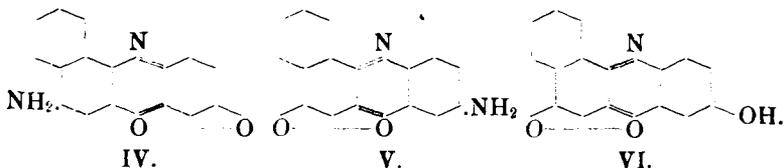
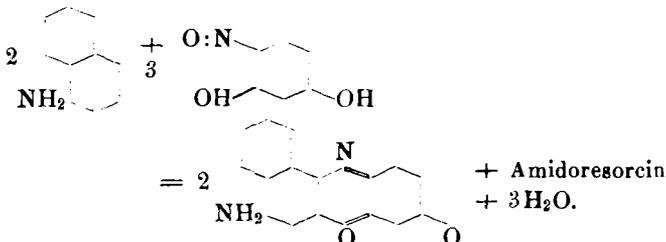


mel IV. Er ist das noch fehlende der beiden Naphtophenoresorufamine; das andere (Formel V) ist vor mehreren Jahren beschrieben worden¹⁾.



Den Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung haben wir leicht durch Synthese des Körpers aus α -Naphtylamin und Nitrosoresorcin führen können. Der so dargestellte Farbstoff stimmte in allen Eigenschaften mit dem vermeintlichen Oxim des Naphtophenazoxons überein.



Die interessante Wirkungsweise des Hydroxylamins auf Naphtophenazoxon ist also der Beobachtung der genannten Forscher entgangen. Dasselbe wirkt nicht oximirend, sondern amidirend, indem das labile Wasserstoffatom, welches im Naphtalinkern in Para-Stellung zum Azoxinstickstoff steht, unter Wasserbildung durch die Amidogruppe ersetzt wird, analog der von Graebe²⁾ vor einigen Jahren zum ersten Mal beobachteten Bildung von Anilin aus Benzol, Hydroxylamin und Aluminiumchlorid.

Ferner ist der von Fischer und Hepp als Nebenproduct ihres vermeintlichen Oxims beobachtete Oxykörper nichts anderes, als das Naphtoresorufin (der Formel VI), welches von den genannten Forschern S. 1810 beschrieben ist.

Experimenteller Theil.

9 g Nitrosoresorcin, 6.3 g α -Naphtylamin wurden zusammen in 200 ccm Alkohol kalt gelöst, 7.5 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt und unter zeitweiligem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Lösung färbt sich bald gelblich roth und beginnt gelbroth zu

¹⁾ Kehrman und Gauhe, diese Berichte 30, 2135 [1897].

²⁾ Diese Berichte 34, 1778 [1901].

fluoresciren. Nach der angegebenen Zeit wurde die Ausscheidung abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol etwas gewaschen, und mit Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure wiederholt ausgekocht. Hierbei geht der Farbstoff als Chlorid in Lösung, während ziemliche Mengen wasserunlöslicher Nebenproducte zurückbleiben. Die vereinigten Filtrate wurden heiss mit Ammoniak gefällt, der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag in 150 ccm Alkohol und etwas Salzsäure heiss gelöst, filtrirt und die prachtvoll eosinrothe Lösung mit frisch destillirtem Ammoniak gefällt. Die alsbald als metallgrüner, aus kleinen Nadelchen bestehender Krystallbrei ausgeschiedene Base wurde nach dem Absaugen nochmals in gleicher Weise aus schwach saurer, alkoholischer Lösung mit Ammoniak abgeschieden und zur Analyse bei 130° getrocknet.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 73.27, H 3.82.
Gef. • 72.91, • 4.12.

Der Vergleich dieses Productes mit einem nach Fischer und Hepp aus Naphtophenoxazon mit Hydroxylaminchlorhydrat dargestellten Präparat des vermeintlichen Oxims ergab vollständige Identität beider Körper. Beide lösen sich in englischer Schwefelsäure blauviolett mit rother Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Wasser werden beide Lösungen fuchsinroth, durch viel Wasser orangeroth, indem die Sulfate bei genügender Concentration in kleinen, ebenso gefärbten Nadelchen krystallisiren. Die gelblich eosinrothen, sauren alkoholischen Lösungen fluoresciren leuchtend hellroth. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak werden sie dunkelblau mit carminrother Fluorescenz.

Interessant ist, dass sich diese Farbreactionen bei dem früher beschriebenen Isomeren umkehren, da dessen blauviolette, zinnoberroth fluorescirende, schwach saure, alkoholische Lösung auf Zusatz von Ammoniak eosinroth mit feurig rother Fluorescenz erscheint.

Wir beabsichtigen die Darstellung von Oxazin-Farbstoffen auf Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin einerseits und die alkyilirten resp. alphyilirten Derivate des α -Naphtylamins andererseits auszudehnen. So sollte aus Nitrosoresorcin und Phenyl- α -naphtylamin dasselbe Product entstehen, welches Fischer und Hepp durch Einwirkung von Anilin auf Naphtophenazoxon erhalten haben.

Theoretischer Theil.

Durch die vorstehend mitgetheilten Thatsachen wird der Ansicht von Fischer und Hepp, welche die Azoxone für paracbinoid halten, die Hauptstütze entzogen. Ihrer Meinung, dass das Verhalten des Azoxons bei der Reduction gegen die Oxonium-Formel spreche, können wir nicht beitreten. Genau wie Azoniumkörper durch Reduction in Körper mit dreiwertigem Stickstoff übergehen, müssen Azoxonium-

körper gewöhnliche Azoxine mit zweiwerthigem Sauerstoff liefern. Es besteht einfach völlige Analogie.

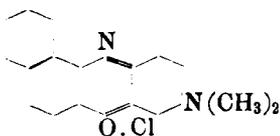
Im Anschluss an Vorstehendes mag heute noch ein anderes Argument besprochen werden, welches die genannten Forscher zu Gunsten der Parachinon-Formel der sogenannten Induline kürzlich¹⁾ geltend gemacht haben.

Aus der Bildungsweise der parachinoïden, blauen Fluorindine ziehen sie den Schluss, dass die unter ähnlichen Bedingungen entstehenden, ebenfalls blauen Induline nun ebenfalls parachinoïd sein müssten. Demgegenüber mag darauf hingewiesen sein, dass die Orthochinon-Theorie der Safranine blaue Körper voraussehen lässt, sobald beide Amidogruppen durch Arylreste substituirt sind. Die Reihe:

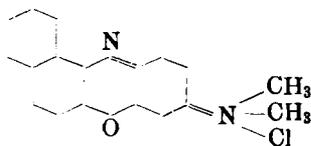
Phenosafranin	Pseudomauveïn	Diphenylsafranin
scharlachroth	violet	reinblau

ist vollkommen regelmässig und entspricht dem, was man auch in anderen Reihen, beispielsweise in der Triphenylmethan-Farbstoff-Reihe, beobachtet hat. Einen Schluss zu Gunsten der Annahme einer verschiedenen Constitution dieser drei Substanzen kann man daraus nicht ziehen.

Zum Schluss können wir nicht umhin, ganz kurz die Kritik zu beleuchten, die A. Hantzsch²⁾ soeben an unserer Auffassung der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe geübt hat. Hantzsch sucht einen Widerspruch zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Farbstoffe einerseits und deren Formulirung als Oxonium- resp. Thionium-Körper zu construiren (I). Er meint, die ältere parachinoïde Auffassung als Ammoniumderivate (II), stimme allein hiermit überein.



Meldolablauf: Oxonium-Formel



Ammonium-Formel.

Diese Auffassung von Hantzsch ist irrthümlich, durch die That-sachen nicht begründet und wohl durch eine nicht genügende Bekanntheit mit den in Betracht kommenden Substanzen zu erklären³⁾. Ganz im Gegentheil stimmen die chemischen und physikalischen

¹⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie, Jahrg. I, Heft 17 [1902].

²⁾ Diese Berichte 38, 2143 [1905].

³⁾ Der Eine von uns hat seine Untersuchungen über Oxonium-Farbstoffe fortgesetzt; die Resultate, welche die neue Auffassung durchaus bestätigen, werden später mitgetheilt werden.

Eigenschaften dieser Farbstoffe sehr gut mit der neuen Theorie. Insbesondere gilt dieses von den durch den genannten Autor mitgetheilten Leitfähigkeitsmessungen. Diese werden nicht verhindern können, dass die nach wie vor gut begründeten Formeln weiter in die Lehrbücher übergehen.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 28. Juni 1905.

451. E. Mohr: Ueber ein Condensationsproduct des Phenylmethylpyrazolons.

(Eingegangen am 11. Juli 1905.)

Kleine Mengen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (ca. 10 g) können anscheinend unzersetzt im Vacuum destillirt werden (17 mm; 191°; Thermometer bis ca. 100° im Dampf; Temperatur des Luftbades 235°—250°); bei der Destillation grösserer Mengen (100—150 g) destillirt anfangs reines Pyrazolon über, im Laufe der Destillation erleidet jedoch das noch nicht überdestillirte Material im Destillirkolben allmählich eine Zersetzung, indem in den oberen Theilen des Kolbens eine Substanz sich in braunen Nadeln abscheidet. Aus 135 g Pyrazolon wurde so 8—16 g dieser neuen Substanz gewonnen.

Reinigung mittels Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol; fast farblose Prismen mit sehr schwachem Stich ins Bräunliche, welche bei 260° ohne Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.1564 g Sbst.: 23.40 ccm N (20.3°, 752.6 mm). — 0.1502 g Sbst.: 22.90 ccm N (19.8°, 750.2 mm).

Gef. N 16.8, 17.1.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz wurde 107 g Phenylmethylpyrazolon 4 Stunden bei Atmosphärendruck im trockenen Luftstrom am absteigenden Kühler auf 250° erwärmt. Ausser Amoniak, Wasser und wahrscheinlich etwas Anilin gingen geringe Mengen eines gelbrothen Oels über; der Kolbeninhalt wurde dunkelbraun. Er wurde noch heiss in eine Reibschale gegossen, wo er zu einem amorphen, durchsichtigen, spröden, dunkelbraunen Glase erstarrte. Zur Entfernung noch unveränderten Pyrazolons wurde diese Masse im Säbelkolben der Vacuumdestillation unterworfen; Badtemperatur am Schluss 330°; Dampftemperatur 230° bei 27 mm. Auch hierbei schieden sich in den oberen Theilen des Kolbens die bereits erwähnten braunen Nadeln aus.

Das Destillat ist offenbar stark verunreinigtes Pyrazolon. Der glasig erstarrte, dunkelbraune Destillationsrückstand wog 59 g; beim Auskochen mit 300 ccm absolutem Alkohol blieb 21.9 g vom