

kohol und Ligroin, ferner aus einem Gemisch von Aether und Ligroin, wurde der Schmelzpunkt $91 - 91.5^{\circ}$ constant. Die bei diesen Reinigungsversuchen gemachte Beobachtung, dass der Schmelzpunkt nur durch häufiges Umkrystallisiren von 87° nach und nach bis 91° stieg, legt die Vermuthung nahe, dass hier, wie öfters beobachtet, in Folge intermolekularer Umlagerung während der Reaction der α - und β -

p-Hydroxyanilinoisobuttersäureäthylester,

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ und

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,

neben einander entstehen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.

Gef. » » 64.38, » 7.52, » 6.37.

Die Substanz stellt glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen dar, die in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse den sub 4 und 5 beschriebenen Körpern durchaus ähnlich sind.

Eine Ausbeutebestimmung, in der oben beschriebenen Weise mit 32.7 g Base durchgeführt, ergab im Ganzen 4.6 g Ester.

Die Fehler, die naturgemäss diesen quantitativen Bestimmungen anhaften, veranlassen mich, von einer Speculation über das Verhältniss der Ausbeuten abzusehen. Jedenfalls aber ist auch hier die Ausbeute an Isobutylderivat die relativ geringste.

An der Ausführung der beschriebenen Versuche haben sich die HH. Dr. H. Guntrum, stud. König und Blumfeld betheiligt, denen ich für ihre geschickte Hülfe meinen Dank auch an dieser Stelle ausspreche.

516. E. Noeltig und E. Fourneau: Ueber die Reductionsproducte der nitrirten Dimethylaniline.

(Eingegangen am 22. November.)

Von den in der folgenden, vor 6 Jahren ausgeführten und von Fourneau als Doctor-Dissertation benutzten Arbeit beschriebenen zahlreichen Körpern sind in der Zwischenzeit einige von Lauth¹⁾ untersucht worden. Obgleich unsere Resultate mit denen des genannten Forschers übereinstimmen, geben wir sie hier noch einmal des Zusammenhanges wegen wieder, umsomehr da manche Beobachtungen desselben durch die unsrigen ergänzt werden.

Nitrirung des Dimethylanilins.

Diese Operation wurde nach den Vorschriften von Groll²⁾ ausgeführt: 2 kg Dimethylanilin wurden in 40 kg Schwefelsäure von

¹⁾ Bull. soc. chim. 7, 469 ff.

²⁾ Diese Berichte 19, 198.

66° gelöst, und eine Mischung von 1930 g Salpetersäure von 38° und 600 g Schwefelsäure von 66° zugegeben. Am folgenden Tage wurde die Flüssigkeit in 50 l Wasser gegossen, denen 50 kg Eis zugesetzt waren, und Natronlauge zugegeben, bis rothe Krystalle von *m*-Nitrodimethylanilin auszufallen begannen. Das *p*-Derivat wurde nun abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch weiteren Alkali-Zusatz das *m*-Derivat ausgefällt. Die noch stark gefärbte Endlauge wurde mit überhitztem Dampf destillirt, das Destillat mit Toluol extrahirt, und diese Lösung mit mässig concentrirter Salzsäure geschüttelt. Aus der sauren Lösung wurde durch Ammoniak *m*-Nitrodimethylanilin und wenig Dimethylanilin gefällt; die Toluollösung hinterliess beim Verdampfen *p*-Nitrodimethylanilin und Spuren eines gelben Oeles, das vielleicht aus *o*-Derivat bestand, dessen Menge aber zur Untersuchung nicht ausreichte.

Das *m*-Derivat wurde von dem viel schwerer löslichen *p*-Derivat durch Krystallisation aus Alkohol leicht gereinigt. Andererseits ist das *p*-Nitrodimethylanilin von anhaftendem *m*-Derivat sehr schwer zu befreien. Am besten gelingt dies durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und nachfolgende Extraction mit Ligroin, welches das *m*-Derivat aufnimmt.

Einige, bisher noch nicht beschriebene Salze des *m*-Nitrodimethylanilins mögen hier Erwähnung finden:

Chlorhydrat. Werden zur alkoholischen Lösung der Base nacheinander concentrirte Salzsäure und Aether zugesetzt, so fällt das Chlorhydrat in farblosen Nadelchen aus, die in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich sind.

Das schlechte Analysen-Resultat erklärt sich aus der geringen Beständigkeit des Salzes, das durch Wasser, ja sogar schon im Vacuum-Exsiccator, dissociirt. Es wurde deshalb eine gewogene Menge durch überschüssige *n*-Natronlauge zersetzt, die Base abfiltrirt, und im Filtrat der Alkali-Ueberschuss zurücktitrirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 17.53.
Gef. » » 16.38.

Saures Sulfat. Analog dem Chlorhydrat erhalten. Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser, welches nur in grossem Ueberschuss dissociirend wirkt, wenig löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 37.12.
Gef. » » 37.43.

Bemerkenswerth ist, dass, während die einfachen Basen (Anilin, Toluidin) nur schwer saure Salze bilden, die überdies unbeständig sind¹⁾, sowohl *m*-Nitro-, wie *m*-Azo- und *m*-Azoxy-Dimethylanilin vorzugsweise beständige saure Salze bilden.

¹⁾ Wellington und Tollens, diese Berichte 18, 3311.

Pikrat. Auf Zusatz von concentrirter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung zur concentrirten alkoholischen Lösung der Base fällt das Pikrat in grünlich-gelben Nadelchen, die in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind, aus.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

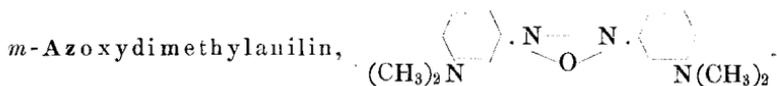
Procente: $C_6H_2(NO_2)_3OH$ 57.97.

Gef. » » 57.62.

Reduction des *m*-Nitrodimethylanilins.

Während bei der Reduction mit Eisen und Salzsäure Dimethyl-*m*-phenylendiamin entsteht ¹⁾, liefern schwächere Reductionsmittel folgende Producte: Alkoholische Kalilauge ein Gemenge von *m*-Azoxy- und *m*-Azo-Dimethylanilin, Zink in alkalisch-alkoholischer Lösung dasselbe Gemenge, oder *m*-Hydrazodimethylanilin, Natriumamalgam ebenso, Natriummethylat, das in verdünnter Lösung nicht reagirt, liefert bei äusserster Concentration glatt *m*-Azoxydimethylanilin.

Beim Behandeln des *m*-Azokörpers mit Zinnsalz, oder des Hydrazokörpers mit Säure erhält man ein Tetramethyldiamidobenzidin, (welches mit dem von Michler und Perger und Ulzer isomer ist) neben Dimethyl-*m*-phenylendiamin und einer dritten nicht genauer charakterisirten Base.



Beim Behandeln von *m*-Nitrodimethylanilin mit schwachen Reductionsmitteln bildet sich fast stets das Azoxyderivat, jedoch gleichzeitig mit dem Azokörper, von dem es wegen der grossen Aehnlichkeit beider sehr schwer zu trennen ist. Deshalb war es angezeigt, eine Methode zu suchen, nach welcher der Azoxykörper allein erhalten werde; als solche erwies sich nach zahlreichen Versuchen die Reduction mit Natriummethylat in höchst concentrirter Lösung, wobei der Azoxykörper in fast quantitativer Ausbeute sich bildet.

20 g *m*-Nitrodimethylanilin werden mit einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g Methylalkohol zunächst auf 100°, dann, zur Verjagung des Alkohols, auf 125° erhitzt, bis ein homogener Brei entstanden ist. Man erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei man durch Rühren und eventuelles Nachgiessen von Alkohol die Masse vor vollständigem Eintrocknen bewahren muss. Zu diesem Zwecke wurde ein geradwandiger Porcellanbecher mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein T-Rohr geführt war. Durch dessen seit-

¹⁾ Groll, diese Berichte 29, 198.

liche Oeffnung entweichen die Dämpfe, während das obere Ende wiederum durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein unten gekrümmter, oben mit Handhabe versehener Glasstab geführt wird.

Nach Beendigung dieser Operation wird mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Azoxykörper abfiltrirt, gewaschen, und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisirt. In Wasser ist er unlöslich, mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig. Er bildet derbe orange-rothe Krystalle vom Schmp. 88—89°. Mit Säuren giebt er farblose lösliche Salze.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O$.

Procente: C 67.60, H 7.04, N 19.71.

Gef. » » 67.78, » 7.08, » 20.07.

Das Chlorhydrat wird erhalten, indem man zur alkoholischen Lösung der Base überschüssige Salzsäure und dann Aether zusetzt. Es bildet weisse Nadelchen, die selbst in absolutem Alkohol gut löslich sind. Viel Wasser zersetzt das Salz.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl$.

Procente: Cl 19.88.

Gef. » » 19.95.

Das Chloroplatinat wird durch Zusatz von Platinchlorid zur sauren Chlorhydratlösung als gelber, krystallinischer, in Wasser und Alkohol wenig löslicher Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 28.02.

Gef. » » 28.10.

Das saure Sulfat wird analog dem Chlorhydrat erhalten. Es bildet farblose Nadeln, die in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 40.83.

Gef. » » I 41.02, II 40.90.

Das Oxalat wird erhalten durch Auflösen der Base in heisser, überschüssiger, wässriger Oxalsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in blassgelben Nadelchen aus. Leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol; gegen Wasser beständiger, als das Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2C_2H_2O_4$.

Procente: $C_2H_2O_4$ 38.79.

Gef. » » 38.52.

Das Pikrat, gewonnen durch Fällen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure, bildet lebhaft rothe, glänzende, spitze Pyramiden. Etwas löslich in heissem Alkohol, wenig in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2 C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$.

Procente: $C_6H_5(NO_2)_3OH$ 61.72.

Gef. » » 61.85.

Das Ferrocyamid wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung der Base mit nach Liebig¹⁾ bereiteter alkoholischer Ferrocyanwasserstoffsäure. Blassgelbe Nadelchen, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{20}N_4O \cdot H_4FeCy_6$.

Procente: Fe_2O_3 16.00.

Gef. » » 15.59.

Methylierung von *m*-Azoxyanilin.

Zur Identificirung des *m*-Azoxydimethylanilins sollte derselbe Körper durch Methylierung des *m*-Azoxyanilins dargestellt werden. — In einer vor 10 Jahren ausgeführten, aber nicht veröffentlichten Arbeit haben Rosenstiehl und Noelting nachgewiesen, dass das Haarhaus'sche²⁾ Hydrazoanilin Azoxyanilin ist, indem sie es einerseits durch heisse conc. Schwefelsäure in 2 isomere Oxyazoaniline, andererseits nach Sandmeyer in Bibromazoxybenzol überführten, welches mit dem von Gabriel³⁾ beschriebenen identisch war. —

Das *m*-Azoxyanilin wurde von demselben folgendermaassen gewonnen, und auch von uns jetzt in der gleichen Weise dargestellt.

50 g *m*-Nitrilanilin werden in 1 L Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen kochend filtrirt, und allmählich 50 g Zinkstaub und 300 cem Natronlauge von 38° B. zugegeben. Man lässt ungefähr 2 Stunden kochen — (das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die Dämpfe nicht mehr nach Nitrilanilin riechen und die Lösung farblos wird) — filtrirt nach dem Erkalten, und entzieht dem zinkhaltigen Niederschlage das *m*-Azoxyanilin durch siedenden Alkohol. Beim Erkalten scheidet es sich in hübschen gelben Nadeln vom Schmp. 150° ab. — Die Methylierung geschieht entweder durch Erhitzen des Bromhydrats mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100°, oder durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl unter denselben Bedingungen.

Das Bromhydrat wird durch Auflösen der Base in überschüssigem conc. Bromwasserstoff, und Fällen mit Alkohol und Aether in Form von weissen Nadeln erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O \cdot 2HBr$.

Procente: Br 41.41.

Gef. » » 41.30.

Methylierung mittels des Bromhydrats. Das Bromhydrat wird mit einem kleinen Ueberschuss Methylalkohol einige Stunden im

¹⁾ Ann. d. Chem. 65, 224. ²⁾ Ann. d. Chem. 135, 164. ³⁾ Diese Berichte 9, 1405.

Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser aufgenommen; beim Uebersättigen mit Ammoniak fällt ein orangerother Niederschlag, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Er zeigt alle Eigenschaften des aus *m*-Nitrodimethylanilin erhaltenen *m*-Azoxydimethylanilins. In der Mutterlauge findet sich etwas Brommethyl-Additionsproduct.

Methylirung mittels Methyljodids. 2 g *m*-Azoxyanilin, 6 g Methyljodid, 1 g Soda und 20 g Methylalkohol werden 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Rohr angefüllt mit kleinen gelben Krystallen, die abgepresst und zur Entfernung des Jods mit wässriger Schwefligsäure-Lösung behandelt werden. Aus Wasser krystallisirt, erweisen sie sich als Jodmethylat des *m*-Azoxydimethylanilins. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Aether und Benzol. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O(CH_3J)_2$.

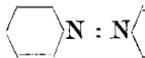
Procente: J 44.71.

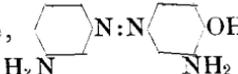
Gef. » » 44.47, 44.39.

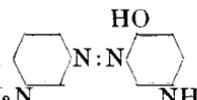
Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird es leicht in die Ammonium-Base übergeführt. Diese ist sehr unbeständig. Schon bei mehrmaligem Abdampfen der Lösung wird Methylalkohol abgespalten.

Das gleiche Jodmethylat wird durch Behandeln des *m*-Azoxydimethylanilins mit Methyljodid in geschlossenem Rohr erhalten.

Durch diese Versuche wird die Constitution des vorliegenden *m*-Azoxydimethylanilins, wie die des *m*-Azoxyanilins von Rosenstiehl und Noelting festgelegt.

Umlagerung des *m*-Azoxydimethylanilins mit conc. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure erhielten Wallach ¹⁾ in Gemeinschaft mit Belli und Kiepenheuer aus Azoxybenzol Oxyazobenzol, , Rosenstiehl und

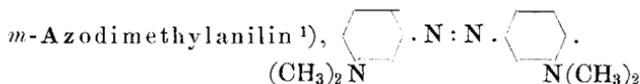
Noelting aus *m*-Azoxyanilin 2 Oxyazoaniline, 

und .

Die gleiche Reaction wurde auf *m*-Azoxydimethylanilin angewandt. 1 Theil wurde mit 10 Theilen Schwefelsäure von 100 pCt. während 3 Stunden auf 110° erhitzt, wobei die Farbe der Lösung von Orange in Roth umschlug. Man gießt in Wasser und übersättigt mit Natronlauge; der sich ausscheidende braune Niederschlag löst sich in noch

¹⁾ Lauth l. c.

mehr Natronlauge mit dunkel rothbrauner Farbe. Wird diese Lösung filtrirt, um sie von etwas Harz zu befreien, und mit Kohlensäure gefällt, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der jedoch an der Luft ausserordentlich rasch dunkel und schmierig wird, sodass es trotz vielfacher Versuche nicht möglich war, den Körper rein zu erhalten. Wahrscheinlich befindet sich die Hydroxyl-Gruppe in *o*-Stellung zur $N(CH_3)_2$ -Gruppe.



Der Körper wird am leichtesten rein erhalten, wenn man die Reduction des Nitrokörpers bis zur Bildung des Hydrazoderivats gehen lässt, das sich glatt zum Azokörper zurückoxydiren lässt.

Zu einer Lösung von 100 g *m*-Nitrodimethylanilin in 500 ccm Alkohol werden langsam 125–150 g Zinkstaub und 50–50 ccm Natronlauge von 38° B. zugegeben. Eine zu grosse Menge Zinkstaub wirkt in doppelter Weise schädlich: einmal wird dadurch die Bildung von Dimethyl-*m*-Phenylendiamin befördert, andererseits wird durch Zusammenballen der Masse ein Theil des Nitrokörpers der Reaction entzogen. An Natronlauge genügt etwa der fünfte Theil der theoretisch erforderlichen Menge — was übrigens, wie wir später sehen werden, keineswegs für alle derartigen Reductionen zutrifft. — Im vorliegenden Falle verfährt man am besten wie folgt:

Zur warmen alkoholischen Lösung des Nitrokörpers fügt man etwa den dritten Theil der erforderlichen Zink-Menge und einige Tropfen Natronlauge. Es beginnt alsbald eine heftige Reaction, die etwa 20 Minuten anhält. Wird sie schwächer, so fügt man abwechselnd kleine Mengen Zink und Natronlauge hinzu, bis 125 g Zink verbraucht sind, und eine neue Menge Natronlauge keine sichtbare Reaction mehr hervorruft. Man erhitzt dann noch auf dem Wasserbade, bis die anfangs rothe Lösung schwach gelb geworden ist (etwa 20 Min.). Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten prachtvolle rothe Nadeln ab. Das abfiltrirte Zinkoxyd wird mit den alkoholischen Mutterlauge, dann mit viel Alkohol von dem in beträchtlicher Menge anhaftenden Azokörper befreit. Die vereinigten Laugen werden stark concentrirt und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag nebst den zuerst ausgeschiedenen Krystallen wird gut gewaschen und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisirt. Das *m*-Azodimethylanilin bildet schöne rothe Nadeln vom Schmp. 118°, die unlöslich sind in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Benzol. Mit Säuren bildet es lösliche Salze, die sich in folgenden Punkten von denen des Azoxykörpers unterscheiden: 1. sie sind orange gefärbt (jene farblos), 2. sie sind gegen Wasser beständiger,

¹⁾ Lauth, l. c.

3. sie sind beträchtlich schwerer löslich und krystallisiren gut, meist in Tafeln, während jene schwierig, und zwar in Nadeln, krystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4$.

Procente: C 71.64, H 7.46, N 20.89.

Gef. » » 71.72, » 7.50, » 21.04.

Das Chlorhydrat, erhalten durch Auflösen der Base in concentrirter Salzsäure und Fällen mit Alkohol und etwas Aether, bildet goldgelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop als regelmässige Sechsecke erscheinen. Durch viel Wasser theilweise zersetzt, sehr leicht löslich in angesäuertem Wasser, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$.

Procente: Cl 18.83.

Gef. » » 18.94, 18.71.

Das Chloroplatinat wird durch Vermischen der sauren Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid-Lösung als oranger krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 28.30.

Gef. » » 28.51.

Das Sulfat, analog dem Chlorhydrat dargestellt, bildet gelbglänzende rhombische Blättchen, die leicht löslich sind in Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, schwer in absolutem. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100^0 abgeben.

Analysen: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2SO_4 39.20, H_2O 7.20.

Gef. » » 39.33, 39.17, » 7.06.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 42.24.

Gef. » » 42.06.

Das Oxalat wird analog dem des Azoxykörpers erhalten. Orange-glänzende rhombische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_2H_2O_4$.

Procente: $C_2H_2O_4$ 40.18.

Gef. » » 39.87.

Das Pikrat fällt als feinkrystallinisches gelbes Pulver beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure. Selbst in siedendem Alkohol fast unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$.

Procente: $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ 63.09.

Gef. » » 63.02.

Das Ferrocyanid wird analog dem des Azoxykörpers als gelber krystallinischer, wenig alkohol-löslicher Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4 \cdot H_4FeC_7O_6$.

Procente: Fe_2O_3 16.53.

Gef. » » 16.44.

Darstellung von *m*-Azoanilin.

In derselben Weise, wie das *m*-Azoxydimethylanilin, sollte auch das *m*-Azodimethylanilin durch Methylierung des *m*-Azoanilins identificirt werden.

Das *m*-Azoanilin ist unter diesem Namen nicht beschrieben worden, gleichwohl aber hat es Graeff¹⁾ unter Händen gehabt, der es für Hydrazoanilin hielt. Der Irrthum wurde von Rosenstiehl und Noelting im Laufe einer nicht veröffentlichten Arbeit nachgewiesen, und zwar durch folgende Thatsachen: 1. mit Mineralsäuren liefert der Graeff'sche Körper kein Benzidinderivat, sondern lösliche Salze; 2. er ist selbst durch heisse Schwefelsäure nicht oxydirbar; 3. er ist nicht farblos oder schwach gefärbt, wie die Hydrazokörper, sondern lebhaft orangeroth. — Die Graeff'schen Analysen stimmen, bei der geringen Differenz in der procentigen Zusammensetzung beider Körper, so gut auf Azo-, wie auf Hydrazo-Anilin; dass in der That Azoanilin vorliegt, wurde direct durch Ueberführung des Graeff'schen Körpers (nach Sandmeyer) in das bei 150° schmelzende, von Gabriel²⁾ beschriebene *m*-Dijodazobenzol nachgewiesen, welches von dem bei 88—89° schmelzenden *m*-Dijodhydrazobenzol leicht zu unterscheiden ist. Das von Gebeck³⁾ durch Reduction von Nitrobenzol-azo-salicylsäure erhaltene angebliche Hydrazoanilin ist gleichfalls Azoanilin.

Wir stellten das Azoanilin in folgender Weise dar: Der bei der Darstellung des *m*-Azoxyanilins (s. o.) erhaltene Niederschlag von Azoxyanilin, Zink und Zinkoxyd wird in einer nicht zu grossen Menge Alkohol gelöst, mit 15 g Kalilauge und 15 g Zink versetzt, und einige Zeit im Sieden erhalten. Unter heftiger Wasserstoff-Entwicklung wird die Flüssigkeit fast farblos. Man filtrirt, laugt den Rückstand mit viel Alkohol aus, und fällt die stark eingedampften Laugen mit Wasser.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete der Niederschlag orangegelbe Nadeln vom Schmp. 144°. Mit conc. Schwefelsäure trat noch theilweise Umlagerung in Oxyazoanilin ein; der Körper wurde mit Hülfe dieser Reaction gereinigt, und schmolz nach mehrmaligem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol unscharf bei 154—156°. Das *m*-Azoanilin

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 341.

²⁾ Diese Berichte 9, 1410.

³⁾ Ann. d. Chem. 251, 193.

ist wenig löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol. Die Salze sind gelb und beständig.

Die Methylierung wurde nach den beiden, beim Azoderivat beschriebenen Methoden vorgenommen.

Das Bromhydrat bildet gelbe, leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösliche Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4 \cdot 2HBr$.

Procente: Br 42.78.

Gef. » » 13.20.

Bei der genau wie oben ausgeführten Methylierung bildete sich ein blauvioletter Farbstoff, vermuthlich ein Indulin. Diese Farbstoffbildung scheint nur bei unsubstituirten Azoanilinen stattzufinden, da das *m*-Azodimethylanilin mit Methyljodid das Jodmethylat giebt. Die Methylierung der Azobase mit Methyljodid und Soda lieferte gleichfalls einen violetten Farbstoff.

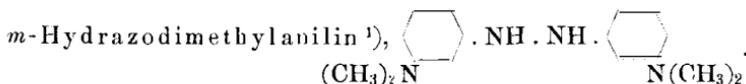
Das *m*-Azodimethylanilin-Jodmethylat, $J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$, wird erhalten durch Erhitzen des *m*-Azodimethylanilins mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlussrohr auf 100°. Die beim Erkalten sich bildenden orangegelben Krystalle werden mit Schwefligsäure behandelt und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bräunen sich bei 190° und schmelzen unter Zersetzung bei 230°. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4(CH_3J)_2$.

Procente: J 46.01.

Gef. » » 45.75.

Feuchtes Silberoxyd führt das Jodmethylat in die Ammoniumbase über, welche noch unbeständiger ist, als die des Azoxykörpers: sie zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung bereits vollständig in *m*-Azodimethylanilin und Methylalkohol.



Zu einer heissen Lösung von 15 g *m*-Azodimethylanilin in 100 g Alkohol fügt man nach und nach 150 g 3-procentiges Natriumamalgam, und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Während man einen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff durchleitet, destillirt man nun $\frac{2}{3}$ des Alkohols ab, und fällt mit ausgekochtem Wasser. Man trennt vom Quecksilber, saugt rasch ab, immer im Kohlensäurestrom, und wäscht zur Entfernung der gebildeten Natronlauge mit ausgekochtem Wasser. Der möglichst schnell zwischen Papier, dann im Vacuumexsiccator getrocknete

¹⁾ Von Lauth, l. c., erhalten, aber nicht isolirt.

Niederschlag wird in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Das in weissen Nadeln gefällte *m*-Hydrazodimethylanilin wird durch Krystallisation aus Aether völlig rein erhalten. Es ist äusserst löslich in Benzol, weniger in Alkohol, kaum in Ligroin. Schmp. 99—100°. In feuchtem Zustande oder in Lösung sehr oxydabel, ist es vollständig trocken ziemlich beständig. Durch Mineralsäure wird es in 2 oder 3 isomere Benzidin- oder Diphenylin- bzw. Semidin-Derivate umgelagert.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4$ (Hydrazokörper).

Procente: C 71.11, H 8.14, N 20.74.

Gef. » » 70.89, » 8.16, » 20.85.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4$ (Azokörper) Procente: C 71.64, H 6.46, N 20.90.

Tetramethyldiamidobenzidin¹⁾.

1. Reduction von *m*-Azodimethylanilin. Zu einer Lösung von 50 g *m*-Azodimethylanilin in 500 g Alkohol fügt man nach und nach 30 g Zinn gelöst in 200 g Salzsäure. Man erhitzt die anfangs rothe Lösung, bis sie über Braun in Grün übergegangen ist. Dann verjagt man $\frac{2}{3}$ des Alkohols, und giesst die violett gewordene Flüssigkeit unter guter Kühlung in viel überschüssige Natronlauge. Den braunen Niederschlag filtrirt man ab, löst ihn in Salzsäure, und fügt zu der violetten Lösung Ammoniak, bis sie grün wird. Ausgeschiedenes Zinnoxyd wird abfiltrirt, und das Filtrat durch weiteren Ammoniakzusatz gefällt. Die so erhaltene Base wird zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin krystallisirt. Ist sie noch gefärbt, so löst man sie in Alkohol, fügt Salzsäure im Ueberschuss zu, und fällt mit Aether. Durch Lösen des gut abgepressten Chlorhydrates in Wasser und Zersetzen mit Ammoniak erhält man die Base rein weiss. Die Ausbeute beträgt nur 20—25 pCt. an Tetramethyldiamidobenzidin.

2. Umlagerung von *m*-Hydrazodimethylanilin. Man thut am besten, den Hydrazokörper nicht zu isoliren, sondern die bei der Reduction des Nitrodimethylanilins erhaltene rohe Lauge aufzuarbeiten: man fügt nach beendeter Reduction 550 g Salzsäure auf 100 g Nitro-körper allmählich hinzu, erhitzt noch $\frac{1}{4}$ Stunde, und giesst die erkaltete Flüssigkeit in 1 L Ammoniak. Während die Diphenyline und Dimethyl-*m*-Phenylendiamin in Lösung bleiben, wird das Benzidin mit wenig Zinkoxyd niedergeschlagen. Man krystallisirt es aus Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin um; eventuell reinigt man es, wie oben angegeben, über das Chlorhydrat. Die Ausbeute an Benzidin beträgt etwa 60 pCt., an löslichen Basen ca. 25 pCt. Das Tetramethyldiamidobenzidin krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 166.5

¹⁾ Auch von Lauth, l. c., dargestellt.

— 166° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4$.

Procente: C 71.11, H 8.14, N 20.73.

Gef. » » 71.13, » 8.17, » 21.14.

Charakteristisch für die Base ist folgende Reaction: fügt man zu ihrer sauren, selbst stark verdünnten Lösung einen Tropfen Nitrit, so entsteht eine intensive Violetfärbung, die rasch in Gelbbraun übergeht; vermuthlich bildet sich ein Bismarckbraun. Wird mehr als ein Mol. HNO_2 zugesetzt, so erfolgt heftige Stickstoffentwicklung.

Lässt man zu einer stark sauren Lösung des Sulfates Nitrit langsam zutropfen, so entsteht in sehr geringer Menge ein sehr schwer löslicher Körper, der seinen Reactionen nach das Tetramethyldiamidodiphenol ist. Wegen der zu geringen Ausbeute konnte er nicht näher untersucht werden.

Beim Behandeln der Base mit Acetanhydrid erhält man einen gelben, unter 100° schmelzenden Körper, der sich nicht krystallisiren lässt. Er ist in Alkohol löslich, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol.

Das Chlorhydrat, dargestellt durch Lösen der Base in einem geringen Ueberschuss conc. Salzsäure und Fällen mit Alkohol und Aether, bildet farblose Nadelchen, die leicht löslich sind in Wasser, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4 \cdot 4 HCl$.

Procente: Cl 34.13.

Gef. » » 34.32.

Der durch Zufügen von Platinchlorid entstehende grünlich-gelbe Niederschlag zersetzt sich beim Waschen.

Das Bromhydrat, analog dem Chlorhydrat dargestellt, bildet farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4 \cdot 4 HBr$.

Procente: Br 53.87.

Gef. » » 53.52.

Das Sulfat erhält man durch Zufügen überschüssiger Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base, und Fällen mit Aether. Farblose Kryställchen, äusserst löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4 \cdot H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 42.06.

Gef. » » 42.31.

Das Oxalat ist infolge seiner enormen Löslichkeit in Wasser und Alkohol sehr schwer von überschüssiger Oxalsäure zu trennen.

Diphenylene.

Neben dem eben beschriebenen Benzidin und Dimethyl-*m*-Phenylen-diamin können bei der Reduction noch Diphenylene bzw. Semidine entstehen.

Zur Isolirung dieser Basen wurde die bei der Darstellung des Benzidins erhaltene alkalische Mutterlauge (s. o.) mit Toluol ausgeschüttelt; die Toluollösung mit verdünnter Salzsäure extrahirt, und diese Lösung (braun mit blauer Fluorescenz) bis zur Syrupdicke eingedampft. Nach einigen Wochen war die Masse krystallinisch geworden. Die Krystalle wurden scharf abgepresst, in Wasser gelöst, und unter Kühlung mit Ammoniak versetzt: es entstand ein flockiger weisser Niederschlag, der sich an der Luft sehr rasch violett färbte. In derselben Weise behandelt, lieferte die syrupöse Lauge einen weniger reinen Niederschlag.

Alle Versuche, die so erhaltenen Basen zu krystallisiren, blieben erfolglos: beim Erkalten der Benzol-, Alkohol- oder Ligroin-Lösungen scheidet sich nichts ab, beim Eindampfen erhält man schwarze Schmierer.

Es wurde deshalb das Chlorhydrat rein dargestellt, die Base ausgefällt, in Alkohol gelöst, und durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Aether wieder das Chlorhydrat gefällt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$.

Procente: N 11.47, HCl 30.04.

Gef. » » 11.21, 11.59, » 30.48.

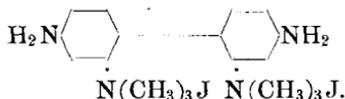
Infolge der grossen Substanzverluste beim Reinigen mussten wir auf weitere Identificirung der Base verzichten. Doch spricht ihr Verhalten entschieden dafür, dass ein Diphenylderivat vorliegt. Auch der Schmelzpunkt — er wurde bei der aus dem Chlorhydrat erhaltenen Base unscharf bei 100° gefunden — bietet eine Analogie mit dem gegenüber dem Benzidin (122°) niedrigeren Schmelzpunkt des einfachen Diphenylins (45°).

Methylierung des Tetramethyldiamidobenzidins.

Dijodmethylat des Tetramethyldiamidobenzidins.

Werden 13.5 g Tetramethyldiamidobenzidin und 15 g Jodmethyl in Methylalkohol gelöst, so beginnt bereits in der Kälte eine heftige Reaction. Die spontane Erwärmung unterstützt man durch etwa $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln ab, die man zur Entfernung des Jods mit Schwefligsäure behandelt, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schöne farblose Nadeln, gut löslich in heissem, wenig in

kaltem Wasser und Alkohol. Feuchtes Silberoxyd setzt die Ammoniumbase in Freiheit, welche man durch Eindampfen der wässrigen Lösung (im Vacuum) und Krystallisiren aus Alkohol rein erhält. Die Analyse zeigt, dass zwei Methyljodidgruppen angelagert sind; die Verbindung ist demnach

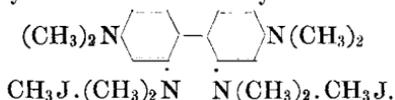


Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$.

Procente: J 45.85.

Gef. » » 46.10.

Dijodmethylat des Octomethyldiamidobenzidins,



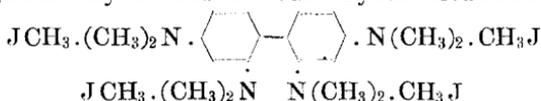
Aus dem vorigen Körper stellt man zunächst durch Auflösen in etwas überschüssigem Bromwasserstoff und Fällen mit Alkohol und Aether das Bromhydrat dar. Dies erhitzt man drei Stunden lang mit der theoretischen Menge Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° . Nach dem Erkalten behandelt man den Rohrinhalt nacheinander mit Schwefligsäure und Ammoniak, löst ihn in heissem Wasser, und macht durch Zusatz von feuchtem Silberoxyd die Ammoniumbase frei. Diese liefert, mit überschüssigem Jodwasserstoff behandelt, das Jodhydrat des Octomethyldiamidobenzidindijodmethylates, welches seinerseits, mit überschüssigem Ammoniak behandelt, das gesuchte Jodmethylat giebt. Es bildet lange farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 190° schmelzen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$.

Procente: J 41.64.

Gef. » » 41.71.

Tetrajodmethylat des Octomethyldiamidobenzidins,



Dieser Körper bildet sich leicht bei mehrstündigem Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzidin mit überschüssigem Jodmethyl und der theoretischen Menge Soda. Das nebenher entstehende Dijodmethylat ist infolge seiner viel geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser leicht zu entfernen. Das Tetrajodmethylat bildet glänzende weisse Nadeln, sehr leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser; es schmilzt

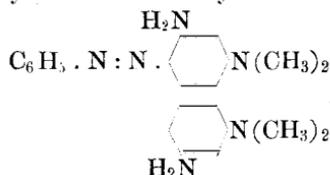
unter Zersetzung bei 205°. Die höchste für Jod gefundene Zahl ist 54.05 pCt., gegen 56.92 pCt. der Theorie; es scheint also, dass der Körper leicht zersetzlich ist.

Das Octomethyldiamidobenzidin ist durch Methylierung des tetramethylirten Körpers nicht zu erhalten, da sich stets vorzugsweise die beschriebenen Jodmethylate bilden. Diese aber spalten selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200° kaum Jodmethyl ab, während beim Erhitzen auf 150° im Oelbade vollständige Zersetzung eintritt.

Eine sehr geringe Menge der Base wurde erhalten durch 3-stündiges Erhitzen vom Bromhydrat-Sulfat des Tetramethyldiamidobenzidins mit der theoretischen Menge Methylalkohol auf 100°. Durch Ammoniak wurde aus der wässrigen Lösung des Reactionsproductes ein weisser Körper gefällt, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 176—178° krystallisirte. Leider konnte er wegen Substanzmangels nicht näher untersucht werden, dass aber thatsächlich der gesuchte Körper vorlag, wird auch durch die Bildung eines grünen Nitroso-derivates auf Zusatz von NaNO_2 wahrscheinlich.

Farbstoffderivate des Tetramethyldiamidobenzidins.

Monophenylazotetramethyldiamidobenzidin.

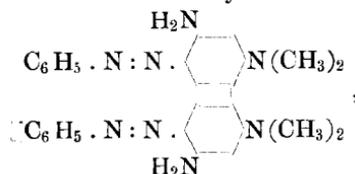


Mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid kuppelt das Tetramethyldiamidobenzidin leicht bei Gegenwart von Natriumacetat. Man fällt den Farbstoff mit Ammoniak, filtrirt, wäscht mit Wasser und verdünntem Alkohol, und fällt den vorher getrockneten Körper aus seiner benzolischen Lösung mit Ligroïn. Er bildet mikroskopische orange-farbene Nadeln vom Schmp. 220—221°, die in Benzol leicht löslich sind, schwer in Alkohol und Ligroïn. Die Färbungen auf thierischer Faser und Tanninbeize sind braun.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6$.

Procente: N 22.45.
Gef. » » 22.66.

Diphenyldisazotetramethyldiamidobenzidin.



wird analog dem vorigen Körper mit 2 Mol. Diazobenzol erhalten

Dem Monoazoderivat in Aussehen und Eigenschaften sehr ähnlich; die Färbungen sind röther.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{30}N_8$.

Procente: N 23.12.

Gef. » » 23.40, 23.12.

Das Chloroplatinat bildet rothbraune Kryställchen, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

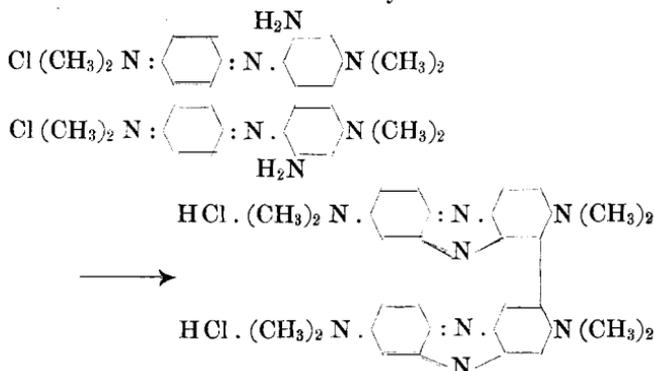
Analyse: Ber. für $C_{28}H_{30}N_8 \cdot 4HCl \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 20.24.

Gef. » » 20.79.

Die Farbstoffe mit 1 und 2 Mol. Diazobenzolsulfosäure sind wasserlöslich, und färben ähnlich, jedoch beträchtlich schwächer, als die nicht sulfonirten.

Als nur einseitig substituirtes *m*-Diamin reagirt das Tetramethyldiamidobenzidin mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin unter Bildung eines Indamins. Bei der essigsäuren Condensation erhält man eine grüne Lösung, aus der sich der Farbstoff jedoch nicht isoliren lässt, weil er sich sehr leicht zum Azin oxydirt:



wobei die Farbe in Heliotrop übergeht. Die Reaction ist völlig analog der Bildung von Toluylenblau und Toluylenroth. Das Chlorzink-Doppelsalz des Azins bildet violette Stücke, die dem Methylviolet ähneln, das Chlorhydrat ein blaues Pulver. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen sind prachtvoll heliotropfarbig. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct an; die Töne sind lebhaft blau-violet.

Farbstoffderivate des Tetramethyldiamidodiphenylins.

Die Azofarbstoffe sind denen des isomeren Benzidins durchaus analog, jedoch ergiebiger. Die Azine, im übrigen gleichfalls analog, zeigen den charakteristischen Unterschied von den Benzidinderivaten, dass sie ungebeizte Baumwolle sozusagen nicht anfärben. Diese

Thatsache ist eine wesentliche Stütze für die von uns angenommene Diphenylin-Formel.

Reduction des *p*-Nitrodimethylanilins.

p-Azoxydimethylanilin. Die partielle Reduction des *p*-Nitrodimethylanilins verläuft weit weniger glatt, als die des *m*-Derivates, hauptsächlich wegen der geringen Alkohol-Löslichkeit. Da man ausserdem bei allen alkalischen Reductionen des *p*-Derivates mehr oder weniger Azodimethylanilin und Dimethyl-*p*-Phenylendiamin erhält, so geht man zur Reindarstellung des Körpers viel besser vom Nitrosodimethylanilin aus. Auf diesem Wege ist er bereits von Schraube¹⁾, sowie von O. Fischer und Wacker²⁾ dargestellt worden, deren Angaben wir nichts hinzuzufügen haben.

p-Azodimethylanilin. Die alkalische Reduction des *p*-Azoxydimethylanilins zu *p*-Azodimethylanilin verläuft gleichfalls sehr unglatt. Der durch häufiges Umkrystallisiren von den mitentstehenden Reductionsproducten befreite Körper bildet orangefarbene Nadeln mit stahlblauem Reflex, die bei 265° schmelzen.

In Beilstein's Handbuch³⁾ werden 3 *p*-Azodimethylaniline genannt: 1) ein von Barbier und Vignon⁴⁾ beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von gleichen Molekülen Anilin und Nitrodimethylanilin neben *p*-Dimethylphenosafranin erhaltenes, Schmp. 218—220°, 2) ein durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosodimethylanilin in ätherischer Lösung von O. Fischer und Wacker⁵⁾ dargestelltes, Schmp. 255°, endlich 3) das Dimethylanilinazylin, dargestellt von Lippmann und Lange⁶⁾ durch Durchleiten von NO durch eine alkoholische Dimethylanilin-Lösung, von Noelting und Kohn durch essigsäure Combination von Dimethylamidoparadiazobenzolchlorid mit Dimethylanilin, von Noelting und Baumann durch Methylierung des *p*-Amidobenzol-azo-dimethylanilins.

Da theoretisch nur ein *p*-Azodimethylanilin möglich ist, so wünschten wir, gleichzeitig mit dem unseren die Producte der anderen Forscher zu identificiren.

Das Barbier-Vignon'sche Product scheint sich nicht immer zu bilden, denn wir haben es trotz genauer Einhaltung der Vorschriften nicht erhalten können, während wir die Angaben von Fischer und Walker bestätigt haben. Das nach der Methode dieser Autoren erhaltene Product ist dem durch Reduction des *p*-Nitrodimethylanilins gewonnenen durchaus ähnlich, und vermuthlich ein Gemisch von Azoxy- und Azo-Dimethylanilin. Bei der sehr geringen

¹⁾ Diese Berichte 7, 619.

²⁾ Diese Berichte 21, 2612.

³⁾ 1890, p. 1137 f.

⁴⁾ Bl. 48, 637.

⁵⁾ Diese Berichte 21, 2612.

⁶⁾ Diese Berichte 13, 2136.

Ausbeute war der Nachweis von Azoxy-Körper nicht möglich; der Schmelzpunkt, den wir nach wiederholtem Umkrystallisiren bei $260 - 261^{\circ}$ fanden, wäre bei weiterer Reinigung wohl noch auf 265° gestiegen. Zahlreiche Reactionen bewiesen indessen zur Genüge die Identität der oben unter 2 und 3 genannten Producte mit unserem, durch Reduction des Nitro- oder Azoxy-Körpers gewonnenen.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

517. R. Haller und St. v. Kostanecki: Ueber das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon.

(Eingegangen am 1. December.)

In der vor einiger Zeit erschienenen Mittheilung von Kostanecki und Rossbach¹⁾ wurde darauf aufmerksam gemacht, dass in den ungesättigten Ketonen, $R.CO.CH:CH.R'$, die Atomgruppierung $C:C$ als Chromophor functionirt. Wird nämlich im Benzalacetophenon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt, so resultiren Verbindungen, die trotz der Anwesenheit des Chromophors $C:O$ vollständig farblos erscheinen.

Diese Beobachtung erklärt den von dem Einen von uns²⁾ vor Kurzem hervorgehobenen Unterschied in den Farbenreactionen der ungesättigten Oxyketone³⁾ und der bis dahin bekannten Oxyketone von dem Typus $R.CO.R'$ in befriedigender Weise. Die letzteren Verbindungen enthalten nur ein Chromophor $C:O$, die ungesättigten Oxyketone hingegen zwei benachbarte Chromophore $C:O$ und $C:C$. Während nun die einfachen Oxyketone sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und auf Thonerdebeize gelbe Färbungen erzeugen, liefern die ungesättigten Oxyketone meist orange oder roth gefärbte alkalische Lösungen und färben die Aluminiumbeize orange⁴⁾ an. Durch das Hinzutreten des Chromophors $C:C$ zu dem Chromophor $C:O$ wird somit die Nüance der Oxyketone tiefer, d. h. sie wird nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben.

Es entstand nun eine für die Theorie der Farbstoffe sehr wichtige Frage: Was erfolgt, wenn wir noch ein Chromophor, sei es ein

¹⁾ Diese Berichte 29, 1492. ²⁾ Diese Berichte 30, 1184.

³⁾ Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233, Kostanecki und Schneider, ebenda 29, 1891.

⁴⁾ Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.