

säuren, so mischt man die wässrige Lösung ihrer Salze mit dem Reductionsmittel. Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich indessen mit den Kaliumsalzen und mit Zinnoxidkali zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser krystallisiren als die Natriumsalze.

Gewöhnlich krystallisirt dann das betreffende Salz beim Erkalten ohne Weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure aus, verdampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation, und trennt eventuell schliesslich noch den Azokörper vom Kaliumcarbonat durch wässrigen Alkohol.

Diese Methode wurde durch Darstellung von Azobenzol, Azopara- und Orthotoluol, Azobenzoldisulfosäure und Azorthotoluoldisulfosäure auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Nur zur Bereitung von Azonaphtalin hat sich dieselbe ebenso wie alle anderen bisher bekannten directen Methoden ungeeignet erwiesen.

Herrn Dr. G. Ebert, der mir bei der Ausarbeitung dieser Methode behülflich gewesen ist, sage ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank.

Charlottenburg, Organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

566. Richard Möhlau: Zur Kenntniss der Indophenole und Indoaniline.

[II. Mittheilung.]¹⁾

[Aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]

(Eingegangen am 10. November.)

Nach den Untersuchungen von Bindschedler, Caro, Nietzki und Witt liefert bekanntlich die gemeinsame Oxydation von Paradiaminen und Paraamidophenolen einerseits und von Aminen und Phenolen andererseits eine grosse Zahl von Farbstoffen, welche theils der Safranin-, theils der Indophenol-Indoanilingruppe angehören, theils aber als Zwischenproducte auftreten, die, mehr oder weniger unbeständiger Natur, unter geeigneten Bedingungen in Glieder der einen oder anderen Farbstoffreihe überführbar sind.

¹⁾ I. Mittheilung diese Berichte XVI, 2843. Bezüglich der Nomenclatur vergl. auch V. v. Richter, Organische Chemie, IV. Aufl., S. 654.

So giebt nach Nietzki das blaue Oxydationsproduct aus Paraphenyldiamin und Anilin, das Phenylblau, beim Erhitzen in Gegenwart von Anilinsalz Phenylensafranin, Bindschedler's Dimethylphenylengrün bei der gemeinsamen Oxydation mit Anilin Tetramethylphenylensafranin, Witt's Toluylblau beim Kochen seiner wässrigen Lösung das safraninartige Toluylroth.

Diesen die Bildung von Safraninen bewirkenden Reactionen können solche gegenübergestellt werden, welche die Entstehung von Indophenolen und Indoanilinen veranlassen.

Zur Begründung dessen sei zunächst an eine Umsetzung erinnert, deren ich vor einigen Jahren ¹⁾ andeutungsweise gedachte, indem ich die Blaufärbung des Dimethylphenylengrüns bei seiner Vereinigung mit Alkalien auf die

Bildung von Phenolblau

zurückführte. Die genauere Untersuchung hat die Berechtigung dieser Angabe dargethan.

Fügt man zu 10 Theilen Dimethylphenylengrün (Chlorzinkdoppelsalz), in 500 Theilen Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur 10 Theile Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.4, so nimmt die Lösung eine blaue Farbe an und es scheiden sich aus ihr blaue Flocken ab. Behufs Isolirung des Phenolblaus habe ich es zweckmässig gefunden, der Reactionsflüssigkeit alsbald 150 Theile einer 10procentigen Traubenzuckerlösung zuzugeben und bis zum Sieden zu erwärmen. Dabei entwickelt sich Dimethylamin in reichlicher Menge und schliesslich wird eine röthlich gefärbte Lösung erhalten, welche schnell abgekühlt und von ausgeschiedenem Zinkoxyd abfiltrirt, sich in Berührung mit Luft unter Sauerstoffabsorption energisch bläut. Durch das Einleiten eines Luftstromes wird dieser Oxydationsprocess unterstützt. Zugleich scheidet sich das Phenolblau zunächst harzig, dann krystallinisch ab. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 70 pCt. der theoretischen.

Aus siedendem Wasser krystallisirt das Phenolblau in stahlblauen, glänzenden, nadelförmigen Prismen, welche bei 100° ²⁾ getrocknet, wobei sie sich etwas dunkler färben, wasserfrei sind. Aus Alkohol werden ausgebildete, prismatische, bronceglänzende Krystalle erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2855.

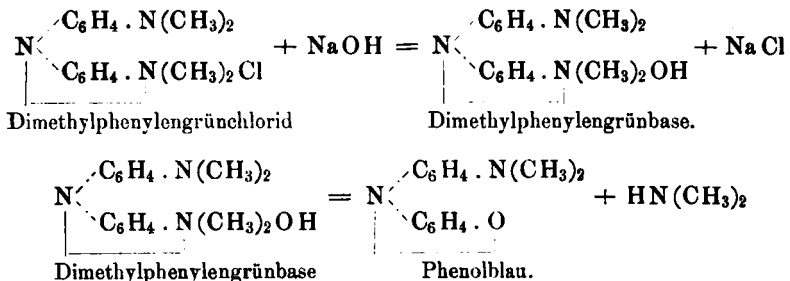
²⁾ Wird die Verbindung dieser Temperatur längere Zeit ausgesetzt, so verändert sie sich; man erkennt dies leicht daran, dass sie sich nun nicht mehr in Alkohol löst. Verschiedene Analysen deuten darauf hin, dass bei längerem Kochen der wässrigen Lösungen eine theilweise Reduction des Phenolblaus eintritt.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	74.34	74.12 pCt.
H	6.19	6.66 »

Von verdünnter und concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen; die Lösungen halten sich in der Kälte ziemliche Zeit unverändert, erwärmt werden sie schnell zersetzt, indem die blaue Farbe durch Violett in ein mattes Rosa übergeht oder Farblosigkeit eintritt. Bewirkt man die Zersetzung mittelst einer zur Lösung eben hinreichenden Menge mässig concentrirter Schwefelsäure, so krystallisiren beim Erkalten blassgelbe Nadelchen von Chinon aus, während Dimethylparaphenylendiamin gelöst bleibt.

Was die Bildungsweise des Phenolblaus aus dem Dimethylphenylengrün anbetrifft, so findet dieselbe ihr Analogon in derjenigen des Dimethylthionolins¹⁾ aus der Methylenblaubase. Man darf annehmen, dass zunächst die Base des Dimethylphenylengrüns entsteht, welche unter Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau liefert.



Das Auftreten von Dimethylamin bei der Reaction wurde besonders nachgewiesen, indem dasselbe in Salzsäure aufgefangen und durch Zugabe von Platinchlorid, Eindampfen und Reinigen in das in goldgelben, glänzenden Prismen krystallisirende Platindoppelsalz verwandelt wurde.

Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $[\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$		
Pt	38.99	39.03 pCt.

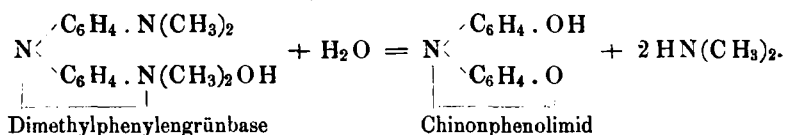
Bildung von Chinonphenolimid.

Wird die eben beschriebene Operationsweise bei der Phenolblaubildung derartig abgeändert, dass man eine grössere Menge Natronlauge anwendet und die Reactionsflüssigkeit vor Zugabe der Trauben-

¹⁾ A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 230, 169.

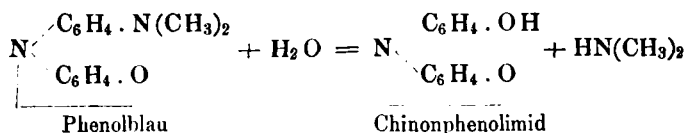
zuckerlösung zum Sieden erhitzt, im Uebrigen aber wie angegeben verfährt, so enthält das Filtrat nach Abscheidung des Phenolblaus ausser Spuren desselben auch das blaue Natriumsalz des Chinonphenolimids ist.

Das gleichzeitige Auftreten des letzteren neben Phenolblau bei dessen Entstehung aus dem Dimethylphenylengrün lässt sich derjenigen des Thionols aus der Methylenblaubase an die Seite stellen.



Es lässt sich ferner leicht zeigen, dass auch Phenolblau unter dem Einflusse der Alkalihydroxyde in Chinonphenolimid verwandelt wird.

Fügt man zu einer gesättigten, siedenden, wässrigen Lösung von Phenolblau etwas Natronlauge, so springt unter Dimethylaminentwicklung alsbald die Farbe durch Violett in Roth bezüglich Rosa um¹⁾. In der Kälte und bei Zutritt von Luft stellt sich wieder Blaufärbung her; aber die Lösung zeigt nun nicht mehr die Eigenschaften derjenigen des Phenolblaus, sondern des Chinonphenolimids, welches gemäss der Gleichung:



entstanden ist. Seine neue Bildungsweise liefert zugleich ein weiteres Argument für die Richtigkeit der ihm zuertheilten Formel.

Auf einen Vorgang ähnlicher Art wie die vorstehend behandelten lässt sich auch die

Bildung von α -Naphtholblau

bei folgender Verfahrungsweise zurückführen.

Werden 32.5 Theile (1 Mol.) salzsaures Nitrosodimethylanilin in 2500 Theilen Wasser gelöst mit der nöthigen Menge Zinkstaub reducirt und wird die vom überschüssigen Zink abfiltrirte und mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit 31 Theilen (1 Mol.) salzsaurem α -Naphtylamin, in 500 Theilen Wasser gelöst, versetzt, so scheidet die gelb gefärbte, kalte Lösung bei der allmählichen Vereinigung mit

¹⁾ Ob dieser Farbenwechsel auf die Bildung eines Hydroxylaminderivates (vergl. diese Berichte XVI, 2846) oder von Leukochinonphenolimid zurückzuführen ist, war nicht zu constatiren.

einer solchen von 30 Theilen Kaliumbichromat in 500 Theilen Wasser einen blauen, flockigen Niederschlag (ca. 40 Theile) ab, welcher durch Filtration gesammelt und durch häufiges Auswaschen mit Wasser vorläufig gereinigt wird.

Derselbe ist chromhaltig und besteht aus zwei Körpern, dem α -Naphтолblau und einer blauen Farbbase¹⁾, welche sich in Säuren leicht mit rother Farbe löst und aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder in blauen Flocken gefällt wird. Da letztere Substanz im Gegensatze zum α -Naphтолblau keine alkalilösliche Leukoverbindung bildet, so lässt sich eine Trennung beider beispielsweise in der Art bewirken, dass man die Farbpaste mit 500 Theilen Wasser, 50 Theilen Natronlauge vom specifischen Gewichte 1.4 und 100 Theilen einer 10procentigen Traubenzuckerlösung mischt, einige Zeit auf 80° erwärmt und filtrirt. Das abgekühlte Filtrat absorbiert lebhaft Sauerstoff unter Blaufärbung, welche das Einleiten eines Luftstromes wesentlich begünstigt; zugleich scheidet sich das α -Naphтолblau krystallinisch ab.

Es wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und in blauvioletten, bronceglänzenden, zackigen Krystallen erhalten, welche bei der Analyse die Formel $C_{13}H_{16}N_2O$ bestätigende Zahlen lieferten.

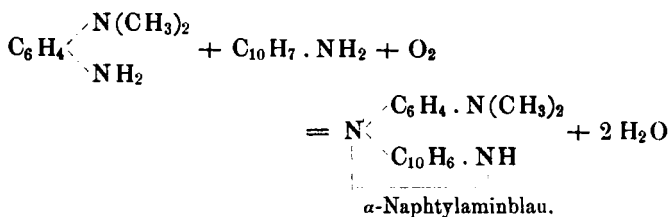
	Berechnet	Gefunden
C	78.26	78.11 pCt.
H	5.80	6.22 »

Die völlige Identität mit dem nach anderen Methoden entstehenden α -Naphтолblau wurde durch eingehende Vergleichung ausser allen Zweifel gesetzt.

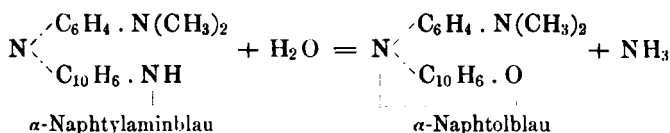
Das α -Naphтолblau ist wie das Phenolblau in Alkohol leichter löslich als in Aether, in Wasser dagegen gänzlich unlöslich. Von Essigsäure und von Mineralsäuren wird es mit gelber Farbe aufgenommen und durch letztere in der Kälte alsbald in α -Naphтоchinon und Dimethylparaphenylendiamin gespalten.

Man sollte erwarten, dass die gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α -Naphтыламин zum α -Naphтыламинblau führen würde.

¹⁾ Nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. A. Schlieper, welchem ich vor zwei Jahren eine Probe davon übersandte, scheint dieser Farbstoff ein brauchbares Baumwollenblaugrau und seines reinen Tones und seiner leichten Application halber speciell als Ueberdruckfarbe über fertige Sachen technisch verwendbar zu sein. Ich habe von seiner genaueren Untersuchung Abstand genommen, da sich die Herren Nietzki und Witt dieses Arbeitsgebiet inzwischen reservirt haben.



Es scheint jedoch, dass selbiges noch unbeständigerer Natur ist als das Lauth'sche Violett oder Thionin, welches durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Ammoniak in Thionolin¹⁾ übergeht, und diesem analog sich im Augenblicke der Bildung in α -Naphtolblau verwandelt.



In der That enthalten die Ablaufwässer von der Blaudarstellung nicht unbeträchtliche Mengen von Ammoniak.

Indem ich hiermit zugleich weitere Beweise für die Richtigkeit der seiner Zeit ausgesprochenen Vermuthung, dass Phenolblau als Chinondimethylanilenimid und α -Naphtolblau als α -Naphtochinondimethylanilenimid aufzufassen sei, erbracht zu haben glaube, sei noch gestattet, auf die nun in mehreren Fällen beobachtete bemerkenswerthe Leichtigkeit hinzuweisen, mit welcher der zum Stickstoff in Parastellung befindliche Dimethylaminrest unter dem Einflusse des Alkali-hydroxydes durch Hydroxyl bezüglich Sauerstoff ersetzt wird. Das Nitrosodimethylanilin verwandelt sich in Nitrosophenol, das Tetramethylthioninhydroxyd (Methylenblaubase) in Dimethylthionin (Methylenviolett) und in Thionol, das Dimethylphenylengrün in Phenolblau und in Chinonphenolimid, und auch das Trichlorchinondimethylanilenimid entwickelt Dimethylamin, um scheinbar das entsprechende Trichlorchinonphenolimid zu bilden und damit eine weitere directe Beziehung zwischen der Indophenol- und der Indoanilinreihe zu vermitteln.

¹⁾ A. Bernthsen, loc. cit.