

sehr geringen Mengen zu einem Ueberschuss von gut gekühltem Phosphoroxychlorid gegeben. Es trat unter Zischen und Salzsäureentwickelung Reaction ein. Nach Hinzusetzen von Wasser wurde die Masse mit Aether extrahirt und die wässrige Lösung mit Kali versetzt. Es schied sich ein Oel aus, welches mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren, im Vacuum nach einiger Zeit zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Die Masse besitzt einen eigenthümlichen Geruch, enthält Stickstoff und reagirt basisch. Mit der näheren Untersuchung derselben bin ich jetzt beschäftigt.

Es sei hier bemerkt, dass eine Wasserabspaltung auf dem Wege der trockenen Destillation nicht gelingt, weil das Benzylidenacetoxim bei gewöhnlichem Drucke sich beim Destilliren unter Ammoniakentwickelung zersetzt, in luftverdünntem Raum aber bei etwa 100 mm Druck fast unzersetzt bei 220° siedet.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

109. August Bernthsen und Adolf Goske: Ueber Mono-methyl- und Monoäthylorange und ihre Ueberführung in Di-methyl- und Diäthylthionin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.¹⁾] (Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während das Lauth'sche Violett oder salzsaure Thionin, sowie das Methylenblau oder Tetramethylthioninchlorid, bereits Gegenstand eingehenderer Untersuchung waren, sind die zwischen ihnen liegenden Farbstoffe seither noch unbekannt geblieben. Es erschien wünschenswerth, unter diesen beonders das dimethylirte Thionin näher kennen zu lernen. Der Weg zur Darstellung desselben war vorgezeichnet: man hatte das Monomethyl-*p*-phenylen-diamin in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid zu behandeln. Das genannte Diamin selbst aber war auch noch nicht bekannt; es war somit erst darzustellen und zu untersuchen. Zu seiner Gewinnung diente die Spaltung des entsprechenden Azofarbstoffs durch Schwefelammonium. So wie das Helianthin (Dimethylorange), $C_6H_4(SO_3H)_2 \cdot N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, durch Schwefelammonium in Sulfanilsäure und Dimethyl-*p*-phenylen-diamin, $C_6H_4(NH_2)(N[CH_3])_2$, zerfällt, so hatte man zur Darstellung

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation von A. Goske, Zürich 1887. Die vorliegende Untersuchung war Ostern 1886 bereits abgeschlossen.

des monomethylirten Diamins von dem Monomethylorange, $C_6H_4(SO_3H) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$, auszugehen, welches seinerseits auch noch nicht in reiner Form (s. u.) beschrieben worden war.

Es lag nahe, in gleicher Weise auch ein diäthylirtes Thionin darzustellen, zumal auch hierbei als Zwischenproducte einige seither noch kaum bekannte Verbindungen zu erwarten waren.

Die Erreichung des Ziels ist insofern mit einigen Schwierigkeiten verbunden gewesen, als die erforderlichen Azofarben und Diamine zwar ohne grössere Schwierigkeiten darstellbar waren, indess die Farbstoffe sich daraus nach der Lauth'schen Reaction nur in relativ geringen Mengen bilden, so dass sie nicht so ausführlich untersucht werden konnten, als beabsichtigt war.

Das Studium der Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf das Monomethylanilin bot Gelegenheit, auch die unter geeigneten Bedingungen zunächst entstehende Diazoamidooverbindung, die wiederum noch unbekannt war, genauer kennen zu lernen. Dieselbe zeichnet sich durch ihre fast rein weisse Farbe aus.

1. Monomethylorange, $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$. (Methylamidoazobenzolsulfosaures Natron.)

Ueber die Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf Monomethylanilin haben wir nur in Bolley's Theerfarben Seite 725 eine kurze Angabe gefunden, nach welcher ein aus beiden dargestellter Azofarbstoff von Poirrier in den Handel gebracht worden sei. Es versteht sich von selbst, dass hier kein reiner Monomethylfarbstoff vorgelegen haben kann, denn das technische Monomethylanilin wird — zumal zu jener Zeit — mindestens zur Hälfte aus Dimethylanilin bestanden haben, so dass also auch wohl mehr als die Hälfte des Products Dimethylorange (Helianthin) gewesen sein wird. Andererseits aber findet sich in der Literatur noch die Angabe, dass die secundären Basen — wie die primären — mit Diazoverbindungen zunächst Diazoamido- (nicht Amidoazo-)verbindungen geben.

Es hängt von den Bedingungen ab, welche dieser beiden Reaktionen eintritt. Arbeitet man in sehr verdünnter, ziemlich neutraler Lösung und stumpft die bei der Umsetzung entstehende Säure durch langsame Zugabe von Alkali oder Alkaliacetat ab, so entsteht neben dem Azofarbstoff ziemlich viel Diazoamidooverbindung, während man in concentrirterer und stärker saurer Lösung direct den Azofarbstoff ohne Beimischung seines Isomeren erhält.

Zur Darstellung des Monomethylorange wurden 220 g sulfanilsaures Natron mit 74 g Natriumnitrit und 100 g concentrirter Schwefelsäure unter Verwendung von ca. $1\frac{1}{2}$ Litern Wasser zu Diazobenzolsulfosäure ungesetzt, letztere abfiltrirt und allmählich in eine aus 80 g

chemisch reinen Monomethylanilins¹⁾, 80 g concentrirter Salzsäure und 300 g Wasser bestehende — auf vier Kolben vertheilte — Mischung eingetragen. Die alsbald durch schwache Rothfärbung sich anzeigennde, aber nur langsam fortschreitende Reaction vollzog sich schneller ohne Eiskühlung und beim Erwärmen auf 30°. Die Flüssigkeit erstarrt fast zu einem Brei violetrother Nadeln, noch bevor alle Diazosäure eingetragen ist; bei weiterer Zugabe der letzteren beobachtet man dann selbst bei energischerem Kühlen und partieller Neutralisation eine Entwicklung von Stickstoff, obschon noch ein Theil des Methylanilins vorhanden ist²⁾. Die Masse wird abgesogen und durch Lösen in Natronlauge in das schön krystallisirende Natronsalz übergeführt. Die Ausbeute an letzterem betrug 60 g, also nur 30 pCt. der Theorie. Ca. 20 g Methylanilin wurden aus der ersten Lauge zurückgewonnen.

Das Monomethylorange, oder Methylamidoazobenzolsulfosaure Natron, bildet schöne grosse orangerote Blätter, welche in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich sind und sich von dem sonst sehr ähnlichen Helianthin hauptsächlich durch ihre mehr rothe Farbe unterscheiden. Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

0.2307 g gaben 0.4180 g Kohlensäure und 0.0860 g Wasser.

| Ber. für C ₁₃ H ₁₂ N ₃ SO ₃ Na | Gefunden |
|--|------------|
| C 49.84 | 49.41 pCt. |
| H 3.83 | 4.14 * |

Die freie Methylamidoazobenzolsulfosäure, C₆H₄(SO₃H).N₂.C₆H₄.NH(CH₃), bildet violettblänzende Nadelchen, die in Wasser schwer löslich sind und dem salzauren Amidoazobenzol gleichen.

2. Diazomethylamidobenzolsulfosaures Natron, C₆H₄(SO₃Na).N:N(CH₃)(C₆H₅)

Wie oben erwähnt, entsteht unter bestimmten Bedingungen neben Monomethylorange die diesem isomere Diazoamidoverbindung. Indessen wurde nie beobachtet, dass letztere ausschliesslich sich bildete; stets war sie mehr oder minder stark mit dem fertigen Azofarbstoff gemischt. Die Trennung der beiden Verbindungen durch blosse Krystallisation war nicht möglich, da ihre Löslichkeitsverhältnisse zu ähnlich sind. Das Vorhandensein der Diazoamidoverbindung war aber stets schon durch blosses Erwärmen des rohen Products mit Salzsäure an der auftretenden Stickstoffentwicklung zu erkennen.

Ihre Isolirung gelang durch Reduction des Rohprodukts der Azo-tirung mit Schwefelammonium. Hierdurch wird der Azofarbstoff in der

¹⁾ Durch Vermittelung der Nitrosoverbindung dargestellt.

²⁾ Eine sich bekanntlich öfter zeigende Erscheinung, wenn der Einwirkung der Diazoverbindung Hindernisse entgegenstehen.

unten zu besprechenden Weise gespalten, nicht aber die Diazoamido-
verbindung.

Man verfuhrt folgendermaassen: 77 g sulfanilsaures Natron, in ca. 3 Litern Wasser gelöst, wurden mit 24 g Natriumnitrit und 36 g Schwefelsäure, in je $\frac{3}{4}$ Litern Wasser gelöst, unter Eiskühlung diazotirt und die Mischung nach einigem Stehen unter gutem Umrühren in eine gekühlte Auflösung von 40 g Monomethylanilin in 40 g 33 procen-tiger Salzsäure und $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser eingetragen, während man die Lösung durch continuirlichen Zufluss von Natronlauge oder Natrium-acetat annähernd neutral erhielt. Die — bereits gelbbraune Blättchen enthaltende — Lösung¹⁾ wird ausgesalzen, das rohe Product filtrirt und durch Kochsalzlösung gewaschen, alsdann in concentrirtes Schwefel-ammonium eingetragen und mit diesem auf dem Wasserbad bis zur vollendeten Spaltung der Azoverbindung erwärmt. Die concentrirte braune Lösung scheidet beim Erkalten und Stehen einen grauweissen Körper in grossen Blättern aus. Derselbe ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Umkristallisiren aus der fast völlig farblosen Lösung in Blättchen ab, welche weiss sind oder einen nur schwach gelblichen Stich besitzen. Durch Alkali wird er aus der wässrigen Lösung in weissen verfilzten Nadelchen gefällt und ist gegen verdünntes Alkali auch in der Siedehitze beständig. In Alkohol ist er fast unlöslich.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate:

| | | | | | | | |
|---|-----------|-------|----------|----------------|-------|-----------|---------|
| 1. | 0.2922 g | gaben | 0.5393 g | Kohlensäure | und | 0.1155 g | Wasser. |
| 2. | 0.3480 g | » | 0.6295 g | » | » | 0.1303 g | » |
| 3. | 0.3247 g | » | 0.5942 g | » | » | 0.1190 g | » |
| 4. | 0.3290 g | » | 0.0792 g | Natriumsulfat. | | | |
| 5. | 0.2154 g | » | 23.6 ccm | Stickstoff | bei | + 6.8° C. | und |
| 6. | 0.1148 g | » | 13.4 | » | » | + 9.5° C. | » |
| | | | | | | 750 mm | » |
| | Berechnet | | | Gefunden | | | |
| für C ₁₃ H ₁₂ N ₃ SO ₃ Na | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C | 49.84 | 50.37 | 49.34 | 49.90 | — | — | — pCt. |
| H | 3.83 | 4.38 | 4.18 | 4.06 | — | — | — » |
| N | 13.42 | — | — | — | 13.20 | 13.82 | — » |
| Na | 7.35 | — | — | — | — | — | 7.78 » |

Sie besitzt mithin die Zusammensetzung des Monomethylorange und ist das diesem isomere Diazomethylamidobenzolsulfosaure Natron, $C_6H_4(SO Na)_2 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5)(CH_3)$.

Wegen der fast völligen Farblosigkeit dieser Verbindung und ihrer Bildung bei Gegenwart von Schwefelammonium mochte man

⁴⁾ Die Ausbeute an Diazoamidoverbindung ist wechselnd und hängt offenbar sehr von Temperatur und Säuregehalt der Lösung ab.

zuerst glauben, man habe es nicht mit einem Diazoamidoproduct, sondern vielleicht mit einem wasserstoffreicherem hydrazinartigen Derivat des Methylanilius zu thun, zumal da auch die 2 Wasserstoffatome mehr enthaltende Formel $C_{13}H_{14}N_3(SO_3Na)$ mit den Analysenergebnissen zur Noth hätte vereinbart werden können. Diese Annahme erwies sich indess nicht als begründet, die Verbindung zeigt vielmehr die normalen Reactionen der Diazoamidooverbindungen. Bei schwachem Erhitzen zersetzt sie sich und verkohlt unter verpuffungsartigen Erscheinungen. Durch verdünnte Säuren, Salzsäure, Essigsäure, auch Weinsäure, färbt sich die Lösung bald dunkelroth und scheidet allmälig freie Methylamidoazobenzolsulfosäure aus, während gleichzeitig meist — zumal bei gelindem Erwärmen — auch Stickstoffentwicklung sich bemerkbar macht. Erwärm't man die Substanz mit concentrirter Salzsäure, so entweicht gleichfalls Stickstoff, in nahezu theoretischer Menge, ohne dass mehr als Spuren Azosäure entstanden, und die Flüssigkeit enthält dann Methylanilin und *p*-Phenolsulfosäure. Im ersten Falle lagert sich also die Diazoamido — der Hauptsache nach in die Amidoazoverbindung um, in letzterem wird sie — ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der anderen Diazoamidokörper — in ihre Componenten, Methylanilin und Diazobenzolsulfosäure, resp. deren Zersetzungsproducte, zerlegt. Desgleichen zeigt sie das für Diazoamidooverbindungen charakteristische Verhalten, beim Uebergießen mit einer Lösung von Resorcin in Eisessig und schwachem Erwärmen eine gelbbraune Färbung des Resorcin-Diazobenzolsulfosäure-Farbstocks [$C_6H_4(SO_3H) \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$] zu liefern, welcher leicht daran kenntlich ist, dass er nach der Spaltung durch Zink und Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak eine farblose Flüssigkeit liefert, die sich an der Luft schnell blau färbt (Reaction auf Amidoresorcin).

Es liegt also hier eine farblose Diazoamidooverbindung vor. Es erscheint dies in so fern auffallend, als die sonst bekannten derartigen Substanzen entschieden gelb und selbst dunkelgelb gefärbt sind. Der Gegensatz tritt indess zurück, wenn sie in reinster Form vorliegen. Digerirt man *p*-Diazoamidotoluol in alkalischer Lösung mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade oder selbst im geschlossenen Rohr auf $100^{\circ}1$), so krystallisiert es beim Erkalten unverändert aus — auch der Schmelzpunkt ist unverändert, $115-116^{\circ}$ —, aber die Farbe der erhaltenen schönen grossen durchsichtigen dünnen Prismen ist nur schwach hellgelb, sie sind fast farblos. Aehnliches ist auch beim Diazoamidobenzol zu beobachten; nur bleibt dies stets gelb gefärbt, sei es, dass die gelbe Farbe seine Eigenfarbe ist, sei es, dass sie durch geringe Spuren stets wieder entstehenden Amidoazobenzols verursacht wird.

¹⁾ Beim Erhitzen auf 150° wird es zu *p*-Toluidin gespalten.

3. Monoäthylorange oder Aethylamidoazobenzolsulfosaures Natron, $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_2H_5)$.

Die Bildung des Monoäthylorange vollzieht sich, wenn man unter den S. 925 angegebenen Bedingungen arbeitet, noch weniger glatt wie die des Monomethylorange. Es ist besser, die Diazobenzolsulfosäure in gelöster Form zu verwenden und während der Reaction durch Natronlauge die sich bildende Säure stets annähernd abzustumpfen¹⁾, so dass nicht die freie Säure, sondern das Natronsalz ausgeschieden wird. Dasselbe wird filtrirt, abgepresst, gelöst, mit Wasserdampf von etwas Monoäthylanilin befreit und dann umkristallisiert. Man erhält es so in orangerothen Blättern, welche von denen des Methylorange kaum zu unterscheiden sind.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0.1728 g gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 13° und 762 mm B.
0.2221 g gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 10.5° und 754.4 mm B.

| | |
|------------------------------------|------------------|
| Ber. für $C_{14}H_{14}N_3(SO_3Na)$ | Gefunden |
| N 12.8 | 12.96 12.96 pCt. |

Durch Salzsäure wurde aus der einprozentigen warmen Lösung des Farbstoffes die Säure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisiert beim Erkalten in prächtigen blauvioletten glänzenden Nadeln, die unter Zersetzung und Schwärzung bei ca. 244° schmelzen. In kaltem Wasser, wie in kaltem und auch heißem Alkohol ist sie fast unlöslich, auch in heißem Wasser nur schwer — mit rothbrauner Farbe — löslich.

0.1938 g Azosäure gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 6.5° und 755 mm B.
Ber. für $C_{14}H_{14}N_3(SO_3H)$ Gefunden
N 13.77 14.0 pCt.

**4. Monomethyl-p-phenyldiamin (Amidomethylanilin),
 $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH \cdot CH_3 \end{matrix}$.**

Durch Erwärmen mit Schwefelammonium wird das Methylorange in normaler Weise gespalten, nach folgender Gleichung:
 $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3) + 4H = C_6H_4(SO_3Na)NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$.

Aus der braunen Reductionslösung wird die Base in ganz ähnlicher Weise isolirt, wie das *p*-Amidodimethylanilin bei seiner Darstellung aus Helianthin. Man zieht sie 6 bis 12 mal mit Äther aus und entzieht die freie Base dem Äther durch Schütteln mit der berechneten Menge Schwefelsäure, welche mit Wasser im Verhältniss von 1:4 verdünnt ist. Es scheidet sich ein Brei des Sulfats aus, welcher durch Digerieren mit warmem Alkohol sich in eine grauweisse voluminöse Krystallmasse verwandelt. Das (beim Erkalten weiterhin in blättriger

¹⁾ Beziiglich der Einzelheiten siehe A. Goske's Inaugural-Dissertation.

Form abgeschiedene) Sulfat¹⁾ wird abgesogen und mit etwas Alkohol nachgewaschen und bildet dann eine zur weiteren Verwendung schon genügend reine weisse, astbestartige Masse. Aus Wasser krystallisiert es in schönen Nadeln.

0.1582 g Substanz geben 0.1083 g Bariumsulfat.

| | |
|---|----------|
| Ber. für $(C_7H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ | Gefunden |
| S 9.36 | 9.4 pCt. |

Die aus dem Sulfat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base bildet ein farbloses bei 257—259½° (uncorr.) siedendes Öl, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrte und in Wasser und besonders in Alkohol und Aether leicht löslich ist. An der Luft bräunt es sich rasch, hält sich aber unverändert in zugeschmolzenen Röhren.

Die Analysen ergaben die erwartete Zusammensetzung:

0.1990 g gaben 0.5019 g Kohlensäure und 0.1526 g Wasser.

0.1390 g gaben 28.6 ccm Stickstoff bei + 24.6° und 757 mm B.

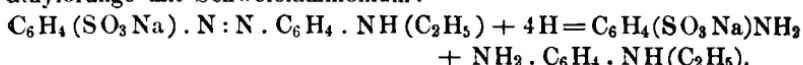
| | |
|-------------------------|--------------|
| Ber. für $C_7H_{10}N_2$ | Gefunden |
| C 68.85 | 68.79 — pCt. |
| H 8.20 | 8.46 — » |
| N 22.95 | — 22.90 » |

Das Verhalten des Methyl-*p*-phenylen diamins gleicht durchaus demjenigen des *p*-Amidodimethylanilins. Die neutrale verdünnte Lösung seiner Salze wird durch Spuren Eisenchlorid oder Brom intensiv roth gefärbt, doch ist die Färbung mehr grünlich-braunroth wie bei letzterer Base. Die Lösung, in sehr dünnen Schichten schön rosa-farben, entfärbt sich auf Zusatz von Salzsäure und wird dann bei sofortigem Zufügen von Schwefelwasserstoff schön blau. In essigsaurer Lösung der Base erzeugt Brom eine purpurrote Färbung, dann Ausscheidung eines dunkelrothen Niederschlags. Rothes Blutlaugensalz giebt mit der neutralen Sulfatlösung eine grüne Lösung, dann einen blauschwarzen, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Platin-chlorid bewirkt in der concentrirten Salzlösung eine braune Fällung.

5. Monoäthyl-*p*-phenylen diamin (Amidoäthylanilin),



Das Monäthylphenylen diamin entsteht durch Spaltung des Monoäthylorange mit Schwefelammonium:



¹⁾ Hat man zu viel Schwefelsäure verwendet, so bleibt das gebildete »saure Sulfat«, wie man es wohl der Kürze halber bezeichnen darf, im Alkohol gelöst und ist schwieriger rein zu erhalten.

Dasselbe ist im Laufe unserer Untersuchung von anderer Seite bereits dargestellt und beschrieben worden.¹⁾ Es ist gleichfalls dem Dimethyl-*p*-phenylen diamin sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm z. B. durch die Zusammensetzung seines Sulfats. Dieses Salz, in ähnlicher Weise gewonnen, wie oben beim Methylphenylen diaminsulfat beschrieben wurde, krystallisiert in prächtigen, langen, farblosen Nadeln oder dünnen Prismen und besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 + H_2SO_4$:

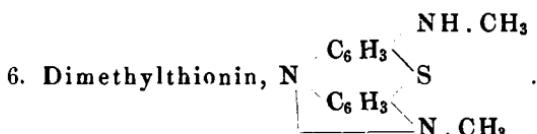
0.2785 g gaben 0.2713 g Baryumsulfat.

0.2192 g gaben 0.2144 g "

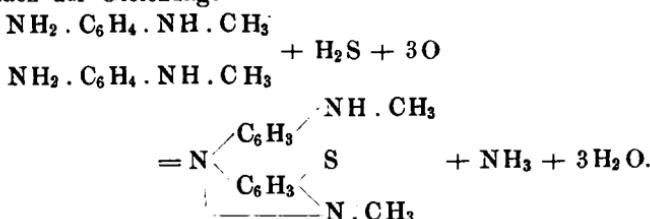
Ber. für $C_8H_{14}N_2SO_4$ Gefunden

| | | | |
|---|-------|-------|------------|
| S | 13.67 | 13.37 | 13.45 pCt. |
|---|-------|-------|------------|

Es kommt also in diesem Salz der zweiwerthige Charakter der Base zum Ausdruck, im Gegensatz zu den bei den Sulfaten des Mono- und Dimethylphenylen diamins gemachten Erfahrungen²⁾.



Wie schon eingangs erwähnt, ist die Bildung des schwefelhaltigen Farbstoffs, Dimethylthionin, aus Methyl-*p*-phenylen diamin, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung keine reichliche. Sie verläuft nach der Gleichung:



Die Reaction bietet im Aeusseren keine Verschiedenheiten von der bekannten Methylenblaubildung dar. Der Farbstoff wird in der üblichen Weise durch Kochsalz und Chlorzink ausgesalzen. In der Mutterlauge ist eine rothe Verbindung, das Analogon des Methylenroths, enthalten³⁾. Das ausgesalzene Product wird mehrfach umkry-

¹⁾ W. Schweitzer, diese Berichte XIX, 149; ganz neuerdings auch von O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2991.

²⁾ Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass die Basen überhaupt in der Art ihrer Salzbildung Differenzen zeigen, was nicht näher untersucht wurde.

³⁾ Demgemäß wurde er durch Phenol aus der Lösung ausgezogen und aus dem Phenol durch Alkohol und Aether gefällt. Es theilt die charakteristische Eigenschaft des Methylenroths, bei grösserer Beständigkeit gegen Säuren schon durch geringe Mengen Alkali sofort zerstört zu werden. A. B.

stallisirt resp. umgelöst, dann durch Zusatz von Jodkalium und einigen Tropfen Jodwasserstoff (und schwefliger Säure) in das jodwasserstoffsaure Salz verwandelt. Es wurde nur undeutlich krystallinisch erhalten, was aber angesichts der geringen vorliegenden Menge kaum anders erwartet werden konnte.

Bei 100° getrocknet gab es folgendes Analysenresultat:

0.2226 g gaben 0.3556 g Kohlensäure und 0.0789 g Wasser.

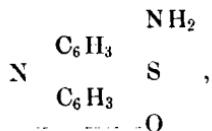
| Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₃ SJ | Gefunden |
|---|------------|
| C 43.86 | 43.55 pCt. |
| H 3.65 | 3.93 » |

Das jodwasserstoffsaure Dimethylthionin bildet ein tiefdunkelblaues Pulver, welches beim Reiben Cantharidenglanz annimmt, in kaltem Wasser schwer, mit schön blauer, etwas ins Violette spielender Farbe, in verdünnter Jodkaliumlösung gar nicht löslich ist. In heissem Wasser und auch heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt Seide fast rein blau, mit einem Stich ins Violette.

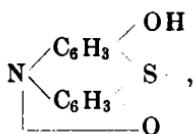
Das salzaure Dimethylthionin ist in Wasser leicht mit prachtvoll blauer Farbe und rothbrauner Fluorescenz löslich. Die Fällungen, welche diese Lösung mit Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid etc. giebt, entsprechen jenen des salzauren Thionins. Die neutrale salzaure Lösung wird auch durch verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure völlig ausgefällt. Die durch Salzsäure bewirkte Fällung löst sich in concentrirter Salzsäure wieder mit schön blauer Farbe. Natriumacetat bewirkt zunächst keine Fällung. Die freie Base fällt aus der nicht allzu verdünnten Lösung durch Natronlauge oder Ammoniak als krystallinisches Pulver nieder und löst sich in Aether mit rothgelber Farbe. Ist die Salzlösung sehr stark verdünnt, so giebt Natronlauge keine Fällung, aber noch einen Farbumschlag aus Blau in Fuchsinroth; durch Schütteln mit Aether wird die wässrige Lösung dann farblos. Die freie Dimethylthioninbase ist in Alkohol (auch heissem) und in Aether nur schwer löslich; die tiefblaue, nur wenig ins Violette spielende alkoholische Lösung fluorescirt stark roth.

Das Leukodimethylthionin entspricht in seinen Eigenschaften im Allgemeinen dem Leukotheionin selbst.

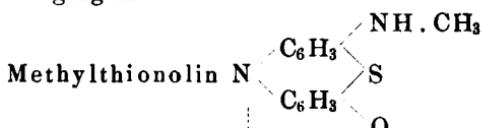
So wie das Thionin durch Austausch von Imid gegen Sauerstoff zunächst in Thionolin,



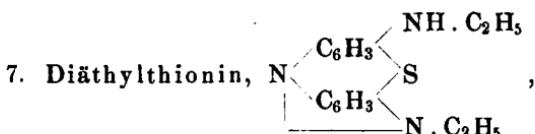
und dann durch weitere Ersetzung von Amid durch Hydroxyl in Thionol,



übergeht, so beobachtet man auch beim freien Dimethylthionin, dass es beim Kochen mit viel Wasser unter Methylaminabspaltung einen allmälichen Uebergang in



erleidet, eine als Leukoverbindung gleichzeitig Phenol- und Basencharakter besitzende Verbindung¹⁾ (über die Reactionen derartiger Substanzen vergl. A. Berthsen, Liebigs Ann. 230, 201). Durch weitere Verseifung (mit 70 prozentiger Schwefelsäure) entsteht unter nochmaliger Methylaminbildung dann das früher bereits ausführlicher beschriebene Thionol (s. o.), welches ebenfalls an seinen Reactionen ohne Schwierigkeit erkannt wird (cf. Ann. 230, 192).



Die Darstellung des Diäthylthionins erfolgte in fast gleicher Weise wie die der dimethylirten Verbindung. Es erschien zweckmäßig, in sehr starker Verdünnung zu arbeiten. Die Ausbeute war wiederum durchaus ungenügend, aus 25 g Amidoäthylanilin erhielt man nur etwa 1—1½ g des jodwasserstoffsauren Salzes des Farbstoffs. Die nähere Beschreibung des letzteren würde im Wesentlichen eine Wiederholung des beim Dimethylfarbstoff Besprochenen sein. Die Verbrennung ergab befriedigende Werthe:

0.1303 g gaben 0.2213 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.

| | |
|---|----------|
| Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SJ}$ | Gefunden |
|---|----------|

| | |
|--------------|------------|
| C 46.72 | 46.32 pCt. |
|--------------|------------|

| | |
|-------------|------|
| H 4.38 | 4.27 |
|-------------|------|

Dies Salz ist natürlich isomer mit jodwasserstoffsaurem Methylenblau.

Das Diaethyl- ist vom Dimethylthionin in der Farbe der Lösungen und auch in den Ausfärbungen kaum zu unterscheiden. Auch die

¹⁾ Dasselbe bildet ein schwärzliches Pulver, das sich in heissem Wasser oder Alkohol nur schwer (mit blauvioletter Farbe und [in Alkohol] rother Fluorescenz) löst und Seide violett färbt.

Lage der Absorptionsstreifen ist eine gleiche oder wenigstens nicht bemerkbar verschiedene. Das Maximum der Absorption des dunkleren Hauptstreifens liegt zwischen den Linien C und D, annähernd bei $\lambda' = 625$, und dasjenige des schwächeren Nebenstreifens bei $\lambda'' = 580$ bis 585. Vergleicht man diese Zahlen mit den früher von mir für Thionin und Methylenblau angegebenen, so sieht man, dass die Zufuhr der zwei Methylgruppen in das Thionin die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Hauptstreifens weit weniger (um ca. 20 Milliontel Millimeter) ändert als der nochmalige Eintritt von zwei Methylgruppen und die dadurch bedingte Umwandlung der Ammoniakin in eine Ammoniumbase, Methylenblau (welcher eine Zunahme von λ' um ca. 45 Milliontel Millimeter verursacht). Die Vergleichung des Thionolins, Methylthionolins und Dimethylthionolins (= Methylen-violetts, cf. Ann. 230, 171) führt zu einem ähnlichen Resultat, (vergl. die Inaugural-Dissertation von A. Goske); desgleichen jene des Diäthylthionins mit Thionin und Tetraäthylthionin¹). Jedoch soll vor einer Wiederholung der bezüglichen Messungen an einem feineren Instrumente darauf nicht weiter eingegangen werden.

Im Allgemeinen scheint schon jetzt der Schluss erlaubt, dass die einander so ähnlichen Farbstoffe der Methylenblaugruppe innerhalb der einzelnen gleiche Alkoholradicale in verschiedener Zahl enthaltenden Gruppen von analoger Constitution am bequemsten spectralanalytisch unterscheidbar sind.

200. August Bernthsen und August Semper: Ueber die Constitution des Juglons und seine Synthese aus Naphtalin.
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem für das Juglon die Formel $C_{10}H_6O_3$ ermittelt, und dasselbe als ein Oxynaphthochinon, $C_{10}H_5(O_2)OH$, erkannt worden war²), das mit dem gewöhnlichen Oxynaphthochinon isomer ist, hatte sich die weitere Aufgabe ergeben, die Stellung der Sauerstoffatome am Naphtalinkern zu ermitteln, und wo möglich das Juglon auch synthetisch zu erhalten. Bezuglich des ersten Theiles dieser Aufgabe haben wir bereits früher einige Angaben machen können. Es liess

¹) Eine Probe dieses seither noch nicht beschriebenen Farbstoffs verdanken wir Hrn. Prof. Dr. Ehrlich in Berlin.

²) Diese Berichte XVIII, 203; XIX, 164.