

## Mitteilungen.

87. F. Kehrmann und A. Winkelmann:  
Über Azoxinderivate des Phenanthrenchinons<sup>1)</sup>.

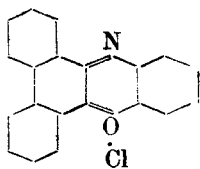
### IV. Mitteilung über Azoxoniumverbindungen.

(Eingegangen am 28. Januar 1907.)

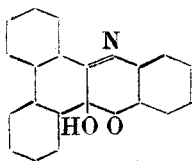
#### Allgemeiner Teil.

Die Untersuchung der Einwirkung des Phenanthrenchinons auf *o*-Aminophenol in Benzollösung hatte ergeben, daß hierbei eine farblose Pseudobase entsteht, welche durch starke Mineralsäuren in rotviolette Azoxoniumsalze übergeführt wird. Diese werden durch Wasser unter intermediärer Bildung einer unbeständigen gelben Verbindung hydrolysiert. Trotz vieler Versuche ist es noch nicht gelungen, letztere in analysierbare Form zu bringen.

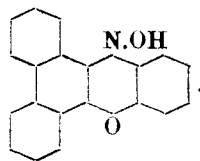
Die genetischen Beziehungen der drei genannten Verbindungen sind in der letzten Mitteilung<sup>2)</sup> durch die folgenden Strukturformeln zum Ausdruck gebracht worden



Oxonium-Form



gelbe Pseudoform



farblose Pseudoform

Die Fortsetzung der Untersuchung erstreckt sich auf die Kondensationsprodukte des Phenanthrenchinons mit den verschiedenen *o*-Aminokresolen und den Nitro-*o*-aminophenolen. Diese Versuche sind in der Hoffnung unternommen worden, die bereits gewonnenen Resultate durch das Studium analoger Fälle zu kontrollieren und womöglich zu erweitern.

Es hat sich gezeigt, daß durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit den drei bekannten *o*-Aminokresolen, sowie mit verschiedenen Nitro-*o*-aminophenolen und -kresolen durchweg solche Pseudobasen in mehr oder weniger glatter Reaktion entstehen, welche ähnliche Eigenschaften zeigen und analoger Umwandlungen fähig sind, wie das *o*-Aminophenolderivat selbst. Besonderes Interesse erweckte das Verhalten der Pseudobase aus *o*-Amino-*m*-kresol, welche im Benzolkern

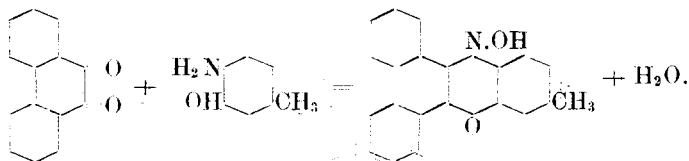
<sup>1)</sup> Fortsetzung der Mitteilung in diesen Berichten 38, 2952 [1905]. <sup>2)</sup> l. c.

in *p*-Stellung zum Azoxinstickstoff eine Methylgruppe enthält. Dieselbe liefert bereits mit ziemlich verdünnten Mineralsäuren fuchsinrote Oxoniumsalze und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 25-prozentiger Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure mit tieferer Farbe auf. Auf vorsichtigen Wasserezusatz scheidet sich aus diesen Lösungen ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist jedoch keine freie Base<sup>1)</sup>, wie irrtümlich angenommen worden war, sondern ein Salz der Pseudoform der Base und wird durch viel Wasser völlig in farblose Pseudobase und Mineralsäure zerlegt.

Wir haben schließlich noch das von Fries<sup>2)</sup> entdeckte Meldolablu der Phenanthrenreihe ins Bereich der Untersuchung gezogen. Es hat sich ergeben, daß demselben eine sehr schöne citronengelbe Pseudobase entspricht, welche schon durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur teilweise daraus abgeschieden wird. Der Körper ist demnach viel schwächer basisch als gewöhnliches Meldolablu.

#### Experimenteller Teil.

Pseudobase aus Phenanthrenchinon und *o*-Amino-*m*-kresol.



4 g fein zerriebenes Chinon, 3 g Base und 100 ccm Benzol wurden gemischt und rückfließend zum Sieden erhitzt. Während die Komponenten rasch in Lösung gehen, beginnt nach wenigen Minuten die Abscheidung hellgrauer Nadelchen, und in kurzer Zeit bildet sich ein dicker Krystallbrei, welcher durch Spuren eines Nebenproduktes rot gefärbt ist. Sobald alles Phenanthrenchinon verschwunden ist, läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit kaltem Benzol bis zum Verschwinden der roten Farbe. Die Ausbeute betrug 4 g. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Benzol erhält man glänzende, nahezu weiße Nadelchen, welche sich, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 200° unter Dunkelfärbung zersetzen.

Löst man dagegen den Körper in einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Benzol, kocht ein bis zur Entfernung des meisten Benzols und läßt krystallisieren, so beobachtet man nach einigen Tagen die Bildung fast farbloser, büschelförmig gruppierter Nadeln vom Schmp. 95°.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 2955 [1905].

<sup>2)</sup> D. R. P. 130743.

Die Analyse der bei 110° getrockneten, aus Benzol krystallisierten Substanz ergab die folgenden Zahlen:

$C_{21}H_{15}NO_2$ . Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.  
Gef. » 80.72, » 5.17, » 4.54, 4.46.

Englische Schwefelsäure löst mit rein blauer Farbe. Verdünnt man vorsichtig mit Eis, so erhält man zunächst eine schön rote Lösung, aus der sich bei weiterem Eiszusatz gelbe Kryställchen ausscheiden. Versucht man diese abzusaugen und mit Wasser zu waschen, so verwandeln sie sich in die farblose Base zurück. Das dem gelben Sulfat entsprechende Nitrat konnte jedoch nach folgendem Verfahren isoliert werden.

Verreibt man die farblose Base mit ziemlich konzentrierter Salpetersäure in einer Schale, so erhält man eine rote Lösung, aus der sich zunächst das Azoxoniumnitrat in bald erstarrenden, fast schwarzen Krystallen ausscheidet. Diesen mischen sich jedoch sehr schnell gelbe Krystalle bei, welche sich rasch auf Kosten der andern vermehren, bis diese fast verschwunden sind. Um die gelben Krystalle rein zu erhalten, haben wir die farblose Base mit wenig Wasser innig verrieben und tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zugesetzt, bis die Mutterlauge infolge dauernder Bildung von etwas rotem Nitrat auch nach innigem Verreiben rot blieb. Der entstandene gelbe Krystallbrei wurde dann abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure etwas gewaschen und auf porösem Ton über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei die Nuance nur etwas dunkler wurde.

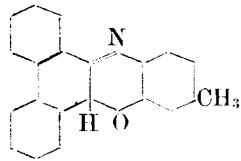
$C_{21}H_{16}N_2O_5$ . Ber. N 7.44. Gef. N 7.88.

Bringt man die gelben Krystalle mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether oder Benzol, in Berührung, so verwandeln sie sich mehr oder weniger rasch in die farblose Base zurück. Zum Nachweis dieser Umwandlung wurden 0.5 g Nitrat mit 50 ccm Wasser kurze Zeit bis nahe zum Sieden erwärmt und der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und bei 110° getrocknet. Das Filtrat reagierte stark sauer auf Lackmus. Die Stickstoffbestimmung des Niederschlages gab die folgende Zahl:

$C_{21}H_{15}NO_2$ . Ber. N 4.47. Gef. N 4.64.

Es lag demnach regenerierte Base vor, und eine Nitrierung war nicht eingetreten. Auch die Schwefelsäurereaktion war dieselbe wie diejenige der nicht mit Salpetersäure behandelten Substanz.

Es steht danach fest, daß diese farblose Pseudobase drei Reihen farbiger Salze bildet, nämlich blaue, mit hochkonzentrierten Säuren, rote mit solchen mittlerer Konzentration und gelbe mit verdünnten. Die roten sind wasserlöslich, die gelben nicht.

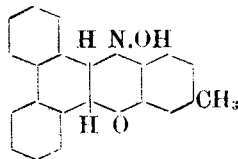
Pseudo-3-Methyl-  
phenanthrophenazoxin,

2 g der farblosen Pseudobase wurden mit 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 10 g krystallisierten Zinnchlorür in 20 ccm 20-prozentiger Salzsäure hinzugefügt. Es entsteht schnell eine klare, grünlichgelbe Lösung, welche bald darauf ebensolche Krystalle ausscheidet. Man kühlt ab, verdünnt mit Wasser, saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol und trocknet schließlich über Natronkalk. Erhalten wurden 1.6 g des Reduktionsproduktes. Der im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Schmelzpunkt lag bei 163—164°. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

$C_{21}H_{15}NO$ . Ber. C 84.85, H 5.05, N 4.71.  
Gef. » 84.67, 84.42, » 5.25, 5.15, » 5.07.

In Alkohol löst sich der Körper mit gelber Farbe und deutlicher grüner Fluorescenz und krystallisiert beim Erkalten seiner siedend gesättigten Lösung in glänzenden, grüngelben Nadeln, welche, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, sich bei 100° langsam zur farblosen Pseudobase oxydieren.

Englische Schwefelsäure löst die Krystalle in der Kälte nur langsam und ohne deutliche Färbung; erwärmt man aber, so tritt Oxydation zur Oxoniumverbindung ein unter intensiver Blaufärbung der Schwefelsäure.

Dihydroderivat  
der Pseudobase,

2 g der farblosen Pseudobase wurden mit 1 g Phenylhydrazin und einigen ccm Benzol am Rückflußkühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Bei passender Konzentration erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse. Dieselbe wird abgesaugt, mit kaltem Benzol etwas gewaschen und aus siedendem umkrystallisiert. So wurden weiße, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen einen glänzend weißen Filz bildeten. Die Ausbeute betrug 1.6 g. Zur Analyse wurde über Chlorcalcium getrocknet.

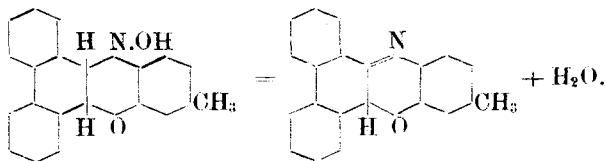
$C_{21}H_{17}NO_2$ . Ber. C 80.00, H 5.40.

Gef. » 80.31, » 5.59.

Bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, oxydiert sich der Körper bei  $100^\circ$  unter Abspaltung der beiden addierten Wasserstoffatome. Die Lösung in kalter englischer Schwefelsäure ist nahezu farblos, wird aber infolge Oxydation beim Erwärmen tiefblau.

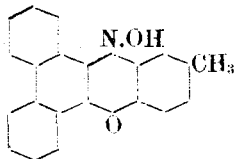
Versetzt man die farblose, konzentrierte, alkoholische Lösung der Substanz mit einem Tropfen Salzsäure, so färbt sie sich rasch grünlichgelb und scheidet ebensolche Krystalle ab. Dieselben sind identisch mit 3-Methyl-*ps*-phenanthrophenazoxin.

Die Entstehung dieses Körpers entspricht folgender Gleichung:



Die Verhältnisse sind genau dieselben, wie bei dem niederen Homologen, mit dem Unterschied, daß die beiden Reduktionsprodukte der methylierten Pseudobase sich weniger leicht oxydieren.

Pseudobase aus Phenanthren-  
chinon und *o*-Amino-*p*-kresol.



Die Darstellung geschah genau wie diejenige des zuletzt beschriebenen Isomeren. 3 g Aminokresol ergaben 3 g der neuen Verbindung, welche aus Benzol in weißen, glänzenden Blättchen erhalten wurde, die sich bei  $160^\circ$  dunkel färbten und gegen  $195^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über rot und gelb in farblos übergeht. Zur Analyse wurde bei  $110^\circ$  getrocknet.

$C_{21}H_{15}NO_2$ . Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.

Gef. » 80.49, » 4.80, « 4.32.

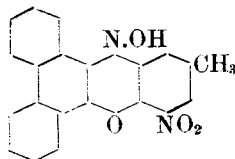
Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert schön krystallisierendes 2-Methyl-*ps*-phenanthrophenazoxin, dessen Analyse ergab:

$C_{21}H_{15}NO$ . Ber. C 84.85, H 5.05.

Gef. » 84.81, » 5.12.

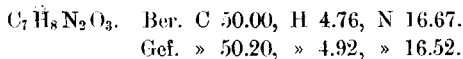
Die grüngelben Nadelchen lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Pseudobase aus Phenanthrenchinon  
und Nitro-amino-*p*-kresol,

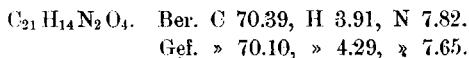


Das zur Darstellung dieses Körpers dienende 5.3-Nitro-amino-kresol wurde aus 5.3-Dinitro-*p*-kresol erhalten.

20 g wurden in 400 ccm heißem, verdünntem Ammoniak gelöst, abgekühlt und in den ausgeschiedenen Brei des Ammoniumsalzes so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis an Stelle der hellroten Krystalle des Ammoniumsalzes braunrote Krystalle getreten waren. Diese wurden abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Man erhielt so glänzende, rotbraune Blätter, deren Gewicht 10 g betrug. Ein Teil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 110°. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

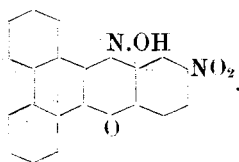


Zur Darstellung der Pseudobase wurden 5 g Phenanthrenchinon, 4.5 g Nitroaminokresol und 100 g Benzol während 50 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit heißem Benzol gewaschen. Man erhielt feine, hellgrünlich-graue Nadelchen, welche bei 202—204° unter Gasentwicklung schmolzen und zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

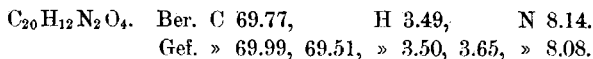


Englische Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Eis durch rot und gelb in farblos übergeht.

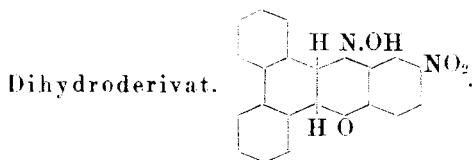
Pseudobase aus Phenanthrenchinon  
und Nitro-amino-phenol  
( $\text{NH}_2:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:2:5$ ),



4 g Chinon, 3 g Nitroaminophenol, 150 ccm Benzol werden rückfließend zum Sieden erhitzt, bis die zuerst entstandenen ziegelroten Krystalle eines Additionsproduktes verschwunden und an deren Stelle helle Nadeln getreten sind. Man kühlt nun ab, saugt ab, wäscht mit Benzol und trocknet bei 100°. Aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol erhält man rein weiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 224—225°, deren Analyse die folgenden Resultate ergab:



Die violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure geht über rot und gelb in farblos über, wenn dieselbe mit Eis verdünnt wird.

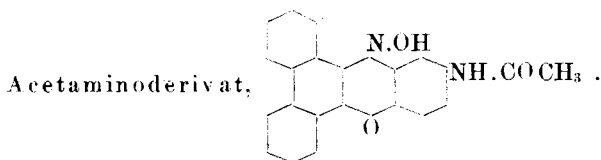


Entsteht in guter Ausbeute durch Kochen von 2 g Nitrokörper mit 1 g Phenylhydrazin und der nötigen Menge Benzol. Unter Stickstoffentwicklung färbt sich die Lösung rot und scheidet orangefarbene, glänzende Nadeln ab, welche nach dem Erkalten abgesaugt und mit Benzol gewaschen werden. Erhalten wurden 1.8 g, welche zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$C_{20}H_{14}N_2O_4$ . Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09.  
Gef. » 69.42, » 4.45, » 8.29.

Bei länger andauerndem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  oxydiert sich der Körper langsam, indem die rote Farbe in hellgrau übergeht und die Pseudobase regeneriert wird. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche bald in violett übergeht. Kocht man die roten Krystalle längere Zeit mit Alkohol und läßt dann krystallisieren, so erhält man fast farblose Nadelchen der durch Oxydation an der Luft gebildeten Pseudobase. Ein so erhaltenes Präparat derselben ergab die folgenden analytischen Daten:

$C_{20}H_{12}N_2O_4$ . Ber. C 69.77, H 3.49, N 8.14.  
Gef. » 69.96, » 3.48, » 7.91.



Zu einer kochenden Lösung von 3 g Nitroderivat in 100 ccm Alkohol wurden 15 g krystallisiertes Zinnchlorür, gelöst in 20 ccm 20-prozentiger Salzsäure hinzugefügt und erwärmt, bis das zunächst entstandene, blauschwarze Zwischenprodukt verschwunden war. Durch Abkühlen wird die Abscheidung des Zinndoppelsalzes des Leukoamidokörpers vervollständigt. Dieses wurde abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen, über Natronkalk getrocknet, mit dem gleichen Gewicht entwässertem Natriumacetat vermischt und mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, daß ein Brei entstand, welcher nach kurzer Zeit zu einer festen Masse erstarrte. Nach 2 Stunden wurde mit Wasser aufgeköcht, filtriert, der Rückstand getrocknet und zweimal aus Alkohol und Benzol umkrystallisiert, wobei der Leukokörper sich zur Pseudobase oxydiert. Diese

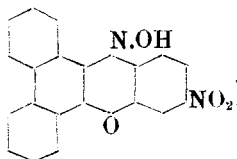
bildet ein gelblichweißes Krystallpulver, welches bei 220° unter Gasentwicklung schmilzt. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_2O_3$ . Ber. C 74.16, H 4.50.

Gef. » 74.27, » 4.96.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Eis über fuchsinrot in gelb übergeht, bis die Pseudobase ausfällt. Erwärmt man die rote Lösung einige Zeit, so wird sie grün, indem die Acetylgruppe abgespalten wird. Beim Erkalten krystallisieren Nadelchen eines Sulfats.

Pseudobase aus Phenanthrenchinon  
und Nitro-amino-phenol  
( $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4$ ),



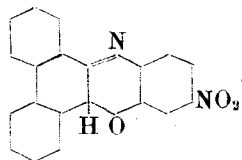
4 g Chinon, 3 g Base und 100 ccm Amylalkohol wurden während 8 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt (der Siedepunkt des Amylalkohols lag bei 128—132°), dann abgekühlt und die ausgeschiedenen und abgesaugten Krystalle mit gewöhnlichem Alkohol ausgewaschen. Durch nochmaliges Umlösen aus siedendem Amylalkohol erhielt man 5 g nahezu farblose Krystalle, welche bei 220° unter Zersetzung schmolzen. Wurde zur Analyse bei 140° getrocknet.

$C_{20}H_{12}N_2O_4$ . Ber. C 69.77, H 3.49, N 8.14.

Gef. » 69.97, » 3.54, » 8.25.

Englische Schwefelsäure löst mit schön violetter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über rot und gelb in farblos übergeht.

3 Nitro-pseudo-phenanthro-  
phenazoxin,



Entsteht durch partielle Reduktion der vorigen Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure. 2 g davon wurden mit 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 1 Molekül = 0.7 g krystallisiertem Zinnchlorür, in wenig Salzsäure gelöst, versetzt. Die Pseudobase geht sofort in Lösung, und alsbald beginnt die Abscheidung violetter Nadelchen. Nach einigen Minuten werden diese abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen und aus Pyridin umkrystallisiert. Man erhält schöne, blauviolette Nadeln, welche bei 220° sich zersetzen, ohne zu schmelzen. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{20}H_{12}N_3O_3$ . Ber. C 73.17, H 3.66, N 8.54.

Gef. » 73.34, » 3.71, » 8.74.

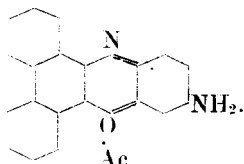


Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser rot und dann mißfarbig wird.

Kocht man eine mit Alkohol versetzte Pyridinlösung des Körpers längere Zeit, so wird die Lösung langsam heller und scheidet dann nach passender Konzentration fast farblose Kryställchen aus, welche nichts anderes sind, als durch Luftoxydation regenerierte Oxybase.

$C_{20}H_{12}N_2O_4$ . Ber. N 8.14. Gef. N 8.36.

3-Amino-phenanthrophenazoniumsalze,



Wenn man die Nitro-Pseudobase in alkoholischer Suspension mit überschüssigem Zinnchlorür und der nötigen Menge Salzsäure längere Zeit erwärmt, so verschwinden die zuerst erschienenen violetten Krystalle des vorstehend beschriebenen Körpers bald, und die gelblichgrün gewordene Lösung scheidet ebensolche Krystalle ab, die aus dem Zinndoppelsalz des Leuko-Aminokörpers bestehen. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Salzsäure, kühlt ab, saugt ab und trocknet über Natronkalk. Zur Überführung in den Farbstoff löst man 2 g in 200 cem Alkohol und leitet durch die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit während mehrerer Stunden Luft, indem man das Volumen durch Nachgießen von Alkohol konstant erhält. Man filtriert die violette Lösung, verdünnt mit Wasser und salzt mit Kochsalz aus. Der abgesaugte Niederschlag wird mit heißem Wasser und etwas Essigsäure ausgezogen und das Filtrat heiß mit verdünnter Salzsäure bis zur eben beginnenden Krystallisation versetzt. Läßt man nun erkalten, so hat sich der gesamte Farbstoff in schönen dunkelvioletten Nadelchen ausgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und zur Analyse bei 100° getrocknet.

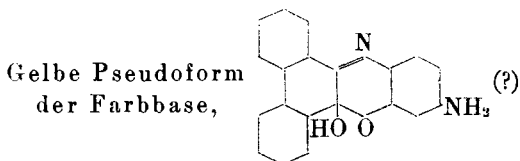
$C_{20}H_{13}N_2OCl$ . Ber. C 72.18, H 3.91, N 8.42, Cl 10.67.

Gef. » 72.38, » 4.05, » 8.15, » 10.01.

Reines Wasser löst das Chlorid, besonders in der Wärme, mit schön blauvioletter Farbe unter partieller Hydrolyse. Schüttelt man diese Lösung mit Äther, so färbt sich letzterer stark gelb. Schüttelt man die gelbe Ätherlösung mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser, so wird dieses unter Entfärbung des Äthers violett. Der gelbe Körper ist eine Pseudobase. Natriumcarbonat oder Ätznatron fällt aus der violetten Farbstofflösung in der Kälte einen roten flockigen Niederschlag, welcher sich in kohlen-saurem Wasser mit

violetter Farbe löst. Erhitzt man dagegen die alkalisch gemachten oder auch nur mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösungen, so entsteht schnell ein gelblicher flockiger Niederschlag der Pseudobase.

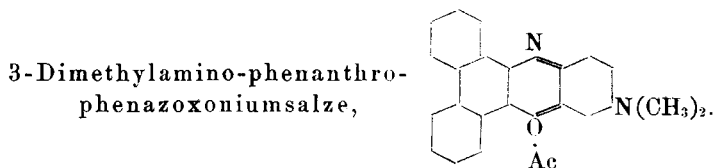
Englische Schwefelsäure löst den Farbstoff mit intensiv blauer Farbe. Auf Zusatz von Eis fällt dann das violette Sulfat aus. Tannierte Baumwolle wird in essigsaurem Bade violettblau angefärbt.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden je 0.1 g Chlorid in 25 ccm Alkohol siedend gelöst, hierauf Natriumacetatlösung und einige Tropfen Sodalösung hinzugefügt, einige Minuten gekocht, filtriert und das gelbliche Filtrat mit destilliertem Wasser gefällt. Die ausgefallenen bräunlichgelben Flocken wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$ . Ber. N 8.91. Gef. N 8.95.

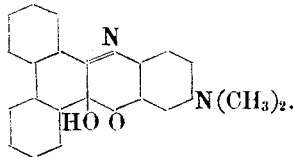
Alkohol und Benzol lösen mit gelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe unter Rückbildung des Farbstoffs, dessen Sulfat durch Wasser gefällt wird. Diese Pseudobase ist offenbar das Analogon des im folgenden Kapitel beschriebenen Dimethylaminoderivats, welches dank seiner günstigen Eigenschaften genaueres Studium gestattete.



Die Darstellung des Chlorzinkdoppelsalzes geschah nach den Angaben des Patents von Fries<sup>1)</sup>. Dieses wurde in heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und durch verdünnte Salpetersäure das wenig lösliche Nitrat in reinem Zustand abgeschieden. Letzteres Salz zeigt die folgenden Eigenschaften: Läßt man seine kalte, blaue, wäßrige Lösung längere Zeit stehen, so bildet sich ein gelber Niederschlag von durch Hydrolyse und Umlagerung entstandener Pseudobase. Schüttelt man

<sup>1)</sup> l. c.

eine warm bereitete Lösung des Farbstoffs mit Äther, so nimmt dieser etwas Pseudobase mit gelber Farbe auf. Natriumacetat im Überschuß scheidet aus einer kalten Lösung ganz langsam, sehr rasch aus einer kochenden, die gelbe Pseudobase als flockigen Niederschlag vollständig aus, indem sich die zunächst tiefblaue Flüssigkeit in der Kälte langsam, in der Hitze schnell entfärbt. Dasselbe, nur bedeutend schneller, bewirken Ammoniumcarbonat und Natriumcarbonat, während durch Ammoniak fast momentan völlige Umwandlung in die gelbe Base hervorgerufen wird. Natronlauge hingegen gibt eine klare, gelbe Lösung, welcher durch Äther die Pseudobase entzogen wird. Diese krystallisiert nach einiger Zeit in gelben Kryställchen aus und ist dann in Lauge unlöslich geworden. Wahrscheinlich enthält die gelbe Lösung in Natronlauge die Base in kolloidaler Form. Die gelbe Pseudoform entspricht wahrscheinlich der folgenden Konstitutionsformel:



Wir haben dieselbe nach folgendem Verfahren rein erhalten.

Eine abgekühlte Lösung von 0.2 g Nitrat in 150 ccm destilliertem Wasser wurde mit 1 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt und mit 100 ccm Äther überschichtet. Nach einigen Stunden ist die wäßrige Schicht entfärbt und aus dem Äther die Pseudobase größtenteils auskrystallisiert. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 100°. Citronengelbe, körnige Kryställchen, welche bei 180° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{22}H_{18}N_2O_2$ . Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.19.  
Gef. » 77.40, » 5.59, » 8.41.

Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz blau, und das Sulfat des Farbstoffs krystallisiert aus. Verdünnte Mineralsäuren lösen die krystallisierte Pseudobase in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen, unter Umlagerung in den blauen Farbstoff. Alkohol und Benzol lösen mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluorescenz. Schüttelt man die ätherische oder die Benzollösung mit verdünnten Säuren, so bilden sich in der wäßrigen Schicht die blauen Salze zurück.

Genf, 24. Januar 1907. Universitätslaboratorium.