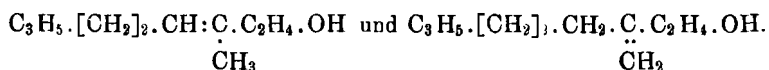


Oelen ist jetzt unter Berücksichtigung der von Zeitschel beobachteten Umwandlung leicht verständlich und kann mit ziemlicher Sicherheit auf eine Umlagerung des Linalools in der Pflanze unter dem Einfluss von Säuren zurückgeführt werden.

Vergleicht man die bis jetzt bekannt gewordenen Eigenschaften des Nerols mit denen des Geraniols, so findet man eine auffallende Aehnlichkeit zwischen beiden Alkoholen. Es ist daher anzunehmen, dass der innere Bau des Nerolmoleküls nur unwesentlich von dem des Geraniols abweicht. Wir suchen die Verschiedenheit beider Verbindungen — ohne auf Constitutionsfragen näher einzugehen — in einer Verschiebung der im Geraniol vorhandenen Doppelbindung

.C:
 CH_3 nach den beiden möglichen Richtungen:



Die zweite Constitutionsformel scheint von W. Semmler (vergl. dessen im Erscheinen begriffenes umfangreiches Werk »Die ätherischen Oele«, S. 501) bevorzugt zu werden.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand wird fortgesetzt.

Leipzig, den 28. Febr. 1906. Laboratorium von Heine & Co.

135. F. Kehrmann: Constitution der Thionin und Azoxin-¹⁾ Farbstoffe.

(Eingegangen am 24. Februar 1906.)

Kapitel I.

Oxydation des Thio-di-*p*-tolylamins (gemeinsam mit Hrn. K. Modebadzé.)

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurden je 10 g Di-*p*-tolylamin²⁾ und 2½ g Schwefel in einem kleinen Destillirkölbchen im Oelbade bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf 220° erhitzt und die Schmelze alsdann möglichst rasch bei gewöhnlichem Druck destillirt, bis nichts mehr übergang und der Rückstand zu verkohlen begann. Das krystallinisch erstarrte Destillat

¹⁾ Der Name »Phenazoxin« wurde vom Entdecker A. Bernthsen dem einfachsten Leuko-Derivat der Gruppe gegeben.

²⁾ Für die freundliche Ueberlassung grösserer Mengen dieses Körpers sind wir der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, sowie den Farbwerken Bayer & Co. zu bestem Dank verpflichtet.

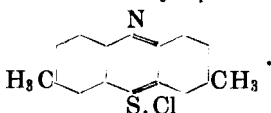
einer Operation ergab nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig im Durchschnitt 0.2—0.3 g reines Thio-di-*p*-tolylamin. In der Mutterlauge befanden sich, neben unangegriffenem Ausgangsmaterial, noch sehr geringe Mengen desselben Thiokörpers und sonstige, hier nicht weiter interessirende Nebenproducte.

$C_{14}H_{13}NS$. Ber. C 74.00, H 5.72, N 6.17.

Gef. » 74.34, » 5.71, » 5.87.

Reines Thio-di-*p*-tolylamin schmilzt scharf bei 219—220° und krystallisirt besonders schön aus siedendem Eisessig in grossen, hellgrünlich-gelben Blättern. In Wasser ist es unlöslich, wenig in kaltem Eisessig, bedeutend mehr in siedendem und in Alkohol löslich. Es verbindet sich nicht mit Mineralsäuren und giebt auch anscheinend, zum Unterschied von dem sonst sehr ähnlichen Thiodiphenylamin, kein Pikrat. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe zu Dimethyl-phenazthioniumsulfat. Auf Zusatz von Eis erhält man dessen blutrothe, wässrige Lösung. Dieselbe hält sich bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert.

Chlorür des 3.6-Dimethyl-phenazthioniums,



Je 0.2 g Thio-di-*p*-tolylamin wurden in 20 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und diese Lösung etwas abgekühlt. Dann wurde zu der fast farblosen Flüssigkeit die $1\frac{1}{2}$ —2-fache der theoretischen Menge einer schwach salzsauren, concentrirten, wässrigen Eisenchlorid-Lösung unter Umschütteln auf einmal hinzugefügt. Die sich sofort dunkelroth färbende Mischung scheidet schnell bräunlich rothe Nadelchen ab, deren Ausscheidung durch Abkühlen vervollständigt wird. Sie bestehen der Hauptsache nach aus einem Chinhydrone Salz. Zum Zweck der Verwandlung in das Endproduct saugt man ab, wäscht mit etwas Kochsalzlösung und dann mit 5-procentiger Salzsäure, vertheilt den noch feuchten Niederschlag in 50 ccm kaltem Wasser, wobei er sich zum Theil löst, versetzt nochmals mit etwa halbsoviel Eisenchlorid-Lösung wie das erste Mal und erwärmt unter Umschütteln ganz schwach, wodurch leicht eine klare, braunrothe Lösung erhalten wird. Diese wird sofort filtrirt und nach Zusatz von etwas Salzsäure mit reinem, festem Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag chocoladenbrauner Nadelchen wird abgesaugt, mit Kochsalz-Lösung, mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit einigen Tropfen Wasser gewaschen. Durch Auflösen in lauwarmem, schwach salzsaurem Wasser und Versetzen der rothen Lösung mit etwas rauchender Salz-

säure lässt sich das Salz leicht umkrystallisiren. Man erhält so hübsche, schwach metallisch grün glänzende, fast schwarze Nadeln. Das Salz wurde zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur über Natronkalk getrocknet.



Gef. » 59.00, » 5.48.

3.6-Dimethylphenazthioniumchlorür löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht mit gelblich blutrother Farbe anfangs völlig klar auf. Nach einigem Stehen beginnt sich die Lösung zu trüben und entfärbt sich sehr langsam, aber nicht völlig, indem der durch Hydrolyse frei gemachte Antheil der Base in eine sich ausscheidende, fast farblose Pseudo-Form überzugehen scheint. Versetzt man die wässrige Lösung sofort nach ihrer Darstellung mit einigen Tropfen Salzsäure, so wird diese Hydrolyse völlig verhindert. Solche sauren Lösungen sind fast unverändert wochenlang haltbar. Vermischt man sie mit einigen Tropfen Salpetersäure, so krystallisirt bald das schwerlösliche Nitrat in wolligen, rothen Nadelchen. Jodkalium-Lösung scheidet ein in Wasser unlösliches Jodid aus. Stark verdünnte saure Lösungen können kurze Zeit fast ohne Veränderung gekocht werden, concentrirte zersetzen sich hierbei ziemlich schnell in noch nicht näher studirter Weise.

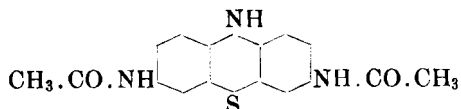
Versetzt man die frisch bereitete wässrige Lösung des Chlorürs mit schwach überschüssigem Natriumacetat, so verschwindet die rothe Farbe ziemlich rasch, aber in gut messbarer Zeit, indem sich ein heller, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, welcher wohl eine Pseudo-Form der Base, vielleicht eine Carbinol-Form, ist. Englische Schwefelsäure löst das Chlorür mit derselben blutrothen Farbe, wie den Leukokörper; die Nuance wird durch Verdünnen mit Eis wenig geändert.

Kapitel II.

Oxydation des Diacetyl-leukothionins.

(Gemeinsam mit Hrn. K. Modebadzé und Hrn. V. Veselý.)

Die Diacetyl-Derivat des 3.6-Di-*p*-amino-thiodiphenylamins der Formel



wurde aus Lauth'schem Violett in folgender Weise erhalten.

5 g Violett wurden in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst und in die heisse Lösung von 7 g krystallisirtem Zinnchlorür in salzsaurem Wasser (50 ccm) gegossen, wobei sofortige Entfärbung eintritt. Nach

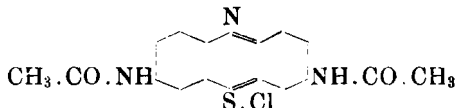
Zusatz des halben Volumens rauchender Salzsäure scheidet sich das Dichlorhydrat des Leukothionins als hellgraues, schweres, sandiges Krystallpulver aus. Dasselbe wird nach gutem Abkühlen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Natronkalk getrocknet, mit dem halben Gewicht entwässertem Natriumacetat vermischt und mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Nach dem Umschütteln und 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält lange, fast farblose Nadeln vom Schmp. 280°, welche in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe unter Oxydation.

$C_{16}H_{15}N_3SO_2$. Ber. C 61.34, H 4.79, N 13.42.

Gef. » 60.50, » 5.11, » 13.84.

Chlorür des 3.6-Diacetamino-phenazthioniums,



Je 0.3 g Diacetyl-leukothionin wurden in 20 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und diese Lösung etwas abgekühlt. Dann wurde zu der fast farblosen Flüssigkeit die $1\frac{1}{2}$ –2-fache theoretische Menge einer schwach salzsauren, concentrirten, wässrigen Eisenchlorid-Lösung unter Umschütteln auf einmal hinzugefügt. Die sich zuerst tiefblau (Bildung eines Chinhydron-Salzes), dann fuchsinroth färbende Mischung scheidet schnell unter Enttärbung der Mutterlauge bräunliche Nadelchen ab, welche einen dicken Krystallbrei bilden. Sie sind ein Gemisch von Chinon- und Chinhydron-Salz. Da in der Eisessig-Mischung deren Oxydation auch durch über-chüssiges Eisenchlorid nur schwierig zu Ende geht, werden die Krystalle abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen, in etwa 50 ccm kaltem Wasser vertheilt und, ohne zu erwärmen, von neuem mit Eisenchlorid-Lösung behandelt. Unter diesen Bedingungen geht die Oxydation in einigen Minuten zu Ende. Der dunkle Brei wird rasch heller und besteht schliesslich aus einheitlichen, hellbraunrothen Nadelchen mit grünlichem Oberflächenschimmer. Dieselben werden abgesaugt, mit Kochsalz-Lösung und schliesslich mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis beginnende Auflösung anzeigt, dass die Salzlauge entfernt ist.

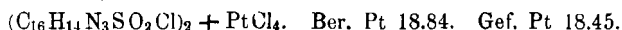
Zum Umkrystallisiren eignet sich sehr gut (etwas wasserhaltiger) Methylalkohol. Man stellt eine siedend gesättigte Lösung her, welche man filtrirt und mit zwei Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Während des Erkaltes krystallisirt alsdann das reine Salz in prächtig metallgrünen, centimeterlangen Nadeln. Zur Analyse wurden dieselben gepulvert und bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

$C_{16}H_{14}N_3SO_2Cl$. Ber. C 55.25, H 4.03, N 12.08, Cl 10.21.

Gef. » 55.38, » 4.70, » 11.75, » 9.60.

Das Chloroplatinat wurde durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur heissen, mit einem Tropfen Salzsäure versetzten Lösung des

Chloride in unlöslichen, dunkelvioletten Kryställchen gefällt. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Das oben erwähnte, durch unvollständige Oxydation mit $FeCl_3$ entstehende Chinhydron Salz ist von Hrn. V. Veselý in seiner These¹⁾ irrthümlich als Diacetylthioninchlorid beschrieben worden. Die Analyse erlaubt zwischen beiden Formeln keine Entscheidung.

3.6-Diacetamino-phenazthioniumchlorür löst sich in viel kaltem Wasser ohne Hydrolyse zu einer violettrothen, intensiv gefärbten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wenig Natriumacetat-Lösung zunächst unverändert bleibt. Nach längerem, stundenlangem Stehen entfärbt sie sich schliesslich fast völlig, indem eine sehr schwach gelblich gefärbte Pseudo-Form der Base entsteht.

Schüttelt man die wässrige Lösung des Chlorürs mit Aether, so bleibt dieser farblos und hinterlässt nach dem Verdunsten keinen Rückstand. Auch die mit Natriumacetat versetzte Lösung giebt an den Aether kaum etwas ab.

Ammoniumcarbonat und Natriumcarbonat erzeugen dagegen bei Zimmertemperatur sofort einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, welcher von Aether völlig mit braunrother Farbe aufgenommen wird. Schüttelt man diese ätherische Lösung mit essigsauerm Wasser, so entfärbt sie sich, und die wässrige Schicht wird roth.

Kocht man die mit Alkalicarbonaten versetzte, den dunkelbraunen Niederschlag der Base enthaltende Lösung, so verschwindet dieser Niederschlag, und an seiner Stelle erscheint ein heller, krystallinischer der Pseudo Base. Auch dieser wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren langsam gelöst, indem die rothen Salze regenerirt werden.

Durch längeres Kochen der sauren Lösungen tritt schliesslich völlige Verseifung ein unter glatter Bildung von Thionin. Hierdurch ist die Substanz als Diacetyl-Thionin charakterisirt. In Uebereinstimmung damit wird dieselbe aus dem Chlorid des Thionins erhalten, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen mit Essigsäureanhydrid stehen lässt, oder kurze Zeit damit erwärmt.

Diacetyl-thionin ist ein ausgesprochener, basischer Farbstoff. Tanningebeizte Baumwolle wird in tiefen, rein violetten Tönen angefärbt. Die Färbung ist jedoch nicht lagerecht, sondern verblasst ziemlich rasch in Folge Uebergangs des Farbstoffs auf der Faser in die Pseudo-Form.

¹⁾ Contributions à l'étude des matières colorantes thiaziniques. Genève 1901. Buchdruckerei H. Kündig.

Concentrirte Schwefelsäure löst Diacetyl-thionin mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Eis über Blau nach Violettröth geht.

Kapitel III.

Oxydation des 3-Acetamino-thiodiphenylamins.

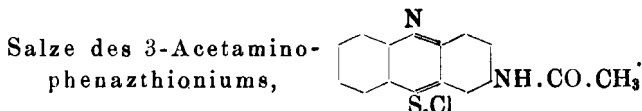
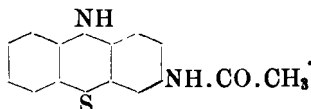
(Gemeinsam mit K. Modebadzé und V. Veselý.)

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurden 10 g 3-Aminothiodiphenylaminchlorhydrat¹⁾ mit dem gleichen Gewicht wasserfreiem Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser gefällt, filtrirt, getrocknet und aus Toluol umkrystallisirt.

In ganz reinem Zustande bildet dieses Acetylderivat hellgelbe Nadelchen, welche bei 208° schmelzen und in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_{12}N_2SO$. Ber. C 65.62, H 4.69, N 10.93.
Gef. » 65.24, » 4.72, » 11.07.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht der folgenden Structurformel



Die Darstellung des Chlorürs wurde ungefähr so ausgeführt wie die oben beschriebene des Dimethylphenazthioniumchlorürs. 0.2 g Leukokörper wurden in 5 ccm Eisessig gelöst, mit Eisenchlorid oxydirt, wobei die zunächst farblose Flüssigkeit tief bordeauxroth wird, mit einigen Tropfen Salzsäure und dann mit 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Der aus dunkelbraunen Nadelchen bestehende Krystallbrei wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung, mit 5-procentiger Salzsäure und zuletzt mit etwas Wasser gewaschen. Hierauf wird er in 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur unter Verreiben gelöst, filtrirt und mit 10 ccm concentrirter Salzsäure gefällt. Das reine Salz wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur über Natronkalk getrocknet.

$C_{14}H_{11}N_2SOCl$. Ber. C 57.83, H 3.78, N 9.63.
Gef. » 57.69, » 4.20, » 9.02.

¹⁾ A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 230, 103.

Das Bromür wurde von Hrn. Veselý durch Oxydation vom Leukokörper mit Brom in alkoholischer Lösung erhalten. Es bildet ein dunkelbraunviolettes, in kaltem Wasser wenig lösliches, krystallinisches Pulver.

$C_{14}H_{11}N_2SOBr$. Ber. Br 23.88, N 8.36.
Gef. » 23.02, » 8.34.

3-Acetamino-phenazthioniumchlorür löst sich in viel kaltem Wasser mit trüb weinrother Farbe unter partieller Hydrolyse. Einige Tropfen verdünnter Salzsäure verschieben die Nuance unter Zurückdrängung der Hydrolyse nach Violetthroth.

Schüttelt man die neutrale, wässrige Lösung mit Aether, so nimmt dieser etwas Base mit gelblichrother Farbe auf, während nach Zusatz von etwas Natriumacetat sämtliche Base in den Aether übergeht.

Erwärmt man die mit Natriumacetat oder noch besser mit Alkalicarbonat versetzte Lösung, so entfärbt sie sich rasch unter Ausscheidung eines hellen, krystallinischen Niederschlages der Pseudo-Base; erwärmt man dagegen die schwach salzsaure, wässrige Lösung, so tritt Zersetzung ein unter Bildung eines noch nicht näher untersuchten, dunkelblauen, unlöslichen Körpers.

Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit der gleichen gelblich-blutrothen Farbe, wie das Chlorid des Dimethylphenazthioniums. Auf Zusatz von Eis wird diese Lösung mehr violettstichig. Vorsichtiges Erwärmen führt dann Verseifung herbei unter Bildung von Amino-phenazthionium-Salz.

Kapitel IV.

A. Eigenschaften des 3-Anilino-phenazthioniumchlorids.

Hantzsch¹⁾ hat kürzlich wiederholt behauptet, meine Angabe²⁾ über die Leichtlöslichkeit des 3-Anilino-phenazthioniumchlorids in Wasser sei unrichtig.

Ich citire hier zunächst meine diesbezüglichen Worte in den Annalen: »In Wasser und Alkohol löst sich das Salz leicht unter geringer Dissociation, welche durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure aufgehoben wird, mit dunkler, fast schwärzlich blaugrüner Farbe.«

Angesichts der bestimmten Behauptung Hantzsch's habe ich nun meine Angabe nachgeprüft und Folgendes gefunden.

0.5 g des gepulverten Salzes lösen sich bei 15° in 45 ccm, bei 50° in 10 ccm und beim Siedepunkt in 5 ccm Wasser klar auf, wenn man dafür sorgt, dass das Wasser $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des angewendeten Farbstoffes an freier Salzsäure enthält. Selbst die verdünnteste

¹⁾ Diese Berichte 38, 2147 [1905]; 39, 158 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. 322, 40 [1902].

dieser Lösungen ist fast undurchsichtig dunkelgrün. Wie der genannte Forscher angesichts dieses Verhaltens dazu kommt, meine Angabe als unrichtig zu bezeichnen, ist mir nicht verständlich.

Im übrigen soll, mit Rücksicht auf den Inhalt des folgenden Kapitels, hier die Thatsache nochmals besonders betont werden, dass das Salz durch reines Wasser partiell hydrolysiert wird.

Versetzt man die grüne, wässrige Lösung mit etwas Natriumacetat und schüttelt mit Aether, so nimmt dieser die Base völlig mit rother Farbe auf. Die Basicität entspricht daher ziemlich genau derjenigen des 3-Acetamino-phenazthioniumchlorids (Kapitel III). Auch die schwach salzsaure Lösung giebt an Aether etwas Base ab.

B. Eigenschaften des 3-Amino-phenazthioniumchlorids.

Dieses bereits vor längerer Zeit von Bernthsen¹⁾ dargestellte und Iminothiodiphenylimidechlorhydrat genannte Salz löst sich in kaltem Wasser leicht mit nicht sehr intensiver, violettrother Farbe.

Aether nimmt aus dieser Lösung eine Spur Base auf.

Versetzt man die Lösung vor dem Schütteln mit Aether mit etwas Natriumacetat, so färbt sich der Aether sehr stark rothgelb. Nach Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat entfärbt sich die wässrige Schicht fast ganz, indem der Aether die Base mit orangerother Farbe auflöst und dieselbe beim Verdunsten auf einem Uhrglase in Gestalt hellrother Blättchen krystallisirt hinterlässt. Sie ist, wie die nachfolgend erwähnte, eine Anhydrid-Form.

C. Eigenschaften

des Lauth'schen Violetts (3,6-Diamino-phenazthioniumchlorid).

Das reine Chlorid dieses Farbstoffs löst sich in kaltem Wasser nicht allzuleicht mit sehr intensiver, blauvioletter Farbe. Diese Lösung giebt an Aether beim Schütteln damit nichts ab, ebenso wenig aber nach dem Zusatz von Natriumacetat. Auch viel Ammoniumcarbonat bewirkt nicht den Uebergang der Base in den Aether; dagegen krystallisirt bei nicht allzugrosser Verdünnung das Carbonat des Violetts in hübschen Nadelchen. Sogar viel Natriumcarbonat macht die Base nicht aus ihren Salzen frei. Um dieses zu bewirken, muss man die wässrige Lösung mit Aetznatron versetzen. Der alsbald eintretende Farbenumschlag von Blauviolett nach Gelbroth zeigt die Bildung freier Base an, welche nunmehr endlich mit rothgelber Farbe von Aether aufgenommen wird. Schütteln mit Ammonium-

¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 103.

carbonatlösung entfärbt dann den Aether völlig unter Rückbildung des Carbonats.

D. Eigenschaften des Methylenblaus.

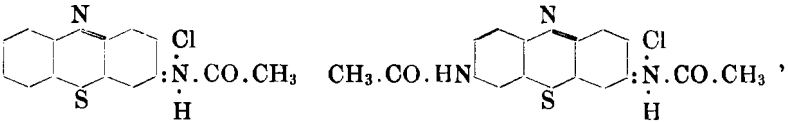
Es ist bereits von Bernthæen hervorgehoben worden, dass die Base des Methylenblaus auch in ätzalkalischer Lösung nicht in Aether übergeht.

Kapitel V.

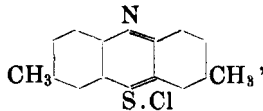
Schlussfolgerungen aus den vorhergegangenen Kapiteln I, II, III und IV.

Vergleicht man die Eigenschaften der beiden acetylierten Thiazin-Farbstoffe, des Diacetylthionins (Kapitel II) und des Monacetaminophenazthioniums (Kapitel III) mit denjenigen des Dimethylphenazthioniums (Kapitel I), so zeigt sich, dass das Monacetamino-Derivat dem Dimethyl-Derivat äusserst ähnlich ist. Farbe, Löslichkeit, Basicität, Beständigkeit sind fast gleich. Hingegen ist Diacetylthionin stärker basisch, da sein Chlorür in wässriger Lösung nicht hydrolysiert ist, und ferner wesentlich stärker farbig. In der Leichtigkeit der Bildung von Pseudo-Formen der freien Base stimmen alle drei Körper überein.

Meiner Auffassung nach sind die einzigen Formeln, die diesen Verhältnissen genügend Rechnung zu tragen im Stande sind, wegen der Unmöglichkeit einer parachinoïden Auffassung des Dimethylphenazthioniums, die ortho-chinoïden Thionium-Formeln mit 4-wertigem basischem Schwefelatom. Schreibt man die acetylierten Farbstoffe parachinoïd:



so kommt in diesen Formeln die in Wirklichkeit vorhandene grosse Aehnlichkeit dieser Körper mit dem Dimethylphenazthionium,



garnicht zum Ausdruck.

An der Ueberlegenheit der orthochinoïden Formel-Bilder im Falle der acetylierten Thionin-Farbstoffe kann daher nicht wohl mit Recht gezweifelt werden.

Es lässt sich aber ferner leicht nachweisen, dass die Gründe, welche Hantzsch zu Gunsten der parachinoïden Ammonium-Formeln der nicht acetylierten, amidirten Thionin-Farbstoffe geltend macht, nicht stichhaltig sind.

Dieser Forscher gründet seine Annahmen hauptsächlich auf zwei Behauptungen. Erstens behauptet er¹⁾, dass zwischen der Basicität der nicht amidirten Azthionium-Körper (nach Hantzsch sämtlich durch wenig Wasser total hydrolysisirbar) und der Basicität der amidirten Thionin-Farbstoffe (nach Hantzsch sämtlich starke Basen, welche durch Wasser nicht hydrolysisirbare Neutral-Salze bilden) ein so grosser Unterschied bestehe, dass die Letzteren unmöglich Amido-Derivate der Ersteren ohne gleichzeitige Constitutionsänderung sein könnten, und zwar auch deswegen, weil gemäss seiner zweiten Behauptung²⁾ die Einführung von Amido-Gruppen in die Moleküle der Azthioniumkörper deren Basicität nicht zu verstärken vermöge.

Beide Behauptungen stehen in deutlichem Widerspruch mit den Thatsachen.

Dass die erste Behauptung nicht richtig ist, zeigt der Vergleich der Basicität der in den vorhergegangenen 4 Kapiteln beschriebenen Körper. Diese ergeben, nach zunehmender Basicität geordnet, die folgende Reihe:

- I. Dimethylphenazthionium.
- II. Anilinophenazthionium.
- III. Acetaminophenazthionium.
- IV. Aminophenazthionium.
- V. Diacetyl-Thionin.
- VI. Thionin.
- VII. Methylenblau.

Kein einziges der Chloride wird durch wenig Wasser total hydrolysiert; partiell hydrolysiert werden I, II, beide etwa gleich stark, III und IV etwas schwächer, V, VI, VII garnicht.

Als Acetate werden I, II und III sehr weitgehend hydrolysiert, IV ziemlich stark, V kaum, VI und VII nicht.

Als Carbonate existiren I, II und III nicht, IV und V sind sehr unbeständig, VI und VII ohne Hydrolyse in Wasser löslich.

Also mit Dimethylphenazthionium ungefähr gleich stark resp. gleich schwach basisch sind zwei richtige Thionin-Farbstoffe, ein Phenylamino-Derivat und ein Acetamino-Derivat; nur wenig stärker basisch sind ein Amino- und ein Diacetamino-Derivat, viel stärker basisch ein Diamino- und ein Tetramethyldiamino-Derivat.

¹⁾ Diese Berichte 39, 154 [1906].

²⁾ l. c.

Der scharfe Gegensatz der Basicität resp. Beständigkeit der Onium-Form, welche Hantzsch als zwischen den Azthionium-Verbindungen einerseits und ihren Amino-Derivaten, den Thionin-Farbstoffen, andererseits bestehend ansah, wodurch er zu der Meinung verleitet wurde, dass beide Reihen unmöglich dieselbe basische Gruppe enthalten könnten, existirt also in Wirklichkeit nicht. Hierdurch verschwindet das Haupt-Argument dieses Chemikers aus der Discussion. Es mag anschliessend hervorgehoben werden, dass sich die gegebenen Beispiele nach Belieben vermehren lassen, dass ich aber hier mit Rücksicht auf gebotene Kürze auf weitere Ausführungen verzichte, und dass endlich genau die gleichen Beziehungen in den Gruppen der Azonium- und Azoxin-Farbstoffe nachweisbar sind.

An dem Resultat wird nun aber nichts geändert, wenn man zugeibt, dass es sich nicht um wirkliche Unterschiede im Grade der Basicität, sondern vielmehr um Beständigkeits Unterschiede der Onium-Formen der freien Basen handele, weil alle Ammonium-Basen gleich stark sein müssen. Es ist auch dann, falls man Hantzsch's Meinung¹⁾ annehmen will, völlig sicher, dass die Beständigkeit der Onium-Form mit zunehmender Anzahl positiver Substituenten, wie Amino-Gruppen und ähnlicher, in sehr vielen Fällen erheblich zunimmt, womit die wirklich vorhandenen Unterschiede zwischen nicht amidirten Thionium-Körpern und amidirten Thionin Farbstoffen völlig erklärt werden, ohne dass es nöthig wird, den letzteren eine von den ersteren verschiedene Constitution zuzuschreiben.

Immerhin sprechen die Eigenschaften der in der Reihe aufgezählten Farbstoffe nicht zu Gunsten von Hantzsch's zweiter Behauptung, denn dann müssten dieselben sämmtlich Salze ungefähr gleich starker Basen sein (Nr. I natürlich ausgenommen).

Acceptirt man aber die Thionium-Formeln auch für die Amino-körper, so erscheint die Reihe völlig normal.

Im Anschluss an Vorstehendes sollen hier gleich noch einige andere Ansichten meines Herrn Gegners besprochen werden.

Derselbe glaubt, dass die Zersetzlichkeit der Diaryl-methylsulfon-Verbindungen dagegen spreche, dass das (als Base ebenfalls zersetzliche) Methylenblau ein Thionium-Farbstoff sein könne²⁾.

Inzwischen hat das fortgesetzte Studium dieser Salze ergeben, erstens, dass dieselben, und besonders die Diphenyl-methylsulfon-Salze, viel beständiger sind, als es zunächst den Anschein hatte, zweitens aber, was viel wichtiger ist, dass Chloride und Acetate in

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 38, 2151 [1905] die beiden letzten Sätze der Anmerkung.

²⁾ Diese Berichte 39, 155 [1906].

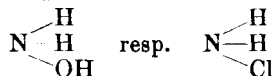
Wasser ohne Hydrolyse löslich sind und auch Carbonate existiren. Die Diphenylsulfon-Base ist, wie die Methylenblau-Base, in Wasser leicht, in Aether dagegen unlöslich, besitzt also den Charakter einer echten Thionium-Base. Hierauf und nicht auf Zersezlichkeit kommt es meiner Auffassung nach an.

Nach dem Vorgang von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ glaubt ferner Hantzsch²⁾, dass in dem von Bernthsen entdeckten Methylenazur 8-werthiger Schwefel vorkommen müsse, wenn meine Theorie richtig wäre. Besonders der Letztere erblickt in der Existenz und den Eigenschaften dieses Körpers starke Argumente gegen die Thionium-Formel der Thionin Farbstoffe.

Hierzu gestatte ich mir nur die kurze Bemerkung, dass Methylenazur sicherlich nicht die seiner Zeit von seinem Entdecker nicht ohne Grund für nur wahrscheinlich gehaltene, aber niemals für bewiesen angesehene Sulfon-Formel hat³⁾. Da demnach die Constitution dieses Körpers bis heute unsicher ist, kommt er vorläufig nicht in Betracht.

Was schliesslich die Eigenschaften eines Indamins, des Bindschedler'schen Grüns, also eines sicher parachinoïden Farbstoffs, gegen die Thionium-Theorie beweisen sollen, vermag ich nicht einzusehen.

Sowohl O. Fischer und E. Hepp⁴⁾, wie Hantzsch⁵⁾ haben nämlich meine Bemerkung⁶⁾, dass Farbstoffe mit den Gruppen:



u. s. w. vielleicht bisher nur in der Phantasie der Chemiker existirt haben, dahin missverstanden, wie wenn ich überhaupt die Zweckmässigkeit parachinoïder Ammonium-Formeln für irgend welche Farbstoffe leugnen wolle. Meine Aeusserung bezieht sich jedoch nur auf den Nachweis v. Baeyer's, dass die so lange für sicher parachinoïd angesehenen Triphenylmethan-Farbstoffe wahrscheinlich anderen Umständen ihre Farbe verdanken. Es sollte nur die Möglichkeit in's Auge gefasst werden, dass die heutigen Formeln der Indamine später vielleicht ebenfalls einmal einer besseren Einsicht würden weichen müssen.

Es liegt mir ganz fern, die vorläufige Unentbehrlichkeit der Parachinon-Formeln für die Salze des Azophenins, des Bindschedler'schen Grüns und die ganze grosse Anzahl stark basischer Indamine,

¹⁾ Diese Berichte 32, 3435 [1905].

²⁾ Diese Berichte 39, 156 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 3437 [1905].

⁶⁾ Diese Berichte 38, 2961 [1905].

³⁾ Ich komme bald darauf zurück.

⁵⁾ Diese Berichte 39, 157 [1906].

welche vor allem dem Techniker bekannt sind, in Zweifel ziehen zu wollen. Ich halte es auch für denkbar, ja für wahrscheinlich, dass auch der eine oder andere Azoxin-, Thionin oder Azonium-Farbstoff die parachinoide Gleichgewichtslage bevorzugt. Indessen muss ich darauf bestehen, durch meine eingehenden, nunmehr 16 Jahre hindurch fortgeführten Untersuchungen auf diesem Gebiet bewiesen zu haben, dass für die weitaus grosse Mehrzahl der bekannten Repräsentanten der drei Körperklassen die orthochinoiden Formeln, welche für die Azoxin- und Thionin-Farbstoffe die Annahme 4 werthigen basischen Schwefels und Sauerstoffs einschliessen, entschieden vorzuziehen sind.

Auch wiederhole ich, dass die wenigen Leitfähigkeits-Bestimmungen, die Hantzsch mit einigen der am stärksten basischen Thionin-Farbstoffe ausgeführt hat, nichts zu Gunsten seiner Auffassung beweisen können, da auch amidirte Azthionium-Basen starke Basen sein können.

Durch diese Bestimmungen wird lediglich bestätigt, was längst bekannt war, dass nämlich Thionin und Methylenblau starke Basen sind. Etwas Neues haben dieselben nicht zu Tage gefördert¹⁾.

Aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen und Ueberlegungen ziehe ich von neuem den Schluss, dass die Thionium-Formeln der Thionin-Farbstoffe nach wie vor gut begründet und die einzigen sind, welche allen beobachteten Thatsachen Rechnung tragen.

Auf neue Beobachtungen über Oxonium-Farbstoffe komme ich demnächst zurück.

Genf, 21. Februar 1906. Universitätslaboratorium.

136. Hans Dienel: Ueber das dritte (1.4-) Chinon des Anthracens.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

Zu dem altbekanntesten 9.10-Anthrachinon hat schon vor mehreren Jahren Lagodzinski²⁾ das 1.2-Anthrachinon dargestellt, zu dem er vom β -Anthrol auf demselben Wege gelangte, auf welchem Stenhouse und Groves³⁾ vom β -Naphtol aus das β -Naphtochinon erhielten. Lagodzinski⁴⁾ hat über das 1.2-Anthrachinon neuerlich noch Näheres mitgetheilt. Bei der Fortführung meiner Arbeit⁵⁾ über α -Anthrol-

¹⁾ Dieselben werden daher nicht verhindern können, dass die Oxonium- und Thionium-Formeln weiter in die Lehrbücher übergeben.

²⁾ Diese Berichte 27, 1438 [1894] u. 28, 1422 u. 1533 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 189, 145 [1877] u. 194, 202 [1878].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 342, 59 ff. [1905]. ⁵⁾ Diese Berichte 38, 2862 [1905].