

$\beta$ -D-digitalosid identisch sein könnte. – Wir haben bisher auf eine Publikation verzichtet, weil wir die Resultate einer Kontrolle mit Samen von botanisch gesicherter Reinheit<sup>7)</sup> abwarten wollten. Es ist sehr schwer, solche Samen zu erhalten. Immerhin kamen wir in den Besitz von 2 Proben. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Wir können aber bestätigen, dass auch solches Material nach Fermentierung kristallisiertes Helveticosid sowie 17 $\alpha$ -Helveticosid geliefert hat. Aus 400 g Samen<sup>8)</sup> erhielten wir neben viel (ca. 2–3 g) Cymarin die folgenden Ausbeuten an papierchromatographisch einheitlichen Kristallen: 100 mg Periplocymarin, 300 mg Cymarol, 200 mg Emicyamarin, 30 mg 17 $\alpha$ -Emicyamarin, 200 mg Helveticosid und 100 mg 17 $\alpha$ -Helveticosid. Nach Papierchromatogramm waren vermutlich noch anwesend: 17 $\alpha$ -Cymarin, Helveticosol und Unbekannte, darunter vielleicht Strophanthidin- $\beta$ -D-digitalosid.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

<sup>7)</sup> Das im Handel als *Semen strophanti kombé* erhältliche Material ist selten rein. Nach brieflicher Mitteilung von Pater J. GERSTNER (†) konnte er sich im Jahre 1949 in Nyassaland persönlich davon überzeugen, dass die zum Export bestimmten Samen aus Früchten von mindestens 3 Arten stammten. Darunter war möglicherweise *S. Hypoleucus* STAPF. Vgl. auch A. BUZAS, J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. 33, 466, Fussnote 6 (1950).

<sup>8)</sup> Erhalten von Pater J. GERSTNER (†) im Jahre 1948. Sie wurden sofort nach Ankunft extrahiert. Die Trennung der Extrakte konnte erst kürzlich durchgeführt werden. Eine ganz frische Probe sammelte für uns kürzlich Dr. I. B. POLE-EVANS, doch ist dieses Material noch nicht untersucht.

## 79. Zur Kenntnis der Dibenzoxanthylumsalze II<sup>1)</sup>

von Mohamed Kamel und Robert Wizinger

(18. I. 60)

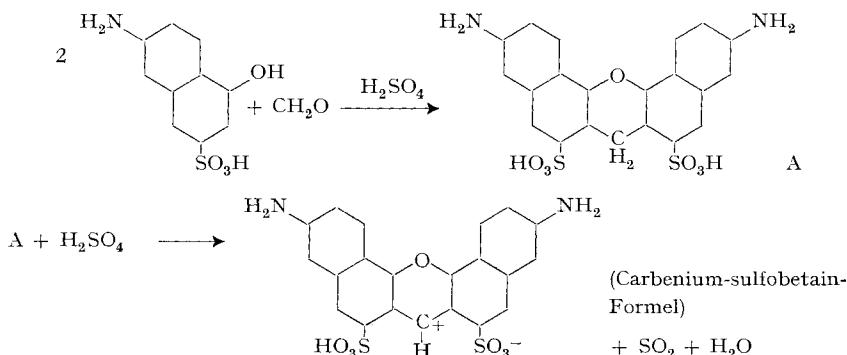
Im Jahre 1948 teilte Herr Direktor Dr. H. LEEMANN (Sandoz AG) dem einen von uns (R. WIZINGER) folgende interessante Beobachtung mit: Versetzt man J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd und giesst dann das gelbbraune Gemisch in Wasser, so scheidet sich ein schwer löslicher tiefblauer Farbstoff aus.

Dr. LEEMANN regte an, die Konstitution dieses merkwürdigen, leicht zugänglichen Produktes gelegentlich einmal aufzuklären. Leider musste dieses Problem mit Rücksicht auf andere laufende Arbeiten noch lange zurückgestellt werden. 1955 erfuhrn wir von Herrn Dr. A. CONZETTI, dass er die gleiche Beobachtung schon 1912 gemacht habe. Er habe festgestellt, dass die Reaktion für Formaldehyd spezifisch sei; mit Acetaldehyd, mit Chloral und insbesondere mit aromatischen Aldehyden bleibe sie aus. Dagegen reagiere überraschenderweise die mit der J-Säure isomere A-Säure (2-Amino-5-naphtol-1-sulfosäure) auch mit aromatischen Aldehyden rasch unter Farbstoffbildung. Offensichtlich sei bei der J-Säure die sterische Hinderung durch die Sulfogruppe in 7-Stellung die Ursache, dass hier die Reaktion nur mit Formaldehyd gelingt. Wie die J-Säure selbst gäben auch deren N-Substitutionsprodukte wie Benzoyl-, Acetyl- und Phenyl-J-säure Farbstoffe mit Formaldehyd und nur mit diesem. Da der Farbstoff aus Formaldehyd und J-Säure koloristisch nicht interessant erschien, habe er es bei einigen Vorversuchen bewenden lassen. Er habe festgestellt, dass bei Anwendung von ein Mol Formaldehyd auf ein Mol J-Säure kein Geruch von Formaldehyd bemerkbar sei, dass also Kondensation im Verhältnis 1:1 erfolge. Es

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: MOHAMED KAMEL, Helv. 42, 580 (1959).

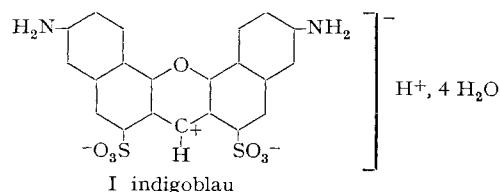
müsste sich also um einen grundsätzlich neuen Farbstofftypus handeln; über die Konstitution könnte er einstweilen nur Vermutungen aussprechen.

Entscheidend für die Konstitutionsaufklärung war nun die Beobachtung (M. KAMEL), dass schon eine praktisch quantitative Farbstoffausbeute erhalten wird bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  Mol Formaldehyd auf 1 Mol J-Säure, d. h. es findet Kondensation im Verhältnis 1:2 statt. Unter den Reaktionsbedingungen (relativ grosse Mengen konz. Schwefelsäure) ist bei Verwendung eines Überschusses von einem weiteren halben Mol Formaldehyd dessen Geruch nicht wahrnehmbar. An die Kondensation schliesst sich eine Oxydation an, was in der nach einiger Zeit einsetzenden Entwicklung von  $\text{SO}_2$  zum Ausdruck kommt. Damit liegt es nahe anzunehmen, dass ein Dibenzoxanthylumfarbstoff entsteht im Sinne des Formelbildes:



Die Reinigung bereitete einige Schwierigkeiten. Es gelang nämlich nicht, den indigoblauen Farbstoff umzukristallisieren. In kaltem Wasser ist er praktisch unlöslich und auch in siedendem Wasser löst er sich nur sehr wenig. Auch Alkohol, Eisessig oder trockenes Pyridin lösen nur spurenweise. Feuchtes Pyridin löst geringe Mengen mit blaugrüner Farbe. Heisse verdünnte Natronlauge oder Ammoniak ergeben eine blassgelbe Lösung (Bildung des Disulfonats des Carbinols). Mit Soda entsteht in der Kälte eine blaue Lösung (Mononatriumsalz der Farbsäure), in der Hitze erfolgt Aufhellung nach braunoliv (teilweiser Übergang in das Dinatriumsalz der Carbinoldisulfosäure).

Ein analysenreines Präparat wurde schliesslich auf folgende Weise erhalten: Das Rohprodukt wurde mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen, dann in etwa der zwanzigfachen Menge Wasser suspendiert und in der Wärme mit Ammoniak in Lösung gebracht. Aus der blassbraunen Lösung wurde die Farbsäure mit Eisessig wieder ausgefällt und der Niederschlag wiederum mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die Werte der Vollanalyse stimmten gut auf ein Tetrahydrat I der Farbsäure:

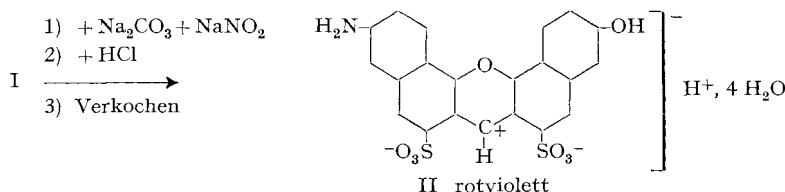


Die vier Moleküle Wasser lassen sich durch vierzigstündiges Erhitzen im Hochvakuum auf 150° über Phosphorpentoxyd entfernen. An der Luft nimmt das wasserfreie Produkt rasch wieder Wasser auf.

Ähnlichen Schwierigkeiten bei der Reinigung sowie der gleichen Tendenz Hydratwasser zu binden begegneten FIESER & FIESER bei verwandten Dibenzoxanthenfarbstoffen aus  $\alpha$ -Naphthohydrochinon und Aldehyden<sup>2)</sup>.

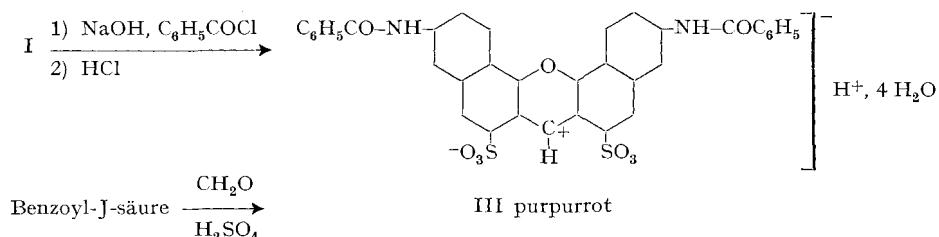
Mit Zinkstaub und Alkali oder Pyridin-Essigsäure-Gemisch lässt sich die Farbsäure I leicht zum Leukokörper (Xanthenderivat) reduzieren, aber dieser Leukokörper oxydiert sich an der Luft rasch wieder zurück. Bereits beim Filtrieren setzt die Rückbildung des Farbstoffs ein.

Eine der beiden Aminogruppen lässt sich leicht diazotieren und durch eine Hydroxylgruppe ersetzen.



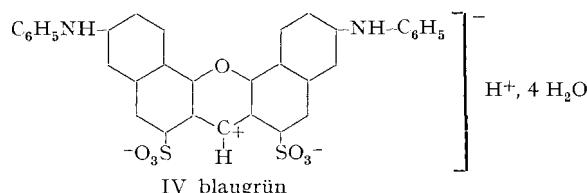
Dieser Umsatz ist von einem hypsochromen Effekt von blau ( $\lambda_{\max}$  598 m $\mu$ ) nach rotviolet (545 m $\mu$ ) begleitet.

Beide Aminogruppen der blauen Farbsäure lassen sich in alkalischer Lösung leicht benzoylieren unter hypsochromer Verschiebung des Farbtons nach Purpurrot ( $\lambda_{\max}$  566 m $\mu$ ). Das gleiche Produkt ist aber auch in einfacherer Weise erhältlich aus Benzoyl-J-säure, Formaldehyd und Schwefelsäure:



Auch diese Farbsäure enthält 4 Mol. Wasser gebunden.

Wir können die Angabe A. CONZETTI's, dass sich die Formaldehydreaktion auf J-Säure-Derivate übertragen lässt, voll bestätigen. Versuche mit Acetyl-J-säure, Sulfophenyl-J-säure, 2-Amino-5-naphtol-1,7-disulfosäure u. a. m. fielen positiv aus.

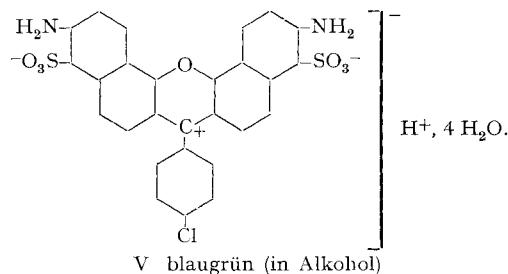


<sup>2)</sup> M. FIESER & L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 63, 1572 (1941).

Das uns aus farbtheoretischen Gründen vorerst besonders interessierende Produkt IV stellen wir in analysenreiner Form her. Die stärkere bathochrome Wirkung des Auxochroms  $C_6H_5-NH-$  gegenüber  $H_2N-$  kommt weniger im subjektiven Farbeindruck als in der Verschiebung des Maximums von 598  $m\mu$  nach 648  $m\mu$  zum Vorschein.

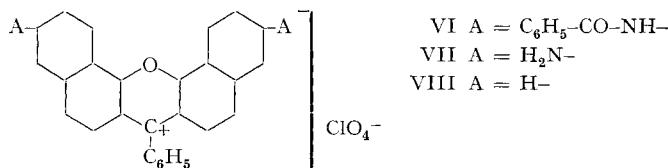
Bei J-Säure und ihren Derivaten ist, wie bereits erwähnt, die Farbstoffbildung für Formaldehyd spezifisch. Sie blieb aus mit Acetaldehyd, Propionaldehyd, Chloralhydrat, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd, Zimtaldehyd. Ob sich unter wesentlich schärferen Bedingungen nicht auch mit derartigen Aldehyden Farbstoffbildung erzwingen lässt, müssen spätere Versuche ergeben.

Wie bereits erwähnt, hatte A. CONZETTI beobachtet, dass die mit J-Säure isomere 2-Amino-5-naphtol-1-sulfosäure (A-Säure) auch mit aromatischen Aldehyden Farbstoffe liefert. Als Beleg haben wir das Produkt aus p-Chlorbenzaldehyd rein dargestellt. Eigenschaften und Analysenergebnisse sprechen für die Konstitution



Der Farbstoff ist in Wasser nur mässig löslich (blau). Die blaugrüne Lösung in Alkohol zeigt ein Maximum bei 638  $m\mu$ .

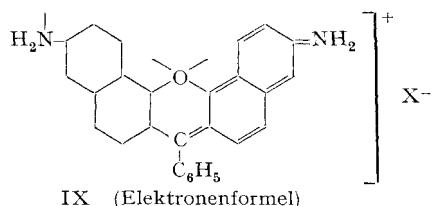
Für die Erfassung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erschien es uns wünschenswert, auch Farbstoffe ohne die das Bild doch etwas komplizierenden Sulfogruppen darzustellen. Hierzu gingen wir vom 2-Amino-5-naphtol und seinem N-Benzoylderivat aus. Bei beiden findet mit Formaldehyd und mit aromatischen Aldehyden in konz. Schwefelsäure Farbstoffbildung statt, doch ist es nicht immer möglich eine mehr oder weniger weitgehende Sulfurierung zu vermeiden. Die Farbstoffe aus aromatischen Aldehyden werden zweckmässiger durch Erhitzen der Komponenten auf 180° unter Verwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel dargestellt, hierbei findet ebenfalls Autoxydation der zunächst gebildeten Leukokörper



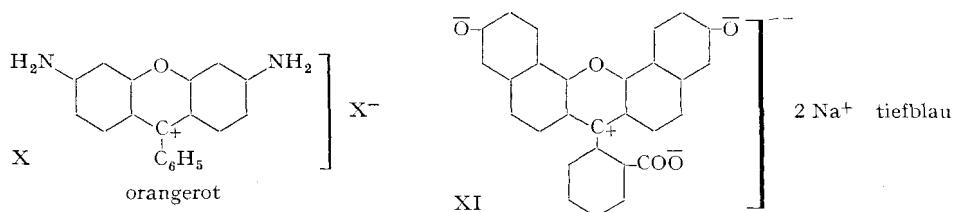
statt. In üblicher Weise wird aus der Schmelze die Carbinolbase isoliert und diese dann in das Farbstoffperchlorat überführt. Aus 2-Benzoylamino-5-naphtol wurde das Farbsalz VI in reiner Form erhalten. Die Eisessiglösung ist purpurrot ( $\lambda_{max}$  550  $m\mu$ ). Der Farbstoff ist nur wenig basisch; mit Wasser findet Hydrolyse statt. Beim Verseifen mit 60-proz. Schwefelsäure entsteht das blaue Farbsalz VII mit zwei freien Aminogruppen ( $\lambda_{max}$  610  $m\mu$  in Eg.). Der gleiche Farbstoff bildet sich auch bei der

Kondensation von 2-Amino-5-naphtol mit Benzaldehyd. Leider gelang es nicht, das Produkt völlig rein zu erhalten.

Die soeben beschriebenen Farbstoffe sind farbtheoretisch deswegen besonders interessant, weil sich die Auxochrome in *amphi*-Stellung zum Chromophor befinden. Da von KAMEL<sup>1)</sup> vor kurzem der auxochromfreie Grundkörper, das 9-Phenyl-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-perchlorat VIII (orange,  $\lambda_{\max}$  478 m $\mu$ ) beschrieben wurde, ist es nun möglich die bathochrome Wirkung einiger *amphi*-ständiger Auxochrome zu erfassen. Die beiden Benzoylaminogruppen bewirken eine Verschiebung des Maximums von 478 m $\mu$  nach 550 m $\mu$ , die beiden Aminogruppen eine solche von 478 nach 610 m $\mu$ . Da der Übergang in die chinoide Extremform zur Voraussetzung hätte, dass zwei Ringe in den energiereicheren chinoiden Zustand IX übergehen ist anzunehmen, dass



hier der unangeregte Grundzustand weniger dem Chinonimonium-Zustand angenähert ist als beim analogen Xanthen- oder Triphenylmethan-Farbstoff, wo nur jeweils *ein* Benzolring entaromatisiert werden muss. Dies bedeutet, dass der basizitätsverstärkende Charakter der Auxochrome durch den Naphtalinring noch weniger hindurchgelangt als durch den Benzolring. So erklärt es sich auch, dass diese Dibenzoxanthenfarbstoffe alkaliempfindlicher sind als die entsprechenden Xanthenfarbstoffe. Der soeben angeführte blaue Farbstoff mit 2 Aminogruppen ist das Benzologe des von KEHRMANN<sup>3)</sup> beschriebenen einfachen Rosamins X:



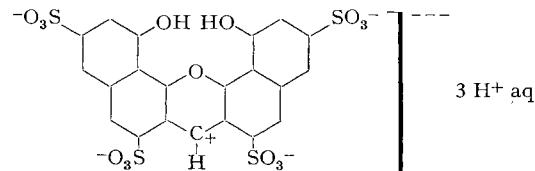
Nah verwandt mit unseren neuen Farbstoffen ist die sog. «Scheckfarbe AS» (XI<sup>4)</sup> der I. G. FARBENINDUSTRIE: Wir haben hier das 3,4,5,6-Dibenzologe des Fluoresceinnatriums vor uns. Die beiden anellierten Benzolringe bewirken also eine Bathochromie von Gelb nach Blau.

Eine systematische Untersuchung der Wirkung der Auxochrome in *amphi*-Stellung zu den verschiedenen Chromophoren drängt sich auf, allerdings sind bisher in der Literatur nur wenige geeignete Substanzen beschrieben. Die durch Kuppeln von Diazoniumsalzen mit J-Säure und ihren Derivaten in alkalischer Lösung in grosser Zahl dargestellten Azofarbstoffe (darunter die sog. Benzoechtscharlach-Marken und Rosanthrene) sind für diesen Zweck durchweg zu kompliziert gebaut.

<sup>3)</sup> FR. KEHRMANN, Liebigs Ann. Chem. 372, 321 (1910).

<sup>4)</sup> B. I. O. J. Final Report Nr. 1433, S. 65.

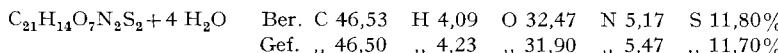
Die Bildung des blauen Farbstoffs mit Formaldehyd und J-Säure lässt sich als sehr empfindliche spezifische Reaktion auf Formaldehyd benutzen. Der Farbumschlag nach Blau ist auffallender als bei der für diesen Zweck bisher üblichen Chromotropsäure, die mit Formaldehyd und Schwefelsäure rotviolett ergibt<sup>5)</sup>. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die hierbei entstehende Substanz ebenfalls ein 3,4,5,6-Dibenzoxanthenfarbstoff ist und die Konstitution XII besitzt.



Das hier angeschnittene Gebiet ist in mehrfacher Richtung ausbaufähig. Wir bitten die Fachgenossen uns die ungestörte Bearbeitung zu überlassen.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, der J. R. GEIGY AG. sowie der SANDOZ AG. sprechen wir unseren besten Dank aus für die Überlassung einer Reihe im Handel nicht erhältlicher Ausgangsmaterialien.

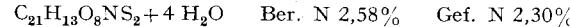
**Experimentelles.** – *Farbstoff I (3',3"-Diamino-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-1,8-disulfosäure).* 12,75 g J-Säure (95-proz., rund  $\frac{1}{20}$  Mol) werden bei Zimmertemperatur in 50 g konz. Schwefelsäure eingetragen; der grösste Teil geht in Lösung. Im Laufe einer Viertelstunde lässt man eine Lösung von 1,9 ml Formalin (39-proz.) unter Rühren zutropfen. Dann erwärmt man  $\frac{1}{2}$  Std. auf 80°. Die J-Säure geht vollständig in Lösung unter Entwicklung von SO<sub>2</sub>. Nach dem Abkühlen wird das gelbbraune grün fluoreszierende Gemisch in 600 ml Eiswasser eingetragen. indigoblauer Niederschlag. Zunächst wird mit heissem dest. Wasser gründlich ausgewaschen, dann wird in der zwanzigfachen Menge Wasser suspendiert und mit Ammoniak in der Wärme gelöst; die blassbraune Lösung wird filtriert und mit Eisessig die blaue Farbsäure wieder ausgefällt; nun wird nochmals mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Getrocknet wird erst über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und dann im Vakuumtrockenschrank 8 Std. lang bei 110°. Indigoblaues Pulver. Bei 360° noch nicht geschmolzen. Löslichkeitsverhältnisse s. theoret. Teil.  $\lambda_{\max}$  598 m $\mu$  (in Wasser).



Zur Entfernung der 4 Mol. H<sub>2</sub>O war 40-stündiges Erhitzen auf 150° im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erforderlich. Gewichtsverlust 13,62%, berechnet 13,28%.



*Farbstoff II (3'-Amino-3"-hydroxy-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-1,8-disulfosäure).* 5,42 g Farbstoff I (Hydrat) werden mit 2,4 g Soda in 100 ml Wasser gelöst, dann werden 1,5 g NaNO<sub>2</sub> zugegeben und das Ganze auf 0° abgekühlt. Unter Rühren wird die Lösung in dünnem Strahl in ein Gemisch von 100 ml Eiswasser und 20 ml konz. Salzsäure einfließen gelassen; dann wird noch 1 Std. bei 0–10° weitergerührt. Die ausgeschiedene gelbe Diazoniumverbindung wird rasch abfiltriert und in einem Gemisch von 50 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure suspendiert; darauf wird bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung zum Sieden erhitzt: blauviolette Lösung, beim Erkalten fällt der Farbstoff aus. Zur Reinigung wird in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, mit Äther wieder ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank 5 Std. bei 110° getrocknet. – Blauviolettes Pulver. Bei 360° noch nicht geschmolzen. Wässrige Lösung rotviolett. Wässrige Lösung + NH<sub>3</sub>: bräunlichgelb, + NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: erst grün, dann helloliv. In konz. Schwefelsäure trüb blaurote Lösung, mit Wasser wieder rotviolett.  $\lambda_{\max}$  ca. 545 m $\mu$  (in Wasser, Bande flach).

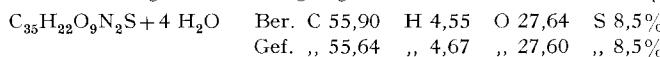


<sup>5)</sup> FR. FEIGL, Spot tests in organic analysis 331, Elsevier Publishing Company 1956.

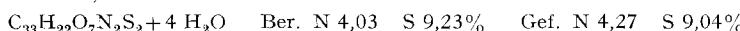
*Farbstoff III (3',3"-Dibenzoyldiamino-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-1,8-disulfosäure).* – a) 1,5 g Farbstoff I werden in üblicher Weise in Natronlauge benzoxyliert. Die benzoxylierte Farbsäure wird mit Salzsäure ausgefällt. Reinigung wie bei Farbstoff I.

b) 3,43 g Benzoyl-J-säure (Na-Salz) werden unter Eiskühlung in 20 ml konz. Schwefelsäure eingetragen; im Laufe einer Viertelstunde lässt man eine Lösung von 1 ml Formalin in 10 ml konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach einer weiteren Viertelstunde wird die braunrote Lösung wie bei Farbstoff I aufgearbeitet. Reinigung wie bei Farbstoff I.

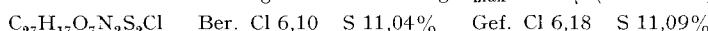
Rotviolettes Pulver. Bei 360° noch nicht geschmolzen. In heissem Wasser etwas löslich, purpurrot. Spurenweise löslich in Alkohol, etwas mehr in heissem Eisessig. Die verdünnten Lösungen fluoreszieren orangerot. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien entfärbt. Lösung in konz. Schwefelsäure: orange mit starker gelbgrüner Fluoreszenz.  $\lambda_{\max}$  566 m $\mu$  (in Wasser).



*Farbstoff IV (3',3"-Diphenyldiamino-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-1,8-disulfosäure).* Analog zu Farbstoff I aus 3,28 g Phenyl-J-säure (96-proz.) in 20 ml konz. Schwefelsäure und 0,8 ml Formalin in 5 ml konz. Schwefelsäure. Reinigung durch Umkristallisieren aus Wasser (100 ml auf 0,5 g Farbstoff). – Mikrokristallines dunkelblaues Pulver. Bei 360° noch nicht geschmolzen. Wässrige Lösung schwach grünstichig blau; mit Alkalien in der Wärme Entfärbung. Spurenweise löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin. Lösung in konz. Schwefelsäure oliv.  $\lambda_{\max}$  648 m $\mu$  (in Alkohol).

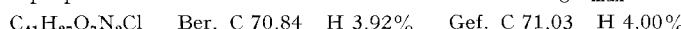


*Farbstoff V (9-[p-Chlorphenyl]-3',3"-diamino-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-2',2"-disulfosäure).* 1,7 g A-Säure (70-proz.) und 0,35 g p-Chlorbenzaldehyd werden mit 10 ml konz. Schwefelsäure 1/2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff durch Eingessen in 100 ml Wasser ausgefällt. Reinigung durch Umkristallisieren aus viel Wasser. – Dunkle grünlichblaue Mikrokristalle. Bei 360° noch nicht geschmolzen. Mässig löslich in Wasser, blau; die verdünnten Lösungen zeigen blaurote Fluoreszenz; mit Alkalien Entfärbung; wenig löslich in Alkohol (blaugrün) und in Pyridin (grün). Spurenweise löslich in Eisessig, blau mit blauroter Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure gelbbraune Lösung.  $\lambda_{\max}$  638 m $\mu$  (in Alkohol).



*Farbstoff VI (9-Phenyl-3',3"-dibenzoyldiamino-3,4,5,6-dibenzoxanthylum-perchlorat).* Ein Gemenge von 2,63 g 2-Benzoylamino-5-naphtol, 0,53 g Benzaldehyd und 2 g ZnCl<sub>2</sub> wird langsam auf 180° erhitzt und dann 20 Min. bei dieser Temperatur belassen. Dann wird zuerst mit 100 ml Wasser und anschliessend mit 100 ml Natronlauge (20-proz.) ausgekocht. Der Rückstand (Carbinol) wird gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

0,4 g Carbinol werden in einem Gemisch von 5 ml Eisessig und 1 ml Essigsäureanhydrid gelöst und ein Gemisch von 1 ml Eisessig, 0,2 ml Überchlorsäure (70%) und 1 ml Essigsäureanhydrid zugegeben (erst Eisessig und Überchlorsäure mischen, dann Essigsäureanhydrid unter Kühlung langsam tropfenweise zufügen): roter Niederschlag. Umkristallisieren aus Nitromethan. – Rote Kriställchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen. Etwas löslich in Eisessig, Nitromethan, Nitrobenzol mit purpurroter Farbe. Mit Wasser und Alkohol Entfärbung.  $\lambda_{\max}$  550 m $\mu$  (in Eisessig).



#### ZUSAMMENFASSUNG

Das bei der Einwirkung von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure auf J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) entstehende indigoblauie Produkt ist ein 3,4,5,6-Dibenzoxanthylumfarbstoff, in welchem sich die Aminogruppen in *amphi*-Stellung zum Chromophor befinden. Analoge Farbstoffe werden mit Derivaten der J-Säure erhalten. Die Reaktion ist spezifisch für Formaldehyd. 2-Amino-5-naphtol und seine Derivate mit unbesetzter 7-Stellung geben auch mit aromatischen Aldehyden Di-benzoxanthylumfarbstoffe mit *amphi*-ständigen Auxochromen.