

0.1540 g Sbst.: 0.4507 g CO₂, 0.0897 g H₂O.
 C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.7, H 6.2.
 Gef. » 79.8, » 6.5.

p-Benzolazo-*vic*-*m*-xylenol. Man fügte zu einer Lösung von 1 g Xylenol in 20 ccm 5-prozentiger Natronlauge unter Eiskühlung die äquimolekulare Menge einer diazotierten Anilinlösung, filtrierte von einer geringen Menge Harz ab und leitete in das, zuvor annähernd mit Essigsäure abgestumpfte Filtrat Kohlendioxyd ein. Der Azokörper schied sich dabei in dunkelgelben Krystallen ab.

Chromgelbe Tafeln und Prismen aus Ligroin. In den meisten anderen organischen Mitteln leicht löslich. Wird auch von heißem Wasser etwas aufgenommen. Schmp. 95—96°.

0.1267 g Sbst.: 14.0 ccm N (22°, 760 mm).
 C₁₄H₁₄ON₂. Ber. N 12.4. Gef. N 12.5.

Greifswald, Chemisches Institut.

396. F. Kehrman: Konstitution und Farbe.

(Eingegangen am 23. Juni 1908.)

Die kürzlich¹⁾ in diesen Berichten erschienene Mitteilung von Richard Willstätter und Jean Piccard über die Farbsalze von Wurster veranlaßt mich heute auf ein Thema zurückzukommen, welches ich vor 18 Jahren²⁾ behandelt habe, und bei dieser Gelegenheit einige zwar nicht durchweg neue, aber, wie mir scheinen will, seitens der jüngsten Forschungen auf dem Gebiete der farbigen Substanzen nicht genügend berücksichtigte Gesichtspunkte gebührend hervorzuheben.

In einer kurzen Notiz³⁾ hatte ich die von C. L. Jackson und D. F. Calhane beschriebenen blauen und grünen Oxydationsprodukte des *p*-Phenylendiamins und seines Dibrom-Derivats für chinhydrontartige Salze erklärt. Bald nachher erhielt ich von Hrn. Jackson brieflich die Bestätigung meiner Auffassung.

Daß ferner meine l. c. geäußerten Zweifel in betreff der bis dahin angenommenen Konstitution der Wurster'schen Salze berechtigt waren, hat jetzt ihre Untersuchung durch Willstätter und Piccard ergeben. Diese stark farbigen Verbindungen sind ebenfalls Chinhydrone, während die ganz chinoiden Oxydationsprodukte des

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1458 [1908].

²⁾ Chemiker-Ztg. **1890**, 14; No. 31 u. folgende.

³⁾ Diese Berichte **38**, 3777 [1905].

Dimethyl- und Tetramethyl-*p*-phenylendiamins als Salze sehr schwach farbig sind.

Bevor ich zu meinen Bemerkungen übergehe, mag hier besonders hervorgehoben werden, daß die einfachen Parachinon-imine und Diimine ebensowenig farblos sind, wie die Para-chinone selbst.

Benzochinon ist goldgelb, als Pulver hellgelb; α -Naphthochinon strohgelb, als Pulver sehr hellgelb; Anthrachinon in Gestalt dünner Nadeln oder als feines Pulver so schwach gelblich, daß man es leicht für farblos halten könnte, während dicke Krystalle orangegelb sind. Es ist nicht zweifelhaft, daß die einfachsten Chinonimine etwa so gelb sind, wie die beiden letztgenannten Chinone.

Die Auffassung von Willstätter und Piccard über Analogien zwischen den Chinonimininen und Wurster'schen Salzen einerseits und den relativ schwach farbigen Triphenylmethan-Basen und den daraus mit Säuren entstehenden stark farbigen Salzen andererseits kann ich indessen nicht teilen. Meine eigene Auffassung, die sich auf teilweise längst bekannte Tatsachen stützt, mag aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich werden:

A. Farbänderung ohne Änderung der Konstitution des Chromophors.

Die nicht durch auxochrome Gruppen, wie Hydroxyl und Amido, substituierten chinoiden Substanzen sind mit wenigen Ausnahmen schwach farbig und meistens gelb.

Immer aber bewirkt Einführung von Amin-Resten und Hydroxyl-Vertiefung der Farbe, z. B.:

I. Chinon, Naphthochinon, Anthrachinon sind gelb, ihre Oxy- und Amido-Derivate orange, rot, violett und blau.

II. Acridine sind schwach farbig bis gelb, Oxy- und Amido-Derivate goldgelb, orange, violett.

III. Azine sind hellgelb, Eurhodole und Eurhodine orange bis rot.

IV. Azonium-Salze gelb, Safranin-Salze rot bis blau.

V. Azoxonium- und Azthionium-Salze relativ schwach farbig, die sich davon ableitenden Farbstoffe intensiv.

VI. Carboxonium-Salze schwach farbig, gelb bis rot. Amido- und Oxy-Derivate sind die sehr intensiven Pyronine, Rhodamine, Phthalein-Farbstoffe usw.

VII. Triphenylchlormethan in Doppelsalzen und in manchen Lösungen gelb, Amido-Derivate sind Fuchsin, Malachitgrün, Anilinblau.

VIII. Die von Willstätter entdeckten einfachsten Chinonimine bilden keine Ausnahme, sie sind, ebensowie ihre lange bekannten N-Halogen-Derivate, schwach farbig bis gelb und werden durch Einführung von auxochromen Gruppen zu tiefer farbigen Substanzen, z. B. Benzochinonimid ist hellgelb, seine von mir und Prager¹⁾ dargestellten Monamino-Derivate sind als freie Basen orange bis braun, als Salze rot bis violett. Diamino-chinonimin ist violett, und bildet blaue Salze. Amino-naphthochinonimin goldgelb, sein Chlorhydrat blutrot mit grünem Oberflächenschimmer²⁾. Viele weitere Fälle sind bekannt.

IX. Die Ursache der tiefen Farbe der Chinhydrone und chinhydrontartigen Salze ist ebenfalls dieselbe, nämlich gleichzeitiges Vorhandensein von Chromophor und auxochromen Gruppen. Die Chinhydrone sind Oxychinone, die Chinhydron-Salze dagegen Salze von Aminochinonen oder Aminochinonimiden in weiterem Sinne.

Damit, daß man die Chinhydron-Salze mit Willstätter als »merichinoid«, die Chinone, Chinonimide usw. als »holochinoid« bezeichnet, kann man einverstanden sein; »teilweise chinoid« und »ganz chinoid« zu sagen, gefällt mir indessen eigentlich besser, da es die sonst leicht entstehende unzutreffende Vorstellung vermeidet, wie wenn mit den neuen Namen auch eine neue Erkenntnis verknüpft wäre.

Willstätter und Piccard halten allerdings die Chinhydron-Salze für konstitutionell verschieden von den gewöhnlichen Chinhydronen und gründen diese Auffassung auf die Beobachtung, daß die Chinhydrone durch Lösungsmittel sehr leicht in die Komponenten zerlegt würden, während Chinhydron-Salze, speziell auch die Wursterschen, in Lösung ohne merkliche Dissoziation in die Komponenten beständen. Ich glaube, die Tatsachen berechtigen nicht zu einer so scharfen Trennung; denn einesteils ist das gewöhnliche Chinhydron (aus Chinon und Hydrochinon) in alkoholischer konzentrierter Lösung nur partiell gespalten, was sich durch die braune Farbe der Flüssigkeit zu erkennen gibt (andere Chinhydrone sind in Lösung noch beständiger), auf der anderen Seite werden auch manche Chinhydron-Salze durch Lösungsmittel mehr oder weniger leicht in die Komponenten gespalten. Es handelt sich hier offenbar nicht um Unterschiede der Art, sondern des Grades und es würde praktisch unmöglich sein, zu sagen, wo die teilweise chinoiden Chinhydrone aufhören und die merichinoiden Chinhydrone anfangen. In konstitutioneller Beziehung sind vielmehr beide Klassen chinhydrontartiger Körper analog; die Unterschiede kommen daher, daß sich die wirklichen Affinitätskräfte in den einzelnen Fällen mit verschiedener

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3437 [1906].

²⁾ Graebe und Ludwig, Ann. d. Chem. **154**, 307 [1870].

Stärke betätigen. Jeder Versuch, die Konstitution der Chinhydrone durch Formelbilder wiederzugeben, muß nach meiner Ansicht in gleicher Weise sowohl Chinhydrone wie Chinhydron-Salze umfassen.

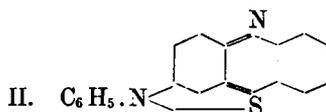
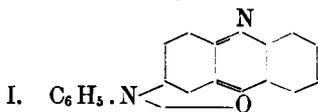
Gibt man das in Abschnitt A Gesagte zu, so sieht man, daß sich auch die neuesten Tatsachen mit der alten Regel von O. N. Witt¹⁾ über Chromophore und Auxochrome in bester Übereinstimmung befinden. Allen den besprochenen Fällen ist das gemeinsam, daß Farbvertiefung durch Einführung von Auxochromen ohne Konstitutionsänderung des Chromophors vorliegt²⁾.

B. Farb-Änderung, verbunden mit Änderung der Konstitution des Chromophors.

Eine sehr große, von den besprochenen ganz verschiedene Gruppe von Erscheinungen liegt der sehr oft gemachten Beobachtung zugrunde, daß viele Farbbasen in freiem Zustande relativ schwach farbig, in Form von Salzen dagegen stark farbig sind. Es muß indessen gleich hier hervorgehoben werden, daß vielfach auch umgekehrt tief farbig Basen helle Salze liefern.

Abgesehen von den auch von Willstätter und Piccard zitierten neuen Forschungsergebnissen von Baeyers in der Triphenylmethan-Reihe sind an den verschiedenartigsten Klassen chinoider Körper, wie den Chinonen, Chinoniminen, Azinen, Azoxonium-, Azthionium- und Azonium-Körpern, seit langem hierhergehörige Tatsachen bekannt gewesen. Aus der Überfülle des Materials kann hier nur einiges wenige herausgegriffen werden.

Phenanthrenchinon ist gelb, sein Nitrat ziegelrot. Chrysochinon orangerot, seine Salze mit Schwefelsäure braun bis violett³⁾. Das lang bekannte Amino-naphthochinonimin (sogenanntes Dimidonaphthol von Martius und Grieb) ist als Base gelb und liefert blutrote Salze⁴⁾. Die folgenden Oxazin- und Thiazin-Derivate (Formel I und II)



¹⁾ Diese Berichte **9**, 522 [1876]. Auf den Farbstoffcharakter ist hier nicht einzugehen.

²⁾ Diese Berichte **35**, 343 [1902].

³⁾ Auch die verschiedenfarbigen ein- und mehrsäurigen Salze des Safranins, Krystallvioletts, Malachitgrüns und andere mehr, gehören vielfach unter Abschnitt A.

⁴⁾ Graebe und Ludwig, Ann. d. Chem. **154**, 307 [1870].

sind orangerot bzw. gelblich-blutrot. Nr. I gibt fuchsinrote, Nr. II grüne Salze¹⁾. In letztere Kategorie gehören die von v. Baeyer dargestellten Imin-Basen der Triphenylmethan-Reihe²⁾.

Umgekehrt geben das fuchsinrote Aposafraon, das granatrote Rosindon, die grünen bis blauen Prasindone rote bis gelbe Salze, während das sonst analoge Phenonaphthoxazon gelb ist und rote Salze gibt.

In allen diesen Fällen ist es entweder gewiß oder sehr wahrscheinlich, daß die Ursache des Farbenwechsels bei der Salzbildung eine Konstitutionsverschiedenheit des Chromophors in Base und Salz ist.

Hiervon jedoch zu unterscheiden sind die normalen, ohne Konstitutionswechsel verlaufenden Farbänderungen bei der Salzbildung oder auch bei der Acetylierung, welche beispielsweise die Nitraniline zeigen und welche immer von einem Zurückgehen der Lichtabsorption begleitet sind. So ist z. B. *p*-Nitranilin gelb, sein Chlorhydrat und sein Acetyl-Derivat dagegen so schwach farbig, wie Nitrobenzol, das orangerote *o*-Nitranilin gibt ein hellgelbes Chlorhydrat und Acetyl-Derivat. Daß hier nicht der Chromophor, sondern nur die Amidogruppe an der Salzbildung beteiligt ist, folgt mit Sicherheit aus dem Parallelismus der Wirkungen bei der Salzbildung und Acetylierung³⁾. Für die Annahme einer Konstitutionsänderung bei der Salzbildung liegt hier durchaus kein Grund vor. Solche Fälle gehören zur Gruppe A.

In allen Fällen jedoch, in welchen Konstitutionsänderung angenommen werden muß, sind Base und Salz von einander gänzlich unabhängig bezüglich des Einflusses der Einführung von auxochromen Gruppen in beide. Die Farbe des Salzes kann hierdurch stark, diejenige der Base wenig beeinflusst werden oder auch umgekehrt. Ein Parallelismus zwischen Chinoniminen und Chinhydronsalzen einerseits und Triphenylmethan-Imin-Basen und deren Salzen andererseits in der Art, wie es Willstätter und Piccard annehmen, besteht demnach meiner Auffassung nach nicht; die ersteren gehören zu Gruppe A, die letzteren zu Gruppe B.

Zum Schluß ist der Hinweis nicht überflüssig, daß die Einführung oder Entfernung auxochromer Gruppen in manchen Fällen Konstitutionsänderungen des Chromophors zur Folge haben kann und

¹⁾ Ann. d. Chem. **322**, 13 u. 40 [1902].

²⁾ Diese Berichte **37**, 2848 [1904]; **37**, 597 [1904].

³⁾ Weitere Fälle auch aus der Gruppe der Chinone siehe Chem.-Ztg., I. c. Kap. VII, Absatz C.

auch wirklich hat. Hierdurch wird aber die Gültigkeit des Gesagten nicht beeinflusst.

Endlich ist klar, daß der Vorwurf, den mir Hr. Willstätter macht¹⁾, »ich hätte meine eigene Anregung (nämlich meinen weiter vorn zitierten Hinweis auf die Möglichkeit des Vorliegens von Chinhydron-Salzen) bei meiner gemeinsam mit Prager ausgeführten Untersuchung der Oxydationsprodukte der Diaminophenole unbeachtet gelassen«, irrtümlich ist.

Chinhydronartige Substanzen entstehen, wie ich oft gefunden habe, besonders leicht nur durch Oxydation solcher hydrochinoischer Körper, welche entweder keine auxochromen Gruppen enthalten, oder in welchen letztere durch Acetylierung usw. indifferent geworden sind. Amido- und Oxy-Hydrochinone, bezw. Chinonimine werden dagegen leicht schon durch einen geringen Überschuß des Oxydationsmittels völlig chinoid. Es lag also kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß sich Diaminophenol (1.2.4) bei der Oxydation mit FeCl_3 anders verhalten würde, wie es seit der Arbeit von Martius und Grieb²⁾ für das analoge Diamino- α -naphthol (1.2.4) und viele analoge Körper längst bekannt ist. Auch die blutrote Farbe der Aminochinonimin-Salze ist völlig zu erwarten gewesen; sie stimmt ungefähr mit derjenigen des Aposafranins überein, während die Nuance der analogen Amino-naphthochinonimin-Salze sich der Nuance der Rosindulin-Salze nähert. Die Kenntnis dieser Verhältnisse hat mich davon abgehalten, mit Willstätter und Piccard die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß die von mir und Prager studierten Oxydationsprodukte der Diaminophenole Chinhydron-Salze sein könnten, was sie ja auch in der Tat nicht sind.

Mülhausen i. Els., Chemie-Schule. 31. Mai 1908.

397. A. Bach und J. Tscherniack: Zur Reinigung der Peroxydase.

(Eingegangen am 20. Juni 1908.)

Die nach dem Bach-Chodatschen³⁾ Verfahren darstellbaren, physiologisch reinen Peroxydasepräparate enthalten stets große Mengen zucker- und gummiartiger Stoffe und aktivieren nur verhältnismäßig geringe Mengen Hydroperoxyds. Die Bestimmung des Aktivierungs-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1461 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. **134**, 377 [0000].

³⁾ A. Bach und R. Chodat, diese Berichte **36**, 602 [1903].