worden, so wurde die Lösung bis zum Kochen erhitzt und im Ueberschuss mit einer siedenden, concentrirten, wässrigen Jodkaliumlösung versetzt. Nach ganz kurzer Zeit schieden sich blaue Nadeln aus, die einen grünen Oberflächen-glanz besaßen und deren Quantität sich beim Erkalten der Lösung stark vermehrte. Dieselben wurden gut mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das lufttrockne Salz enthält ein Molekül Krystallwasser.

I. 0,2615 g gaben 0,4449 CO_2 und 0,1233 H_2O .

II. 0,2427 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OJ} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	46,5	46,4	—
H	4,9	5,2	—
N	10,2	—	10,4

Das im luftleeren Exsiccator getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,2546 g gaben 0,4554 CO_2 und 0,1196 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OJ}$	Gefunden
C	48,7	48,8
H	4,6	5,2

Das Tetramethylamidodiphenoxaziniumjodid ist in Wasser, Aceton und Chloroform mit blauer Farbe und starker, braun-rother Fluorescenz löslich. Gegenüber kalten, verdünnten Säuren ist es beständig. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine rothbraune Lösung, die beim Verdünnen blau erscheint. Ammoniak und Natronlauge verändern die blaue Farbe der kalten, wässrigen Lösung nicht. Bei längerem Kochen dieser Lösungen scheidet sich ein blauer Niederschlag, höchstwah-

scheinlich von der frei gewordenen Base herrührend, aus, und zugleich erscheint die Nüance der Lösungen graublau. Aus der kalten, ammoniakalischen Lösung lässt sich durch Aether ein in ihm mit gelber Farbe und gelber Fluorescenz löslicher Körper ausziehen. Durch Reduction in alkalischer sowie saurer Lösung wird der Farbstoff in seine Leukoverbindung übergeführt.

4. *Tetraäthylamidodiphenoxaziniumjodid*,

Auf ganz analoge Weise, wie man die entsprechende methylierte Verbindung erhält, wurde das Tetraäthylamidodiphenoxaziniumchlorid gewonnen. Es wurde nur das Mengenverhältniss der Reagentien gemäss der Gleichung:

variirt, so dass 23 g salzsaures Nitrosodiäthyl-m-amidophenol mit 16,5 g Diäthyl-m-amidophenol, welche in 100 g Eisessig gelöst worden waren, in Wechselwirkung traten.

Auch bei dieser Reaction bildete sich in der Hauptsache ein in Wasser unlösliches, blaues Nebenproduct, welches in gleicher Weise, wie das beim methylierten Farbstoffe entstehende, durch Sodalösung abgeschieden wurde. Wegen der grossen Löslichkeit des salzsauren Salzes der Farbstoffbase in Wasser wurde es auch in diesem Falle in das schwerer lösliche jodwasserstoffsaurer Salz übergeführt, wobei sich dieselbe Vorsicht und die Erfüllung der gleichen Bedingungen nöthig machten.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das jodwasserstoffsaurer Salz blaue, einen lebhaft grünen Oberflächenglanz zeigende Nadeln, welche im luftleeren Exsiccator getrocknet wurden.

- I. 0,2833 g gaben 0,5501 CO₂ und 0,1511 H₂O.
 II. 0,2827 g „ 0,5520 CO₂ „ 0,1551 H₂O.
 III. 0,4030 g „ 33,4 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₆ N ₂ OJ	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	53,3	53,0	53,2	—
H	5,8	5,9	6,1	—
N	9,3	—	—	9,6

Das Tetraäthylamidodiphenoxaziniumjodid zeigt gegenüber den gewöhnlichen Lösungsmitteln ähnliche Lösungsverhältnisse, Farben- resp. Fluorescenzerscheinungen wie das Tetramethylproduct. Seine wässrige Lösung hat eine grünstichigere Nüance, als die des letzteren. Aus seiner ammoniakalischen, blauen, wässrigen Lösung zieht Aether eine in ihm mit gelber Farbe und gelbbrauner Fluorescenz lösliche Verbindung aus. In seinem Verhalten gegenüber Säuren, Alkalien und Reductionsmitteln unterscheidet es sich nicht von seinem methylierten Analogon.

B. Oxazone.

1. Dimethylamidophenonaphtoxazon,

Von dem Wunsche geleitet, ein dem α -Naphtolblau (Dimethylamidophenonaphtoxazon) entsprechendes Glied der Oxazonreihe kennen zu lernen, haben wir Nitrosodimethyl-m-amidophenol mit α -Naphtol in Wechselwirkung gebracht. Das Resultat entsprach den gehegten Erwartungen.

Die Verbindung bildet sich entsprechend der bei der Nilblaudarstellung geltenden Gleichung:

Bei der Ausführung obiger Reaction, bei welcher in eine siedende Lösung von 20 g α -Naphtol in 200 g Eisessig allmählich 40 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-amidophenol eingetragen wurden, färbte sich die Lösung rein blau. Sie wurde noch einige Zeit lang im Kochen erhalten und gestand beim Erkalten zu einem Krystallbrei, aus welchem nach dem Verdünnen, Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser durch Anrühren mit Ammoniakwasser die Farbbase in einer Ausbeute von 90 bis 95 pC. der Theorie in Freiheit gesetzt wurde.

Diese Base krystallisirt aus heissem Pyridin in langen, säulenförmigen Krystallen, welche einen prachtvollen, grünen Oberflächenglanz besitzen und das Licht mit bräunlichrother Farbe durchlassen.

I. 0,3110 g, bei 125° getrocknet, gaben 0,8496 CO₂ und 0,1420 H₂O.

II. 0,4258 g gaben 36,1 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	74,5	74,5	—
H	4,8	5,1	—
N	9,7	—	9,9

Das Dimethylamidophenonaphtoxazon schmilzt bei 244°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol und Pyridin mit kirschrother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz. In geringer Menge wird es von Ligroin, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. In Ligroin und Benzol löst es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz auf, in Aether und Schwefelkohlenstoff ist es mit rother Farbe und gelber Fluorescenz löslich.

Mit verdünnten Mineralsäuren bildet diese zweisäurige Base blaue, mit Wasser dissociirende Salze. Es gelang, unter An-

wendung gasförmiger Salzsäure und eines wasserfreien Lösungsmittels, nämlich Chloroform, das einfach salzsaure Salz des Dimethylamidophenonaphtoxazons zu isoliren. Dieses Salz schied sich beim Einleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure in eine Lösung der Base in Chloroform in einheitlich krystallisirten, blauen Nadeln vollständig aus. Dieselben wurden mit Chloroform ausgewaschen und im evacuirten Exsiccator über Aetzkali bis zum constanten Gewichte, welches nach circa zwei Monaten erreicht wurde, getrocknet.

0,3384 g gaben 0,8225 CO_2 und 0,1496 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	
C	66,2	66,2
H	4,6	4,9

Die Theorie deutet für die Zusammensetzung dieses Salzes mehrere Möglichkeiten an; angesichts der grossen Dissociationsfähigkeit des vorliegenden Salzes erscheint jedoch nur die eine Formel:

discutirbar, nach welcher die Base als ein Oxazon zu betrachten ist.

Ein zweisäuriges Salz des Dimethylamidophenonaphtoxazons zu isoliren gelang nicht. Man erhält ein solches in Lösung durch Anrühren der Base mit concentrirter Schwefelsäure. Beim Verdünnen der so erhaltenen braunrothen Lösung mit Wasser ging die Farbe derselben durch Grün in Blau über. Zugleich schied sich das einsäurige, schwefelsaure Salz in blauen Flocken ab, die einen grünen Oberflächenschimmer zeigten. Auf weiteren Zusatz von Wasser nahmen die Flocken, infolge Dissociation dieses Salzes, eine rothviolette Farbe an.

Die Leukoverbindung dieses Körpers, das Oxydimethylamidonaphthophenoxazin, war nicht zu isoliren, da dasselbe sich ausserordentlich leicht oxydirt.

Beachtenswerth sind die Unterschiede, welche das Dimethylamidophenonaphtazon (α -Naphtholblau) und das ihm in der Klasse der Oxazonfarbstoffe entsprechende Dimethylamidophenonaphtoxazon zeigen. Durch den Eintritt eines Sauerstoffatoms in das Molekül des α -Naphtholblaus tritt nicht allein ein Farbenwechsel ein, sondern es ändert sich auch der gesammte Charakter dieser Verbindung. Während das krystallisirte α -Naphtholblau dunkelblau aussieht und einen messinggelben Oberflächenglanz zeigt, lässt das Dimethylamidophenonaphtoxazon das Licht mit braunrother Farbe durch und reflectirt nur die grünen Strahlen. Die Lösungen des α -Naphtholblaus sehen blau aus, diejenigen seines entsprechenden Oxazons sind je nach dem angewendeten Lösungsmittel sehr verschieden gefärbt. Das α -Naphtholblau wird durch verdünnte Mineralsäuren, mit denen es zunächst farblose Salze bildet, leicht gespalten, während das Dimethylamidophenonaphtoxazon mit ihnen zwar gegen Wasser sehr empfindliche, in trockner Luft aber vollkommen beständige, blau gefärbte Salze liefert.

2. Diäthylamidophenonaphtoxazon,

Das Diäthylamidophenonaphtoxazon wurde auf ganz analoge Weise, wie das entsprechende dimethylierte Product, in einer Ausbeute von 40 pC.¹⁴⁾ durch allmähliches Eintragen von 40 g

¹⁴⁾ Es fand nur der beim Erkalten der Lösung auskrystallisirte, nicht der noch im Eisessig gelöst gebliebene Farbstoff Verwendung, was die geringe Ausbeute erklärlich erscheinen lässt.

salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-amidophenol in 200 ccm einer siedenden Lösung von 18 g α -Naphthol in Eisessig, erhalten. Die Reaction verlief scheinbar nicht so glatt wie bei der Darstellung des Dimethylamidophenonaphtoxazons, denn die Lösung erschien zunächst grün und nahm erst bei längerer Einwirkung der beiden Reagentien auf einander in der Siedehitze eine blaue Farbe an. Nach dem Abfiltriren des Krystallbreies und Auswaschen des Farbstoffes mit Wasser wurde die Farbstoffbase mittelst Ammoniakwasser in Freiheit gesetzt. Dieselbe lieferte, aus heissem Pyridin umkrystallisirt, im durchfallenden Lichte braunroth aussehende Säulen, die im reflectirten Lichte eine grüne Farbe zeigen. Dieselben schmolzen bei 205°.

I. 0,3243 g, bei 125° getrocknet, gaben 0,8965 CO₂ und 0,1661 H₂O.

II. 0,4916 g gaben 38,6 ccm Stickgas bei 16,5° und 749,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	75,6	75,4	—
H	5,7	5,7	—
N	8,8	—	9,6

Die Löslichkeitsverhältnisse des Diäthylamidophenonaphtoxazons in verschiedenen Flüssigkeiten und die dabei auftretenden Farbenercheinungen sind dieselben wie bei dem entsprechenden dimethylirten Oxazon. Hinsichtlich des Verhaltens gegenüber Mineralsäuren ist zu bemerken, dass die Base sich sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in concentrirter Salzsäure mit rothbrauner resp. gelbbrauner Farbe löst. Beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser erhält man aus der schwefelsauren Lösung schön blau gefärbte, einen grünen Oberflächenglanz besitzende Säulen auskrystallisirt, während die salzsaure Lösung einen blauen, flockigen Niederschlag ausscheidet, welcher im reflectirten Lichte ebenfalls, wenn auch nur schwach, grün erscheint. Diese Ausscheidungen sind stets von rothvioletten Nadeln resp. Flocken begleitet, welche von der Dissociation der Salze herrühren, weswegen letztere auf diese Weise nicht zu isoliren sind. Die braunen Lösungen enthalten die doppelt-

sauren Salze, die blauen Niederschläge dagegen bestehen aus den einfachsauren Salzen des Diäthylamidophenonaphtoxazons. Das letztere ist wegen der leichten Dissociirbarkeit seiner Salze durch Wasser analog der dimethylirten Verbindung als ein Oxazon aufzufassen.

Von Interesse dürften die spectroscopischen Untersuchungen der Lösungen der in vorliegender Abhandlung beschriebenen farbigen Verbindungen sein, welche mit dem Browning'schen Taschenspectroskop ausgeführt wurden. Dabei war der richtigen Concentration der Lösungen besondere Beachtung zu schenken, denn dieselben zeigen nur in gewisser Verdünnung die für sie charakteristischen Absorptionsstreifen.

Für die Lösungen der der Azonreihe angehörenden farbigen Substanzen genügte bei einer Schichtdicke von 1 cm eine Verdünnung von 1 : 20 000, für die übrigen Substanzen mussten jedoch verdünntere Lösungen (meist 1 : 100 000) angewendet werden.

Im Folgenden finden sich tabellarisch in graphischer Darstellung die Absorptionsspectren der Lösungen der in dieser Arbeit beschriebenen farbigen Verbindungen und einiger ihnen verwandter schon früher bekannter Farbstoffe angegeben.

Ein Vergleich des Spectrums des Methylenblaus mit demjenigen des entsprechend zusammengesetzten Körpers und seines Homologen in der Oxazinreihe ergibt die interessante Thatsache, dass das Absorptionsspectrum des Methylenblaus mit demjenigen seines Homologen in der Oxazinreihe coïncidirt, während es von demjenigen seines Analogen in dieser Reihe nicht unwesentlich verschieden ist.

(Geschlossen am 22. November 1895.)