

Ich zweifle nicht, dass eine nähere Untersuchung des Maticocamphers, die sich leider mit der geringen Menge des schwer zu beschaffenden Materials nicht ausführen liess, sehr interessante Resultate geben wird. Vielleicht ist derselbe die Aethylverbindung des gewöhnlichen Camphers: $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$. — Das Oel, aus welchem der Maticocampher gewonnen wurde, verdankte Prof. Flückiger dem Hause Schimmel & Co. in Leipzig.

505. Richard Möhlau: Zur Kenntniss indophenolartiger Farbstoffe und der Indophenole.

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. F. Tiemann.)

Die bemerkenswerthen Arbeiten der HHrn. R. Hirsch,¹⁾ R. Schmitt und M. Andresen,²⁾ O. N. Witt³⁾ und Anderer haben die Tinctorialchemie mit einer Reihe sehr schöner, wenn auch leider nicht den erhofften praktischen Werth besitzender brauner Farbstoffe bereichert, welche wahrscheinlich sämmtlich das dreierwerthige Chromophor



enthalten.

Diese Farbkörper lassen sich ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften gemäss in zwei Gruppen theilen, in diejenige der indophenolartigen Farbstoffe und in die der Indophenole.⁴⁾

Zu der ersten Gruppe würden diejenigen Verbindungen zu rechnen sein, welche den von Hrn. Hirsch zuerst erwähnten Farbenreaktionen zu Grunde liegen. In ihrem Verhalten zeigen sie eine grosse Aehnlichkeit mit den Liebermann'schen Farbstoffen.

Die zweite Gruppe würde das Phenolblau und α -Naphtolblau der HHrn. H. Köchlin und O. N. Witt einerseits, und das Trichlorchinondimethylanilenimid der HHrn. R. Schmitt und M. Andresen andererseits, umfassen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1909.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. [2], 24, 435.

³⁾ Journ. of the Society of chem. Ind. 1882.

⁴⁾ Da die indophenolartigen Farbstoffe einen ausgeprägten Phenolcharakter besitzen, welcher den sogenannten Indophenolen völlig abgeht, so dürfte es wohl richtiger sein, erstere als Indophenole, und letztere, weil sie von einem Derivat des Anilins abstammen, als Indoanile zu bezeichnen.

§ I. Indophenolartige Farbstoffe. (Indophenole.)

Diese sich durch verhältnissmässig grosse Unbeständigkeit auszeichnenden Farbkörper entstehen nach vier Methoden:

a) Durch Einwirkung der Chinonchlorimide¹⁾ auf gewisse Phenole in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktion vollzieht sich in kürzester Frist; ihr Produkt ist das blaue Alkalisalz einer phenolartigen Verbindung, welche sich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe löst.

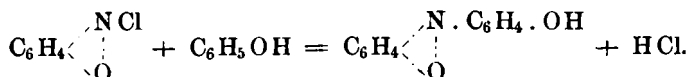
b) Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle eines Paramidophenols und eines Phenols in alkalischer Lösung.

c) Durch Einwirkung der Chinonchlorimide auf Phenole bei einer zwischen 20 und 100° liegenden Temperatur. Es bilden sich die den blauen Alkalisalzen entsprechenden, mit rother Farbe löslichen phenolartigen Verbindungen.

Letztere sind:

d) auch das Produkt der gemeinsamen Oxydation gleicher Moleküle eines Paramidophenols und eines Phenols in essigsaurer Lösung mittelst Chromsäure.

R. Hirsch, welchem wir die erste Mittheilung über die Entstehungsweise von Farbstoffen aus Chinonchlorimiden und Phenolen verdanken, legte seine Ansicht über die Wirkung des Chinonchlorimids auf das Phenol in der Gleichung nieder:



Es gelang ihm jedoch nicht, diese Vermuthung, welche offenbar die einfachste und befriedigendste Erklärung dieser Reaktion bietet, durch analytische Argumente zur Gewissheit zu erheben, da eine Isolirung des Chinonphenolimids, wie der Körper zu nennen sein würde, in keiner Weise gelingt.

Die bekannte Thatsache, dass die Krystallisationsfähigkeit einer Substanz mit der Einführung elektronegativer Atome oder Atomgruppen

¹⁾ Unter Chinonchlorimiden verstehe ich hier nur die von Paramidophenolen derivirenden organischen Chlorstickstoffe mit der typischen Gruppe

$\text{O} \cdots \text{N} \cdots \text{Cl}$. Die sogenannten Chinondichlordiimide mit der typischen Gruppe

$\text{Cl} \cdots \text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{Cl}$ verhalten sich wesentlich anders. Sie, wie auch die Nitroso-derivate tertiärer aromatischer Basen, wirken bei gleichzeitiger Abwesenheit eines Alkalis und eines reducirend wirkenden Agens nur auf die freien Phenole, und auf diese erst nach längerer Zeit und bei höherer Temperatur unter Bildung blauer, in Alkalien mit derselben Farbe löslicher Farbstoffe. Dieselben sind noch nicht näher untersucht worden.

wächst, machte es nun sehr wahrscheinlich, dass man, statt vom Chinonchlorimid, von einem gechlorten oder gebromten Chlorimid ausgehend, zu fassbaren und zur Analyse geeigneten Substanzen gelangen werde. Ich habe daher im Einverständniss mit Hrn. Hirsch zunächst das leicht zugängliche Dibromchinonchlorimid in dieser Richtung einer näheren Untersuchung unterworfen.

Dibromchinonchlorimid.

Dibromparanitrophenol, (OH:Br:NO₂:Br = 1:2:4:6), durch allmähliches Eintragen von 1 Molekül Paranitrophenol in 2 Moleküle Brom in fast theoretischer Ausbeute (90 pCt.) erhalten, wurde mittelst Zinn und Salzsäure reducirt. Das in Salzsäure sehr schwer lösliche Zinndoppelsalz des Dibromparamidophenolchlorhydrates scheidet sich in farblosen prismatischen Nadeln ab und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser rein.

Zur Ueberführung in das Chorimid bedient man sich zweckmässig dieses Zinndoppelsalzes, da merkwürdigerweise das Dibromamidophenolchlorhydrat hierzu durchaus nicht geeignet ist.

In etwas angesäuerter, zehnpcentiger, wässriger Lösung mit Chlorkalklösung nach und nach zusammengebracht, liefert dieses Doppelsalz das Dibromchinonchlorimid nahezu quantitativ in hellgelben bis fleischfarbenen Krystallen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, besser aus Eisessig, die Form dunkelgelber, langer, spröder Prismen besitzen vom Schmp. 80° und dem Zersetzungspunkt 121°.

0.289 g ergaben 0.256 g Kohlensäure und 0.0247 g Wasser.

| Ber. für $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{O} \end{array}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 24.04 | 24.16 pCt. |
| H | 0.67 | 0.95 » |

A. Darstellung des Dibromchinonphenolimids durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid auf eine alkalische Phenollösung.

Die Umsetzung in das

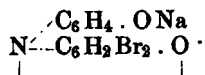
Natriumsalz des Dibromchinonphenolimids

vollzieht sich am glattesten, indem man je 5 g des mit etwas verdünntem Alkohol angeriebenen Chlorimids allmählich und unter Umrühren in je 8—12 ccm einer alkalischen Phenollösung einträgt, welche im Cubikcentimeter 0.2 g Phenol enthält. Der blaue Farbstoff wird beinahe momentan gebildet und scheidet sich alsbald in goldgrün schimmernden Krystallen ab. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und mit einer halbgesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen.

Die vollständige Reinigung des Körpers bietet seiner Löslichkeitsverhältnisse wegen einige Schwierigkeit. Am besten gelingt dieselbe in folgender Weise.

Das Rohprodukt wird bei circa 80° in der eben genügenden Menge Wasser gelöst; man filtrirt von Verunreinigungen ab, fügt $\frac{1}{3}$ des Volumens an Natronlauge von 1.29 specifischem Gewicht hinzu und dann soviel einer concentrirten Traubenzuckerlösung, dass bei erneutem Erwärmen die blaue Farbe gerade verschwindet. Jetzt wird schnell filtrirt und das Filtrat in flachen Gefäßen der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Natriumverbindung des Dibromchinonphenolimids in langen Prismen ab. Dieselben zeigen prachtvollen goldgrünen Flächenschimmer und lassen das Licht mit blauer Farbe durch.

Die Analyse bestätigte die Formel



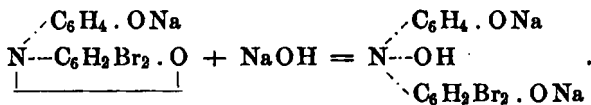
I. 0.27875 g Substanz lieferten 0.385 g Kohlensäure und 0.0505 g Wasser.

II. 0.4128 g Substanz lieferten 0.078 g Na_2SO_4 .

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 37.99 | 37.66 | — pCt. |
| H | 1.58 | 2.01 | — „ |
| Na | 6.07 | — | 5.95 „ |

Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol mit rein blauer Farbe.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegenüber verdünnter Natronlauge in der Wärme. Die blaue Farbe der Lösung verschwindet und macht einer blassrothen Platz; in der Kälte und bei Luftzutritt stellt sich die blaue Färbung wieder her. Da wegen Abwesenheit eines reducirend wirkenden Agens die Bildung eines Leukokörper oder gar eine Zersetzung der Verbindung in Dibromamidophenol und Phenol ausgeschlossen ist, so liegt die Annahme am nächsten, es bestehe die Wirkung des Natriumhydroxyds auf das Dibromchinonphenolnatrium in einer Sprengung der zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom vorhandenen Bindung, der Art, dass sich Hydroxyl an Stickstoff und Natrium an Sauerstoff lagert.



Vor der Hand muss ich es noch dahingestellt sein lassen, ob die Reaktion in diesem Sinne verläuft; sie würde eventuell zu Abkömml-

lingen aromatisch substituierter Hydroxylamine führen. Sicher ist nur, dass eine Spaltung des Chinonphenolimidmoleküls nicht stattfindet, und dass der dem neuen Natriumsalz zu Grunde liegende Phenolkörper mit dem Leukodibromchinonphenolimid nicht identisch ist.

Verdünnte Säuren setzen aus Dibromchinonphenolnatrimid das

Dibromchinonphenolimid

in Freiheit. Dieses wird am besten aus der etwa 60° warmen wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch langsame Zugabe von Essigsäure gefällt. Es krystallisirt in dunkelrothen, fast schwarzen Prismen mit metallischem Reflex.

I. 0.33025 g Substanz lieferten 0.48475 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser.

II. 0.3775 g Substanz lieferten 12 ccm Stickstoff bei 11° und 762 mm Druck.

| | | | |
|----------|--|----------|--------|
| | C ₆ H ₄ .OH | | |
| Ber. für | N---C ₆ H ₂ Br ₂ .O | Gefunden | |
| | | I. | II. |
| C | 40.34 | 40.03 | — pCt. |
| H | 1.96 | 2.22 | — » |
| N | 3.92 | — | 3.85 » |

Die Verbindung löst sich mit fuchsinrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig; sie ist unlöslich in Wasser. Den Schmelzpunkt zu nehmen ist mir nicht gelungen.

Interessant ist ihr Verhalten gegenüber stärkeren Mineralsäuren; sie spaltet sich unter deren Einfluss in Dibromparamidophenol und Chinon.

Ersteres macht sich durch seinen stechenden Geruch bemerklich, wenn man das Dibromchinonphenolimid in Wasser suspendirt und unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zum Sieden erhitzt.

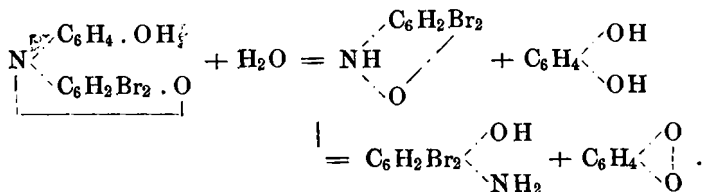
Letzteres erkennt man leicht folgendermaassen:

Die essigsäure rothe Lösung des Dibromchinonphenolimids wird mit etwas Salzsäure so lange erwärmt, bis die rothe Farbe in ein schmutziges Gelb umgeschlagen ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt von braunen Flocken ab und versetzt das klare Filtrat mit soviel Chlorkalklösung, dass eine rein gelbe Emulsion von Dibromchinonchlorimid entsteht. Einige Tropfen Phenol nehmen dieses beim Schütteln auf, und übersättigt man jetzt mit Natronlauge, so dokumentirt sich das gebildete Dibromchinonphenolnatrimid durch seine blaue Farbe.

Noch einfacher lässt sich Dibromamidophenol nachweisen, indem man die mit etwas Phenol versetzte saure Lösung mit Natronlauge

übersättigt und der Luft exponirt; es tritt dieselbe Farbenercheinung auf.

Die Spaltung des Dibromchinonphenolimids in Dibromamidophenol und Chinon ist offenbar so zu deuten, dass sich intermediär Dibromchinonimid und Hydrochinon bildet, welches, unter Verlust zweier Wasserstoffatome in Chinon übergehend, das Dibromchinonimid zu Dibromamidophenol reducirt, gemäss der Gleichung:



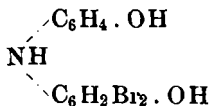
Leukodibromchinonphenolimid.

Das Verschwinden der blauen Farbe beim Erwärmen der alkalischen Lösung des Dibromchinonphenolnatriumids in Gegenwart von Traubenzucker beruht auf der Entstehung des Natriumsalzes der entsprechenden Leukoverbindung. Dasselbe ist seiner ungemein grossen Löslichkeit und Oxydirbarkeit halber sehr schwer zu fassen. Leicht jedoch gelingt die Isolirung des Leukodibromchinonphenolimids; es fällt durch Einleiten von schwefliger Säure in die warme wässrige Lösung des Natriumsalzes in farblosen Prismen aus.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich. Sie schmilzt unter Dunkelung bei 170°.

In trockener Luft lässt sie sich unverändert aufbewahren.

Die analytischen Daten bestätigen die Formel:



I. 0.4129 g Substanz lieferten 0.61 g Kohlensäure und 0.1063 g Wasser.

II. 0.36275 g Substanz lieferten 12.3 ccm Stickstoff bei 11° und 748 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|---|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 40.11 | 40.29 | — | » |
| H | 2.51 | 2.86 | — | » |
| N | 3.90 | — | 4.03 | » |

Wenn es erlaubt erscheint, die Reaktionsweise des Dibromchinonchlorimids auf das Phenol als einen typischen Vorgang aufzufassen, so

ist mit Vorstehendem der Beweis für die Richtigkeit der Hirsch'schen Ansicht erbracht.

Bezüglich der Art, in welcher das Chlorimid in das Phenolmolekül eingreift, lässt sich weiter noch erkennen, dass in letzterem ein bestimmtes, und zwar das zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch das Chlor des Chlorimids eliminiert wird, demnach in dem Molekül des Dibromchinonphenolimids Hydroxyl und Stickstoff die Parastellung einnehmen. Dafür spricht nicht nur das Verhalten dieses Körpers gegenüber Mineralsäuren, es drängen zu dieser Annahme auch die abweichenden Farbenercheinungen, welche bei der Vereinigung des Dibromchinonchlorimids mit anderen Phenolen in alkalischer Lösung auftreten.

Unter diesen Umständen giebt nämlich:

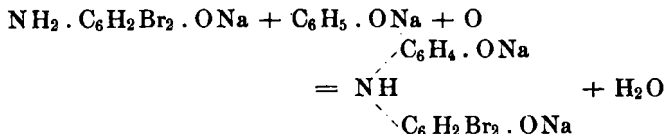
1. Hydrochinon eine braune Färbung (bedingt durch die Zersetzung des Chlorimids und die Oxydation des Hydrochinons).
2. Resorcin eine purpurne Färbung.
3. Brenzcatechin eine violette Färbung.
4. Guajacol eine blaue Färbung.
5. Thymol eine blaue Färbung.
6. *o*-Kresol eine blaue Färbung.
7. *o*-Oxybenzaldehyd eine blaue Färbung.
8. Salicylsäure eine blaue Färbung.
9. α -Naphthol eine blauviolette Färbung.

Die den Reaktionen 4—9 entsprechenden Produkte sind gut kristallisierende Verbindungen, über welche später berichtet werden wird.

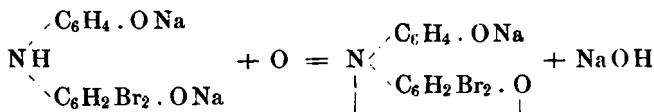
B. Darstellung des Dibromchinonphenolimids durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dibromamidophenol und Phenol in alkalischer Lösung.

Auf die Identität der nach dieser und nach der unter a) beschriebenen Methode entstehenden Substanzen ist zuerst von den HHrn. H. Köchlin und O. N. Witt¹⁾ aufmerksam gemacht worden. In diesem Falle dient an Stelle des Dibromchinonchlorimids das Reduktionsprodukt desselben, das Dibromamidophenol, als Ausgangsmaterial; zur Erzeugung des Farbkörpers bedarf es daher der Anwesenheit eines sauerstoffabgebenden Mittels, wie Kaliumbichromat oder Ferricyankalium, indem die Bildung des Dibromchinonphenolimids hier im Sinne der Gleichungen:

¹⁾ D. R.-P. No. 15915.



und



vor sich geht.

Das

Dibromamidophenol

wird aus der wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes durch Natriumcarbonat als weisses, krystallinisches Pulver gefällt. Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 180°, welche in verdünnten Säuren, bei weitem leichter jedoch in Alkalien löslich sind.

0.533 g Substanz lieferten 0.5295 g Kohlensäure und 0.1036 g Wasser.

| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 26.97 | 27.09 pCt. |
| H | 1.87 | 2.16 » |

Dibromchinonphenolimid.

Werden 26 g Dibromamidophenol mit 10 g Phenol in 40 g Natronlauge von 1.29 spezifischem Gewicht und etwa dem gleichen Volumen Wasser gelöst, so bewirkt schon der Luftsauerstoff Farbstoffbildung. Oxydirt man mit einer Kaliumbichromatlösung bei gewöhnlicher Temperatur so lange, bis unverändertes Phenol nicht mehr deutlich nachweisbar ist, so hat sich das blaue Natriumsalz theilweise schon abgeschieden; der Rest wird durch Kochsalz ausgefällt.

Es wurde in früher besprochener Weise gereinigt und aus ihm das Dibromchinonphenolimid mit allen diesen Körper charakterisirenden Eigenschaften gewonnen.

0.267 g Substanz lieferten 9.5 ccm Stickstoff bei 20° und 751 mm Druck.

| Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NBr}_2\text{O}_2$ | | Gefunden |
|--|------|-----------|
| N | 3.92 | 4.02 pCt. |

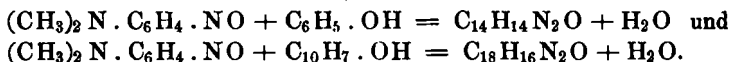
Die Methoden c und d betreffend begnüge ich mich zu erwähnen, dass dieselben direkt zum Dibromchinonphenolimid führen. Sie können nur ein theoretisches Interesse beanspruchen, da in ihnen mit den Bedingungen zur Bildung auch diejenigen zur Zersetzung des Farbkörpers gegeben sind.

§ II. Indophenole (Indoanile).

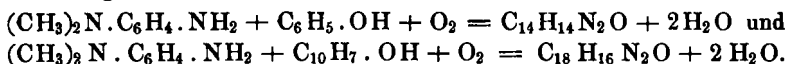
Die Indophenole sind von den HHrn. H. Köchlin und O. N. Witt ungefähr zu derselben Zeit entdeckt worden, als die HHrn. R. Schmitt und M. Andresen das Trichlorchinondimethylanilenimid auffanden, welches meiner Ansicht nach auch zu dieser Gruppe von Verbindungen zu rechnen ist.

Diese blauen Farbstoffe unterscheiden sich scharf von den unter § I besprochenen durch ihre Unfähigkeit, mit Ammoniak oder Alkalien wasserlösliche Salze zu bilden; vielmehr besitzen sie einen mehr oder weniger deutlichen basischen Charakter, welcher durch das Vorhandensein einer tertiären Amidgruppe, wie $N(CH_3)_2$, bedingt wird. In dem ihre Darstellung behandelnden Hauptpatent¹⁾ werden besonders zwei Repräsentanten der Indophenole namhaft gemacht, das Phenolblau und das α -Naphтолblau.

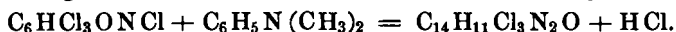
Beide Substanzen entstehen nach zwei Methoden. Einerseits durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol und α -Naphтол in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Zinkstaub und Traubenzucker. Der Meinung der Entdecker gemäss entsprechen diesen Reaktionen die Gleichungen:



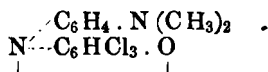
Andererseits durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dimethylparaphenylendiamin und Phenol, bezgl. α -Naphтол, ebenfalls in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur, im Sinne der Gleichungen:



Das Trichlorchinondimethylanilenimid bildet sich durch Einwirkung des Trichlorchinonchlorimids auf das Dimethylanilin.

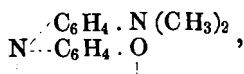


Phenolblau, α -Naphтолblau und Trichlorchinondimethylanilenimid zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Gegen Alkalien in der Kälte verhältnissmässig beständig, werden sie namentlich von concentrirteren Säuren mit Leichtigkeit zersetzt. Dieser Umstand deutet auf eine Analogie hinsichtlich ihrer Constitution, und man ist in Versuchung, da dem Trichlorchinondimethylanilenimid unzweifelhaft die rationelle Formel $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O$ und die Strukturformel

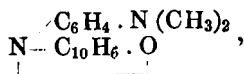


¹⁾ D. R.-P. No. 15915.

zukommt, dieses als das Trichlorsubstitutionsprodukt des Phenolblaus $C_{14}H_{14}N_2O$ aufzufassen, welches letzteres demnach als Benzochinon-dimethylanilenimid,



und entsprechend das α -Naphtholblau $C_{16}H_{16}N_2O$ als α -Naphtochinon-dimethylanilenimid,



zu betrachten sein würde.

Es ist mir nun bisher allerdings nicht gelungen, diese Ansicht durch Erzielung befriedigender analytischer Daten zu erhärten; gleichwohl glaube ich auf einem anderen Wege eine Stütze für dieselbe gefunden zu haben.

Schon in dem Hauptpatent wird darauf hingewiesen, dass die Indophenole sich in ganz schwachen Säuren zunächst auflösen, dass aber schon nach kurzer Zeit eine Zersetzung beginnt, die sich um so rascher vollendet, je höher die Temperatur ist, und deren Resultat ein Gemisch bräunlicher Substanzen darstellt.

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. A. Schlieper in Elberfeld gelangte ich in den Besitz einer Indophenolpaste, welche dem Etablissement der Firma L. Casella & Co. in Frankfurt a. M. entstammte. Dieses Produkt zeichnet sich den früher von dieser Firma unter dem gleichen Namen gelieferten Farbmateriale gegenüber durch bedeutend grössere Reinheit aus, und repräsentirt eine blauviolette, schön bronceglänzende Paste, welche von Alkohol mit rein blauer Farbe aufgenommen wird.

Ich ergriff die Gelegenheit, die Einwirkung einer mässig concentrirten Salzsäure auf dieses Indophenol etwas sorgfältiger zu studiren, und bin dabei zu einem ganz überraschenden Resultat gelangt.

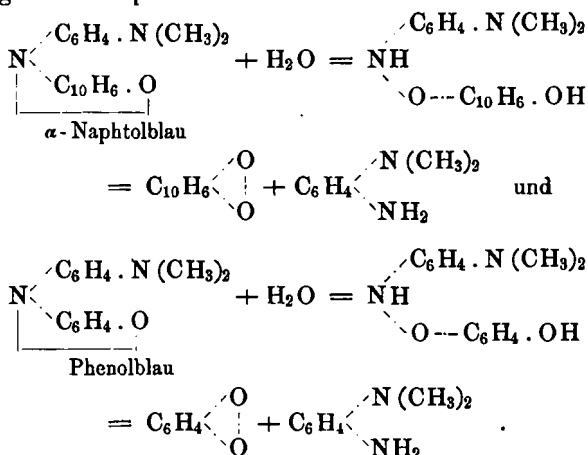
Uebergiesst man die Paste mit Salzsäure, so löst sie sich zunächst mit dunkelgelber Farbe auf. Offenbar entsteht das salzsaure Salz des Farbstoffs. Sehr bald jedoch erstarrt die Lösung zu einer grauen Gallerte. Schüttelt man nun mit Aether aus, so entzieht derselbe einen beim Verdunsten zurückbleibenden krystallinischen Körper, welcher mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, diesen einen stechenden Geruch verleihend, und durch Destillation so gereinigt in den gelben Nadeln des α -Naphtochinons mit allen Eigenschaften dieser Substanz behaftet, erscheint.

Die mit Aether extrahirte saure Lösung enthält salzsaures Dimethylparaphenylendiamin. Dasselbe war leicht durch seine Reaktionen nachzuweisen.

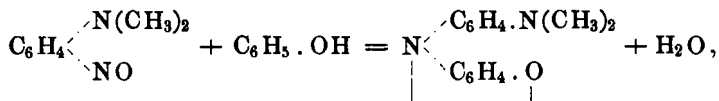
Mit Natronlauge übersättigt, liefert es, in Gegenwart von Phenol oder α -Naphtol oxydirt, Phenolblau resp. Naphtolblau; in saurer Lösung nach Sättigung derselben mit Schwefelwasserstoff, unter dem oxydirenden Einfluss von Eisenchlorid Methylenblau.

Demnach besteht diese Paste aus α -Naphtolblau. Ganz analog reagirt Salzsäure auf Phenolblau, hier sind die Spaltungsprodukte Benzochinon und Dimethylparaphenylendiamin.

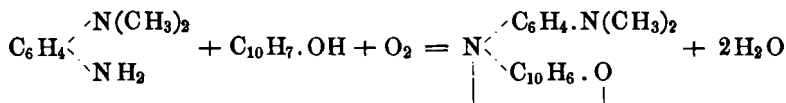
Nach den beim Dibromchinonphenolimid gemachten Erfahrungen liegt es nun nahe, diese merkwürdige Reaktion im Sinne folgender Gleichungen zu interpretiren:



Die Bildung des Phenolblaus aus Nitrosodimethylanilin und Phenol würde alsdann durch die Gleichung:



die des α -Naphtolblaus aus Dimethylparaphenylendiamin und α -Naphtol durch die Gleichung:



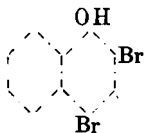
wiederzugeben sein.

Ein ganz besonderes theoretisches Interesse beansprucht eine der Firma L. Casella & Co. patentirte Darstellungsweise des α -Naphtolblaus mit Hülfe des Biedermann'schen Dibrom- α -naphtols. Ueber dieselbe wird in der Patentschrift¹⁾ berichtet, dass sie auf der

¹⁾ III. Zusatzpatent zu D. R.-P. No. 15915.

bisher unbekanntem Eigenthümlichkeit des Dibrom- α -naphthols beruhe, bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure entziehenden Mitteln Brom zu verlieren und unter diesen Umständen ebenso wie die Bromüre der Fettreihe zu Condensationen Veranlassung zu geben. Beim Erwärmen von Dibrom- α -naphthol auf dem Wasserbade mit einer wässrigen Lösung von Dimethylparaphenyldiamin unter gelegentlichem Zusatz von kohlensaurem Natron oder kautischem Natron, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibe, bilde sich ein rein blauer Niederschlag von Indophenol, welches mit dem nach anderen Methoden dargestellten durchaus identisch sei.

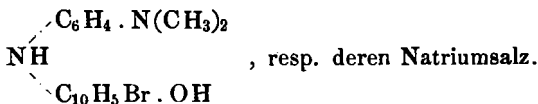
Das Dibrom- α -naphthol liefert bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Phtalsäure; die beiden Bromatome und die Hydroxylgruppe befinden sich daher in demselben Benzolkern. Da ferner in dem ebenfalls durch direkte Bromirung entstehenden Körner'schen Dibromphenol, OH:Br:Br, die Stellung 1:2:4 haben, so ist das Dibrom- α -naphthol sehr wahrscheinlich nach dem Schema



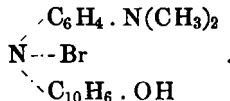
constituirt.

Ueber die α -Naphtholblausynthese aus diesem Körper und dem Dimethylparaphenyldiamin kann man sich nun folgende Vorstellung machen:

Das zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Bromatom vereinigt sich mit einem Wasserstoffatom der Amidgruppe des Dimethylparaphenyldiamins zu Bromwasserstoff, welcher als Bromnatrium in wässrige Lösung geht. Zugleich resultirt eine Verbindung:

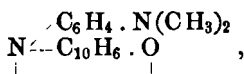


In zweiter Phase erfolgt ein Platzwechsel¹⁾ innerhalb des Moleküls derselben, der Art, dass das Bromatom mit dem Wasserstoffatom der Imidgruppe den Platz vertauscht, im Sinne der Formel



¹⁾ Diese Annahme erscheint nicht allzu gewagt, wenn man sich der zahlreichen ähnlichen Beispiele erinnert, welche namentlich die Chemie des Indigo auszeichnen.

Der so gebildete Körper ist ohne Zweifel sehr unbeständiger Natur; er verwandelt sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in den stabileren

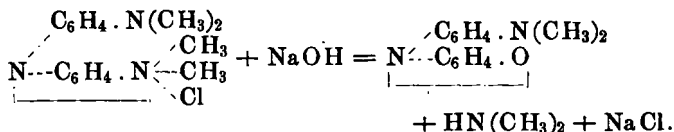


das α -Naphtholblau.

Man sollte nun meinen, da die von mir vorgeschlagenen Formeln für das Naphtholblau und das Phenolblau gewiss manches für sich haben, es müsse möglich sein, diese Farbstoffe aus Naphtochinon-resp. Chinonchlorimid und Dimethylanilin herzustellen. Leider ist diese Synthese beim Naphtolblau aus dem Grunde nicht ausführbar, weil das aus Paramido- α -naphtol entstehende Chlorimid nach Hirsch nicht die Zusammensetzung des Naphtochinonchlorimids besitzt. Für das Phenolblau bin ich zur Zeit noch nicht in der Lage zu sagen, ob der in diesem Falle allerdings sich bildende blaue Farbstoff damit identisch ist. Zwar ist es möglich, dass der nach dem II. Zusatzpatent zu No. 15915 durch gemeinsame Oxydation von Paramidophenol und Dimethylanilin entstehende Körper das Phenolblau repräsentirt; wahrscheinlicher jedoch gehört derselbe in die Gruppe der Meldolaschen Farbstoffe, welche sich von den Indophenolen durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren unterscheiden. Nicht ohne Interesse ist schliesslich eine Reaktion, welche eine Beziehung zwischen safranartigen und indophenolartigen Substanzen anbahnt.

Uebergiesst man das Bindschedler'sche Dimethylphenylen-grün mit Natronlauge, so färbt es sich blau und entwickelt beim Erwärmen reichlich Dimethylamin.

Damit sind die Bedingungen zur Bildung von Phenolbau gegeben, denn



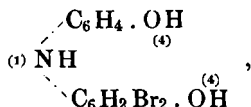
Vorstehende Mittheilungen laden nach verschiedenen Richtungen hin zu eingehenderen Studien ein, welche manche beachtenswerthe Resultate zu Tage fördern dürften.

Schon jetzt lässt sich erkennen, dass die Zahl der Farbstoffgebenden Grundsubstanzen inzwischen eine Vermehrung erfahren hat.

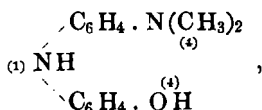
Dieselbe Bedeutung nämlich, welche das Triphenylmethan und seine Homologen für die Rosanilin-, Rosolsäure- und Phtaleingruppe beanspruchen, scheint dem Diphenylamin, dem Diphenylhydrosulfamin und dem Phenyl- α -naphtylamin für die indophenolartigen Farbstoffe,

die Indophenole, die Gruppe, welche das Methylenblau vertritt, die Safranine, das Anilinschwarz und die Induline zuzukommen.

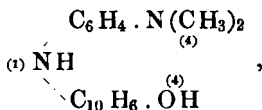
Ist doch das Leukodibromchinonphenolimid nichts anderes als Diparaoxydibromdiphenylamin,



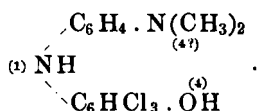
die Leukoverbindung des Phenolblau, das Phenolweiss, sehr wahrscheinlich Dimethylparamidoparaoxydiphenylamin,



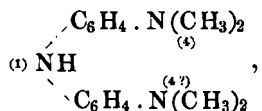
das α -Naphtholweiss: Dimethylparamidoparaoxyphenyl- α -naphthylamin,



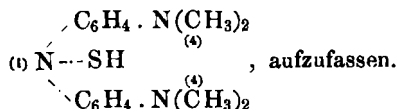
das Leukotrichlorchinondimethylanilenimid oder Trichlor-dimethylanilenamidophenol nichts anderes als Dimethylpara(?)amidoparaoxytrichlordiphenylamin,



Andererseits ist das Leukodimethylphenylengrün als Tetramethyldiparamidodiphenylamin,



und das Leukomethylenblau oder Methylenweiss als Tetramethyldiparamidodiphenylhydrosulfamin,



Die Wichtigkeit des Diparamidodiphenylamins für die Safranine ist durch die interessante Arbeit des Hrn. Nietzki vor Kurzem bekannt geworden. Dieser Chemiker entdeckte bekanntlich jenes Amin als Spaltungsprodukt des Anilinschwarz.

Wenn ich schliesslich noch erwähne, dass meinen Beobachtungen zu Folge, über die ich seiner Zeit zu berichten mir erlauben werde, das Diphenylamin und seine Homologen die Basis für die Induline bilden, so geschieht dies nur, um meine obige Behauptung zu begründen.

Bei der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit welcher das Diphenylamin und ähnliche Imidokörper im Grossbetriebe hergestellt werden können, lässt sich wohl mit einiger Sicherheit voraussehen, dass dieselben eine grössere Rolle in der Farbenindustrie zu spielen berufen sind.

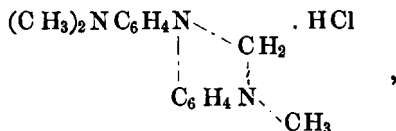
506. E. Erlenmeyer: Zur Constitution des Methylenblau.

[Vorläufige Notiz.]

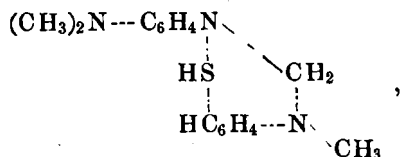
(Eingegangen am 27. November.)

Die vorläufige Notiz von R. Möhlau in dem soeben erschienenen Heft 16, S. 2728 dieser Berichte, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Schon seit längerer Zeit mit der Ermittlung der Constitution des Methylenblaus beschäftigt, habe ich ebenfalls gefunden, dass man aus dem Bindschedler'schen Grün mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid Methylenblau bekommt.

Ich dachte mir die Constitution des Bindschedler'schen Grüns abweichend von Nietzki so:



und hielt es für möglich, durch Schwefelwasserstoff daraus die Verbindung:



oder wahrscheinlicher:

