

natürlich aus der Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyanursäure und 3 Mol.-Gew. Natron bei 0° zwar durch Mercuriacetat frei von Stickstoffsalz gefällt, nicht aber durch Mercurichlorid; denn Letzteres liefert selbst bei -5° bereits Gemische von Sauerstoffsalz und Stickstoffsalz, und bei 25° sogar fast ausschliesslich das Letztere. Endlich bildet sich auch aus freier Cyanursäure und Sublimat beim Eindampfen nicht das Stickstoffsalz, sondern die bisher noch unbekannte Doppelverbindung $2C_3N_3O_3H_3, HgCl_2 + 4H_2O$ in schönen Blättchen, die gleich der freien Cyanursäure schon an der Luft verwittert.

Ber. Hg 37.5, H₂O 13.3.

Gef. » 37.7, » 13.7.

Von dem sonst unlöslichen Stickstoffsalz unterscheidet sich diese Doppelverbindung schon durch ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche über Cyanurate sind zum Theil von Hrn. W. Caldwell ausgeführt worden; der wesentlichste Theil der Arbeit, so namentlich der stricte Nachweis von der wechselnden Basicität der Cyanursäure, ist Hrn. Dr. St. Pilat zu verdanken, der auch verschiedene irrthümliche Angaben früherer Autoren richtiggestellt hat.

26. A. Hantzsch:

Zur Natur der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe.

(Eingegangen am 27. December 1905.)

Gegenüber der älteren, von mir neuerdings gestützten Auffassung derjenigen Farbstoffe, die zugleich Ammoniakreste und einen Sauerstoff- oder Schwefel-haltigen Ring besitzen, als echte, chinoide Ammoniumsalze¹⁾, glaubt Hr. Kehrmann auf der von ihm vertretenen Ansicht beharren zu sollen, dass dieselben vielmehr Oxonium- oder Thionium-Salze seien, und behauptet mit grosser Bestimmtheit²⁾: »Die Auffassung von Hantzsch ist irrthümlich, durch die Thatsachen nicht begründet und wohl durch eine nicht genügende Bekanntschaft mit den in Betracht kommenden Substanzen zu erklären (!).« Die später folgende Begründung³⁾ dieser Behauptung steht freilich, wie gezeigt werden wird, zu der Bestimmtheit dieses Ausdrucks so wenig im Verhältniss, dass der oben citirte Satz mutatis mutandis mit mehr Recht für Hrn. Kehrmann's Auffassung gelten könnte. Dieser Nachweis

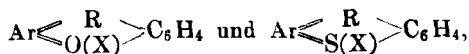
¹⁾ Diese Berichte 38, 2146 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2577 [1905]

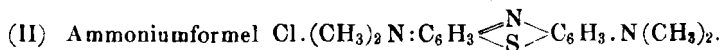
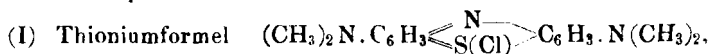
³⁾ Diese Berichte 38, 2959 [1905].

hat sich nur durch die unerwartete und nicht einmal völlig überwundene Schwierigkeit verzögert, zwei für diese Frage nicht unwichtige Farbstoffe, nämlich Bindschedler's Grün und Methylenazur, in völlig reinem Zustande zu isoliren.

Meine Auffassung von der Ammoniumnatur derartiger Farbstoffe wie Meldola-Blau, Methylenblau u. a. gründet sich im wesentlichen auf folgende Thatsachen: Alle unzweifelhaften Oxonium- und Sulfonium-Salze von der Form



also gerade die Stoffe, die nach Kehrman's Ansicht die Muttersubstanzen von Meldola-Blau und Methylenblau sein sollen, werden durch Wasser vollständig zersetzt; sie leiten sich also von äusserst schwachen Basen ab, die weder in freiem, noch in gelöstem und dissociirtem Zustande bestehen. Im schärfsten Gegensatz hierzu sind die oben erwähnten Farbstoffsalze aus amidirten Oxazinen und Thiazinen unzersetzt und ohne jede Hydrolyse in Wasser lösliche echte Neutralsalze, deren zugehörige Basen bisweilen sogar von der Stärke der Alkalien sind (z. B. die Methylenblau-Base). Nach allen bisherigen Erfahrungen ruft nun der blosse Eintritt einer Amidogruppe in das Molekül schwacher Basen überhaupt nicht eine wesentliche Veränderung der Basicität hervor — *o*-Phenylendiamin ($K = 3.3 \times 10^{-10}$), ist sogar schwächer als Anilin ($K = 5.3 \times 10^{-10}$) —, geschweige denn eine so enorme Steigerung von einer der schwächsten zu einer der stärksten Basen, wie dies der Fall sein müsste, wenn diese Farbstoffe amidirte Azoxonium- und Arthionium-Salze gemäss Kehrman's Formel (I) wären. Vielmehr sind diese Farbstoffe und Farbbasen ganz analog den völlig substituirten Ammoniumsalzen und Ammoniumhydraten, wie dies der alten Ammoniumformel (II) für Methylenblau entspricht:



Kehrman glaubt seine Thionium-Formel durch vier bzw. fünf Punkte begründen zu können. Dass keiner derselben auch nur annähernd als ein »Beweis« gelten kann, ist leicht darzuthun.

I. Kehrman's Behauptung, dass »die Eigenschaften der Salze des Dimethylpyrons und ähnlicher Verbindungen, welche primär und secundär gebundenen Sauerstoff enthalten, überhaupt nicht zum Maassstab für die Beurtheilung der Eigenschaften des tertiär gebundenen Sauerstoffs und Schwefels in den eigentlichen Oxonium- und Thioxonium-Verbindungen dienen können«, ist ebenso selbstverständlich und

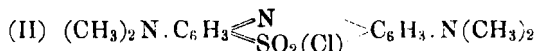
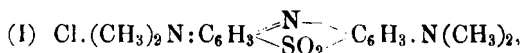
richtig wie überflüssig; denn ich habe meine Ausführungen ausschliesslich auf das Verhalten derjenigen (streng genommen, auch nicht »tertiär« zu nennenden) Oxonium- und Thionium-Salze gegründet, die, entsprechend den oben angeführten Formeln, z. B. $\text{Ar} \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S}(\text{X}) \end{array} \right\rangle \text{Ar}$, den Sauerstoff und Schwefel genau so gebunden enthalten, wie er nach Kehrman's Formeln in den Oxazin- und Thiazin-Farbstoffsalzen gebunden sein soll. Und wenn Hr. Kehrman fortfährt: »es müssen zwischen beiden Körpergruppen (d. i. zwischen nicht tertiären und sogenannten tertiären Thioniumverbindungen) ähnliche Unterschiede bestehen, wie zwischen den schwach basischen Aminen der aromatischen Reihe und den aromatischen Azoniumverbindungen«, so handelt es sich hier, was besonders betont werden muss, überhaupt garnicht um wirklich tertiäre Thioniumsalze $\text{R}_3:\text{S}.\text{X}$, sondern um Thioniumsalze mit der Gruppe $\text{Ar}:\text{S}(\text{X}).\text{Ar}$; gerade diese Salze, die also den Azoniumsalzen wirklich vergleichbar sind (weil sie ihnen formell am nächsten stehen), werden aber in directem Gegensatz zu den unverändert in Wasser löslichen Azoniumsalzen durch Wasser (fast) total zersetzt.

II. Dass »die Eigenschaften der nicht amidirten (vom Autor nicht ganz correct tertiär genannten) Oxonium- und Thioxonium-Salze mit Bezug auf diese Beständigkeit gegenüber der hydrolysirenden Wirkung des Wassers nicht genügend, und vor allem noch nicht systematisch vergleichend untersucht sind«, ist nach dem soeben Festgestellten, d. i. angesichts der bei allen bisher untersuchten Salzen anscheinend fast totalen Hydrolyse, nur in einem bescheidenen Grade richtig; jedenfalls verdient dieser Satz so lange keine Berücksichtigung, als ihn der Autor nicht experimentell begründet¹⁾.

III. Dass die *p*-Amido-Oxonium- und Thionium-Salze nicht mit den *p*-chinoïden, sondern nach Kehrman nur mit den *o*-chinoïden Ammoniumverbindungen verglichen werden sollten, wird ebensowenig begründet, und ist mir auch sammt den daraus gezogenen Folgerungen nicht recht verständlich; viel wesentlicher ist jedoch, dass Kehrman gegen die chinoïden Ammoniumformeln der Farbstoffe mit der Gruppe: $\left\langle \quad \right\rangle:\text{NR}_2.\text{X}$ die Behauptung in's Feld führt, dass »es garnicht sicher ist, ob Farbstoffe mit derartigen Gruppen überhaupt je-

¹⁾ Die inzwischen von Kehrman (diese Berichte 38, 4197 [1905]) dargestellten Diarylsulfinsalze $\text{Ar}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{X}$ bestätigen sogar durch ihren langsamen Zerfall schon in wässriger Lösung und der vom Entdecker selbst hervorgehobenen »geringen Beständigkeit der Sulfinsbasen mit 2 Arylen«, dass die Methylenblausalze und die Methylenblaubase nicht Thioniumverbindungen sein können.

mals dargestellt worden sind und nicht vielmehr bisher nur in der Phantasie der Chemiker existirt haben. Demgegenüber ist inzwischen bereits von O. Fischer¹⁾ auf das Methylenazur Bernthsen's hingewiesen worden, mit der treffenden Bemerkung, dass der Schwefel hier nach Kehrman achtwerthig sein müsste und dass »hier die Azthioniumtheorie versagt«. Die Richtigkeit der chinoïden Ammoniumformel (I) und die Unmöglichkeit der Azthioniumformel (II)



zeigt sich erstens darin, dass eine Verbindung von der Formel (II) von Niemandem anders gedeutet werden kann, als die eines Sulfonsäurechloride, das also durch Wasser total in die Sulfonsäure und Salzsäure gespalten werden müsste, während das Methylenazur thatsächlich als Salz in Lösung geht. Zweitens darin, dass, wie ich mit dem mir von Hrn. Bernthsen mit grösster Liebeshwürdigkeit zur Verfügung gestellten Originalpräparat seines Methylenazur-Jodids bestätigen konnte, die Methylenazursalze gleich dem Metbylenblau Neutralsalze sind, und zwar von den specifischen Eigenschaften der aromatischen Ammoniumsalze ohne am Stickstoff gebundene Wasserstoffatome. Denn obgleich das Präparat, vielleicht in Folge seines Alters, für physicochemische Untersuchungen nicht genügend rein war und wegen seiner geringen Menge auch nicht gereinigt werden konnte (es löste sich z. B. nicht ganz rückstandsfrei in Wasser), so blieb doch die Azurfarbe dieser Lösung auch nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat und selbst Natriumcarbonat sehr lange unverändert. Das bedeutet also: es existirt in wässriger Lösung das Acetat und sogar das Carbonat der Methylenazurbase, oder: Letztere ist eine starke Base, wie zahlreiche analoge, chinoïde Farbammoniumbasen, wie dies aber für eine Verbindung mit der Gruppe $\geq\text{SO}_2.X$ undenkbar ist. Ja, es existirt sogar, was bereits Bernthsen²⁾ kurz erwähnt und ausführlicher festgestellt werden konnte, die freie Methylenazur-Ammoniumbase. Die aus der blauen Salzlösung durch überschüssiges Natron erzeugte Fällung, die dem festen Salze an Farbe und Aussehen gleicht, zeigt das Verhalten eines nicht substituirten Ammoniumhydrats: sobald das Natron durch Auswaschen entfernt ist, geht die Base in wässrige Lösung, und zwar mit demselben Azurblau, wie das Farbsalz; noch leichter löst sie sich in Alkohol; diese Lösung ist zwar violett, wird aber durch Wasserzusatz ebenfalls wieder azurblau. Kurz, die Methylenazurbase muss die Gruppe $\text{HO.}(\text{CH}_3)_2\text{N:C}_6\text{H}_3$

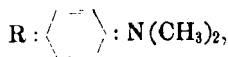
¹⁾ Diese Berichte 38, 3435 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. 230, 180.

und kann nicht, nach Kehrman's Auffassung, die Gruppe $\geq\text{SO}_2\text{.OH}$ enthalten; denn dann wäre sie keine Base, sondern eine Sulfonsäure. Darin liegt wohl der schärfste directe Beweis von der Unrichtigkeit der Kehrman'schen Formeln.

Und wenn in den Methylenazursalzen die chinoide Ammoniumformel wenigstens noch formell (obgleich nicht thatsächlich) vermieden werden kann, ist dies unmöglich für das wohl jedem Farbstoff-Chemiker bekannte, aber von Hrn. Kehrman anscheinend bei seinem Ausspruche (dass die chinoide Ammoniumgruppe wohl nur in der Phantasie der Chemiker existirt) übersehene Bindschedler'sche Grün. Denn die Formel dieses Tetramethylindaminchlorids, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, ist auch formell eindeutig und enthält die chinoide Ammoniumgruppe in Wirklichkeit. Dieses chinoide Ammoniumsalz verhält sich nun ebenfalls durchaus nicht wie das Salz einer schwachen aromatischen Base, sondern wie das einer starken Base, die keine Ammoniumwasserstoffatome mehr enthält.

Bindschedler's Grün ist freilich ein sehr unbeständiger und deshalb sehr schwer rein zu erhaltender Farbstoff. Ich verdanke ein gut krystallisirtes Präparat des Zinkdoppelsalzes der Freundlichkeit meines verehrten Freundes T. Sandmeyer, der es sogar auf meine Anfrage hin eigens hat herstellen lassen. Trotzdem war der Farbstoff nach Angabe des Darstellers und auch nach den Analysen zu einer physicochemischen Untersuchung nicht genügend rein; auch liess sich die kleine Menge trotz aller Mühe nicht völlig rein erhalten. Dennoch zeigt sich der stark positive Charakter der Indammoniumbase darin, dass die rein grüne Farbe der Lösung auch bei Zusatz von überschüssigem Natriumacetat lange Zeit unverändert erhalten bleibt — ein untrügliches Zeichen dafür, dass auch das Acetat nicht (wie das der schwachen Anilinbasen) merklich hydrolysirt ist. Denn wenn es irgend erhebliche Menge der durch Hydrolyse freigemachten Base enthielte, müsste sich dies bei deren Zersetzlichkeit (Uebergang von Bindschedler's Grün in eine blaue Lösung beim Alkalisiren) in einer Veränderung des Farbtones zeigen, was aber nicht der Fall ist. Somit ist nachgewiesen, dass die sehr schwach positiven Aniliniumionen von der Form $\text{RH} \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome zu starken chinoïden Ammoniumionen,



werden ¹⁾.

¹⁾ Aehnlich ist auch in einfacheren Fällen die Gruppe $\text{C} : \text{NH}$ besonders positiv; so ist z. B. Imidokohlensäureester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C} : \text{NH}$, eine starke Base, das isomere Aethylurethan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sehr schwach basisch.

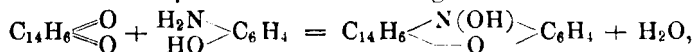
Es spricht also alles dafür, in diesen Indammoniumsalzen die Muttersubstanzen der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe zu sehen.

Zu IV., d. i. zu dem von Kehrmanⁿ hervorgehobenen »Parallelismus der Eigenschaften der Azonium-, Azthionium- und Azoxonium-Farbstoffe«, genügt der Hinweis, dass nach dem Ausspruch O. Fischer's¹⁾, des berufensten Kenners auf diesem Gebiete, »auch die Unterschiede nicht vergessen werden dürfen«.

Zu V., den speciellen Bemerkungen:

1. Salze, von denen sich nicht einmal mehr $\frac{1}{500}$ - bezw. $\frac{1}{1000}$ -Lösungen herstellen lassen, werden von Niemandem als leichtlöslich bezeichnet. Die Angabe Kehrmanⁿ's von der Leichtlöslichkeit seines Monoanilido- und Dianilido-Phenazthioniumchlorids ist also unrichtig, ohne dass es des von Kehrmanⁿ vermissten »Beweises« bedürfte.

2. Meinen Formeln für die aus Lauth's Violett, Meldola-Blau, Flavindulin u. a. durch Alkalien hervorgehenden Producte, welche Kehrmanⁿ theils für nicht bewiesen, theils für unrichtig hält, habe ich niemals eine besondere Bedeutung beigelegt und auch garnicht beilegen können, weil ich diese Stoffe nicht genauer untersucht, ja nicht einmal isolirt habe. Ich gebe also ohne weiteres zu, dass manche derselben keine eigentlichen Pseudobasen, sondern noch eingreifender veränderte Stoffe sind; allein umsomehr muss ich auch umgekehrt gegen gewisse Formeln und Bildungsgleichungen Kehrmanⁿ's noch viel gewichtigere Bedenken äussern. Wenn z. B. Kehrmanⁿ l. c. S. 2953 die Bildung und Structurformel der farblosen Pseudoform des Phenanthro-phenoxazoniums folgendermaassen darstellt:



so würde aus einem Ammoniakderivat durch blosse Condensation ein Hydroxylaminderivat gebildet werden, also durch eine Reaction, die bisher noch niemals bestimmt beobachtet, also nicht wahrscheinlich ist. Ferner wäre die gebildete Pseudobase speciell ein Derivat des Phenylhydroxylamins, das sich sehr leicht in *p*-Aminophenol umlagert. Auch diese Umlagerung, die hier ebenso leicht erfolgen könnte und sollte:



findet nicht statt; somit ist die Kehrmanⁿ'sche Phenylhydroxylamin-Formel seiner Pseudobase mindestens höchst unwahrscheinlich.

3. Die Frage, ob eine Verbindung der Formel



farblos sein kann oder farbig sein muss, ist noch nicht spruchreif, aber auch unwesentlich, sodass ich hierauf nicht weiter eingehe.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3438 [1905].

Allein zum Schluss muss ich noch auf Folgendes aufmerksam machen: Die Hauptargumente meiner Auffassung der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe als chinoïder Ammoniumsalze, die auf dem physico-chemischen Nachweis beruhen, dass sich diese Farbsalze wie Ammoniumsalze und gewisse Farbbasen wie Ammoniumbasen — und damit ganz anders wie die entsprechenden Oxonium- und Thionium-Salze — verhalten, werden von Hrn. Kehrman einfach durch den Ausspruch (l. c. S. 2577) erledigt: »Ganz im Gegentheil stimmen die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Farbstoffe sehr gut mit der neuen Theorie; insbesondere gilt dies von den durch den Autor mitgetheilten Leitfähigkeitsmessungen.« Diese geradezu erstaunliche Behauptung, die sich also in directen Gegensatz nicht nur zu meinen Schlüssen, sondern zum factischen Verhalten aller hier in Betracht kommenden Stoffe stellt, ist für jeden, der das elektrochemische Verhalten von Salzen und Basen kennt und würdigt, völlig unverständlich. Diese Behauptung wird aber auch von Kehrman weder in dieser noch in der späteren Abhandlung irgendwie motivirt und entzieht sich damit natürlich jeder Discussion. Ein Verfahren, experimentell erwiesene Thatsachen durch vage Behauptungen zu ignoriren und durch unbewiesene Gegenbehauptungen zu discreditiren, kann nur lebhaft bedauert werden.

Alles in Allem: Kehrman's Oxonium- und Thionium-Formeln der Oxazin und Thiazin-Farbstoffe mit Ammoniakresten sind keineswegs wie der Autor (l. c. S. 2578) sagt, »gut begründet«, sondern bisher nichts anderes als willkürliche Uebertragungen der Formeln für die analog gebauten Oxonium- und Thionium-Salze ohne Amidgruppen auf diese Farbstoffe, die mit deren Eigenschaften als Neutralsalze in einem bisher nicht gelösten Widerspruch stehen. Die alte Auffassung dieser Farbstoffe nach Bernthsen, O. Fischer u. A. als chinoïde Ammoniumsalze erscheint vielmehr durch das Verhalten des Bindschedler'schen Grüns und des Methylenazurs (einschliesslich der hier isolirbaren freien Base) auf's neue wohl begründet. Ebenso begründet ist also die Mahnung, dass in den Lehrbüchern nicht diese Ammoniumformeln durch die Oxonium- und Thionium-Formeln verdrängt werden möchten.