

Tabelle IV.

| Versuch No. | Ein Liter Gas in Minuten hindurchgeleitet | Stickoxyd pro Liter ccm |
|-------------|---|-------------------------|
| 1           | 24  | 0.19                    |
| 5           | 28  | 0.64                    |
| 4           | 170                                       | 2.66                    |

Nach diesen Werthen scheint die Reaction sehr langsam vor sich zu gehen, wahrscheinlich in Folge der Trägheit des Stickstoffs und der geringen Concentration des Sauerstoffs. Bei unendlicher Zeit dürfen wir die gebildete Menge Stickoxyd auf etwa 4.0 ccm schätzen, während nach der Theorie 3.3 ccm zu erwarten sind. Die Uebereinstimmung ist der Grössenordnung nach gut, aber der gefundene Werth ist unsicher, sowohl wegen der Diffusion des Wasserstoffs wie auch, weil das Gleichgewicht nicht erreicht wurde.

Diese Reaction zwischen Stickstoff und Wasserdampf ist chemisch interessant, weil sie zeigt, dass Stickstoff bei höheren Temperaturen auf Wasserdampf reducirend einwirkt. Diese Einwirkung kann durch Vergrösserung des Partialdrucks des Stickstoffs beliebig vergrössert werden.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Professors Nernst durchgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Professor Nernst meinen Dank für sein stetiges Interesse und seine Rathschläge bei vorliegender Arbeit aussprechen. Ebenso bin ich Hrn. Dr. von Wartenberg sehr dafür verbunden, dass er den grösseren Theil der Versuche über die Diffusion des Wasserstoffs ausführte.

## 520. F. Kehrman: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

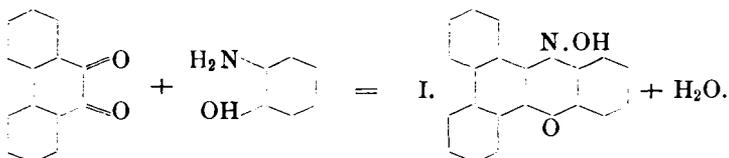
Am Schlusse der I. Mittheilung<sup>1)</sup> ist erwähnt, dass aus Phenanthrenchinon und *o*-Amidophenol eine Verbindung entsteht, welche ich, in Folge der gleichzeitigen Bildung von Oxydationsproducten des Amidophenols, für das Phenanthrophenazoxin zu halten geneigt war.

Hr. M. Mattisson hat sich auf meine Veranlassung nun ebenfalls mit dem Studium dieser Verbindung beschäftigt. Wir haben das Folgende festgestellt<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1626 [1901].

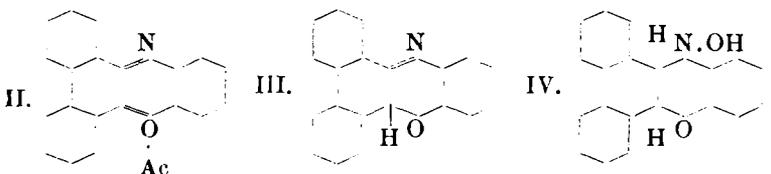
<sup>2)</sup> Diese Versuche wurden im Jahre 1901 ausgeführt.

I. Die Condensation verläuft in Alkohol- und Benzol-Lösung in normaler Weise unter Bildung einer farblosen Pseudoform des Phenanthrophenazoniums (I), entsprechend folgender Gleichung:



Die besonders bei Gegenwart von Essigsäure erfolgende Bildung von Oxydationsproducten des *o*-Amidophenols ist Nebenreaction und findet in neutraler Benzollösung nicht statt.

II. Concentrirte Mineralsäuren, besonders leicht Schwefelsäure, verwandeln diese Pseudoform in die violetten Salze des Phenanthrophenazoniums (II), aus welchem schon durch wenig Wasser die Pseudobase regenerirt wird, indem intermediär eine gelbe Verbindung entsteht:

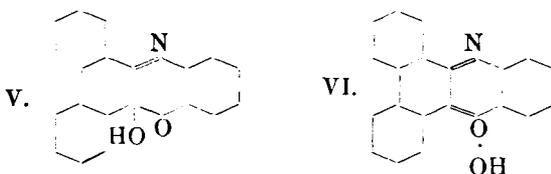


III. Zinnchlorür führt die Oxoniumverbindung bei Gegenwart von Säuren in *ps*-Phenanthrophenazoniu (III) über, einen sehr oxydablen, gelben Körper, welcher an der Luft von selbst unter Sauerstoffaufnahme in die Pseudobase (I) zurückverwandelt wird.

IV. Anders dagegen wirkt Phenylhydrazin in Benzollösung auf die Pseudobase (I), welche dadurch unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff in ein Dihydro-oxy-phenanthrozoxin übergeht (IV).

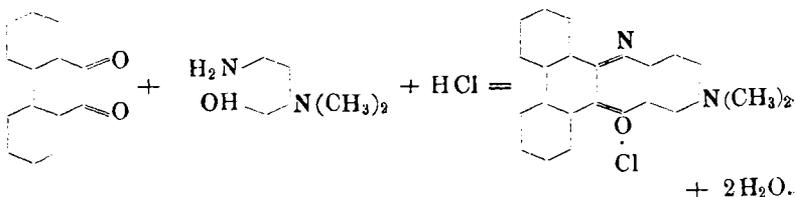
V. Versetzt man die alkoholische Lösung des Letzteren mit einer Spur Mineralsäure, so verwandelt es sich plötzlich unter Wasserabspaltung in die gelbe Pseudoform des Phenanthrophenazoniums.

VI. Die in Folge der Einwirkung von Wasser auf die violetten Salze des Phenanthrophenazoniums intermediär gebildete gelbe Modification der Pseudobase dieses Letzteren entspricht jedenfalls der Structurformel V, ist also bereits ein Umlagerungsproduct des

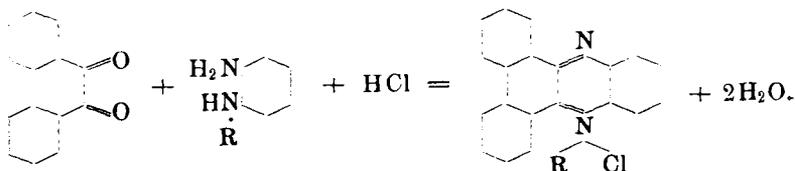


eigentlichen Phenanthro-phenazoniumhydroxyds VI, welches wie seine Salze violett gefärbt sein müsste, indessen in freiem Zustande nicht dauernd existenzfähig zu sein scheint.

VII. Verwendet man an Stelle des *o*-Aminophenols dasjenige Dimethylaminoderivat desselben, welches durch Reduction des Nitrosodimethyl-*m*-aminophenols erhalten wird, zur Condensation mit Phenanthrenchinon, so entsteht bei Gegenwart einer starken Säure in normaler Reaction ein Azoxoniumfarbstoff, das Meldola-Blau der Phenanthren-Reihe:



Diese Reaction, welche von A. Fries<sup>1)</sup> gefunden, aber theoretisch anders interpretirt worden ist, entspricht durchaus der Entstehung der Azoniumkörper aus *o*-Diketonen und monoalkylirten *o*-Diaminen<sup>2)</sup>:



In Folge dieser Erkenntniss ist eine bisher bestandene Lücke in dem Parallelismus der zur Bildung einerseits von Azonium-, andererseits von Azoxonium-Farbstoffen führenden Reactionen ausgefüllt.

### Experimenteller Theil.

#### Farblose Pseudobase des Phenanthro-phenazoniums. (Formel I der Einleitung.)

Zur Darstellung dieser bereits vor mehreren Jahren<sup>3)</sup> kurz erwähnten Verbindung, welche bei Beginn dieser Untersuchung<sup>4)</sup> für Phenanthro-phenazoxin gehalten wurde, erhitzt man 10 g Phenanthrenchinon und 5 g *o*-Aminophenol, beide fein zerrieben, mit 100 ccm Benzol kurze Zeit rückfliessend zum Sieden. Nach Verlauf einer halben Stunde ist alles Phenanthrenchinon verschwunden, während

<sup>1)</sup> D. R.-P. 130743.

<sup>2)</sup> O. N. Witt, diese Berichte 20, 1183 [1887].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 344 [1895].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 1626 [1901].

sich das Condensationsproduct grösstentheils als in Benzol sehr schwer lösliches, hellgraues Krystallpulver ausgeschieden hat. Man saugt siedend heiss ab und wäscht mit Benzol nach. So dargestellt, ist das Product schon sehr rein. Zur Analyse wurde es aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol unkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO_2$ . Ber. C 80.27, H 4.35, N 4.68.

Gef. » 80.46, 79.95, » 4.79, 4.76, » 4.86.

Der Körper bildet in reinem Zustande silberglänzende, fast farblose Nadelchen vom Schmp. 206°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Benzol kaum, etwas mehr in einem Gemisch beider Substanzen und in Eisessig löslich. Englische Schwefelsäure löst mit schön blauvioletter Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser blutroth wird; etwas mehr Wasser färbt gelb und fällt gelbe Flocken, die durch viel Wasser rasch farblos werden, indem die farblose Form der Pseudobase zurückgebildet wird.

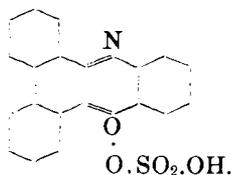
#### Gelbe Pseudobase des Phenanthrophenazoxoniums.

(Formel V der Einleitung.)

Diese Verbindung, welcher mit Rücksicht auf ihre Farbe und bekannte Analogien die vorstehende, noch eine der beiden chinoïden Doppelbindungen aufweisende Formel zuzuschreiben ist, lässt sich nur vorübergehend nachweisen. Es gelang nicht, dieselbe abzufiltriren und von der Mutterlauge zu trennen, ohne dass rasch Verwandlung in die farblose Form eintritt. In Suspension kann man sie erhalten, wenn man die concentrirte, violette, schwefelsaure Lösung des Oxoniumsalzes vorsichtig bis zur Ausscheidung orange gelber Flocken mit Eis versetzt.

Auf die Natur dieses Körpers kann jedoch mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden aus der Analogie mit der höher homologen, in *p*-Stellung zum Stickstoff methylirten Verbindung, welche in beiden Formen beständig ist. Dieselbe liefert ferner beständigere Salze, wie die unten erwähnten und wird in einer folgenden Abhandlung beschrieben werden<sup>1)</sup>.

#### Saures Sulfat des Phenanthrophenazoxoniums,



Lässt man eine kalt dargestellte, concentrirte Lösung der Pseudobase in englischer Schwefelsäure in einer Porzellanschale Feuchtigkeit

<sup>1)</sup> Gemeinsam mit A. Winkelmann.

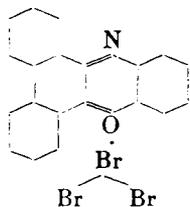
aus der Luft anziehen, so beginnt bald die Ausscheidung violetter, glänzender Kryställchen eines Sulfats, während sich die Mutterlauge heller färbt. Als die Ausscheidung genügend reichlich geworden war, wurde abgesaugt und durch Zerreiben und Pressen zwischen porösem Thon von der anhaftenden Schwefelsäure möglichst befreit. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde eine gewogene Menge mit siedendem Wasser wiederholt ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit Chlorbaryum gefällt.

$C_{20}H_{13}NSO_5$ . Ber.  $SO_3$  21.16. Gef.  $SO_3$  23.61, 24.10.

Es war demnach nicht gelungen, die mechanisch anhaftende Schwefelsäure ganz zu entfernen.

Erhitzt man die mit Alkohol verdünnte, schwefelsaure Lösung des Sulfats einige Zeit zum Sieden, so tritt Spaltung des Körpers in die Generatoren, Phenanthrenchinon und *o*-Aminophenol ein. Dasselbe bewirkt auch alkoholische Salzsäure beim Erwärmen.

Perbromid des Phenanthrophenazoxoniums,



1 g Pseudobase wird in 10 g Nitrobenzol heiss gelöst, etwas abgekühlt und mit 14 g einer 4-proc. Lösung von Brom in Nitrobenzol vermischt, worauf sich das Gemisch kirschroth färbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Auf Zusatz von 50 g Benzol zu der noch lauwarmen Lösung fällt dann das Perbromid in Gestalt eines grünlichmetallglänzenden, krystallinischen Niederschlags aus. Derselbe, abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergab die folgenden Zahlen:

$C_{20}H_{12}NOBr_3$ . Ber. C 45.98, H 2.30, N 2.68, Br 45.98.  
Gef. » 46.45, 45.79, » 2.64, 2.91, » 2.63, 2.85, » 45.86.

Der Versuch war ausgeführt worden in der, wie sich nachher zeigte, unrichtigen Voraussetzung, dass die Pseudobase Phenanthrophenazoxin sei, welches durch ein Molekül Brom zum Oxoniumbromid hätte werden sollen. Die Bildung des Perbromids erklärt sich dadurch, dass aus Benzol und Brom Bromwasserstoff entsteht, und dass das unter Wasserbildung entstandene Bromid sofort Brom addirt. Natürlich bleibt bei den angewendeten Mengen ein Theil der Pseudobase unverändert in den Mutterlaugen, da zur vollkommenen Umwandlung etwa die doppelte Menge des Halogens nöthig ist.

*ps*-Phenanthro-phenazoxin. (Formel III der Einleitung.)

Diese Verbindung entsteht durch Reduction der Pseudobase mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, ferner aus der im nächsten Kapitel beschriebenen Verbindung durch Wasserabspaltung. 1 g Pseudobase wurde mit 200 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit einer Auflösung von 5 g krystallisiertem Zinnchlorür in 20 ccm concentrirter Salzsäure und 80 ccm Wasser versetzt. Die Base geht in Lösung, und die gelbe, grün fluorescirende Flüssigkeit scheidet während des Erkaltens ebenso gefärbte lange Nadeln ab. Man vervollständigt die Abscheidung durch Wasserzusatz, saugt ab und krystallisirt einmal aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen salzsaurer Zinnchlorürlösung um. Unterlässt man den Zusatz des Reductionsmittels, so oxydirt sich die Verbindung in Lösung rapid zur Oxybase. In trockenem Zustande ist sie bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, oxydirt sich dagegen schnell beim Erwärmen auf 80°, ebenso beim Lösen in englischer Schwefelsäure. Zur Analyse wurden die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO$ . Ber. C 84.80, H 4.59, N 4.95.  
Gef. » 84.09, 84.05, » 5.09, 4.99, » 5.11.

Die etwas zu niedrigen Zahlen für Kohlenstoff erklären sich durch unvermeidliche partielle Oxydation. Eine während einer halben Stunde bei 100° getrocknete Probe war völlig in das farblose Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

$C_{20}H_{13}NO_2$ . Ber. C 80.27, H 4.35.  
Gef. » 80.43, » 4.77.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pseudobase des Phenanthro-phenazoxoniums.

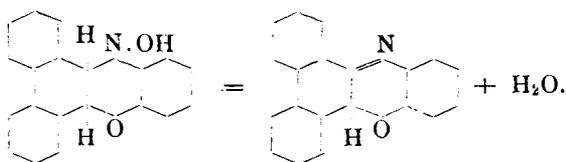
Dihydro-oxy-phenanthrophenazoxin (Formel IV der Einleitung).

Verreibt man die Pseudobase mit Phenylhydrazin zum dicken Brei und erwärmt vorsichtig, so geht unter kräftiger Stickstoffentwicklung rasch alles in Lösung. Letztere erstarrt bald darauf während des Erkaltens zur Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol erhält man die neue Substanz in schneeweissen, atlastglänzenden Nadelbüscheln, welche in Benzol und Alkohol in der Wärme ziemlich gut löslich sind und sich an trockner, reiner Luft bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändern. Die Analyse ergab, dass das Phenylhydrazin, wie in manchen anderen Fällen, hier lediglich reducirend gewirkt und 2 Wasserstoffatome addirt hat, ohne die Hydroxylgruppe zu entfernen. Die Krystalle mussten im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet werden.

$C_{20}H_{15}NO_2$ . Ber. C 79.83, H 4.98, N 4.65.  
Gef. » 80.45, 80.15, » 5.50, 4.92, » 4.69.

Beim Erhitzen auf 100° verwandelt sich der Körper unter Wasserverlust und Oxydation in die ursprüngliche Pseudobase. Englische Schwefelsäure löst anfangs farblos; die Lösung wird aber bald blauviolett unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und enthält dann die der Pseudobase entsprechende Oxoniumverbindung.

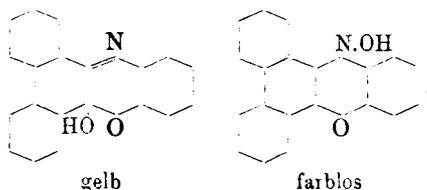
Ein interessantes Verhalten zeigt die Substanz bei Berührung mit verdünnten Säuren. Fügt man zur farblosen, alkoholischen Lösung einen Tropfen verdünnter Salzsäure, so fällt momentan ein grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nichts anderes ist, als das im vorhergehenden Kapitel beschriebene *ps*-Phenanthrophenazoxin. Die Reaction wird zwanglos durch die folgende Gleichung dargestellt:



Man sieht, dass hierdurch die genetischen Beziehungen der sämtlichen, in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen klar werden, und damit rechtfertigen sich die denselben gegebenen Structurformeln. Die Substanzen mit einer oder zwei chinoiden Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen sind farbig, die anderen farblos. Die Veränderungen im Molekül beruhen auf Verschwinden resp. auf Wiederherstellung dieser Doppelbindungen.

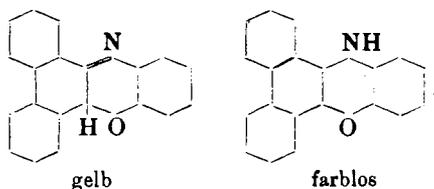
Aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen und aus älteren Beobachtungen kann man die folgenden, allgemeiner interessirenden Schlüsse ziehen.

I. Den Azoxonium-Salzen entsprechen unter Umständen nicht nur eine, sondern zwei oder noch mehrere, unter sich isomere Pseudoformen der Basen, z. B.



welche sich als Pseudobasen im Sinne von Hantzsch dadurch charakterisiren, dass sie durch Säuren in die Oxoniumverbindungen zurückverwandelt werden.

II. Die Azoxine existiren ebenfalls in mehreren structurisomeren Formen, welche je nach ihrer Constitution farblos oder farbig erscheinen, z. B.



In Gemeinschaft mit Hrn. A. Winkelmann habe ich ein eingehendes Studium der sich vom Phenanthrenchinon ableitenden Azoxoniumverbindungen begonnen. Wir haben bereits interessante Resultate erhalten, welche später mitgetheilt werden sollen.

Ich hatte diese Mittheilung hier schliessen wollen. Da indessen Hr. A. Hantzsch mir nach Lectüre meiner kurzen Kritik<sup>1)</sup> seiner Auffassung der Oxoniumfarbstoffe<sup>2)</sup> privatim den Wunsch ausgedrückt hat, meine von der seinigen abweichende Ansicht möglichst bald begründet zu sehen, so möge es mir gestattet sein, in den folgenden Sätzen meine eigene Auffassung der Frage, ob »Oxonium« oder »Ammonium«, im Anschluss an die Resultate meiner Versuche vorläufig darzulegen, indem ich mir vorbehalten muss, bei sich später darbietender Gelegenheit auf Einzelheiten noch näher einzugehen.

I. Die Eigenschaften der Salze des Dimethylpyrons und ähnlicher Verbindungen, welche primär und secundär gebundenen Sauerstoff enthalten, also den Salzen der Aminbasen entsprechen, können überhaupt nicht zum Maassstab für die Beurtheilung der Eigenschaften des tertiär gebundenen Sauerstoffs (und Schwefels) in den eigentlichen Oxonium- resp. Thionium-Verbindungen dienen. Es müssen zwischen beiden Körpergruppen ähnliche relative Unterschiede bestehen, wie zwischen den schwach basischen Aminen der aromatischen Reihe und den aromatischen Azoniumverbindungen. Alles dasjenige, was Hantzsch Seite 2143—2146 bis zu dem Satze: »Nun sind allerdings Oxoniumsalze« anführt, ist daher für die hier behandelte Frage nebensächlich.

II. Die Eigenschaften der nicht amidirten, tertiären Oxonium- resp. Thionium-Salze sind bisher, besonders mit Bezug auf ihre Beständigkeit gegenüber der hydrolysirenden Wirkung des Wassers nicht genügend und vor allem noch garnicht systematisch vergleichend untersucht. Es ist daher mindestens verfrüht, aus deren nicht genügend bekannten Eigenschaften Schlüsse auf die wahrscheinlichen Eigen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2577 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2143 [1905].

schaften ihrer Amidoderivate zu ziehen, um so zu finden, dass die Beständigkeitsgrade der Letzteren mit der Oxoniumformel im Widerspruch ständen.

III. Es ist überhaupt unzweckmässig, die amidirten Oxoniumverbindungen mit den sogenannten parachinoïden Ammoniumverbindungen zu vergleichen; dieselben können nur mit den orthochinoïden Azoniumverbindungen verglichen werden. Da zeigt sich dann, dass die nicht amidirten Azoniumverbindungen ähnliche Eigenschaften haben, wie die Oxonium- und Thionium-Verbindungen, wenn auch der basische Charakter stufenweise in der Reihenfolge Azonium > Thionium > Oxonium abnimmt. Dasselbe muss daher auch in den Amidoderivaten der drei Reihen der Fall sein. Dies trifft auch in der That zu, wenn man vollkommen analoge Verbindungen mit einander vergleicht. Hand in Hand mit der Abnahme der Basicität geht die Zunahme der Hydrolysirbarkeit der Salze, der Neigung zur Umlagerung bezw. der Anhydrisirung der freien Basen, sowie die Zunahme der Substituierbarkeit, welche bei den Oxonium- und Thionium-Farbstoffen viel grösser ist, als bei den Azoniumfarbstoffen. Auf der anderen Seite scheint es mir, dass man bisher über eine grosse Schwierigkeit zu leicht hinweggegangen ist, welche die Auffassung der eine oder mehrere primäre oder secundäre Amidogruppen enthaltenden Farbstoffe als parachinoïde Ammoniumverbindungen einschliesst, nämlich die alsdann nothwendige Annahme einer aromatisch gebundenen, beständigen, stark

basischen Gruppe,  $:N \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \\ \diagup OH \end{array}$ , beispielsweise in der wässrigen Lösung

der freien Base des Phenosafranins und ähnlicher Farbstoffe. Alle Eigenschaften der primär amidirten Farbstoffe deuten aber darauf hin, dass sie dieselbe basische Gruppe enthalten wie die secundär und tertiär amidirten.

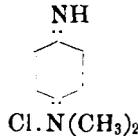
Diese Schwierigkeit schwindet völlig bei der Annahme der Azonium-, Thionium-, Oxonium- und Carbonium-Formeln. Speciell in der Reihe des Triphenylmethans ist sie durch A. v. Baeyer's Forschungen<sup>1)</sup> beseitigt worden. Die von v. Baeyer modificirte Rosenstiel'sche Carboniumformel ist zweifelsohne der beste Ausdruck der Thatsachen. Es ist garnicht sicher, ob Farbstoffe mit den Gruppen



überhaupt jemals dargestellt worden sind und nicht vielmehr bisher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 569 und 1156 [1905].

nur in der Phantasie der Chemiker existirt haben. Jedenfalls bedarf die Verbindung



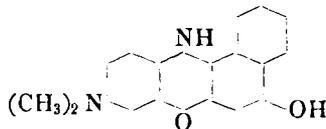
und ähnliche, nochmaliger eingehender Untersuchung.

IV. Ich möchte doch noch besonders darauf hinweisen, dass ich den Parallelismus der Eigenschaften der Azonium-, Azthionium- und Azoxonium-Farbstoffe in einer grossen Zahl von Fällen nachgewiesen habe<sup>1)</sup>.

V. Zum Schluss noch einige specielle Bemerkungen.

1. Hantzsch bezweifelt<sup>2)</sup> die von mir behauptete Leichtlöslichkeit des Monanilinophenazoniumchlorids und der analogen Thioniumverbindung in Wasser, bleibt aber den Beweis schuldig, der durch Ausführung von quantitativen Löslichkeitsbestimmungen zu erbringen wäre. Ich bemerke hierzu, dass beide Salze durch Kochen mit reinem Wasser partiell unter Ausscheidung der unlöslichen Basen hydrolysiert werden.

2. Welche wirklichen Veränderungen mit den drei Farbstoffen, »Lauth'sches Violett, Methylenblau, Meldola-Blau«, vor sich gehen, wenn man ihre wässrigen Lösungen nach Zusatz von 1 Aequivalent Alkali längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, hat Hr. Hantzsch zwar nicht untersucht, behauptet jedoch, dass hierbei bestimmt irgend eine »Pseudobase« entstehen müsse. Nun ist das, was er für die Pseudobase des Meldola-Blaus hält, und welcher er die Formel

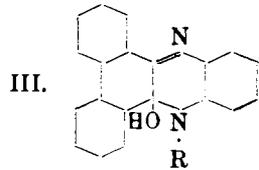
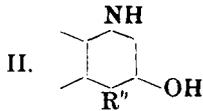
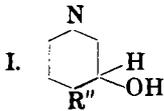


ertheilt, keineswegs eine solche Pseudobase, sondern vielmehr Leuko-oxy-Meldola-Blau, welches durch Säuren unverändert bleibt und sich an der Luft zu Dimethylamido-phenonaphtoxazon oxydirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 322 1—76.

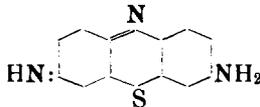
<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2147 [1905].

Ferner ist in der Pseudobase des Flavindulins weder, wie Hantzsch früher<sup>1)</sup> annahm, die Gruppe I, noch, wie er jetzt<sup>2)</sup> berichtigt, die



Gruppe II vorhanden. Die Formeln I und II scheinen vielmehr Druckfehler zu sein. Diese Pseudobase entspricht sehr wahrscheinlich der Formel III.

3. Hantzsch zieht aus dem Nachweis der Farblosigkeit des Chinon-diimids durch Willstätter den Schluss, dass eine Verbindung der Formel



farblos sein könne.

Dieser Schluss ist nur möglich, wenn man die Molekulargröße, die auxochrome Wirkung der Amidogruppe und eine grosse Anzahl von entgegenstehenden Thatsachen unberücksichtigt lässt. Uebrigens ist, nebenbei bemerkt, Chinondiimid nicht völlig farblos, sondern allerdings sehr hell »gelb«. Schon das Phenyl-chinondiimid ist, wie seit langem bekannt, orangegelb. Auch einige Bemerkungen Willstätter's<sup>3)</sup>, welche sich auf Fragen der Farbe beziehen, sind meiner Auffassung nach nicht ganz zutreffend. So steht, beispielsweise, die gelbe Farbe der Auramine nicht im Widerspruch, sondern im besten Einklang mit der von Graebe vertheidigten Ketonimidformel dieser Farbstoffe. Ich werde mir erlauben, bei passender Gelegenheit hierauf zurückzukommen.

Genf, Universitätslaboratorium, 5. August 1905.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 291 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2149 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 4606 [1904].