

155. **Aug. Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblaus und verwandter Farbstoffe.**

[Dritte Mittheilung.]

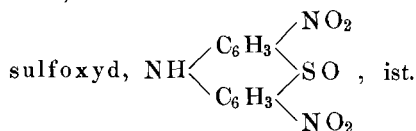
[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. März.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich eine Substanz beschrieben, welche durch Einwirkung von Schwefel auf Diphenylamin entsteht: das Thiodiphenylamin, welches die Zusammensetzung  $C_{12}H_9NS$  besitzt. Wie damals angegeben, lagen Anhaltspunkte zur Vermuthung vor, dass diese Verbindung die Muttersubstanz des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus sei, so dass die Leukobase des Lauth'schen Violetts (ich will sie als Lauth'sches Weiss bezeichnen) Diamidodithiodiphenylamin, und das Methylenweiss Tetramethyldiamidodithiodiphenylamin sei.

Die seitdem erhaltenen Resultate — welche wegen des Semester-schlusses schon jetzt hier im Auszuge mitgetheilt sein mögen — zeigen, dass obige Vermuthungen begründet sind. Das Thiodiphenylamin geht durch Einführung zweier Amidogruppen in das Lauth'sche Weiss über, und die analoge Constitution des letzteren und des Methylenblaus hat sich durch Behandlung der beiden Leukobasen mit Jodmethyl nachweisen lassen.

Nitroprodukte des Thiodiphenylamins. Wie bereits an gegeben, ist das Thiodiphenylamin sehr leicht nitrirbar. Rauchende Salpetersäure wirkt unter Zischen und lebhafter Erwärmung ein. Die erhaltenen Produkte variiren in ihrer Zusammensetzung je nach der Energie der Einwirkung. Starke Salpetersäure wirkt namentlich in der Art ein, dass zwei Nitrogruppen ins Thiodiphenylamin eintreten. Dabei erfolgt aber interessanter Weise gleichzeitig eine Oxydation des Schwefels der Verbindung, indem aus dem Sulfid ein Sulfoxyd entsteht, so dass das Produkt der Nitrirung Dinitrodiphenylamin-

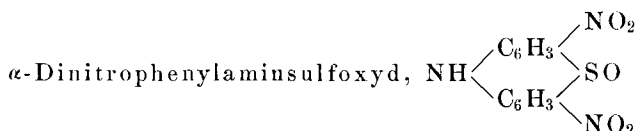


Beim langsamen Eintragen fein gepulverten Thiodiphenylamins in das zwanzigfache Gewicht Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,44, welches mit Eis oder einem Gemisch von Eis und Salz gekühlt ist, so dass die Temperatur sich nicht über 0 bis 8° erhebt, lösen sich die ersten eingetragenen Theile zu einer gelbrothen Flüssigkeit, sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2896.

bald beginnt indess die Ausscheidung einer gelben, krystallinischen Verbindung.

Nach vollendetem Eintragen und einigem Stehen (über Nacht) ist eine beträchtliche Menge dieser Substanz auskrystallisirt, aber die Mutterlauge enthält noch eine Nitroverbindung gelöst, welche mit der auskrystallisirten isomer ist. Ich werde letztere als  $\alpha$ -, erstere als  $\beta$ -Verbindung bezeichnen.



Das abgechiedene Produkt repräsentirt nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser und dann Auskochen mit Alkohol, der es fast völlig ungelöst lässt, ein aus kleinen Kryställchen bestehendes hellgelbes Pulver, das in den meisten üblichen Lösungsmitteln sehr wenig, z. B. auch in Eisessig, wenig löslich ist. Dagegen löst es sich in heissem Anilin ohne Veränderung und krystallisirt daraus beim Erkalten in gebrothenen Nadelchen oder kleinen Prismen.

Die Analyse des direkt erhaltenen, mit Alkohol ausgekochten Produktes ergab Zahlen, die zur Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{SO}_5$  stimmen.

	Berechnet		Gefunden				
C	47.22	47.10	47.10	—	—	—	pCt.
H	2.29	2.52	2.77	—	—	—	»
N	13.77	—	—	13.06	13.06	—	»
S	10.49	—	—	—	—	10.80	»

Es ist also nicht nur Nitrirung, sondern gleichzeitig Oxydation unter Bildung der  $\text{SO}$ -Gruppe eingetreten. Diese Thatsache hat insofern nichts Ueberraschendes, als nach den Untersuchungen von Saytzeff<sup>1)</sup>, Grabowsky<sup>2)</sup>, Beckmann<sup>3)</sup>, Ewerlöw<sup>4)</sup>, Blomstrand<sup>5)</sup> u. a. die Einwirkung der Salpetersäure auf Sulfide der Methanreihe in der Regel zunächst zu einem Sulfoxyd (erst bei energischer Behandlung zu einem Sulfon) führt. In der aromatischen Reihe sind entsprechende Verhältnisse nicht bekannt; die von Krafft<sup>6)</sup>

1) Ann. Chem. Pharm. 139, 354; 144, 152.

2) Ann. Chem. Pharm. 175, 349.

3) Journ. pr. Chem. [2] 8, 439.

4) Diese Berichte IV, 716.

5) Diese Berichte IV, 717.

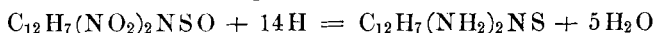
6) Inauguraldissertation. Bonn, 1874.

durch Nitrirung von Phenylsulfid erhaltene Nitroverbindung, welche bei der Reduktion Thioanilin giebt, ist von Genanntem nicht näher untersucht worden, dürfte aber nach Obigem auch wohl ein Sulfoxyd sein.

Dass diese Nitroverbindung fast rein ist und nur sehr wenig ihres Isomeren enthält, geht aus der (unten folgenden) Untersuchung ihres Reduktionsproduktes hervor.

Zur Erzielung eines reinen Produktes ist es erforderlich, die oben angegebenen Verhältnisse ziemlich genau einzuhalten und einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure anzuwenden. Arbeitet man hingegen mit einer rauchenden (specifisches Gewicht 1,5), aber mit dem doppelten Gewicht Eisessig verdünnten Säure, so ist der obigen Verbindung eine schwächer nitrirte Substanz beigemischt, welche sogar vorwiegend entsteht, wenn man in Eisessig mittelst einer Säure von geringer Concentration (20 g Schwefel von 1,4 specifischem Gewicht + 4 g Wasser + 45 g Eisessig) nitriert. Die Analyse der so erhaltenen Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus Anilin anscheinend einheitlich erhalten wurde, ergab Zahlen, welche auf ein Gemisch von (2 Theilen) Dinitro- und (7 Theilen) Mononitrodiphenylaminsulfoxyd stimmen.

Die erhaltenen Nitroverbindungen lassen sich in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür leicht in der Hitze zu farblosen Substanzen reduciren, welche durch Eisenchlorid zu intensiv gefärbten Produkten oxydirt werden, welche letztere durch heisses Zinnchlorür aber wieder reducirt werden. Hierdurch ist es möglich, die Anzahl der eingeführten Nitrogruppen zusammen mit dem an Schwefel gebundenen Sauerstoff titrimetrisch zu bestimmen. Das Verfahren soll an anderem Ort eingehender beschrieben werden. Es hat sich gezeigt, dass das  $\alpha$ -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd zur Reduktion sieben Moleküle (gefunden 7,11; 7,13 Mol. Das Präparat war aus Anilin umkrystallisirt.) Zinnchlorür erfordert, was der Gleichung:



entspricht. In ähnlicher Weise ist die Zusammensetzung der anderen besprochenen Nitroverbindungen controllirt worden.

Durch das angegebene Reduktionsmittel wird, dem allgemeinen Charakter der Sulfoxyde entsprechend — der Sauerstoff der (SO)-Gruppe wieder abgespalten.

Das Dinitrosulfoxyd löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren in hellgelben Flocken gefällt.

$\beta$ -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd. Bei Innehalten der oben gegebenen Nitrirungsvorschrift bleibt in der Mutterlauge eine Verbindung gelöst, welche aus derselben durch Wasser als braungelbe Masse gefällt wird. Sie wurde nach dem Auswaschen ebenfalls mit

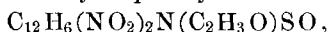
Alkohol ausgekocht; der Alkohol nahm einen kleinen Theil dabei auf, und hinterliess die Hauptmenge des Products als schön hellgelbes Pulver. Die Substanz besitzt ebenfalls die Zusammensetzung eines Dinitrosulfoxyds:

Ber. für $C_{12}H_7N_3SO_5$	Gefunden
C 47.22	47.46 pCt.
H 2.29	2.44 »

Zur Reduction waren erforderlich: 7.17, 6.82, 7.12 Moleküle Zinnchlorür (berechnet 7 Moleküle).

Dass vorliegende Substanz gleicher Zusammensetzung mit der erst beschriebenen nicht identisch ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel hervor: die  $\alpha$ -Verbindung geht dabei in das Lauthsche Violett, die  $\beta$ -Verbindung in einen isomeren violettrothen Farbstoff über (s. u.). Da letzterer nicht mit seinem Isomeren verunreinigt erhalten wird, so kann man schliessen, dass auch die  $\beta$ -Nitroverbindung keine bemerkbaren Mengen des  $\alpha$ -Dinitrosulfoxyds enthält.

$\alpha$ -Dinitroacetyldiphenylaminsulfoxyd,



entsteht durch Nitriren des Acetylthiodiphenylamins mit der  $7\frac{1}{2}$ fachen Menge eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen Eisessig und rauchender Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht und scheidet sich als schön hellgelbes aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver ab. Die Analyse ergab die Formel  $C_{14}H_9N_3SO_6$ :

	Berechnet	Gefunden
C	48.40	48.61 pCt.
H	2.59	2.80 »

Die Substanz löst sich schon in ganz verdünnter Kalilauge (1 : 300) mit gelbrother Farbe auf, woraus man auf eine leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe schliessen kann. Sie ist oben als  $\alpha$ -Verbindung bezeichnet, weil sie bei der Reduction, wenn nicht ausschliesslich, so doch gewiss der Hauptsache nach in das Lauth'sche Violett übergeht.

Beim Nitriren des Methylthiodiphenylamins sind den obigen analoge Verhältnisse beobachtet worden; hiervon wird in einer späteren Mittheilung die Rede sein.

Alle beschriebenen Nitroverbindungen gehen, wie erwähnt, bei der Reduction mit Zinn (resp. Zinnchlorür) und Salzsäure in die Leukobasen von mehr oder weniger violetten Farbstoffen über. Da diese Leukobasen wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit sich zur Darstellung weniger eignen, so werden die Reduktionsprodukte direkt in die Farbstoffe umgewandelt. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind bis jetzt wesentlich auf die beiden Dinitrosulfoxyde beschränkt geblieben.

Zur Reduktion wurden die Nitroverbindungen mit mässig concentrirter Salzsäure und Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Zinn auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine (farblose oder nur schwach gefärbte) klare Lösung entstanden war. Alsdann wurde das Zinn durch metallisches Zink niedergeschlagen, die filtrirte Lösung verdünnt und mit Eisenchloridlösung versetzt. Der Farbstoff fiel alsdann als braunviolette flockige Masse aus, welche abfiltrirt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen wurde. Die Leukobasen bilden mit Chlorzinn und Chlorzink krystallisirende Doppelverbindungen; der erhaltene Niederschlag ist die Chlorzinkdoppelverbindung der salzsauren Farbbase. Zur Eliminirung des Zinks wurde der erhaltene Niederschlag mit überschüssigem Alkali behandelt und die resultirende Farbbase weiter verarbeitet.

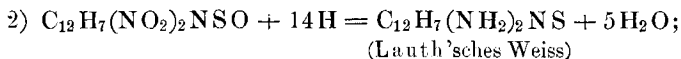
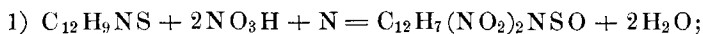
Lauth'sches Violett. Der aus dem  $\alpha$ -Dinitrosulfoxyd resultirende Farbstoff hat sich als vollkommen identisch erwiesen mit dem Hauptbestandtheil des aus dem *p*-Phenylendiamin durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid darstellbaren Lauth'schen Violett. Die Uebereinstimmung der Intensität und Nuance der Färbung ist vollständig; beide Farbbasen lösen sich in wenig Salzsäure mit violetter Farbe, welche beim weiteren Zusatz concentrirter Salzsäure in ein schönes, reines Blau übergeht, das auch bei grossem Ueberschuss an Säure nicht verschwindet. Beide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser zuerst in ein reines Blau, dann bei weiterem Wasserzusatz in Violett übergeht; sie zeigen also ein ganz ähnliches Verhalten wie das Saffranin, und die verschiedenen Färbungen sind wohl auf die Existenz verschiedener Reihen von Salzen zurückzuführen. Reduktionsmittel, z. B. Schwefelammonium, verwandeln, zumal in der Wärme, die Farbbasen (und ihre Salze) in ebenfalls identische Leukobasen, welche aus verdünntem heissem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln oder Blättern krystallisiren, in Wasser wenig, aber auch in Aether sehr wenig mit gelber Farbe löslich sind, und deren Sulfate in Wasser sich schwer lösen. Die alkoholischen Lösungen der Farbbase besitzen bei violetter bis violettblauer Farbe prächtig rothbraune Fluoreszenz; die Farbe der Lösung geht durch Erhitzen derselben mehr in ein Violettroth und selbst Ponceau über. Für die Base des Lauth'schen Violetts ist von Koch<sup>1)</sup> die Formel  $C_{24}H_{20}N_6S_2$  aufgestellt worden.

	Ber. für $C_{12}H_9N_3S$	Gefunden (Koch)	
C	63.44	63.08	62.95 pCt.
H	3.97	4.63	4.69 »
N	18.50		17.94 pCt.
S	14.09		13.75 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2069.

Ber. für $C_{12}H_9N_3SHCl$		Gefunden	
N	15.93	15.70	— pCt.
Cl	13.47	13.60	13.54 »

Die von Koch mitgetheilten Zahlen stehen indess in genügender Uebereinstimmung mit der einfacheren Formel  $C_{12}H_9N_3S$ , welche sich durch die Synthese des Farbstoffs ergibt. Derselbe entsteht nach folgenden Gleichungen:



Dass in der That die Leukobase des Violetts zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als letzteres, geht aus besonderen Titrationsen mit Zinnchlorür hervor.

Das salzsaure Salz des synthetisch dargestellten Violetts bildet schön grün glitzernde Krystalle von violetterm Strich, und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_9N_3S, HCl$		Gefunden	
C	54.66	54.64	— pCt.
H	3.8	4.33	— »
S	12.14	—	12.26 »

Die beschriebenen Krystalle waren erhalten durch Behandeln der freien Farbbase mit wenig Salzsäure. Der ungelöste Rückstand löste sich in mehr Salzsäure, und beim Erkalten schieden sich längere nadelförmige Krystalle von gleicher Zusammensetzung ab:

Berechnet		Gefunden	
Cl	13.47	13.30	— pCt.
S	12.14	—	12.57 »

Die letzte Mutterlauge dieser Krystalle enthält sehr geringe Mengen eines anderen Farbstoffs, desselben, welcher aus dem  $\beta$ -Dinitrosulfoxyd entsteht. Daraus geht hervor, dass die Trennung der Nitroverbindungen beim Arbeiten nach obiger Vorschrift eine zwar ganz befriedigende, aber nicht absolute ist. Eine noch bessere Trennung herbeizuführen, ist bei der ausserordentlichen Aehnlichkeit der beiden Nitrosulfoxyde nicht gelungen; dagegen sind die aus ihnen resultirenden Farbstoffe leicht zu trennen (s. u.).

**Isomeres Violett ( $\beta$ -Violett).** Durch Reduktion des  $\beta$ -Dinitrodiphenylaminsulfoxyds und die beschriebene weitere Verarbeitung erhält man einen Farbstoff, welcher eine weit röthere Nuance als das Lauth'sche Violett besitzt, violetteroth färbt, und von letzterem z. B.

leicht dadurch zu unterscheiden ist, dass seine Lösung in wenig Salzsäure durch concentrirte Salzsäure nicht blau gefärbt wird, sondern die violettrothe Farbe beibehält. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe (das Isomere grün). Das salzsaure Salz desselben unterscheidet sich ausserdem durch seine beträchtlich leichtere Löslichkeit in Wasser bestimmt von dem Lauth'schen Violett, so dass eine Trennung beider keine Schwierigkeit bietet. Es krystallisirt bei scharfem Eindampfen der Lösung in dunklen Nadeln. Die Analysen ergaben, obschon wegen eines geringen Aschengehalts keine scharfen Zahlen erhalten wurden, die Zusammensetzung  $C_{12}H_9N_3S, 2HCl$ .

	Berechnet	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3S, HCl$
Cl	23.66	22.83 pCt.	(13.47 pCt.)
S	10.66	10.54 »	(12.14 »).

Aus diesen Zahlen, die noch weiter gestützt werden durch eine vorläufige approximativ stimmende Verbrennung, geht hervor, dass die isomere Farbbase im Unterschiede vom Lauth'schen Violett zweisäurig ist.

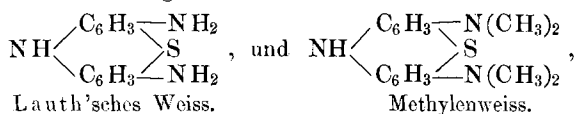
Zu ihrer Charakterisirung sei noch bemerkt, dass sie in Wasser sehr wenig (mit rother Farbe), besser in Alkohol sich löst; dass Benzol sie kalt sehr wenig, heiss etwas mehr mit orangegelber Farbe, Ligroin kalt kaum, heiss wenig, Chloroform kalt wenig, heiss etwas mehr mit orangerother Farbe löst.

Das oben beschriebene schwächer nitrirte Produkt, welches hauptsächlich Mononitrodiphenylaminsulfoxyd enthält, liefert bei der Reduktion einen Farbstoff von rötherer Nuance wie das Lauth'sche Violett.

Auch die Nitirungsprodukte des Methylthiodiphenylamins werden leicht zu farblosen Basen reducirt, welche theilweise mit  $SnCl_2$  und mit  $ZnCl_2$  farblose, schön krystallisirende Salze geben. Dieselben sind noch nicht genügend untersucht. Die reducirte entzinnte Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

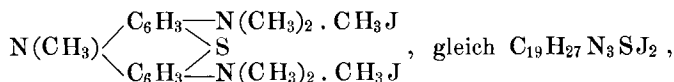
Methylenblau. Meiner schon ausgesprochenen Ansicht gemäss steht das Methylenblau in naher Beziehung zum Lauth'schen Violett und ist als ein Homologes desselben zu betrachten.

Es ist mir gelungen, für diese Anschauung einen experimentellen Beweis zu erbringen. Betrachtet man die aufgestellten Formeln der beiden Leukoverbindungen:

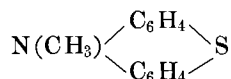


so sieht man, dass zwei derartig constituirte Substanzen bei durch-

greifender Methylierung ein und dasselbe Endprodukt ergeben müssen, nämlich die Substanz



welche man als ein Pentamethyldiamidothiodiphenylamin-dijodmethylat bezeichnen könnte. Den Eintritt von mehr Methylgruppen kann man nicht erwarten, da, wie besondere Versuche gezeigt haben, das Methylthiodiphenylamin



sich nicht mehr mit Jodmethyl vereinigt, wie denn auch das Phenylsulfid kein Sulfinjodid giebt.

Dass sich Methylenweiss durch Jodmethyl in ein schön krystallisirendes Jodmethylat verwandelt, ist von mir bereits vor Jahresfrist mitgetheilt worden. Ich habe diesem Jodid damals, weil ich dem Methylenweiss noch die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$  zuschrieb, die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{S} + 2\text{CH}_3\text{J}$ , gleich  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}_2$  zuertheilt, indess stimmen die analytischen Resultate eben so wohl zur um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}_2$ :

	Berechnet	Gefunden	
C	39.11	39.30	— pCt.
H	4.63	4.90	— »
J	43.57	—	43.27 »

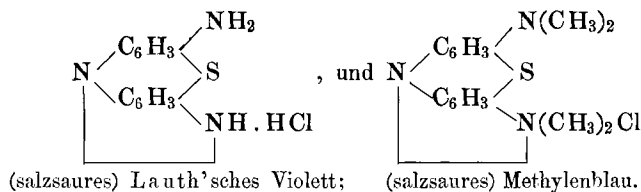
Dasselbe Jodmethylat wird nun, wie die von Hrn. J. Simon ausgeführten Versuche gezeigt haben, in der That erhalten, wenn man das Lauth'sche Weiss mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit auf 90—100° erhitzt (die günstigsten Bedingungen sind noch genauer zu fixiren). Bei richtigem Verlauf der Reaktion stellt der Röhreninhalt eine gelbliche, aus Nadeln bestehende Krystallmasse dar, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser zunächst in (meist gelblich gefärbten) Blättern, später, bei weiterer Reinigung, — genau wie das Jodmethylat aus Methylenweiss, auch in Nadeln — erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem löslich (die Lösung besitzt meist schwach violettrote Farbe), und wird von Alkohol nur wenig aufgenommen. Das bei etwa 60° getrocknete Produkt ergab folgende analytische Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
C	39.11	39.28	— pCt.
H	4.63	4.63	— »
J	43.57	—	43.54 »



Dies Pentamethyldiamidothiodiphenylamidijodmethylat wird von warmer Natronlauge nicht zersetzt. Ueber die weiteren Eigenschaften soll bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Die vorliegenden Resultate genügen, in Verbindung mit der früher bereits besprochenen Bildung des Methylenblaus aus dem Tetramethyldiamidodiphenylamin, um die Constitution des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus festzustellen. Für die Leukobasen gelten die früher vermutheten, oben gegebenen Formeln, das Lauth'sche Weiss ist also Diamidothiodiphenylamin, das Methylenweiss Tetramethyldiamidothiodiphenylamin. Die Farbstoffe selbst besitzen daher mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitution:



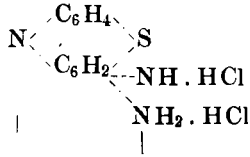
Die Base des Violetts ist daher als eine Ammoniak-, die des Blaus als eine Ammoniumbase aufzufassen. Mit dieser Auffassung stehen die Eigenschaften der Substanzen in erwünschter Uebereinstimmung; so wird das Violett aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt und dann von Aether aufgenommen, während die freie Blaubase nicht in analoger Weise sofort abgeschieden resp. von Aether gelöst wird.

Ihrem chemischen Charakter nach erscheinen nunmehr die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Thiodiphenylamin gewissermassen in der Mitte stehend zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den Azofarben; wie bei letzteren scheint in ihnen der Farbstoffcharakter durch die gegenseitige Bindung der Stickstoffatome bedingt zu sein; auch ihre bemerkenswerthe Beständigkeit erklärt sich nach obigen Constitutionsformeln durch den festen Zusammenhang der (sowohl durch Schwefel als durch Stickstoff verbundenen) Benzolreste  $\text{C}_6\text{H}_3$ .

Bezüglich der Stellung, welche die Stickstoffatome und der Schwefel in diesen Benzolkernen einnehmen, ist durch die Bildung des Lauth'schen Violetts und des Methylenblaus aus *p*-Phenylendiamin resp. *p*-Amidodimethylanilin die Parastellung der beiden Benzolkernen gemeinsamen Stickstoffatoms zu den beiden anderen Stickstoffatomen unzweifelhaft.

Hingegen ist für das isomere Violett zu vermuthen, dass entweder beide Amidogruppen (der Leukobase) an ein und demselben Benzolkern sich befinden, oder, falls sie sich auf beide Benzolreste vertheilen, sie doch nicht beide zu dem dritten Stickstoff in Parastellung sich befinden. Nach ersterer Anschauung, welche auch durch die zwei-

werthige Natur der Farbbase gestützt wird, wäre die Constitution ihres Salzsäuresalzes die folgende:



Mit diesen Darlegungen dürfen wohl die von anderer Seite [Schultz<sup>1)</sup>, Erlenmeyer und Möhlau<sup>2)</sup>] in Vorschlag gebrachten Formeln des Methylenblaus als erledigt betrachtet werden, wie denn auch Dr. Möhlau sich kürzlich obiger Methylenblauformel bereits angeschlossen hat.

Es bleibt nun die noch immer zweifelhafte Frage zu erledigen, ob man durch Methylierung das Lauth'sche Violett in Methylenblau überführen kann. Auf diesen Punkt gedenke ich in einer demnächstigen Mittheilung näher einzugehen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. H. Sattler, meinem seitherigen Privatassistenten, für seine vielfache unermüdliche Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

<sup>1)</sup> G. Schultz, Theerfarben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI.

### Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 1, S. 113, Z. 11 v. u. lies: »β-Nitronaphtylamin« statt »β-Nitroacetnaphtalid«.

» » » 1, » 113, » 11 v. u. lies: »C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>N<sup>I</sup>O<sub>2</sub><sup>IV</sup>«  
 statt »C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sup>I</sup>H<sub>2</sub>N<sup>II</sup>O<sub>2</sub>«.

» » » 1, » 113, » 14 v. u. lies: »Constitution« statt »Construktion«.

» » » 3, » 277, » 17 v. o. lies: »keinen« statt »einen«.

» » » 3, » 319, » 17 v. o. lies: »Ortho-Diaminen« statt »Diaminen«.

» » » 3, » 319, » 12 v. u. lies: »Ortho-Phenylendiamin« statt »Phenylendiamin«.

» » » 3, » 322, » 6 v. u. lies: »Benzil« statt »Benzol«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. März 1884 im Saale der  
 Bauakademie am Schinkelplatz.