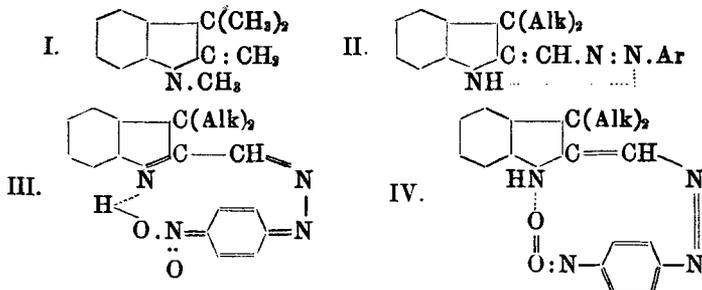


**23. W. König und Joh. Müller: Beiträge zum Mechanismus der Diazo-Kupplungsreaktion, IV.: Über Azofarbstoffe aus Trialkyl- $\alpha$ -methylen-indolinen.**

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbertechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1923.)

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> ist bereits angedeutet worden, daß gleich den *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydrochinolinen auch die *N*, $\beta$ , $\beta$ -Trialkyl- $\alpha$ -methylen-indoline vom Typus der sog. Emil Fischerschen Base (I), die bekanntlich aus *N*, $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Tetramethyl-indoleniniumsalzen durch Alkali-Einwirkung entsteht, mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen. Beim näheren Studium der Reaktion hat sich gezeigt, daß die so gebildeten Azofarbstoffe, verglichen mit den analogen Chinolin-Derivaten, im allgemeinen etwas besseres Krystallisationsvermögen sowohl als Chlorhydrate wie als freie Farbbasen besitzen, was die Reindarstellung einer größeren Anzahl von ihnen ermöglichte. Dies war deswegen von Bedeutung, weil durch die chemische und spektroskopische Analyse der neuen Azofarbstoffe mit aller Schärfe eine Bestätigung der bei den *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydrochinolinen gemachten Beobachtung erbracht werden konnte, daß während des Kupplungsvorganges das Alkyl vom Stickstoff der Methylenbase in Form von Alkohol abgetrennt wird. Den Methylen-indolin-Farbstoffen kommt also die allgemeine Formel II zu, die im Falle des Vorhandenseins *para*-ständiger chromophorer Gruppen, wie der Nitro- oder der Acetylgruppe, in der Diazotierungskomponente im Sinne der Formel III bzw. IV zu modifizieren ist.



<sup>1)</sup> B. 56, 1543 [1923]. Zu dieser früheren Mitteilung sei mir zwecks Wahrung meiner Priorität eine Bemerkung gestattet: Im Chemischen Zentralblatt, C. 1923, I 1591, ist vor einiger Zeit über eine Arbeit von A. Adam, betitelt: »Die Chinaldin-anhydrobase, eine Kupplungskomponente zu Azofarbstoffen«, referiert worden, die im diesjährigen Januar-Heft der von Plausons Forschungsinstitut in Hamburg herausgegebenen Zeitschrift »Wissenschaft und Industrie« erschienen ist. Von ihrem Inhalt habe ich erst nach Einsendung meiner 3. Mitteilung über den Kupplungsprozeß an die Redaktion der »Berichte« Kenntnis erhalten. Die Adamsche Abhandlung ist identisch mit einer in meinem Auftrag angefertigten Diplomarbeit (vergl. meinen diesbezüglichen Hinweis, loc. cit., S. 1548), deren Aufgabe es war, die von mir bereits Ende 1920 entdeckte Kupplungs-Reaktion der *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydrochinoline präparativ und analytisch weiter zu verfolgen. A. Adam hat diese Diplomarbeit — übrigens mit allen von mir seinerzeit bemängelten Fehlern! — rechtswidrig veröffentlicht, ohne meine geistige Urheberschaft und experimentelle Mitarbeit zu erwähnen, ja sogar ohne das Laboratorium zu nennen, wo sie ausgeführt wurde. Den richtigen Sachverhalt hat er inzwischen in »Wissenschaft und Industrie« 2, 56 [1923] anerkennen müssen. W. König.

Die *p*-nitrierten bzw. *p*-acetylierten Azofarbstoffe der Indolin-Reihe zeigen nämlich in gewissen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Nitro-benzol, Alkohol usw., als freie Basen eine beträchtliche Farbvertiefung (nach blutrot bzw. orange) gegenüber den analogen, in *p*-Stellung unsubstituierten Verbindungen, deren Lösungen in den genannten Solvenzien nur gelb gefärbt sind. Diese Erscheinung ist der bei den  $\alpha$ -Methylen-dihydrochinolin-Farbstoffen früher geschilderten<sup>1)</sup> ganz ähnlich, wenschon sie bei diesen noch stärker ausgeprägt ist. Hier wie dort bewirken die genannten Substituenten eine Art Umkehr der gewöhnlichen Halochromie gegenüber Säuren, d. h. eine »Basochromie«, insofern als bei der Einwirkung von Alkalien auf die gelben Farbsalze, also bei der Erzeugung der Farbstoff-Anhydrobasen, jeweils ein mehr oder minder deutlicher positiver Farbeffekt in die Erscheinung tritt. Die Rolle, welche die Nitro- und die Acetylgruppe, denen sich selbstverständlich noch weitere ähnliche Gruppen werden anreihen lassen, beim Zustandekommen dieser Basochromie spielen, ist in der Konjunktionsformel III angedeutet, die der früher abgeleiteten<sup>2)</sup> der Methylen-chinolan-Farbstoffe nachgebildet ist. Es sei jedoch ausdrücklich bemerkt, daß (aus Gründen, die wegen Platzmangels hier nicht näher erörtert werden können) dieser Formel das mit ihr eng verwandte Strukturbild IV mindestens ebenbürtig ist. Es läßt die basochromen Verbindungen ebenfalls als eine Art innerer Komplexsalze erscheinen, nur mit dem Unterschiede, daß bei ihm die Konjunktion der Enden der chromophoren Kette nicht durch ein H-Atom der Imidogruppe, sondern lediglich durch ein Elektron herbeigeführt wird, denn die Imidogruppe einerseits und das Nitro-Sauerstoffatom andererseits müssen ja wegen der zwischen ihnen vorhandenen ungeraden Anzahl konjugierter C- und N-Atome verschiedenen Ladungssinn aufweisen. In der Verbindung IV überlagern sich sozusagen, vermutlich infolge günstiger sterischer Verhältnisse, »Onium«- und »Aci«-Halochromie, welche beiden Bezeichnungen zweckmäßig an die Stelle der früher<sup>3)</sup> gebrauchten, sprachlich nicht ganz eindeutigen Begriffe: Kat- und An-Halochromie treten<sup>4)</sup>. Natürlich kann man jene eigenartigen »basochromen« Verbindungen, bei denen es sich ja, streng genommen, nur um einen besonderen Fall der Halochromie handelt, auch als eine Art innerer Chinhydrone auffassen. Jedenfalls ist ihre vertiefte Farbe so oder so leicht verständlich<sup>5)</sup>.

Daß gegenüber der in Alkohol blutroten Nitroverbindung IV die analoge Acetylverbindung nur orange gefärbt ist, erscheint nicht verwunderlich, da zweifellos die in

<sup>2)</sup> loc. cit., S. 1545.    <sup>3)</sup> B. 54, 981 [1921].

<sup>4)</sup> Unter Onium-Halochromie soll demgemäß die Halochromie von Pseudobasen oder deren Anhydroverbindungen gegenüber Säuren, unter Aci-Halochromie die bei der Salzbildung von Pseudosäuren mit Alkalien in die Erscheinung tretende, mit Zunahme der Persistenz der betreffenden Hauptabsorptionsbande verknüpfte positive Farbverschiebung verstanden werden.

<sup>5)</sup> In ähnlicher Weise ist m. E. die Farbe zahlreicher Küpenfarbstoffe (vergl. z. B. die Schöll-Madelungsche Formulierung des Indigos) ferner die des Tetramethyldiamino-fuchsons usw. zu deuten. Ich beabsichtige, auf diese Dinge gelegentlich einer an anderem Orte zu bringenden Schilderung der eigenartigen, mit Solvatochromie verknüpften Basochromie-Erscheinungen zurückzukommen, die bei zahlreichen, inzwischen von Hrn. Tolle und mir untersuchten Chinolin-Indol- bzw. Pyrrol-Farbstoffen auftreten, vergl. meine Notiz: J. pr. [2] 85, 517 [1912].

W. König.

IV vorhandene innere Konjunktion zwischen Imidogruppe und Nitro-Sauerstoffatom wegen dessen größerer Negativität in höherem Grade ausgeprägt sein wird als die Konjunktion zwischen dem schwach negativen Acetyl-Sauerstoffatom und der Imidogruppe. Mit dieser Nebenvalenz-Beziehung wird darum die in der allgemeinen Formel II dargestellte relativ erfolgreich in Konkurrenz treten können, so daß eigentlich der Zustand des aus *p*-Amino-acetophenon gewonnenen Farbstoffs als die Resultante der Zustände dargestellt werden müßte, die einerseits in Formel II, andererseits in der sinngemäß abzuändernden Formel IV zum Ausdruck kommen. Die Unzulänglichkeit unserer jetzigen Formelsprache in bezug auf die Wiedergabe quantitativ verschiedener Binde-stärken nötigt indessen zum Verzicht auf eine solche feinere Formulierung, die natür-lich auch für die nitrierten Farbstoffe sowohl der Indolin- wie der Chinolin-Reihe aufzustellen wäre.

Zum Schluß sei noch auf eine in anderer Hinsicht interessante Erscheinung hingewiesen, die sich bei der Kupplung der Methylen-indolinbasen offenbart hat: Läßt man, anstatt auf die Fischersche Base (I), auf das *N*,  $\beta$ ,  $\beta$ -Triäthyl- $\alpha$ -methylen-indolin Diazoverbindungen einwirken, so beobachtet man sehr deutlich eine beträchtliche Verzögerung der Farb-stoffbildung. Während z. B. das *N*,  $\beta$ ,  $\beta$ -Trimethyl- $\alpha$ -methylen-indolin mit *p*-Nitro-diazobenzol-*syn*-hydrat schon in Form des quartären Indoleninium-Salzes, aus dem die Base ja durch Hydrolyse auf dem Wege über das Indolinol nur in sehr geringer Konzentration entstehen kann, momentan kuppelt, liefert das entsprechende  $\beta$ ,  $\beta$ -Diäthylderivat erst bei Gegenwart von Alkali den Farbstoff, aber auch in diesem Falle nur mit geringer Ge-schwindigkeit und in schlechter Ausbeute. Um festzustellen, ob etwa die besondere Natur des am Stickstoff sitzenden Alkyls von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit wäre, wurde einerseits das *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylen- $\beta$ ,  $\beta$ -dimethyl-indolin und andererseits das *N*-Methyl- $\alpha$ -methylen- $\beta$ ,  $\beta$ -di-äthyl-indolin mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt. Ersteres gab glatt denselben Farbstoff wie die Fischersche Base (I). Letzteres lieferte nur sehr langsam und in geringer Menge das gleiche Produkt wie das *N*,  $\beta$ ,  $\beta$ -Tri-äthyl- $\alpha$ -methylen-indolin. Die  $\beta$ -ständigen Äthylgruppen des Indolin-Ringes üben also, im Gegensatz zu den Methylgruppen, einen stark hem-menden Einfluß auf die Bildung der Azofarbstoffe aus. Diese Tatsache ist, wie in einer später folgenden zusammenfassenden Mitteilung ausgeführt werden wird, von Bedeutung für die Theorie des Kupplungs-prozesses.

### Beschreibung der Versuche <sup>6)</sup>.

#### A. *N*-Alkyl-indoleniniumsalze.

Das 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid läßt sich leicht nach der Vorschrift E. Fischers<sup>7)</sup> in vortrefflicher Ausbeute gewinnen. Versuche, die erschöpfende Methylierung des Methylketols mit Dimethylsulfat zu bewirken, hatten keinen Erfolg; das Reaktionsgemisch verhärtete. Dagegen läßt sich das Jodmethyl durch Methylbromid ersetzen. Es entsteht das bei 252° (unter Zersetzung) schmelzende, schwach gelbe Kryställchen bildende Bromid.

Das Perchlorat erhält man durch Wechselwirkung der vorerwähnten Salze mit Natriumperchlorat in Form farbloser, langer Nadeln, die sich aus Wasser gut umkrystallisieren lassen und bei 192° (unter Zersetzung) schmelzen.

0.1442 g Sbst.: 0.0763 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_4NCl$ . Ber. Cl 12.96. Gef. Cl 13.09.

<sup>6)</sup> Ausführlichere Schilderung in der Dr.-Ing.-Dissertat. von Johannes Müller: »Über die Umwandlung von Indoleniniumsalzen in Polymethin- und Azofarbstoffe«, Dresden 1922.

<sup>7)</sup> A. 242, 348.

Die Äthylirung des Methylketols nach Fischer und Steche<sup>8)</sup> verläuft viel weniger glatt als die Methylierung, weil sich beträchtliche Mengen 1-Äthyl-2-methyl-indol bilden. Zur Abtrennung dieser Substanz von der eigentümlich campher-artig riechenden 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolinbase ist es vorteilhafter (an Stelle der von Fischer benutzten Salzsäure), Pikrinsäure in alkohol. oder wäßriger Lösung zu verwenden, wobei das gut krystallisierende, blendend gelbe Nadeln vom Schmp. 180° bildende 1.3.3-Triäthyl-2-methyl-indoleninium-Pikrat entsteht.

0.1205 g Subst.: 0.0153 g N.

$C_{21}H_{24}O_7N_4$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.68.

Aus dem Pikrat läßt sich durch Zersetzen mit Alkali, Aufnehmen der Methylenbase mit Äther und Behandlung der getrockneten Lösung mit gasförmiger Salzsäure das sehr hygroskopische Chlorid gewinnen, das feine, farblose, beim Trocknen rosa werdende Nadeln vom Schmp. 131° darstellt.

0.0984 g Subst.: 0.0556 g AgCl.

$C_{15}H_{22}NCl$ . Ber. Cl 14.09. Gef. Cl 13.97.

Das 1,2-Dimethyl-3,3-diäthyl-indoleninium-Pikrat konnte, ähnlich dem vorherbeschriebenen Pikrat, durch Äthyliren von 1,2-Dimethyl-indol mit Jodäthyl nur in schlechter Ausbeute isoliert werden. Es stellt dunkelgelbe Nadelchen vom Schmp. 167° dar. Die freie Methylenbase bildet eine zugleich indol- und chinolin-artig riechende, schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit, deren mineralisaurer Salze, wie das Chlorid, das Perchlorat usw. wegen zu großer Hygroskopizität nur in Form zähflüssiger Öle zu erhalten waren.

Im Gegensatz hierzu läßt sich das 1-Äthyl-2,3,3-trimethyl-indoleninium-jodid nach Fischer und Steches Angaben<sup>9)</sup> fast quantitativ aus 1-Äthyl-2-methyl-indol durch Einwirkung von Jodmethyl darstellen, da es sehr gut krystallisiert.

0.0929 g Subst.: 0.0693 g AgJ.

$C_{13}H_{20}NJ$ . Ber. J 40.28. Gef. J 40.36.

Das zugehörige Perchlorat bildet kleine, schwach rötliche Nadeln vom Schmp. 197° (unter Zersetzung).

0.1121 g Subst.: 0.0572 g AgCl.

$C_{13}H_{20}O_4NCl$ . Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.60.

## B. Azofarbstoffe aus *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-indolinen.

### 2-[Benzolazo-methylen]-3,3-dimethyl-indolin.

Eine auf 0° abgekühlte wäßrige Lösung von 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (bzw. -bromid) wird mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt, worauf man zu der so entstandenen Emulsion der Methylenbase 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid unter gutem Rühren zufließen läßt. Das ausgeschiedene Farbstoff-Chlorhydrat, dessen Menge durch Aussalzen noch etwas vermehrt werden kann, wird am besten aus Eisessig unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure umkrystallisiert. Man erhält nicht sehr gut ausgebildete, bei 186° unter starker Zersetzung schmelzende Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und tannierte Baumwolle gelb-orange färben.

0.0647 g Subst.: 0.0308 g AgCl.

$C_{17}H_{18}N_3Cl$ . Ber. Cl 11.83. Gef. Cl 11.77.

Die zugehörige Farbbase konnte nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden, da sie, aus dem Salze durch Alkali abgeschieden, sehr bald verharzt. Daß sie rein gelb, also heller wie ihre Salze gefärbt ist, davon kann man sich durch Ausschütteln der unter Kühlung alkalisch gemachten Farbsalz-Lösung mit Chloroform überzeugen. Der Vergleich der in der Müllerschen Dissertation enthaltenen, hier wegen Platzmangels nicht wiederzugebenden Absorptionskurven des Chlorhydrats und

<sup>8)</sup> A. 242, 359.

<sup>9)</sup> loc. cit., S. 359.

der Farbbase erbringt die exakte Bestätigung, daß letztere im Gegensatz zu den nachstehend beschriebenen, *p*-nitrierten und anderen Verbindungen normale Halochromie gegen Säuren aufweist. Das Absorptions-Maximum des Chlorhydrats liegt nämlich bei ca. 465  $\mu$ , das der Anhydrobase bei etwa 435  $\mu$ .

2-[(4'-Nitro-benzolazo)-methylen]-3.3-dimethyl-indolin  
(III bzw. IV).

Die Darstellung erfolgt ganz ähnlich wie im vorigen Falle aus einem beliebigen, mit Alkali versetzten 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumsalz, nur daß man mit Acetat abgestumpftes diazotiertes *p*-Nitranilin zur Kupplung verwendet. Man bekommt dabei sogleich die Farbbase in dunkelroten Flocken, die nur schwierig krystallin zu erhalten sind. Am besten verfährt man so, daß man wiederholt die alkohol. Lösung der Substanz mit Wasser versetzt und schließlich eine solche Lösung der vorgereinigten Base vorsichtig über Wasser schichtet. Bei der langsamen Diffusion der beiden Flüssigkeiten scheidet sich die Verbindung in kleinen Nadelchen aus, die in der Durchsicht tiefrot, in der Aufsicht bronzefarben erscheinen. Durch mehrmaliges weiteres Umkrystallisieren aus Methylalkohol gehen sie schließlich in prächtig ausgebildete, rothbraune, schmale Blättchen über, die schön stahlgrau schimmern. Ihr Schmp. liegt bei 168°. In Alkohol, Aceton, Chloroform, Nitro-benzol sind sie mit blutroter Farbe löslich; in dem letztgenannten Solvens ist der Ton am blautichigsten; in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff ist die Farbe nur orange. Gegen Säuren ist die Substanz sehr empfindlich; Spuren von ihnen erzeugen die gelben Salze.

Von diesen wurden das Chlorhydrat, das Bromhydrat und das Acetat in reiner Form durch Einrühren in die betreffende Mineralsäure bzw. in Eisessig dargestellt. Die ersteren beiden Salze krystallisieren sehr gut aus Eisessig in bräunlichroten Nadelchen, die sich bei ca. 286° bzw. 250° zersetzen ohne deutlich zu schmelzen, letzteres bildet Blättchen. Alle drei Salze lösen sich sehr leicht mit rein gelber Farbe in warmem Wasser und in Alkohol; sie färben tannierte Baumwolle orangegelb an.

Der gleiche Azofarbstoff wie aus der Fischerschen Base entsteht auch, wie oben erwähnt, wenn man diese durch das 1-Äthyl-3.3-dimethyl-2-methylen-indolin ersetzt. Der Kupplungsvorgang verläuft mit derselben Geschwindigkeit. Im Filtrat der Farbbase läßt sich der entstandene Äthylalkohol durch die Jodoform-Reaktion leicht nachweisen.

Das Chlorhydrat dieses Azofarbstoffes zeigt genau den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche Lösungsfarbe und das gleiche Absorptions-Maximum in Eisessig-Lösung (469  $\mu$ ) wie das Farbsalz aus der am Stickstoff methylierten Methylenbase. Charakteristisch für beide ist auch noch die gleiche tiefrote Farbe der Lösungen in konz. Schwefelsäure und Überchlorsäure<sup>10)</sup>.

0.1236 g der Farbbase: 0.2997 g CO<sub>2</sub>. 0.0602 g H<sub>2</sub>O. — 0.1145 g der Farbbase: 0.0209 g N.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 66.17, H 5.23, N 18.21. Gef. C 66.17, H 5.30, N 18.25.

0.0742 g Chlorhydrat (aus dem Tetramethyl-indoleniniumsalz): 0.0308 g AgCl. — 0.0898 g Chlorhydrat (aus dem 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indoleniniumsalz): 0.0372 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 10.29. Gef. Cl 10.27, 10.25.

0.0801 g Bromhydrat der Farbbase: 0.0386 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br. Ber. Br 20.54. Gef. Br 20.49.

0.1072 g des schwer verbrennlichen Acetats: 0.0160 g N.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.22. Gef. N 14.92.

<sup>10)</sup> Die Absorptionskurven der roten Farbbase, des gelben Chlorhydrats und des blauroten «onium-halochromen» Sulfats in konz. Schwefelsäure finden sich in der Müllerschen Dissertation.

2-[(4'-Nitro-2'-methoxy-benzolazo)-methylen]-3,3-dimethyl-indolin.

Beim Kuppeln der Fischerschen Base mit diazotiertem *p*-Nitro-*o*-anisidin bildet sich der Azofarbstoff zunächst in Form rotvioletter Flocken, die durch Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol in stahlblau glänzende, bei 211° schmelzende Nadelchen übergehen.

0.1113 g Sbst.: 0.0187 g N.

$C_{19}H_{18}O_3N_4$ . Ber. N 16.57. Gef. N 16.80.

Das zugehörige Chlorhydrat kann durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden, wobei es 1 Mol. Krystall-Eisessig aufnimmt. Es schmilzt zunächst bei 128°; bei höherem Erhitzen wird es aber unter Abgabe des Eisessigs wieder fest und verkohlt schließlich bei ca. 290°. Das Maximum der Lichtabsorption des Salzes in Eisessig liegt bei 484  $\mu\mu$ . Die auxochrome Methoxygruppe bewirkt also gegenüber dem *p*-Nitranilin-Derivat einen bathochromen Effekt von 15  $\mu\mu$ . Dementsprechend ist auch die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle eine Spur rotstichiger.

0.1201 g Sbst.: 0.0399 g AgCl.

$C_{19}H_{19}O_3N_4Cl + CH_3.COOH$ . Ber. Cl 8.18. Gef. Cl 8.22.

2-[(4'-Nitro-benzolazo)-methylen]-3,3-diäthyl-indolin.

Setzt man zu der wäßrigen Lösung eines N-Alkyl-2-methyl-3,3-diäthyl-indoleniniumsalzes, gleichviel ob Alkyl Methyl oder Äthyl bedeutet, die genau berechnete Menge Alkalilauge, so findet bei Hinzufügung einer mit Acetat abgestumpften Diazolösung aus *p*-Nitranilin so gut wie keine Kupplung statt. Diese setzt erst sehr langsam bei Zugabe von weiterem Alkali ein, wobei geringe Mengen roter Flocken abgeschieden werden, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol und Chloroform mit tieferer Farbe lösen und mit Säuren gelbe Salze bilden. Die freie Farbbase konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Das Chlorhydrat hingegen krystallisiert aus Eisessig in braungelben Nadelchen, die bei 280° (unter Zersetzung) schmelzen. Sie färben tannierte Baumwolle in wäßriger Lösung goldorange an. Das Absorptions-Maximum des Chlorhydrats in Eisessig, mag das Salz nun aus der am Stickstoff methylierten oder aus der äthylierten Methyl-Base hervorgegangen sein, liegt bei 472  $\mu\mu$ .

0.1004 g Sbst.: 0.0390 g AgCl.

$C_{19}H_{21}O_2N_4Cl$ . Ber. Cl 9.54. Gef. Cl 9.61.

2-[(4'-Acetyl-benzolazo)-methylen]-3,3-dimethyl-indolin.

Man erhält zunächst das Chlorhydrat dieser Farbbase, wenn man unter guter Kühlung wie im Falle des Anilin-azofarbstoffs, nur unter Verwendung von *p*-Amino-acetophenon als Diazotierungs-Komponente, verfährt und dann mit Natronlauge die Base in Freiheit setzt. Sie krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, roten Nadelchen, die bei 191° schmelzen und sich in Chloroform und Alkohol mit tiefer Orangefarbe lösen.

0.1062 g Sbst.: 0.0149 g N.

$C_{19}H_{19}ON_3$ . Ber. N 13.77. Gef. N 14.00.

Das Bromhydrat, aus bromwasserstoff-haltigem Eisessig in Gestalt rotbrauner Nadelchen vom Schmp. 264° erhalten, löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und färbt tannierte Baumwolle ebenso an. In alkohol. Lösung weist es fast genau dasselbe Absorptions-Maximum (455—457  $\mu\mu$ ) auf wie die freie Base, weshalb sich die wäßrige Lösung auf Zusatz von Alkalien kaum verändert. Trotzdem kann man von einer »Basochromie« sprechen, da normalerweise eine Farbstoff-anhydrobase wesentlich negativeren Farbton aufweist als ihre Salze.

0.0844 g des Bromhydrats: 0.0415 g AgBr.

$C_{19}H_{20}ON_3Br$ . Ber. Br 20.70. Gef. Br 20.91.