

495. C. Liebermann: Ueber die Protocatechualdehydfarbstoffe.

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Wie ich in einer vorläufigen Notiz¹⁾ mitgetheilt habe, lassen sich zu den vom Benzaldehyd abstammenden Farbstoffen der Bittermandelölgruppe, welche bekanntlich die gewöhnlichen oxydischen Beizen²⁾ so gut wie nicht färben, analoge Farbstoffe von höchst intensivem Färbevermögen gegen dieselben gewöhnlichen Beizen erhalten, wenn man an Stelle des Benzaldehyds den Protocatechualdehyd anwendet, welcher sich von Ersterem durch das Mehr zweier *o*-ständiger Hydroxyle unterscheidet. Die Aufstellung der Formeln für die erhaltenen Farbstoffe habe ich damals unterlassen, weil, wie ich auch angab, die völlige Reindarstellung der Farbstoffe bis zur Gewinnung scharfer Analysenzahlen mir damals nicht gelang. Dieser Uebelstand hat sich gegen Erwarten schwer beseitigen lassen und ist auch immer noch nicht ganz überwunden. Die Ursache dieser Schwierigkeiten bilden nicht die Leukoverbindungen, die sich meist unschwer und auch krystallisirt erhalten lassen, sondern die durch Oxydation der Letzteren darzustellenden Farbstoffe, indem die beiden Hydroxyle des Protocatechurestes zum Theil an der Oxydation mit theilnehmen, und dadurch zu fehlerhaften Proportionen des Oxydationsmittels und zur Bildung überoxydirter Nebensfarbstoffe bei gleichzeitig unangegriffener Leukosubstanz und daraus folgender schwieriger Trennung führen. An sich entstehen die Farbstoffe durchaus leicht und gut, sofern Analysenreinheit nicht verlangt wird. Erschwerend wirkt hierbei auch das immerhin beschränkte Material an Ausgangsaldehyd, sowie die grosse Hygroscopicität und Schwerverbrennlichkeit aller dieser Verbindungen. Bei der Verwendung der acetylrirten und benzoylrirten (s. u.) Leukosubstanzen hat man mit der leichten Entacylirbarkeit bei der Reingewinnung der Farbstoffe und selbst ihrer Leukosubstanzen zu kämpfen.

Indessen konnten die theoretischen Gesichtspunkte, derentwegen die Arbeit unternommen worden war, doch völlig genügend aufgeklärt werden. Die Condensation zu den Leukosubstanzen geht hier in ganz derselben Weise und nach demselben Reactionsschema vor sich, wie im Falle des Bittermandelöls, und ebenso und mittels derselben Oxydationsmittel vollzieht sich auch die Bildung der Farbstoffe wie bei jenem. Die aus dem Condensationsproduct des Protocatechualdehyds mit Dimethyl- oder Diäthyl-Anilin erhaltenen Farbstoffe (die Dioxy-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2301 [1902].

²⁾ Einzelne »Scheurer'sche Beizen« werden schwach gefärbt, namentlich die Oxyde des Y, Zr, Th, Ce und Bi.

bittermandelölgrüne) sind aber nicht grüne, sondern blaue Farbstoffe. Aus dem Condensationsproduct des Protocatechualdehyds mit Dimethyl-*m*-amidophenol erhält man, je nachdem man mit Mangan- (bezw. Blei-) Superoxyd oder mit concentrirter Schwefelsäure oxydirt, zwei verschiedene Farbstoffe, von denen der auf letzterem Wege erhaltene dem vom Benzaldehyd stammenden Rosaminfarbstoff entspricht, und wie dieser roth und ausgezeichnet fluorescirend ist. Der zweite, mittels der Superoxydmethode dargestellte Farbstoff ist gleichfalls roth, aber von Ersterem sehr leicht durch den Mangel jeglicher Fluorescenz unterscheidbar. Diese sämtlichen Farbstoffe färben Seide direct mit dem angegebenen Farbenton; sie besitzen aber ferner sämtlich die neue Eigenschaft, auf der indifferenten Pflanzenfaser (Baumwolle) die gewöhnlichen oxydischen Beizen in intensivster Weise, der Dimethyl (Diäthyl-)Anilinfarbstoff blau, der rosaminähnliche Farbstoff roth und der rothe, nicht fluorescirende Dimethylamidophenolfarbstoff Thonerdebeize roth, Eisenbeize violett zu färben. Das Färbverhalten gegen die oxydischen Beizen ist lediglich durch die Protocatechuhydroxyle veranlasst.

Bei den beiden letztgenannten rothen Farbstoffen ist der Farbenton trotz des Hinzukommens der beiden Hydroxyle derselbe geblieben, wie in den analogen, rothen Verbindungen des Bittermandelöls. Bei den Dimethyl- (bezw. Diäthyl-)Anilinfarbstoffen dagegen ist aus dem leuchtenden Grün der Bittermandelölreihe durch den Einfluss der beiden Protocatechuhydroxyle¹⁾ ein intensives Blau geworden, weshalb man den Farbstoff, wenn man für denselben einen abgekürzten Namen sucht, nicht als Protocatechualdehydgrün, sondern nur als Protocatechualdehydblau (abgekürzt Protoblau) bezeichnen kann. Dass die beiden freien Hydroxyle des Protocatechualdehyds diese Farbenänderung bedingen, lässt sich auf mehrere Arten zeigen. Geht man statt vom Protocatechualdehyd vom Dibenzoylprotocatechualdehyd²⁾ aus, so ergibt dessen Condensationsproduct mit Dimethylanilin bei der Oxydation wieder einen grünen Farbstoff. Acetylirt man Leukoprotocatechualdehydblau, so erhält man auch hier bei der Oxydation einen grünen Farbstoff. Ja auch der oben erwähnte rothe Farbstoff aus Protocatechualdehyd und Dimethylamidophenol wird zu einem grünen, sobald alle freien Hydroxyle acetylirt sind, was sich am besten so bewirken lässt, dass man die fertige Leukoverbindung acetylirt. Bei

¹⁾ Siehe über ähnliche Farbveränderungen D. R.-P. 46384 [1888], 59868 [1892] und 71370 [1894].

²⁾ Derselbe ist in meinem Laboratorium von Hrn. Cand. chem. Hayduck zuerst dargestellt worden (siehe d. folg. Abhdlg.).

der nachfolgenden Oxydation mit Bleisuperoxyd ergibt diese dann einen grünen Farbstoff.

An denselben Verbindungen lässt sich auch zeigen, dass das Färben der gewöhnlichen Beizen nur bei freien Hydroxylen stattfindet. Die oben erwähnten grünen Farbstoffe färben Seide direct schön grün, die gewöhnlichen Beizen aber nicht. Allerdings wird diese Beobachtung, gerade wie die Reindarstellung dieser Farbstoffe, durch ihre leichte Entacylirbarkeit erschwert. Am beständigsten ist noch das Dibenzoylprotocatechugrün. Dasselbe lässt sich in alkoholisch-wässriger Lösung schon eine für den Versuch genügende Zeit mit dem gebeizten Kattun kochen, ohne dass Färbung stattfindet. Bei längerer Dauer des Kochens wird der Farbenton der Lösung blauer, die Beizen beginnen sich erst schwach, dann stärker blau zu färben, entsprechend der Menge des entstandenen, entbenzoylirten Farbstoffes, dessen abgespaltene Benzoësäure leicht nachweisbar ist. Schneller zerfallen die Acetylverbindungen, am schnellsten der oben erwähnte grüne Farbstoff aus acetylirtem Leukoprotoroth. Es macht einen ganz eigenthümlichen Eindruck, wenn die grüne Lösung dieses Farbstoffs oder die grüne abfiltrirte Fällung desselben am nächsten Morgen sich als rothe Lösung und als goldig glänzender, rothbrauner Niederschlag auf dem Filter vorfinden. Beim kochenden Färben geht diese Umwandlung natürlich noch viel schneller vor sich. Während dann die grüne Lösung einen Stich in's Rothe annimmt, beginnen die Beizen sich langsam zu färben, aber nicht grün, sondern mit dem Roth des entacylirten Farbstoffs. Desgleichen färbt sich nun eine neu in das Färbebad gegebene Seidensträhne statt grün roth. Der Farbstoff lässt sich durch längeres ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stündiges) Kochen der Lösung gänzlich acetyliren.

Ueberall wurden im Folgenden zuerst die Leukoverbindungen nach den üblichen Condensationsmethoden rein dargestellt. Die Oxydation wurde in verschiedener Weise versucht. Entweder wurde in mehr oder weniger verdünnt essigsaurer Lösung mittels der theoretischen Mengen — oder eines kleinen Ueberschusses — von Mangansuperoxydhydrat, das jedesmal aus der nöthigen Menge Permanganatlösung durch Alkoholreduction hergestellt war, oder mit pulverigem Bleisuperoxyd, bisweilen auch mit concentrirter Schwefelsäure oxydirt. Am besten bewährte sich für die Dimethylamidophenolderivate das Mangansuperoxyd-, für die Dimethyläthylinderivate aber das Bleisuperoxyd-Verfahren, wenn man sämtliche Ingredientien im richtigen Sinne der Reactionsgleichung abwägt, wie es z. B. in Gattermann's »Praxis des organischen Chemikers« für Bittermandelölgrün vorgesehen ist. Die Oxydation der im Folgenden beschriebenen Leuko-

verbindungen geht sehr ungleich leicht vor sich; so oxydiren sich die Benzoylleukoverbindungen verhältnissmässig recht schwer.

In Folge der beiden Hydroxyle des Protocatechusäurerestes haben die Verbindungen grosse Neigung, innere Salze zu bilden. Solche inneren Salze bekommt man durchweg, wenn man die essigsäuren oder schwach mineral-säuren Lösungen der Farbstoffe mit Natrium-acetat-lösung versetzt, als auch in reinem Wasser unlösliche Farbstoffe. Sie haben dementsprechend die Zusammensetzung der freien Leuko-bezw. Farb-Basen. Aus diesem Grunde dissociiren die eigentlichen Salze dieser Farbstoffe mit Säuren leicht. Dies war auch die Veranlassung, dass ich es vorzog, statt der hierdurch im Säuregehalt schwankenden, daher für die Analyse weniger sicheren Salze überall die ebengenannten Basen zu analysiren.

Aus der Oxydation des Condensationsproducts von Protocatechualdehyd mit Dimethylamidophenol, des Tetramethyldiamidotetraoxytriphenylmethans, wurden, wie oben erwähnt, zwei ganz verschiedene rothe Farbstoffe erhalten. Oxydirt man in der weiter unten beschriebenen Weise in der Kälte mit Mangansuperoxyd, so erhält man einen rothen Farbstoff, der keine Spur von Fluorescenz zeigt. Derselbe enthält offenbar noch keinen Pyron-(Fluoran-)Ring, vielmehr noch die von den Amidophenolresten herrührenden beiden Phenolsauerstoffe und stellt also ein Dioxyprotoblau von bestimmter Constitution dar. Die analoge Verbindung ist vom Leukodioxymbittermandelölgrün, dem Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Dimethylamidophenol, bisher nicht erhalten worden, weil diese Leukoverbindung, ebenso wie die gleiche vom Piperonal, sich mit den hierfür in Betracht kommenden Oxydationsmethoden überhaupt nicht in brauchbarer Weise oxydiren lässt. Der zweite rothe Protocatechufarbstoff wird durch Oxydation der Leukoverbindung mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt sehr schön und zeichnet sich durch eine ausgezeichnete orange Fluorescenz aus; er entspricht dadurch äusserlich, wie in seiner Constitution als Sulfosäure einer Pyronverbindung, ganz und gar den unter ähnlichen Bedingungen aus den entsprechenden Leukoverbindungen des Benzaldehyds zuerst von den Elberfelder Farbenfabriken¹⁾ gewonnenen (und auch aus denen des Piperonals erhältlichen) Rosaminfarbstoffen.

Die Nomenclatur der in dieser Abhandlung besprochenen Verbindungen gestaltet sich, wenn sie die Constitution scharf ausdrücken soll, selbst wenn man von den²⁾ Stellungsbezeichnungen absieht, äusserst schwerfällig, sodass man sich gezwungen sieht, sie selbst im Gespräch und in den Tagebuchnotizen möglichst zu vermeiden. Noch schlimmer

¹⁾ D. R.-P. 62574 [1889].

als bei den Leukoproducten gestaltet sie sich für die Farbstoffe. Man ist demnach hier geradezu gezwungen, zu Trivialnamen als Nebenbezeichnungen zu greifen. Im Folgenden werden solche Bezeichnungen als Protoblau, Protoroth, Protorosaminsulfosäure, Piperonalgrün, Dibenzoylprotogrün benutzt; von diesen Namen leitet man dann die ihrer Leukosubstanzen als Leukoprotoblau u. s. w. ab. Allerdings entstehen auch hierbei noch bisweilen Schwierigkeiten. So sind die dibenzoylirten und diacetylirten Protoblaus nicht blau, sondern grün, und werden danach besser als Dibenzoylprotogrün oder Protogrün bezeichnet. Dann verwischt sich aber wieder der Namenszusammenhang z. B. zwischen Leukoprotoblau und seinen Acylverbindungen. Vielleicht kann man solche Schwierigkeiten durch Combinationen wie »Dibenzoylleukoprotoblau(grün)« umgehen, wo der Hauptname die Abkunft, die Klammerangabe die thatsächliche Farbe bezeichnet.

Experimentelles.

A. Leukosubstanzen.

3,4-Dioxy-4',4''-tetramethyldiamidotriphenylmethan¹⁾
(Dioxy-leukobittermandelölgrün, Leukoprotocatechualdehydblau, abgekürzt Leukoprotoblau), $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Für die Darstellung kamen, wie auch in späteren Fällen, verschiedene Methoden in Anwendung, von denen aber die Folgende sich am besten bewährte:

10 g reiner Protocatechualdehyd, 20 g monomethylanilinfreies Dimethylanilin und 20 g Chlorzink wurden, jedes für sich in absolutem Alkohol gelöst, zusammengemischt, wofür im ganzen 200 ccm Alkohol erforderlich waren, und 8—10 Stunden am Kühler gekocht. Kleine Mengen eines schwach grünblauen Niederschlages wurden abfiltrirt und später für sich in ähnlicher Weise wie das Filtrat weiter verarbeitet. Aus diesem wurde der gesammte Alkohol und das Dimethylanilin weggekocht unter Zusatz von soviel Wasser, dass das Flüssigkeitsvolumen etwa unverändert blieb, bezw. wurden sie durch einen Dampfstrom abgetrieben. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde auf Thon abgesaugt, das Filtrat mit $\frac{1}{12}$ seines Volumens Essigsäure versetzt und mit Natriumacetat ausgefällt. Beide Niederschläge wurden dann in 10-procentiger Essigsäure gelöst und von neuem mit Natriumacetatlösung, und zwar fractionirt gefällt, um die ersten harzig ausfallenden Antheile zu beseitigen. Nach vollständigem Trocknen der Natriumacetatfällungen auf Porzellan krystallisirt man aus wenig

¹⁾ Die mit dem Triphenylmethankohlenstoff direct verbundenen Kohlenstoffatome der drei Benzolkerne sind mit 1, 1', 1'' bezeichnet.

Benzol oder Methylalkohol und Wasser, unter Zusatz von etwas Blutkohle, um. Kleine, fast farblose Nadelchen, die unter Dunkelfärbung bei 164° schmelzen.

0.1858 g Sbst.: 0.5200 g CO₂, 0.1259 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1814 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 750 mm).

C₂₃H₂₆N₂O₂. Ber. C 76.27, H 7.18, N 7.73.
Gef. » 76.32, » 7.52, » 8.42, 7.79.

Die Verbindung ist in kalter Sodalösung unlöslich, wenig löslich selbst in kaltem Alkali. In warmem Alkali löst sie sich, oxydirt sich dabei aber theilweise.

Diacetyldioxy-tetramethyldiamido-triphenylmethan,
(C₂H₃O.O)₂.C₆H₃.CH[C₆H₄.N(CH₃)₂]₃
[Diacetyl-leukoprotoblau (grün)].

Acetylproduct der vorigen Verbindung. Erhalten durch 3-stündiges Erwärmen der Letzteren im Rohr mit überschüssigem Chloracetyl bei 70—80°. Das Chloracetyl wird dann weggekocht, mit kaltem Wasser das gebildete salzsaure Salz gelöst und mit Natriumacetat gefällt. Es krystallisirt aus Methylalkohol durch vorsichtigen Wasserzusatz in hübschen, farblosen Nadeln, die bei 141° schmelzen.

0.1821 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₂₇H₃₀N₂O₄. Ber. C 72.65, H 6.72.
Gef. » 72.05, » 6.89.

Dibenzoyl-leukoprotoblau (grün),
(C₇H₅O.O)₂.C₆H₃.CH[C₆H₄.N(CH₃)₂]₂,

aus Dibenzoylprotocatechualdehyd mit Dimethylanilin dargestellt. 2 Th. des benzoylirten Aldehyds werden in 3 Th. Dimethylanilin durch Anwärmen im Rundkolben gelöst und 1.5 Th. gepulvertes Chlorzink eingeführt. Die zähe Masse erhitzt man unter möglichstem Umkneten 4 Stunden im siedenden Wasserbad, dann 2—3 Stunden bei 110°. Durch Ausziehen mit 10-procentiger Essigsäure entfernt man dann das Chlorzink und das Dimethylanilin, löst den Rückstand kalt in etwa 50 Th. Eisessig, fügt Wasser bis zur Trübung und dann Natriumacetat hinzu, wodurch die Verbindung ausfällt. Dieselbe wird im etwa der 8-fachen Menge Aceton gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz die Krystallisation eingeleitet. Farblose Nadeln vom Schmp. 154°. Dass die Verbindung frei von Dibenzoylprotoaldehyd ist, erkennt man durch Lösen einer Probe in kalter, verdünnter Salzsäure, wobei kein Rückstand bleiben darf.

0.1890 g Sbst.: 0.5352 g CO₂, 0.1039 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 7.7 ccm N (23°, 760 mm).

C₃₇H₃₁N₂O₄. Ber. C 77.90, H 5.97, N 4.92
Gef. » 77.25, » 6.11, » 5.29.

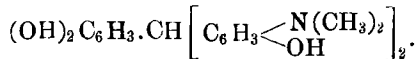
Methyendioxy-leukobittermandelölgrün (Leukopiperonalgrün),
(CH₂O₂)C₆H₃.CH[C₆H₄.N(CH₃)₂]₂,

wurde ähnlich wie die vorige Verbindung unter Verwendung von 1 Th. Piperonal, 4 Tb. Dimethylanilin und 3 Th. Chlorzink bei 10-stündigem Erhitzen dargestellt. Die Schmelze wird mit 5-procentiger Essigsäure kalt digerirt, der zurückbleibende, harzige Theil ausgewaschen, in wenig Eisessig gelöst und die Base mit Wasser und essigsaurem Natrium gefällt. Erst durch mehrmaliges Umfällen und schliessliche Krystallisation aus Aceton erhält man die Verbindung rein, die dann bei 110—112° schmelzende, farblose Nadelchen bildet.

0.1710 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₂₄H₂₆N₂O₂. Ber. C 77.01, H 6.95.
Gef. » 77.35, » 7.08.

3.4.2'.2''-Tetraoxy-4'.4''-tetramethyldiamido-triphenylmethan
(Tetraoxy-leukobittermandelölgrün, Leukoprotoroth),

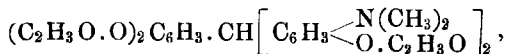


5 g Protoaldehyd, 10 g Dimethylamidophenol, gelöst in 100 g Alkohol, werden mit 100 g Wasser, dem 20 g concentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind, vermischt und die Lösung 10 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Sie färbt sich dabei nur schwach weinroth. Dann wird der Alkohol unter Ersatz durch Wasser verjagt, und mit Natriumacetat — fractionirt, um erst etwas harzige Substanz zu beseitigen — gefällt. Umkrystallisirt aus Aceton oder Alkohol durch Wasserzusatz. Schmp. 213°.

0.1683 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.1063 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.1090 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.4826 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.2246 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 750 mm).

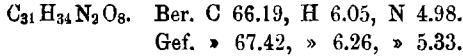
C₂₃H₂₆N₂O₄. Ber. C 70.00, H 6.60, N 7.10.
Gef. » 70.03, 70.85, 70.19, » 7.01, 6.68, 6.91, » 7.12.

Das Tetraacetat dieser Base,

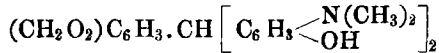


stellte ich gemeinsam mit Hrn. F. Wölbling mittels Chloracetyl, ähnlich wie in dem oben erörterten Fall, dar. Aus Aceton umkrystallisirt, schmilzt es bei 165—167°. Bei der Analyse wurde etwas

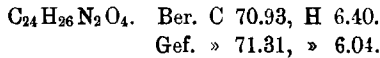
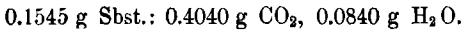
zuviel Kohlenstoff gefunden, offenbar wegen Abspaltung von etwas Acetyl aus dieser recht lockeren Verbindung.



Methylenedioxy-tetramethyldiamido-dioxy-triphenylmethan,



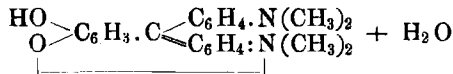
durch Condensation von Piperonal mit Dimethyl-*m*-amidophenol dargestellt. Aus Benzol mit Ligroin gefällt. Schmelzpunkt unscharf bei 115°.



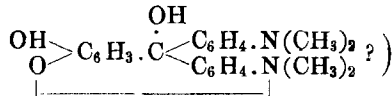
Das Dibenzoylleukoprotoroth, aus der Condensation von Dibenzoylprotocatechualdehyd und Dimethylamidophenol, wurde nicht analysirt, da sich eine theilweise Entbenzoylirung bei der Darstellung nicht vermeiden liess.

B. Farbstoffe.

Protocatechualdehydblau (Protoblau),



(oder 3.4-Dioxy-tetramethyldiamido-triphenylcarbinol



Die Oxydation wurde, da mehrfach Zweifel bezüglich der Richtigkeit der angenommenen Formel aufstiegen, auf verschiedenen Wegen ausgeführt, die aber schliesslich stets zu demselben Product führten.

Oxydation mit Mangansuperoxyd. 3 g Leukoprotoblau wurden in 25 g Eisessig gelöst, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und etwas mehr als die für 1 Atom Sauerstoff berechnete Menge frisch gefällten Mangansuperoxydhydrats — aus Permanganatlösung von bekanntem Gehalt durch Reduction mit Alkohol dargestellt — unter Abkühlen und Rühren in kleinen Portionen allmählich in die Lösung eingetragen. Die Lösung nahm sogleich, und ohne durch Grün hindurchzugehen, eine schön blaue Färbung an. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Von einer kleinen Menge eines noch stark manganhaltigen Farbstoffs wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Natriumacetat gefällt. Der ge-

sammte Farbstoff scheidet sich in Form tiefblauer, schwerer Flocken ab, welche in kaltem und auch in warmem Wasser unlöslich sind, und sich leicht auswaschen lassen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Der feuchte Farbstoff wird in viel siedendem Alkohol gelöst und der Alkohol auf ein kleines Volumen abdestillirt, aus dem sich ein Theil des Farbstoffs als dunkelblaues Pulver abscheidet. Aus den stark concentrirten Mutterlaugen fällt man den Rest des Farbstoffs mit Wasser, doch muss dabei die Farbstoffconcentration eine grosse sein, da er sonst so feinflockig fällt, dass er die Filterporen verstopft. Eventuell kann man in diesem Fall durch Zusatz von etwas Natriumacetatlösung eine grösser flockige Ausscheidung erzwingen. Für die Analyse wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt; die trockne Substanz dann in kaltem Chloroform, in welchem sie mit violetter Farbe ungewein löslich ist, gelöst, und durch Ligroinzusatz gefällt. Man erhält sie so in blauen Flocken, bei sehr langsamer Ausscheidung in feinen, metallgrün-glänzenden Nadelchen. Beim Verdunsten der Chloroformlösung für sich ohne Ligroinzusatz erhält man einen weniger brauchbaren, harzigen, goldglänzenden, violetten Rückstand.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet. Sie enthielt 0.6 pCt. Asche.

0.1801 g Sbst.: 0.4798 g CO_2 , 0.1008 g H_2O . — 0.1570 g Sbst.: 10.1 ccm N (21° , 771 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 73.02, H 6.88, N 7.41.

Gef. (unter Berücksichtig. d. Asche) » 73.00. » 6.28, » 7.42.

Höheres Trocknen der Substanz war nicht zugänglich, da sie dabei, wie durch Analysen festgestellt wurde, Kohlenstoff und Wasserstoff wahrscheinlich durch Abspaltung von Dimethylamin verlor.

Oxydation durch concentrirte Schwefelsäure. Um den Aschegehalt zu vermeiden, wurde versucht, die Oxydation durch concentrirte Schwefelsäure zu bewirken. Im Wasserbade findet eine derartige Oxydation des Leukoprotoblaus zu langsam statt, dagegen gut unter schwacher Schwefeldioxyd-Entwickelung, wenn die Leukosubstanz mit ihrem 20-fachen Gewicht reiner, englischer Schwefelsäure auf $135-140^{\circ}$ 1—2 Stunden erhitzt wird. Die Lösung nimmt eine schön kastanienbraune Farbe an. Nach dem Eingiessen in Wasser fällte Natriumacetat einen in Wasser unlöslichen, blauen Farbstoff, welcher durchaus dem früheren glich und ebenso gereinigt wurde. Eine Sulfosäure war dabei nicht gebildet worden.

0.1395 g Sbst.: 0.3747 g CO_2 , 0.0821 g H_2O .

Gef. C 73.25, H 6.54.

Am geeignetsten für die Darstellung des Protoblaus erwies sich die Oxydation mit pulvrigem Bleisuperoxyd.

5 g Leukoprotoblau werden in 5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.125 gelöst, 5 ccm 40-procentiger Essigsäure nebst 350 ccm Wasser hinzugegeben, durch Eis gekühlt und 3.75 g pulvriges Bleisuperoxyd von bekanntem Wirkungswerth, welches man mit 50 ccm Wasser fein anschlämmt. im Lauf $\frac{1}{2}$ Stunde eingetragen. Nach weiterem $\frac{1}{4}$ -stündigem Rühren fällt man das Blei durch 5 g Glaubersalz, die in 30 ccm Wasser gelöst sind. Nach längerem Stehen scheidet sich mit dem Bleisulfat ein beträchtlicher, und zwar der analytisch bessere Theil des Farbstoffs ab, und wird mit diesem auf's Filter gebracht. Aus dem Filtrat wird die Hauptmenge des Farbstoffs durch Natriumacetat in blauen Flocken ausgesalzen, die aber, wie schon die hellere Farbe erkennen lässt, stets noch etwas Leukosubstanz enthalten.

Der beim Bleisulfat verbliebene Farbstoff wurde aus diesem mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abgedampft und wie oben weiter gereinigt.

0.1483 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 754 mm).

Gef. C 73.87, H 7.07, N 7.05.

In siedendem Alkohol ist der frisch gefällte Farbstoff in ziemlicher Menge löslich. Beim Abdampfen bleibt er als goldglänzendes, im durchfallenden Licht blaues Harz zurück. In diesem Zustand, oder auch nachdem er durch starke Concentration der alkoholischen Lösung pulvrig ausgefallen ist, wird er in Alkohol soviel schwerer löslich, dass man an einen veränderten Farbstoff glauben möchte.

Aehnliches ist in hohem Grade bei allen Farbstoffen der Gruppe der Fall. Diese Eigenschaft, die in der Farbstoffchemie fortwährend wiederkehrt, z. B. bei fast allen Anthrachinonfarbstoffen, und den mit Farbstoffen sich beschäftigenden Chemikern längst bekannt ist, verdient doch einmal ernstlicher hervorgehoben zu werden, als bisher geschehen; vielleicht beruht sie allgemein auf Polymerisationserscheinungen dieser chinoiden Verbindungen.

In Chloroform ist Protoblau mit violetter Farbe fast zerfliesslich.

Die Verbindung wirkt als Base. In Eisessig und in nicht zu schwacher Essigsäure ist sie in der Kälte spielend mit blauröthlicher Farbe löslich, beim Abdampfen zur Trockne verliert der Farbstoff aber seine gesammte Essigsäure. Salzsäure löst spielend mit schön blutrother Farbe, die durch Wasserzusatz blauröthlich wird; aus dieser Lösung fällt Chlorkalium ein blaues Kaliumsalz, das beim Auswaschen mit reinem Wasser nur zum Theil mit blauer Farbe als Salz in Lösung geht, zum Theil aber auf dem Filter unlöslich bleibt, als Farbbase, also in Folge theilweiser Dissociation auch dieses Salzes. Die Ursachen dieser Schwäche der Base sind die Protocatechuhydroxyde, denn die Farbbasen im Malachitgrün und ebenso im salzsauren Di-

acetylprotoblau sind viel basischer, und ihre mineralsauren Salze dissociiren nicht in dieser Art. Das Oxalat des Protoblaus konnte ich nicht krystallisirt erhalten. Protoblau löst sich nicht in Soda, wie ich wegen der Protocatechuhydroxyle vermuthete, aber auch selbst fast nicht in kaltem Alkali; beim Erwärmen mit Alkali tritt zwar Lösung, aber auch theilweise Verschmierung ein. Dieses Verhalten war mir anfangs so unerwartet, dass ich befürchtete, dass bei der Oxydation zum Farbstoff der Protocatechur rest verändert sei, da ja Protocatechualdehyd von den hier benutzten Oxydationsmitteln sehr heftig unter Bildung branner Producte angegriffen wird.

Um hierüber Klarheit zu schaffen, habe ich Protoblau in Eisessig mit Zinkstaub und etwas Salzsäure zum Leukoprodukt zurückzureduciren versucht. Dies gelingt, wenn auch ein Theil der Substanz etwas verharzt. Das mehrfach aus Alkohol umkrystallisirte Leukoprodukt zeigte den nahezu richtigen Schmp. 161—162°. Auch lässt sich Protoblau noch zu demselben grünen Farbstoff acetyliren, den man allerdings weit besser durch Oxydation des oben beschriebenen Diacetylleukoprotoblaus erhält.

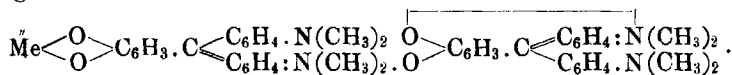
Aus allen Salzen des Protoblaus erhält man bei der Fällung ihrer Lösungen mit Natriumacetat die blaue, wasserunlösliche, säure- und alkali-freie Protoblaubase. Selbst ganz stark mineralsaure Lösungen lassen sich durch überschüssiges Natriumacetat so quantitativ fällen. Bei Gegenwart von essigsäurem Natrium ist daher das Leukoblau in Essigsäure viel weniger löslich als in gleich concentrirter, jedoch acetatfreier Essigsäure¹⁾.

Die gewöhnlichen Beizen färbt Protoblau auf's intensivste, Thonerde sehr schön blau, Eisen blauschwarz; die Scheurer'schen Beizen werden so gut wie sämmtlich in ähnlicher Richtung auf's tiefste gefärbt. Auch das salzsaure Salz (s. u.) färbt noch ebenso. Seide wird blauviolett gefärbt. Protoblau, aus Diäthyl- statt Dimethyl-Anilin dargestellt, färbt ebenso.

Für die Constitution des Blaus habe ich oben zwei Formeln angegeben. Ob das Mol. Wasser Constitutions- oder fester haftendes Krystall-Wasser sei, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden, da man nicht allzu hoch trocknen darf. In beiden Fällen kann man die Base als inneres Salz betrachten, wofür alle obigen Beobachtungen sprechen. Die erstere Formel halte ich für die richtige; eine Carbinolbase kann die Verbindung ihrer ungemein tiefen Färbung wegen nicht wohl sein. Aber auch die erstere Formel hat scheinbar eine

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt Dimethylanilin. Aus überschüssiger Essigsäure wird es durch Wasserzusatz nicht gefällt, während es durch dasselbe Volumen Natriumacetatlösung als Oel abgeschieden wird.

Schwierigkeit wegen des Beizfärbevermögens der Verbindung. Nach der oben gewählten Schreibweise fehlt nämlich anscheinend eines der für die Beizfärbung in Betracht kommenden *o*-Hydroxyle. Dieser Einwurf ist aber nur scheinbar, da beim Beizenfärben sich das innere Salz öffnen kann. Beide Hydroxyle werden dann für den Austausch durch das Beizmetall frei, während die basyle Gruppe mit dem freien Hydroxyl eines zweiten Protoblaumoleküls Salz bildet, entsprechend folgendem Schema:



Salzsaures Protoblau. Man löst Protoblau in absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure kalt auf und fällt mit Aether. Die violette, flockige Fällung, schnell mit absolutem Aether ausgewaschen, lässt sich ätherfeucht leicht vom Filter auf ein Uhrglas abnehmen und im Vacuumexsiccator mittels der Pumpe vom Aether befreien. Im Natronkalkexsiccator befreit man dann das Salz von überschüssiger Salzsäure. Wird anders verfahren, so zieht es sehr stark Wasser an. Bei 65° lässt es sich trocknen. In Wasser löst es sich sogleich.

0.2026 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

(C₂₃H₂₄N₂O₂)₂ · 3HCl. Ber. Cl 12.89. Gef. Cl 12.24.

Ob aber das Salz wirklich immer diese complicirte Zusammensetzung hat, oder nicht ein mehr zufälliges Product theilweiser Dissoziation ist, muss noch weiter festgestellt werden.

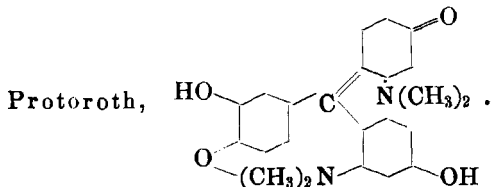
Diacetylprotogrün. Aus Diacetylleukoprotoblau mit pulverigem Bleisuperoxyd nach der oben angegebenen Methode oxydirt. Aus dem Bleisulfat wäscht es sich leicht und vollständig aus. Durch Natriumacetat wird es nur sehr spärlich gefällt. Die schön grüne Lösung ist daher mit Chlorkalium zu fällen. Die Fällung zeigt prächtigen rothen Kupferglanz. Sie ist noch das salzsaure Salz und bleibt demzufolge in Wasser spielend löslich. Durch Natriumcarbonatlösung fällt die Base in rothbraunen, wasserunlöslichen Flocken. Das Natriumcarbonat ist sehr vorsichtig zuzugeben, da sich sonst Acetyl abspaltet. Färbt, so lange es unzersetzt ist, gewöhnliche Beizen nicht. Färbt Seide grün.

Dibenzoylprotoblau (grün). Dibenzoyldioxy-tetramethyldi-amido-triphenylmethan kann sowohl mittels Braunstein wie mittels Bleisuperoxyd oxydirt werden. Nur muss man wegen der Schwerlöslichkeit des Leukoproducts und um ein vorzeitiges Ausfallen zu vermeiden, in stark essigsaurer Lösung arbeiten. Eine Oxydation mit Mangan-superoxyd gelang z. B. so, dass man bis zum Schluss eine 50—60-procentige Essigsäure enthaltende Lösung behielt. Beim Bleisuperoxyd-

verfahren, bei dem man hier anscheinend besser Bleisuperoxydpaste verwendet, ist gleichfalls stärkere Essigsäure anzuwenden. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels ist nothwendig, weil sonst viel Leukosubstanz unverändert bleibt. Vom Bleisulfat trennt sich der Farbstoff leicht durch Alkohol, in welchem er mit schön grüner Farbe löslich ist. Aus concentrirter alkoholischer Lösung schied er sich bisweilen durch Wasseranziehung in feinen, cantharidenglänzenden Nadelchen aus. Aus seiner Lösung in Essigsäure wird er durch Natriumacetat grün gefällt. Seide färbt er malachitgrün; die gewöhnlichen Beizen färbt er anfangs nicht; bei fortgesetztem Kochen färben sich, entsprechend der Abspaltung von Benzoyl, die Beizen allmählich mit der Farbe des Protoblaus. Kocht man den grünen Benzoylfarbstoff kurz mit verdünntem Alkali auf, so verwandelt er sich in Protoblau, das jetzt auch die Beizen momentan auf's intensivste blau und Seide blauviolett färbt. Die Analysen des Benzoylfarbstoffs haben, offenbar wegen noch nicht genügender Reinheit desselben, bisher kein befriedigendes Resultat ergeben und müssen von neuem aufgenommen werden.

Piperonalgrün entsteht aus seinem Leukoproduct (s. o.) durch Oxydation mit Braunstein. Grüner Farbstoff. Färbt gewöhnliche Beizen nicht.

Das Condensationsproduct aus Resorcyaldehyd und Dimethylanilin wurde bisher nur in kleiner Menge dargestellt und gleich weiter oxydirt. Der Farbstoff bildet ein blaues Pulver, welches Seide veilchenfarben, gewöhnliche Beizen nur spurenweise färbt.



Dasselbe wurde aus Leukoprotoroth theils nach dem Bleioxydverfahren dargestellt, wobei man ganz dieselben Mischungen und Reactionsverhältnisse anwendet, wie oben für Protoblau. Nur lässt man vor dem Ausfällen des Bleies mit Natriumsulfat 24 Stunden stehen. Meist aber wurde das Roth durch Oxydation mit abgewogener Mangansuperoxydpaste, am zweckmässigsten folgendermaassen dargestellt: 1 Theil reines Leukoprotoroth wird in 4—5 Theilen Eisessig gelöst und mit 20—25 Theilen Wasser verdünnt. In die gut gekühlte Lösung trägt man das für 1 Atom Sauerstoff berechnete, in etwa 10 Theilen Wasser suspendirte, frisch gefällte Superoxyd anfangs sehr langsam ein. Im Moment des Zulaufens färbt sich die Lösung sogleich sehr kräftig, beim Einfallen der Tropfen ist die Färbung erst violetter,

klärt aber gleich wieder zum cochenillerothen Farbenton auf. Anfangs wird das zugesetzte Superoxyd sofort gelöst, bei der mit dem weiteren Zutropfen wachsenden Verdünnung der Essigsäure hört die momentane Wirkung auf; man kann dann den Rest des Braunsteins in kürzerer Zeit zulaufen lassen. Das Ganze überlässt man 24 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln sich selbst. Ein grosser Theil des gebildeten Farbstoffs ist dann, allerdings etwas manganhaltig, am Boden als braunrothes, stellenweise schon goldglänzendes Pulver ausgeschieden. Nach dem Abfiltriren fällt man aus der rothen Lösung den Rest des Farbstoffs mit Natriumacetat. Will man schneller arbeiten, so braucht man nur den Wasserzusatz im Versuch zu vermindern, muss dann aber bis zu Ende unter Eiskühlung den Braunstein vorsichtig einwirken lassen, der dabei vollständig in Lösung geht. Das Product kann dann mit Natriumacetat gefällt werden. Der dabei entstehende, schön rothe Niederschlag ist wieder in kaltem, wie heissem Wasser unlöslich und ein inneres Salz.

Zum Umlösen der freiwilligen, wie der Natriumacetat-Ausscheidungen wurden verschiedene Lösungsmittel: Alkohol, Chloroform, Amylalkohol benutzt, bei allen zeigte sich die oben berührte Eigenthümlichkeit des Farbstoffs, immer unlöslicher zu werden. Andere Verschiedenheiten waren nicht zu beobachten. Schliesslich blieb man bei gewöhnlichem Alkohol stehen. Für die Analysen wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und die leichtest und schwerst löslichen Antheile beseitigt. Es konnte bei 105° getrocknet werden.

I. 0.1359 g Sbst.: 0.3520 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 761 mm). — II. 0.1741 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — III. 0.1650 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 769 mm).

C₂₃H₂₄N₂O₄. Ber. C 70.41, H 6.12, N 7.14.
Gef. » 70.64, 70.13, » 6.17, 6.60, » 6.90, 7.53.

I. Aus einer freiwillig in Blättchen krystallisirenden Substanz schwerer-, II. leichter löslicher Theil, III. aus der Natriumacetatfällung.

Protoroth erscheint meist als ein rothbraunes Pulver, seltener in cantharidenglänzenden Nadelchen. Verdunstete, alkoholische Lösungen zeigen oft schönen Metallglanz. In Essigsäure ist es schon kalt sehr leicht mit schön rother Farbe als Salz löslich, beim Abdampfen verliert es so gut wie seine gesammte Essigsäure und bildet eine wasserunlösliche, cantharidenglänzende Masse. Auch die mineralsauren Salze verlieren ihre Säure sehr leicht; die Fällungen der salzsauren Lösung durch Chlornatrium, bezw. der schwefelsauren durch Natriumsulfat lösen sich nur noch sehr wenig in kaltem Wasser. In Alkali ist Protoroth mit rother Farbe löslich. Seide färbt es roth, die gewöhnlichen Beizen sehr kräftig, Thonerde roth, Eisen violett.

Protoroth entsteht auch, wenn Protolenkoroth, in Alkali gelöst, längere Zeit der Luft ausgesetzt wird.

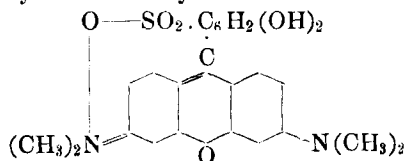
Tetraacetylprotoroth (grün). Bei der Oxydation der oben besprochenen Tetraacetylleuko-Verbindung mit pulverigem Bleisuperoxyd wird die Lösung prachtvoll grün. Beim Bleisulfat bleibt kein Farbstoff, da derselbe in Wasser sehr löslich ist. Auch ist das hier entstandene salzsaure Salz sehr beständig und wird erst bei Zusatz von festem Natriumacetat und nur theilweise gefällt. Auch bleibt die Verbindung in reinem Wasser löslich. Besser fällt man mit Kochsalz. Die grüne Acetyl-Verbindung ist so lose, dass grüner, abfiltrirter Niederschlag wie Lösung über Nacht vollständig in Protoroth übergegangen waren. Der grüne Farbstoff färbt Seide grün, die gewöhnlichen Beizen bei kurzem Erwärmen nicht. Kocht man länger, so färben sie sich alsbald, entsprechend der Acetylspaltung, mit den Farben des Protoroths.

Beim Kochen mit Wasser zeigt dieses Grün folgende Farbfolge: grün, blau, violett, roth. Danach dürften zunächst die Protocatechuhydroxyle und dann erst die Dimethylamidophenolhydroxyle entacetylirt werden.

Dibenzoylprotoroth entsteht aus der analog benannten Leuko-Verbindung (s. o.) durch Oxydation mit Mangansuperoxydpaste in Eisessig. Der mit Natriumacetat gefällte Farbstoff färbt gewöhnliche Beizen spurenweise, enthält aber auch etwas entbenzoylirten Farbstoff.

Einen ganz anderen Farbstoff giebt Leukoprotoroth beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Der Vorgang ist bei dem Leukoprodukt aus Protocatechualdehyd genau derselbe und führt zu ganz analogen Producten, wie sie für das gleichartige Leukoprodukt des Benzaldehyds und einiger anderer, aromatischer Aldehyde bereits im Patent (D. R.-P. 62574 [1889]) der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. festgestellt und in der schönen Arbeit von Biehringer¹⁾ ausführlich geschildert sind.

Dioxy-tetramethylrosamin-sulfosäure,



Die Verbindung entsteht vollkommen glatt, wenn man Leukoprotoroth mit seinem 20-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 5—6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die schön gelbbraune

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 54, 250 [1896].

Lösung wird noch warm in ihr 3—4-faches Volumen Wasser gegossen, wobei alles mit prachtvoll kirschrother Farbe gelöst bleibt. Beim Abkühlen der Lösung fällt der grösste Theil des Farbstoffes in schönen, rothen, goldglänzenden Blättchen aus. In kaltem Wasser fast unlöslich, lösen sie sich in siedendem gut und vollständig mit derselben schönen Farbe auf, und können so leicht umkrystallisirt und durch Auswaschen von anhaftender Schwefelsäure vollständig befreit werden. In absolutem Alkohol sind sie schwerer, in Eisessig und wässriger Essigsäure leichter als in Wasser löslich. Bemerkenswerth ist die ausgezeichnete Fluorescenz aller dieser Lösungen, namentlich die leuchtend gelbe der essigsauren Lösungen. Hierdurch verräth sich sofort der neugebildete Fluoranring; das sonst ähnlich gebaute Prototh, das diesen Ring noch nicht besitzt, zeigt keine Fluorescenz. Der neue Farbstoff erwies sich als schwefelhaltig. Dass er nicht das Sulfat ist, geht daraus hervor, dass seine siedende Lösung in verdünnter Essigsäure auf Zusatz von Baryumchlorid keine Spur einer Fällung von Baryumsulfat, auch nicht nach längerer Zeit zeigt. Auch Biehringer's Farbstoff ist eine Sulfosäure. Die Stellung der Sulfonyl-Gruppe ist übrigens in der obigen Formel beliebig angenommen, wie ebenso auch bei Biehringer: es steht nicht fest, in welchem der Kerne sie sich befindet. Dass sie zur inneren Salzbildung verwandt wird, geht daraus hervor, dass die wässrige Lösung meines Farbstoffes neutral reagirt. Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich. Auf dem Platinblech schmilzt sie zu einer cantharidenglänzenden Masse und bläht sich dann unter Ausstossung eines rothen Sublimats wurmförmig zu einem ungemein grossen Volumen schwerverbrennlicher Kohle auf. Bei 110—115° getrocknet.

0.1505 g Sbst.: 0.3225 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 0.3920 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

0.1540 g Sbst.: 0.0890 g BaSO₄. — 0.2008 g Sbst.: 0.1107 g BaSO₄. — 0.1540 g Sbst.: 9.4 cem N (19°, 757 mm).

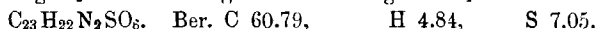


Ber. C 58.49, H 5.50, N 5.93, S 6.78.

Gef. » 58.44, 58.83, 58.86, » 5.54, 5.60, 5.50, » 6.38, » 7.93.

Beim Trocknen bei 135—140° verliert die Substanz langsam ein Mol. Wasser. Hierbei wird sie ungemein hygroskopisch, wodurch sich die schlechten H-Zahlen erklären.

0.1914 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.1020 g BaSO₄.



Gef. » 60.07, 61.43, » 5.79, 5.83, » 7.58.

Während bei Biehringer in der concentrirten Schwefelsäure zuerst die Leukosubstanz entsteht, wird dieselbe bei dem leichter oxydablen Protocatechuderivat gleich zum Farbstoff weiteroxydirt.

Die Dioxyrosaminsulfosäure färbt Seide blauroth und die gewöhnlichen oxydischen Beizen sehr kräftig, Thonerde cochenilleroth, Eisen unreiner roth, an. Der um die beiden Hydroxyle ärmere Farbstoff Biehringer's färbt, wie zu erwarten war, Seide ganz ähnlich, die gewöhnlichen oxydischen Beizen aber nicht. Auch das einfachste Rosamin von Heumann und Rey¹⁾, welches diese Chemiker aus Benzotrichlorid und Dimethylamidophenol darstellten und nach dem die obige Verbindung benannt ist, wurde verglichen und gegen gewöhnliche oxydische Beizen unwirksam gefunden.

Eigenthümlich verhält sich die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure gegen Alkali. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung mit ganz wenig Alkali, so bildet sich eine blassrosa Milch. Besser filtrirbar scheidet sich die Substanz ab, wenn man statt des Kalis Soda oder Ammoniak benutzt. Offenbar ist dies die Carbinolbase. Sie enthält wohl noch die Sulfurylgruppe, da sie sich in heissem Wasser unter Rothfärbung löst. Kocht man aber Dioxytetramethylrosaminsulfosäure längere Zeit mit stärkerem Alkali, so bildet sich ein beim Abkühlen erstarrendes, farbloses Oel, welches gleichfalls eine hierher gehörige Farbbase ist, da es sich in wenig Säure mit schön rother Farbe und Fluorescenz löst. Auch das farblose Oel zeichnet sich durch die prachtvolle, himmelblaue Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung aus. Dieses Oel erwies sich als schwefelfrei. Es dürfte also das Carbinol des Dioxytetramethylrosamins sein. Diese leichte Abspaltung der Sulfurylgruppe ist sehr auffallend; sie soll demnächst hier und an dem Biehringer'schen Farbstoff näher untersucht werden.

Auffallend ist es, dass es mir nicht gelang, fertiges Protoroth in das Dioxytetramethylrosamin überzuführen; selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in siedendem Wasserbade blieb es unverändert und zeigte höchstens Spuren von Fluorescenz. Gegenüber der Leichtigkeit, mit der seine Leukoverbindung die Umwandlung in das Rosamin erleidet, möchte man wohl an eine sterische Behinderung des Protorothfarbstoffs, den Fluoranring u schliessen, denken.

Im Laufe der vorstehenden Arbeit, die sich etwas lange hingezogen hat, bin ich in dankenswerther Weise von den HHrn. Dr. L. Flatow, Dr. B. Halvorsen und Dr. Ing. A. Glawe unterstützt worden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3001 [1889].