

schön violett und deutlich bläustichiger als vom Triamino-phenazthioniumchlorid angefärbt. Kochsalz und verdünnte Salzsäure fällen die wäßrige Lösung, das Nitrat, Bichromat und Chloroplatinat ist schwer löslich. Natronlauge fällen die Base in rotbraunen Flocken, die sich in Äther schwer mit rotbrauner Farbe lösen. Mit Soda tritt Fällung ein, doch entzieht Äther keine Base. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe, auf Zusatz von etwas Wasser wird die Lösung bräunlichgrün, dann, bei weiterem Wasserzusatz, violett, während der Farbstoff ausfällt.

**270. F. Kehrmann, E. Havas und E. Grandmougin:  
Konstitution und Farbe der Azin-, Azoxin- und Thiazin-  
Farbstoffe. III. Mitteilung über Chinonimid-Farbstoffe.**

(Unter Mitwirkung von Hrn. Speitel).

(Eingegangen am 23. Mai 1914.)

Wir haben am Schlusse unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> einige Tatsachen und Betrachtungen angeführt, welche die Thiazin-Farbstoffe betreffen, und zur Stütze der von uns gezogenen Schlußfolgerungen die Mitteilung weiteren experimentellen Materials in Aussicht gestellt. Seitdem ist die Untersuchung auch auf die den Thiazinen so ähnlichen Azoxin-Farbstoffe ausgedehnt worden, so daß wir heute in der Lage sind, über alle drei Körperklassen im Zusammenhange zu berichten.

Da inzwischen von Rudolf Pummerer und Sebastian Gaßner<sup>2)</sup> eine Untersuchung über Thiazin-Farbstoffe veröffentlicht worden ist, deren Resultate sich teilweise mit älteren Beobachtungen des einen von uns im Widerspruch befinden<sup>3)</sup>, hat es sich als notwendig herausgestellt, sowohl die Angaben der genannten Forscher, als auch die eigenen nachzuprüfen.

Dabei hat sich gezeigt, daß die älteren Beobachtungen des einen von uns richtig sind und Pummerer und Gaßner sich in einigen Punkten geirrt haben.

Soweit eine Kritik notwendig ist, werden wir sie bei Besprechung der einzelnen Substanzen bringen<sup>4)</sup>.

**Experimenteller Teil.**

Die von uns angewendete Methode ist im wesentlichen die gleiche, welche uns schon bei der vorläufigen Untersuchung des optischen

<sup>1)</sup> I und II, B. 46, 2131, 2802 [1913].    <sup>2)</sup> B. 46, 2310 [1913].

<sup>3)</sup> A. 322, 34 [1902].    <sup>4)</sup> Vergl. die folgende Arbeit.

Verhaltens der Azin-Farbstoffe<sup>1)</sup> gute Dienste geleistet hat. Wir können daher hier auf die frühere Mitteilung verweisen und geben, wie dort, nachstehend zunächst eine tabellarische Übersicht über die Beobachtungen. Ergänzend ist zu bemerken, daß in den Tabellen auch die Absorption im Ultraviolett berücksichtigt ist, und daß nicht, wie früher, bei den Azinen alkoholische, sondern wäßrige Lösungen benutzt wurden, weil alkoholische Säuren viele Farbstoffe chemisch verändern. Ferner haben wir, wenn notwendig, die Sulfate benutzt, da Chlorwasserstoff und noch mehr Bromwasserstoff nicht selten gleichzeitig halogenierend und reduzierend wirken, wobei dann zuerst Chinhydrone entstehen, die spektroskopisch von den holochinoiden Farbsalzen stark abweichen. Diese Gefahr besteht besonders bei den Stammkörpern und deren Monoamino-Derivaten. Wir haben uns daher in jedem Falle durch besondere Versuche überzeugt, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen unerwünschte Nebenreaktionen nicht eintreten.

Der nachfolgende Abschnitt zerfällt in zwei Teile: I. Tabellen, II. Schlußfolgerungen.

Da wir inzwischen auch bei den Azin-Farbstoffen den ultravioletten Teil des Spektrums untersucht haben, so fügen wir auch von diesen eine vervollständigte Tabelle hinzu. Von der umfangreichen Wiedergabe der Absorptionskurven glauben wir, besonders mit Rücksicht auf Raumersparnis, hier absehen zu können; sie sollen in einer späteren, zusammenfassenden Mitteilung ihren Platz finden.

Es genügt zur Ableitung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten die Anführung des allgemeinen Charakters der Auslöschungen unter besonderer Hervorhebung der charakteristischen Maxima (Banden).

Im sichtbaren Teile des Spektrums geschieht dies nach der Methode von Formánek<sup>2)</sup>, bei welcher bekanntlich die gefärbten Lösungen so weit verdünnt werden, bis in der Grenzverdünnung die Absorptionsstreifen möglichst schmal aber doch scharf auftreten. Dann wird die Lage durch mehrfache Messung bestimmt. Die gefundenen Resultate stimmen gut mit denjenigen überein, die bereits von Formánek-Grandmougin bei einzelnen Verbindungen früher erhalten<sup>3)</sup> wurden, woraus hervorgeht, daß trotz des subjektiven Charakters der okularen Beobachtung verschiedene Beobachter übereinstimmende Resultate finden.

<sup>1)</sup> B. 46, 2802 [1913].

<sup>2)</sup> Vergl. J. Formánek und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Auflage, I. Band, 1908.

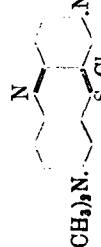
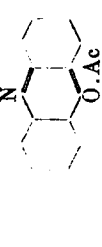
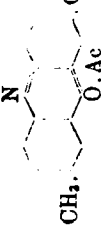
<sup>3)</sup> l. c. Chinonimid-Farbstoffe, S. 142.

Tabelle I. Farbe und Absorptions-Spektrum.

| Substanz  | Formel   | I.                                  |  |  | II.                                 |  |   | III.                                |  |  |
|---|--|-------------------------------------|--|--|-------------------------------------|--|---|-------------------------------------|--|--|
|   |  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>% | Farbe  | λ  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>% | Farbe  | λ   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>% | Farbe  | λ                                      |
| Phenazthioniumsulfat <sup>1)</sup>              | Thiazine,<br>N<br>C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>S. Ac | 0—100                               | grünlich-orange                                  | in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>von 10 <sup>0</sup> / <sub>10</sub><br>517<br>497<br>481<br>385<br>315<br>270 | —                                   | —  | (460) <sup>2)</sup><br>(440)                  | —                                   | —  | —                                      |
| 1-Amino-phenazthioniumchlorid <sup>3)</sup>     | NH <sub>2</sub><br>N<br>S. Cl  | 0                                   | grün   | in H <sub>2</sub> O<br>397<br>335<br>290   | 10<br>bis<br>Oleum                  | grünlich-orange                                  | 518<br>498<br>481<br>440<br>385<br>315<br>270 | —                                   | —  | —                                      |
| 3-Amino-phenazthioniumsulfat <sup>3)</sup>      | NH <sub>2</sub><br>N<br>S. Ac  | 0—20                                | violett  | 600.5<br>555<br>517<br>417<br>292  | 30<br>bis<br>Oleum                  | grün   | äußerstes<br>Rot<br>(470)                     | —                                   | —  | —                                      |
| 1,3-Diamino-phenazthioniumchlorid <sup>4)</sup> | NH <sub>2</sub><br>N<br>S. Cl  | 0—20                                | dichroit.<br>gelbgrün<br>mit roter<br>Durchsicht | äußerstes<br>Rot<br>486<br>310   | 80—90                               | dichroit.<br>blaugrün<br>mit roter<br>Durchsicht | verwasch.<br>ohne<br>scharfe<br>Banden        | 100                                 | dichroit.<br>grünlich-<br>gelb mit<br>roter<br>Durchs. | verwasch.<br>ohne<br>scharfe<br>Banden |
| 3,6-Diamino-phenazthioniumchlorid <sup>6)</sup> | NH <sub>2</sub> . NH <sub>2</sub><br>N<br>S. Cl<br>Lauthsches Violett                    | 0—35                                | violett<br>rot fluo-<br>rescierend               | 602<br>559<br>284  | 35—50                               | grünblau   | ohne<br>scharfe<br>Banden                     | 50<br>bis<br>Oleum                  | gelblich-<br>grün                                      | äußerstes<br>Rot<br>(470)              |

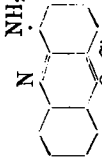
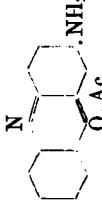
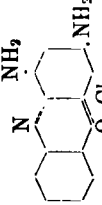
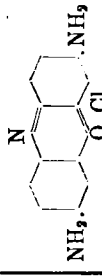
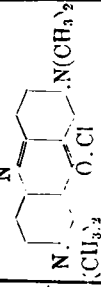
<sup>1)</sup> B. 34, 4172 [1901]. <sup>2)</sup> B. 46, 2813 [1913].  
<sup>3)</sup> B. 32, 2607 [1899]. <sup>4)</sup> B. 32, 2607 [1899]. <sup>5)</sup> (—) = undeutlich. <sup>6)</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit und um den nachfolgenden Entwicklungen nicht vorzugreifen, sind zunächst in den Tabellen sämtliche Salze in der Ammonium-Form geschrieben. Es ist inzwischen gelungen, das Chlorid auszusälen.

Tabelle II. Farbe und Absorptions-Spektrum.

| Substanz  | Formel   | I.  |                  |  | II.                                   |          |   | III.                                  |                   |   |
|---|--|---|------------------|--|---------------------------------------|----------|---|---------------------------------------|-------------------|---|
|   |  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>o/o                         | Farbe            | λ  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>o/o | Farbe    | λ | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>o/o | Farbe             | λ   |
| Methylenblau-<br>chlorid                              | <br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0-40<br>es lassen sich hier nur zwei<br>Farben unterscheiden. | blau             | 667<br>608<br>290<br>in H <sub>2</sub> O<br>658<br>606<br>(470)<br>280             | —                                     | —        | — | 50 bis<br>Oleum                       | gelblich-<br>grün | äußerstes<br>Rot<br>(470)   |
| Nitro-methylen-<br>blauchlorid                        | ≡ Methylengrün   | 0   | grün             | 606<br>(470)<br>280  | 90                                    | gelbgrün | — | —                                     | —                 | äußerstes<br>Rot<br>400<br>300  |
| Amino-methylen-<br>blauchlorid                        | —  | 0   | blau             | (599)<br>(550)   | —                                     | —        | — | —                                     | —                 | —   |
| Phenazonium-<br>sulfat <sup>1)</sup>                  | Azoxinc<br>   | 0-100   | rotviolett       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>von 10%<br>verdünnte<br>Lösung<br>529<br>410 313 | —                                     | —        | — | wird durch<br>Oleum zerstört          | —                 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>von 10%<br>konzentr.<br>Lösung<br>538. 518.<br>(490)<br>410 313 |
| 3,6-Dimethyl-<br>phenazonium-<br>sulfat <sup>2)</sup> |   | 0-100   | blau-<br>violett | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>von 10%<br>verdünnte<br>Lösung<br>554<br>430 332 | —                                     | —        | — | wird durch<br>Oleum zerstört          | —                 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>von 10%<br>konzentr.<br>Lösung<br>549. 565.<br>510<br>430 332   |

<sup>1)</sup> B. 34, 1623 [1901]; A. 322, 11 [1902] und umstehend<sup>2)</sup> A. 322, 20 [1902].

Tabelle III. Farbe und Absorptions-Spektrum.

| Substanz  | Formel   | I.                                       |   |                            |                                     | II.   |                               |                                     |                   | III.                      |   |  |
|---|--|--|---|----------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------|---|--|
|   |  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>%      | Farbe   | λ                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>% | Farbe   | λ                             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>% | Farbe             | λ                         |   |  |
|   |  | 1-Amino-phenazoniumchlorid <sup>1)</sup> |  | 0-30                       | gelblich-grün                       | äußerstes Rot<br>395<br>310                       | 50                            | rotviolett                          | 529<br>410<br>315 | wird durch Oleum zerstört | — |  |
| 3-Amino-phenazonium-sulfat <sup>2)</sup>                |  | 0-40                                     | gelblich-rot  | 502<br>395<br>265          | 60                                  | dichroit. Olivengrün mit roter Durchsicht         | äußerstes Rot<br>(450)<br>275 | wird durch Oleum zerstört           | —                 |                           |   |  |
| 1,3-Diamino-phenazoniumchlorid <sup>3)</sup>            |  | 0-20                                     | grünlich-orangegelb   | (440)                      | 50                                  | kirschrot   | (568)<br>529<br>265           | wird durch Oleum zerstört           | —                 |                           |   |  |
| 3,6-Diamino-phenazoniumchlorid <sup>4)</sup>            |  | 0-10                                     | violett rot fluoresz.   | 587<br>541<br>(410)        | 10-90                               | dichroit. schmutzig-Blaugrün mit roter Durchsicht | verwasch. ohne scharfe Banden | 100 bis Oleum kirschrot             | 522               |                           |   |  |
| 3,6-Tetramethyldiamino-phenazoniumchlorid <sup>5)</sup> |  | 0-20                                     | blau  | 652<br>593<br>(470)<br>285 | 30-95                               | schmutzig olivengrün                              | verwasch. ohne scharfe Banden | 100 bis Oleum kirschrot             | 557<br>518        |                           |   |  |

1) B. 44, 3006 [1911].

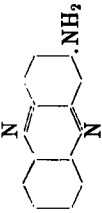
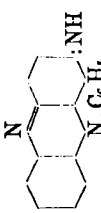
2) B. 42, 347 [1909].

3) B. 32, 2603 [1899].

4) B. 36, 479 [1903].

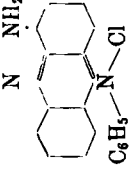
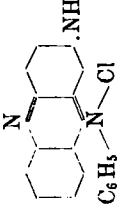
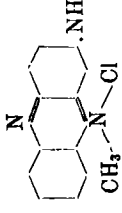
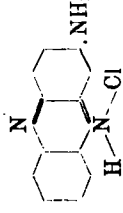
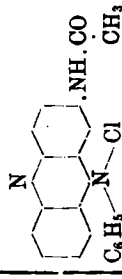
5) B. 42, 1277 [1909].

Tabelle IV. Azine I, Farbe und Absorptions-Spektrum.

| Substanz                                    | Formel  | I.                                       |                                     |  | II.                |          |   | III.               |       |           |
|---|---|--|-------------------------------------|--|--------------------|----------|---|--------------------|-------|-----------|
|   |   | Lösungs-<br>mittel                       | Farbe                               | $\lambda$                                    | Lösungs-<br>mittel | Farbe    | $\lambda$   | Lösungs-<br>mittel | Farbe | $\lambda$ |
| Phenazinbase                                | $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$                         | Äther                                    | fast farblos                        | (240)<br>360                                 |                    |          | in verdünnter Lösung im Sichtbaren keine deutliche Absorption.    |                    |       |           |
| 3-Amino-phenazin-<br>base <sup>1)</sup>     |            | Äther                                    | rein gelb fluoreszierend            | 265<br>365<br>468<br>ferner blau und violett |                    |          | Violett und Blau gleichmäßige Anschließung ohne deutliche Maxima. |                    |       |           |
|   |   |  | gelblich kirschrot ohne Fluorescenz | 290<br>468<br>512<br>548                     |                    |          |   |                    |       |           |
| Aposafrafrinbase <sup>2)</sup>              |            | Äther                                    |                                     |  |                    |          |   |                    |       |           |
| Phenazinsalze                               | $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$<br>H — Cl               | 1—40 %<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | gelb                                | 255<br>385<br>450                            |                    | rotbraun | 260<br>400<br>510<br>552  |                    |       |           |
|   |   |  | gelb                                | 260<br>(280)<br>313<br>390<br>(470)          |                    | rotbraun | 265<br>400<br>510<br>552  |                    |       |           |
| N-Methyl-<br>phenazoniumsalze <sup>3)</sup> | $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$<br>CH <sub>3</sub> — Cl | 0—40 %<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | orange-gelb                         | 265<br>284<br>396<br>470                     |                    | rotbraun | 270<br>(315)<br>(332)<br>416<br>485<br>523<br>567                 |                    |       |           |
|   |   |  | orange-gelb                         | 265<br>284<br>396<br>470                     |                    | rotbraun | 270<br>(315)<br>(332)<br>416<br>485<br>523<br>567                 |                    |       |           |

<sup>1)</sup> B. 46, 347 [1913].    <sup>2)</sup> B. 21, 1590 [1888].    <sup>3)</sup> B. 46, 343 [1913].    <sup>4)</sup> B. 20, 2316 [1896].

Tabelle V. Azine II, Farbe und Absorptions-Spektrum.

| Substanz  | Formel  | I.  |  |   | II.                                      |                            |   | III.   |                     |                                   |
|---|---|---|--|---|--|----------------------------|---|--|---------------------|-----------------------------------|
|   |   | Lösungs-<br>mittel  | Farbe  | $\lambda$                               | Lösungs-<br>mittel                       | Farbe                      | $\lambda$                                 | Lösungs-<br>mittel                                 | Farbe               | $\lambda$                         |
|   |   | 1-Amino-phenyl-phen-<br>azoniumsalze <sup>1)</sup>              | <br><chem>Nc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2Cl</chem> | 0-15%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | blaugrün                                 | 240<br>310<br>390<br>(700) | 30-100%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | gelb   | 263<br>390<br>(470) | 25%<br>Oleum                      |
| 3-Amino-phenyl-phen-<br>azoniumsalze                  | <br><chem>Nc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2Cl</chem>       | 0-20%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | blaurot  | 285<br>390<br>522<br>563                | 35-90%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | grün                       | 290<br>420<br>633<br>697                  | 95%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bis<br>Oleum | rotbraun            | 270<br>424<br>(481)<br>520<br>566 |
| 3-Amino-methyl-phen-<br>azoniumsalze <sup>2)</sup>    | <br><chem>CNc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2Cl</chem>      | 0-20%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | blaurot  | 284<br>385<br>522<br>563                | 35-90%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | grün                       | 633<br>697                                | 95%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bis<br>Oleum | rotbraun            | —                                 |
| 3-Amino-phenazinsalze                                 | <br><chem>Nc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem>         | 0-20%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | blaurot  | 255<br>285<br>385<br>516<br>557         | 35-90%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | grün                       | 260<br>290<br>390<br>633<br>697           | 95% bis<br>Oleum                                   | rotbraun            | —                                 |
| 3-Acetamino-phenyl-<br>phenazoniumsalze <sup>3)</sup> | <br><chem>CC(=O)Nc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2Cl</chem> | Wasser<br>oder ver-<br>dünnte<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | orange-<br>gelb  | 280<br>410<br>(470)                     | —  | —                          | —   | —  | —                   | —                                 |

1) B. 44, 2628 [1911].

2) B. 46, 347 [1913].

3) B. 21, 1591 [1888].

Tabelle VI. Azine II, Farbe und Absorptions-Spektrum.

| Substanz   | Formel | I.                                  |                        |                                 | II.                                  |              |                                 | III.                                  |               |                            | IV.                    |               |
|--|--------|-------------------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------|----------------------------|------------------------|---------------|
|  |        | Lös.-mittel %                       | Farbe                  | λ                               | Lös.-mittel %                        | Farbe        | λ                               | Lös.-mittel %                         | Farbe         | λ                          | Lös.-mittel %          | Farbe         |
| 3.6-Diaminophenylphenazoniumsalze                |        | 0-10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | rot                    | (270)<br>494<br>525             | 20-35 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | blau         | 290<br>400<br>590<br>650        | 50-100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | grün          | 295<br>410<br>700          | 25-<br>proz.<br>Oleum  | rot-<br>braun |
| 1.3-Diaminophenylphenazoniumsalze <sup>1)</sup>  |        | 0-10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | gelblich<br>olivengrün | 295<br>440<br>485<br>(750)      | 25-50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | blau-<br>rot | 285<br>395<br>530<br>567        | 60-25<br>Oleum                        | gold-<br>gelb | 265<br>320<br>392<br>(470) | 50-<br>proz.<br>Oleum  | rot-<br>braun |
| 2.6-Diaminophenylphenazoniumsalze <sup>2)</sup>  |        | H <sub>2</sub> O                    | grünlich-<br>blau      | 295<br>330<br>605               | 1-35 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | blau-<br>rot | 285<br>390<br>530<br>567        | 50-100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | grün          | 295<br>410<br>(700)        | 25-<br>proz.<br>Oleum  | rot-<br>braun |
| 2.13-Diaminophenylphenazoniumsalze <sup>3)</sup> |        | 0-10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | violett                | 265<br>297<br>400<br>(460)      | 20-90 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | grün         | keine<br>scharfen<br>Bauden     | 95<br>bis<br>Oleum                    | rot-<br>braun | 275<br>410<br>518<br>563   | —                      | —             |
| 3.13-Diaminophenylphenazoniumsalze <sup>4)</sup> |        | H <sub>2</sub> O                    | rot                    | 285<br>395<br>490<br>535<br>572 | 1-30 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | rot          | 286<br>400<br>490<br>525<br>565 | 40-85 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | grün          | —                          | 100-<br>proz.<br>Oleum | rot-<br>braun |

<sup>1)</sup> B. 32, 2608 [1899].<sup>2)</sup> B. 44, 2622 [1911].<sup>3)</sup> Noch nicht veröffentlicht.<sup>4)</sup> B. 46, 2723 [1913].



Im Ultraviolett wurden die Lösungen (meist  $\frac{n}{10000}$ ) mit Hilfe eines Quarz-Spektrographen nach Paaschen photographiert, dann die Absorptionskurve aufgezeichnet und auch hier die Lage der stärksten Absorption ermittelt. Das skizzierte Verfahren ist demnach nichts anderes, als die Übertragung der Formánek'schen Methode der Messung der Absorption auf den unsichtbaren Teil.

Die so erhaltenen maximalen Punkte im Ultraviolett sind mit den Absorptionsbanden im sichtbaren Teile in den Tabellen angegeben.

## II. Schlußfolgerungen.

Durch Betrachtung der in den Tabellen mitgeteilten Spektre gelangt man zu einer Reihe interessanter Folgerungen, wenn man die Thionin-Farbstoffe unter sich, oder zweitens die Azoxine unter sich oder drittens die Azine unter sich vergleicht. Wir teilen dementsprechend das nachfolgende Kapitel in drei Abschnitte a, b und c ein.

### a) Vergleichung der Spektre der Thiazin-Farbstoffe.

Die Salze des Phenazthioniums geben in jeder Säurekonzentration von 0—100 die gleiche Farbe und das gleiche Spektrum, das durch sechs deutliche und zwei undeutliche Maxima (Banden) charakterisiert ist;  $\lambda = 517, 497, 481, 335, 315, 270 \mu\mu$  deutlich und ferner 460 und 440  $\mu\mu$  undeutlich.

Hingegen gibt 1-Amino-phenazthionium zwei Salzreihen, von denen die einsäurigen grünen ein ihnen eigentümliches Spektrum zeigen, welches drei deutliche Maxima bei  $\lambda = 397, 335$  und  $290 \mu\mu$  aufweist. Die den zweisäurigen Salzen entsprechenden grünlich-orangen Lösungen ergeben ein Spektrum, welches mit dem der Phenazthionium-Salze praktisch identisch ist, nämlich Banden bei  $\lambda = 518, 498, 481, 440, 335, 315, 270 \mu\mu$ . Man muß daraus unbedingt schließen, daß die orange-farbene Lösung des Amins nur *ortho*-chinoides Salz enthält. Da ferner allen drei Lösungen das Band 335 gemeinsam ist, so sind auch die grünen Lösungen *ortho*-chinoid, was übrigens der Natur der Sache nach kaum anders sein kann, weil *para*-chinoide Konstitution hier nicht in Betracht kommt. Die Einführung einer Aminogruppe in 1 ändert also an der Konstitution der Azthionium-Verbindung nichts.

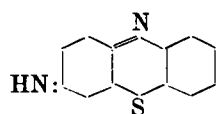
Etwas andres ergibt sich aber, wenn man das Spektrum des 3-Amino-Derivates mit demjenigen des Phenazthioniums vergleicht. Das 3-Phenazthionium gibt, wie das 1-Amino-Derivat zwei Salzreihen und zwar ein rotviolett, einsäuriges und ein grünes zweisäuriges. Auch mit dem stärksten Oleum kann man die orange Farbe der Phen-

azthioniumsalze nicht erhalten. Die violette Lösung hat 4 Banden bei  $\lambda = 600, 555, (517), 417$  und  $292 \mu\mu$ , während die grüne Lösung außer der Auslöschung im äußersten Rot noch eine undeutliche Bande bei  $\lambda = 470 \mu\mu$  zeigt. Es besteht demnach anscheinend gar keine Verwandtschaft mehr zu den Spektren der einfachen Phenazthionium-Salze.

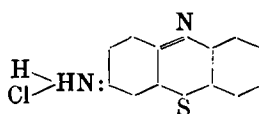
Der nächstliegende Schluß ist, daß die Salze des 3-Amino-phenazthioniums prinzipiell anders konstituiert sind, also wahrscheinlich *para*-chinoid sind. Wir wollen nun sehen, ob sich der gleiche Schluß nicht auch auf anderem unabhängigen Wege ergibt.

Da ist nun festgestellt, daß sich 3-Amino-phenazthionium nur in der grünen schwefelsauren Lösung, und zwar nur recht langsam diazotieren läßt. Aus dieser Tatsache ist früher der Schluß gezogen worden, daß der Körper eine Aminogruppe enthalten müsse, also *ortho*-chinoid konstituiert sei. Nun ist dieser Schluß richtig und doch nicht richtig. Richtig ist, daß das, was diazotiert wird, eine Aminogruppe enthält; da aber die Diazotierung längere Zeit in Anspruch nimmt, so muß man schließen, daß diese Aminogruppe nicht von Anfang an ihrem ganzen Betrage nach vorhanden sein kann, sondern erst im Verlauf der Diazotierung gebildet wird. Die Diazotierbarkeit erklärt sich auch, wenn man ein Gleichgewicht annimmt mit vorwiegend *para*-chinoidem und nur einem minimalen Prozentsatz an *ortho*-chinoidem Zustand. Durch die Diazotierung verschwindet dieser Anteil und es muß sich von neuem *ortho*-chinoides Salz bilden, welches seinerseits diazotiert wird. Dieses geht so weiter, bis alles umgewandelt ist. Danach wäre auch die grüne Lösung der Hauptsache nach *para*-chinoid. Endlich läßt sich zeigen, daß die *para*-chinoiden Auffassung genau mit dem Gesetze der Farbvertiefung bei der Salzbildung chromophorer ungesättigter Gruppen übereinstimmt<sup>1)</sup>.

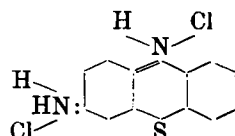
Die *para*-chinoiden Imidbase ist orange (Formel I), das durch Säureaddition an der Imidgruppe entstehende einsäurige Salz ist violett (Formel II), also Farbvertiefung, und das durch nochmalige Säureaddition am Azinstickstoff entstehende zweisäurige Salz grün, also nochmals Farbvertiefung (Formel III).



I. orange



II. violett



III. grün.

Wir kommen nun zu den Diaminen. Von diesen gibt das 1.3-Derivat drei Salzreihen und zwar ein einsäuriges dichroitisches,

<sup>1)</sup> Dieses Gesetz hat der eine von uns, F. Kehrman, zuerst erkannt. B. 41, 2340 und 3396 [1908] und ferner B. 46, 3096 [1913].

gelblichgrün mit roter Durchsicht, ein zweisäuriges, ebenfalls dichroitisches, blaugrün mit purpurner Durchsicht und ein dichroitisches, dreisäuriges, schwach grünlich gelb mit starker roter Durchsicht. Von diesen scheint nur das einsäurige scharfe Banden aufzuweisen bei  $\lambda = 486$  und  $310 \mu\mu$ , während außerdem das äußerste Rot ausgelöscht erscheint.

Die Banden 486 und 310 stimmen bis auf eine kleine Verschiebung mit zwei Banden des 1-Amino-phenazthioniums resp. des Phenazthioniums überein  $\lambda = 481$  und  $315 \mu\mu$ , während die Auslöschung im äußersten Rot für 3-Amino-phenazthionium charakteristisch ist. Man kann daraus sowohl wie auch aus dem Dichroismus schließen, daß das einsäurige 1-3-Diamin ein in Gleichgewicht befindliches Gemisch von *ortho*- und *para*-chinoidem Salz sei.

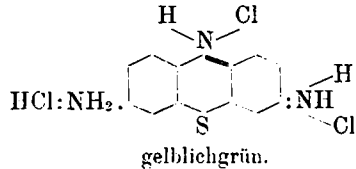
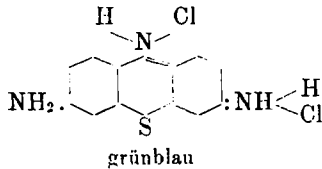
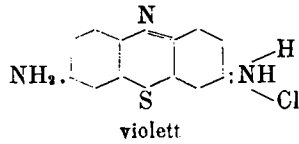
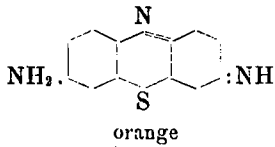
Leider konnte dieser Schluß noch nicht durch die genaue Analyse des Spektrums der zwei- und dreisäurigen Salze bestätigt werden, jedoch sprechen auch hier der Dichroismus wie die unscharfen Auslöschungen für ein solches Gemisch.

Sehr interessant ist das optische Verhalten des 3,6-Diamins, des Lauthschen Violetts. Dieses gibt, wie bekannt, drei Salzreihen, violette einsäurige, grünblaue zweisäurige und gelbgrüne dreisäurige. Die drei Banden 602, 559 und  $284 \mu\mu$  des violetten Salzes liegen nahe bei entsprechenden Banden  $\lambda = 600$ , 555 und  $292 \mu\mu$  des ebenfalls violetten, einsäurigen 3-Monamins, sind jedoch auffallenderweise zum Teil etwas nach kürzeren Wellen verschoben, wodurch eine deutliche Farbaufhellung hervorgerufen wird; dem steht jedoch eine bedeutende Erhöhung der Farbintensität des Lauthschen Violetts im Vergleich mit dem Monamin gegenüber. Man muß offenbar diese doppelte Wirkung der Einführung der zur vorhandenen symmetrisch gestellten zweiten Aminogruppe 6 in das Molekül des 3-Amins zuschreiben.

Die grünblaue, zweisäurige Lösung scheint keine scharfen Maxima aufzuweisen, dagegen stimmt die Absorption der gelblichgrünen, dreisäurigen Salze aufs vollkommenste mit derjenigen der ebenfalls grünen zweisäurigen Salze des 3-Monamins überein. Dieses Verhalten wird verständlich, sobald man auch bei dem grünblauen Salze eine geringe farbaufhellende Wirkung der 6-Aminogruppe annimmt, welche durch Salzbildung dieser Aminogruppe in den dreisäurigen Salzen verschwinden muß.

Die Beziehungen des Lauthschen Violetts zum 3-Monamin werden vollkommen verständlich, sobald man ihr *para*-chinoide Konstitution in den drei Salzreihen zuschreibt. Auch dem Gesetze der Farbver-

tiefung bei Salzbildung chromophorer ungesättigter Gruppen wird Genüge geleistet. Die *para*-chinoide Base des Farbstoffs ist orangerot.



Es erscheint der Hinweis nicht überflüssig, daß, wie wir weiter unten sehen werden, das dem Lauthschen Violett so ähnliche Phenosafranin in seinen drei ersten Salzzuständen diesem völlig entspricht. Das Methyleneblau erweist sich optisch als ein normales methyliertes Lauthsches Violett. Auffallend ist, daß es anscheinend nur zwei Salzzustände gibt. Wahrscheinlich ist dieses nur scheinbar der Fall deshalb, weil das zweisäurige Salz dem einsäurigen in der subjektiven Farbe sehr nahe kommt. Eine erneute spektroskopische Untersuchung wird darüber Aufklärung bringen.

Die drei Banden des einsäurigen Violetts  $\lambda = 602, 559, 284 \mu\mu$  erscheinen im einsäurigen Methyleneblau in stetig abnehmendem Betrage nach längeren Wellen verschoben ( $\lambda = 667, 608, 290 \mu\mu$ ), dagegen sind die Absorptionen der grünen dreisäurigen Lösungen beider Farbstoffe praktisch gleich. Auch Methyleneblau wäre demnach *para*-chinoid und nicht *ortho*-chinoid, wie wir in unserer ersten Abhandlung noch angenommen haben.

Auf die Spektren von Nitro- und Amino-methyleneblau gehen wir wegen der Unbestimmtheit der Stellung der Substituenten vorläufig hier noch nicht ein.

Was die oben konstatierte farbaufhellende Wirkung der Einführung einer Aminogruppe betrifft, so muß betont werden, daß diese Wirkung zwar seltener auftritt, als die entgegengesetzte, jedoch keineswegs vereinzelt dasteht. Umgekehrt weiß man, daß z. B. die Sulfo-Gruppe, die meist farbaufhellend wirkt, bisweilen auch farbvertiefenden Einfluß hat. An welche näheren Umstände diese Verschiedenheit der Wirkungen geknüpft ist, ist bis jetzt anscheinend noch von niemand untersucht worden.

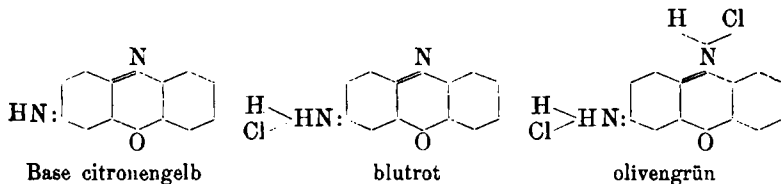
## b) Vergleichung der Spektren der Azoxin-Farbstoffe.

Das Sulfat des Phenazoxoniums ist in allen Schwefelsäure-Konzentrationen rotviolett. Wie beim Phenazthionium existiert nur eine Salzreihe. Anhydrid-haltige Schwefelsäure zerstört den Körper. Charakteristisch ist die Verdopplung der Bande  $\lambda = 529 \mu\mu$  der verdünnten Lösung, welche mit zunehmender Farbstoff-Konzentration auftritt. Es erscheinen an deren Stelle zwei neue Banden bei  $\lambda = 538$  und  $518 \mu\mu$  und ferner eine undeutliche bei  $\lambda = 490 \mu\mu$ . Die beiden übrigen Banden 410 und 313 sind in allen Konzentrationen unverändert.

Ganz gleich verhält sich das blauviolette Sulfat des 3,6-Dimethyl-phenazoxoniums unter normaler Verschiebung der Banden nach dem roten Ende des Spektrums um je 20–30  $\mu\mu$ .

Das 1-Amino-phenazoxonium ist das vollkommene Ebenbild des 1-Amino-phenazthioniums. Es bildet wie dieses zwei Salzreihen, ein gelblich-grünes einsäuriges und ein rotviolettes zweisäuriges. Die gelblich-grüne Lösung absorbiert im äußersten Rot und zeigt ferner zwei Banden bei 395 und 310  $\mu\mu$ , während das Spektrum der violetten Lösung fast völlig mit demjenigen der aminfreien Substanz sich deckt. Wir müssen also schließen, daß das 1-Amin in beiden Lösungen *ortho*-chinoid ist.

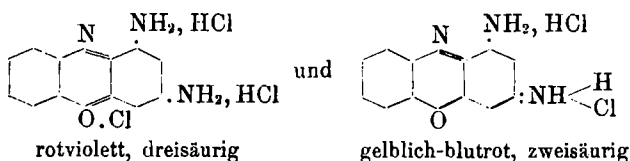
Das 3-Amino-phenazoxonium weicht hinwiederum völlig ab, zeigt dagegen Analogie mit dem 3-Amino-phenazthionium. Es gibt zwei Salzreihen, ein gelblich-blutrotes, einsäuriges und ein dichroitisches, zweisäuriges, letzteres olivengrün mit roter Durchsicht. Während die erstere Lösung drei Banden bei  $\lambda = 502$ , 395 und 265  $\mu\mu$  aufweist, löscht die zweite das äußerste Rot aus und zeigt außer einer unscharfen Bande bei 450  $\mu\mu$  noch eine scharfe bei 275  $\mu\mu$ . Oleum zerstört die Farben. Mit dem Gesetz der Farbvertiefung durch Salzbildung an Chromophoren zeigt sich Übereinstimmung, sobald man nicht nur der Base, sondern auch den Salzen *para*-chinoide Konstitution zuschreibt.



Bei den Diaminen werden die Verhältnisse schon weit verwickelter und wenig durchsichtig.

Obwohl es wahrscheinlich ist, daß das 1,3-Diamin geradeso wie das isologe Schwefelderivat drei Salzreihen bildet, so lassen sich deut-

lich nur zwei beobachten, nämlich ein grünlich-orangegelbes einsäuriges und ein kirschrotes zweisäuriges. Setzt man nun Oleum zu, so wird der Farbstoff zerstört. Die grünlich-gelbe Lösung zeigt nur ein undeutliches Maximum bei  $440\ \mu\mu$ , die kirschrote dagegen, welche in der Nuance sehr viele Ähnlichkeit mit dem einsäurigen Salz des 3-Monamins hat, ergibt eine undeutliche Bande bei  $568$  und zwei gute bei  $529$  und  $265\ \mu\mu$ . Die beiden letzteren sind identisch mit Bande  $529$  des Phenazoniums sowie der violetten Lösung des zweisäurigen 1-Monamino-phenazoniums resp. mit Bande  $265\ \mu\mu$  des blutroten einsäurigen 3-Monamino-phenazoniums. Daraus folgt, daß die kirschrote Nuance, die ziemlich genau intermediär zwischen gelblichrot und violett ist, dadurch zustande kommt, daß ein Gemisch des dreisäurigen *ortho*-chinoiden (violett) mit dem zweisäurigen *para*-chinoiden (gelblichrot) Salz vorliegt, welchen beiden die folgenden Formeln zukommen müssen:



wobei, nach der Nuance zu urteilen, das *para*-chinoide Salz überwiegt. Das 3,6-Diamin gibt deutlich drei Salzreihen, eine violette, stark rot fluoreszierende einsäurige, eine dichroitische zweisäurige, schmutzig-blaugrüne mit roter Durchsicht und eine trüb dunkel-kirschrote mehrsäurige.

Die erste Lösung gibt deutliche Banden bei  $587$  und  $541$  und eine undeutliche bei  $410\ \mu\mu$ , die blaugrüne ein verwaschenes Spektrum ohne scharfes Maximum, und endlich die dunkelrote eine Bande bei  $522$ . Das Ultraviolett ist nicht untersucht worden. Man kann aus der großen Ähnlichkeit des einsäurigen Salzes mit dem einsäurigen Salz des isologen Lauthschen Violetts den Schluß ziehen, daß es *para*-chinoid ist, während die zwei- und mehrsäurigen Salze wahrscheinlich Gemische aus zwei bis drei verschiedenen *ortho*- und *para*-chinoiden Salzen vorstellen. Von dem 3,6-Tetramethyl-diamin endlich läßt sich soviel sagen, daß es sich auch optisch als ein Methyl-Homologes der Vorigen charakterisiert.

Außer den in den Tabellen aufgeführten Farbstoffen haben wir noch eine Anzahl Triamine und sogar Tetramine der beiden Klassen spektroskopisch untersucht. Die Verhältnisse gestalten sich jedoch so kompliziert, daß wir vorläufig auf die Wiedergabe der Resultate und deren Diskussion verzichten möchten.

Wir kommen nun nach Vervollständigung der spektroskopischen Aufnahme der Azin-Farbstoffe nochmals auf diese zurück. Es ist dies auch deshalb nötig, weil sich ergeben hat, daß einige der in den beiden ersten Abhandlungen gezogenen Schlüsse nicht aufrecht erhalten werden können oder modifiziert werden müssen.

c) Vergleichung der Spektren der Azin-Farbstoffe.

Wir wollen an Hand der Vergleichung der einzelnen Spektren unter einander in derselben Weise, wie wir es soeben bei den Thioninen und Azoxinen getan haben, unsere Folgerungen von neuem ableiten.

Die Stammkörper Phenazin, Methyl-phenazonium und Phenyl-phenazonium geben zwei Salzreihen, gelbe einsäurige und braunrote zweisäurige. Einerseits die Banden der drei gelben, andererseits diejenigen der drei braunroten Lösungen fallen sehr nahe zusammen. Diese Körper können nur *ortho*-chinoid sein und die bereits früher gezogenen Schlüsse bleiben in Geltung. Anders bei den Monaminen.

Vergleichen wir zunächst das 1-Amino-phenyl-phenazonium mit dem Phenyl-phenazonium, so zeigt sich, daß es normalerweise drei Salzreihen gibt, eine blaugrüne einsäurige, eine gelbe zweisäurige und eine rotbraune dreisäurige. Die blaugrüne Lösung weist vier deutliche Maxima auf, die bei  $\lambda = 240, 310, 390$  und ungefähr  $700 \mu\mu$  liegen und für diese Lösung charakteristisch sind. Die Banden der gelben zweisäurigen Lösung liegen bei  $\lambda = 263, 390$  scharf und  $470 \mu\mu$  unscharf; sie fallen fast zusammen mit drei Banden der ebenfalls gelben, aber einsäurigen Lösung des Phenyl-phenazoniums, während die dreisäurige rotbraune Lösung ein Spektrum mit dem allgemeinen Charakter desjenigen der ebenfalls rotbraunen, zweisäurigen Phenyl-phenazonium-Lösung unter deutlicher Verschiebung der drei hauptsächlichsten Banden aufweist. Also auch hier gute Übereinstimmung mit der Annahme *ortho*-chinoider Konstitution aller drei Salzreihen.

Wir kommen nun zum Aposafranin oder dem 3-Amino-phenyl-phenazonium, indem wir hier die Spektren des 3-Amino-phenazins und des 3-Amino-methyl-phenazoniums zunächst nicht zum Vergleich heranzuziehen haben.

Das Aposafranin gibt drei Salzreihen, eine rote einsäurige, eine grüne zweisäurige und eine rotbraune dreisäurige.

Die rote Lösung zeigt vier deutliche Banden bei  $\lambda = 285, 390, 522$  und  $563 \mu\mu$ . Von diesen ist die Bande 390 auch dem einsäurigen blaugrünen und dem zweisäurigen gelben Salze des 1-Monamino-phenyl-phenazoniums eigen; die übrigen bei 285, 522 und  $563 \mu\mu$  hingegen sind für Aposafranin charakteristisch.

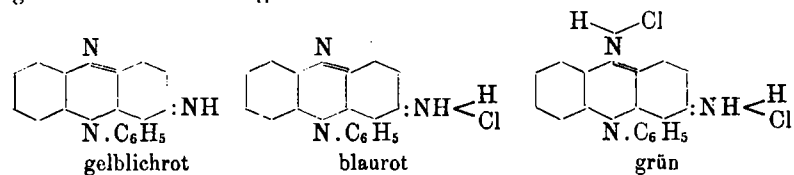
Die grüne Lösung ergibt ebenfalls vier deutliche Banden bei  $\lambda = 290, 420, 633$  und  $697 \mu\mu$ . Von diesen fällt 290 nahe zusammen mit 285 der roten Lösung, während die Bande 420 ziemlich nahe bei 410 der rotbraunen dreisäurigen Lösung liegt; die Banden 633 und 697 sind für die grüne Lösung charakteristisch.

Die rotbraune Lösung endlich stimmt in der Absorption fast völlig überein mit der ebenso gefärbten des zweisäurigen Phenylphenazoniums, ist also ohne Zweifel *ortho*-chinoid. Normalerweise ergibt die Einführung von Aminogruppen in Salzform in das Molekül des Phenylphenazonium-Disalzes nur eine geringe Farbvertiefung. Sie ist etwas stärker bei dem 1-Amin wie bei dem 3-Amin, übereinstimmend mit vielen analogen Fällen.

Dagegen kann man in betreff der Natur der roten und noch mehr der grünen Lösungen Zweifel beugen; wegen der ersteren deshalb, weil sie eine Bande enthält, die auch der grünen eigentümlich ist, wegen der zweiten aber hauptsächlich darum, weil bei normaler *ortho*-chinoider Struktur sie nicht grün, sondern gelb sein müßte. Besonders für die grüne Lösung liegt es nahe, auf *para*-chinoide Konstitution zu schließen; da aber auch eine ihrer Banden mit einer der sicher *ortho*-chinoiden dreisäurigen, wenn nicht gemeinsam, so doch nahe verwandt scheint, so liegt wohl am wahrscheinlichsten hier ein Gleichgewicht von mehr *para*-chinoider Form mit weniger *ortho*-chinoider Form vor, wofür ferner noch die Diazotierbarkeit spricht. Für die sichere Erkenntnis der wahren Natur der roten einsäurigen Salze der Aposafarine kommen nun andre Überlegungen zu Hilfe.

Geht man von der Tatsache aus, daß sich die rote Aposafarinlösung nicht diazotieren läßt, so kann man auf *para*-chinoide Konstitution schließen. Dieser Schluß ist jedoch nicht bindend, weil bei *ortho*-chinoider Konstitution in der roten Lösung eine freie Aminogruppe angenommen werden muß, die als solche nicht diazotierbar ist.

Es zeigt sich aber andererseits, daß dem Gesetze der Farbvertiefung bei Salzbildung an Chromophoren genügt wird, wenn man *para*-chinoide Konstitution der roten und grünen Salze annimmt. Es ergibt sich dann die folgende Reihe:



Man kann nun noch gegen die Annahme *para*-chinoider Konstitution die Tatsache ins Feld führen, daß die einsäurigen Aposafra-

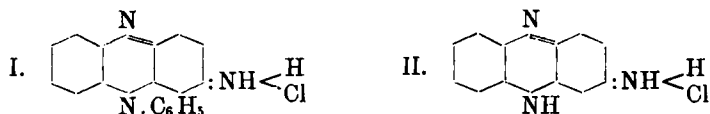


nin-Salze durch Ammoniak nicht zerlegt werden und ein einsäuriges Carbonat existiert, während die ganz sicher gleichartig konstituierten roten einsäurigen Salze des 3-Amino-phenazins mit Ammoniak sofort die Base abscheiden.

Sind beide Salze *ortho*-chinoid, so wäre die Erklärung die, daß die Base des 3-Amino-phenazins keine Ammoniumverbindung ist, während die Aposafrafin-Base in wäßriger Lösung als Ammonium-base funktioniert.

Diese Überlegung war früher<sup>1)</sup> der Hauptgrund, warum wir bisher die *ortho*-chinoid Formel der roten einsäurigen Aposafrafin-Salze (und auch des analogen Phenosafranins) für erwiesen gehalten haben. Es zeigt sich aber jetzt, daß auch dieser Grund nicht stichhaltig ist.

Da nämlich, wie bereits betont wurde, und zwar wegen des ganz gleichartigen optischen Verhaltens, die einsäurigen Salze sowohl des Aposafrafin, wie des 3-Amino-phenazins eine analoge Konstitution haben müssen, so folgt bei Annahme *para*-chinoider Struktur der Aposafrafin-Salze (Formel I) auch eine *para*-chinoid Formel (Formel II) für die 3-Amino-phenazin-Salze:



Wenn dieses richtig ist, so muß bei Übergang der Salze des 3-Amino-phenazins in die Base eine Konstitutionsänderung angenommen werden, da diese Base, wiederum aus optischen Gründen, eine mit dem Phenazin analoge Konstitution besitzt, also *ortho*-chinoid sein muß. Wie nämlich der Vergleich der Spektra ätherischer Lösungen der drei Basen Phenazin, 3-Amino-phenazin und Aposafrafin ergeben hat, besitzen die Absorptionskurven der beiden ersten im Ultraviolett ganz gleichartige Form. Die Maxima  $\lambda = 240$  und  $360 \mu\mu$  für Phenazin und  $\lambda = 265$  und  $365 \mu\mu$  für Amino-phenazin entsprechen sich, während die 3-Aminogruppe noch eine scharfe Bande bei  $\lambda = 468$  und eine gleichmäßige diffuse Auslöschung des Blaus und Violetts im sichtbaren Teil hinzutreten läßt. Hingegen ist die Kurve für die Aposafrafin-Base im Ultraviolett stark abweichend. Das Maximum bei  $\lambda = 360 \mu\mu$  fällt vollkommen weg, während im sichtbaren Teile jetzt zwei scharfe Banden bei  $\lambda = 512$  und  $548 \mu\mu$  auftreten.

In der Form der Salze hingegen stimmen die Kurven von 3-Amino-phenazin und Aposafrafin weitgehend überein. In allen drei

<sup>1)</sup> B. 46, 2134 [1913].

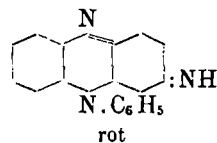
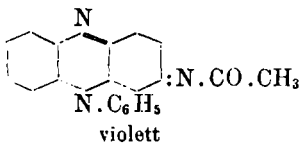
Salzreihen sind ihnen die Hauptbanden gemeinsam oder fallen doch sehr nahe zusammen und auch die einander entsprechenden subjektiven Farben rot, grün und rotbraun erscheinen fast identisch. Dagegen ist die ätherische Lösung der 3-Amino-phenazin-Base rein gelb, während die der Aposafranin-Base unter allen Umständen tiefrot ist.

Der Grund also, warum Aposafranin-Base durch Ammoniak nicht ausfällt, ist einfach der, daß sie nicht in die Aminform der Amino-phenazin-Base übergehen kann, sondern unter allen Umständen in der *para*-chinoiden Ammoniumform erhalten bleibt, so lange genügend Wasser zugegen ist. Durch Wasserverlust liefert sie lediglich *para*-chinoides Imid.

Berücksichtigt man schließlich noch die auffallende Analogie des Aposafranins in chemischer und physikalischer Hinsicht mit den wohl sicher *para*-chinoiden Salzen des 3-Amino-phenazthioniums und des 3-Amino-phenazoxoniums, so sieht man, daß heute die überwiegende Zahl der Gründe für die *para*-chinoide Form der roten, einsäurigen Aposafranin-Salze spricht. Wir wollen daher diese jetzt den weiteren Entwicklungen zugrunde legen.

Was aber die braunroten dreisäurigen Salze desselben Körpers betrifft, so kann an der *ortho*-chinoiden Konstitution wegen des mit Phenyl-phenazonium optisch fast identischen Verhaltens ferner nicht mit Recht gezweifelt werden, während die grünen zweisäurigen offenbar ein Gemisch von viel *para*-chinoidem Disalz mit wenig *ortho*-chinoidem Disalz, welches gelb sein muß, vorstellen.

Einen Prüfstein für die Richtigkeit vorstehender Ableitungen bietet übrigens auch das Acetyl-aposafranin. Dies gibt, wie Phenyl-phenazonium, zwei Salzreihen, eine orange-gelbe einsäurige und eine braunrote zweisäurige. Es ist als Salz offenbar *ortho*-chinoid, da außer der Farbe auch das Spektrum der einsäurigen Salze viel Ähnlichkeit mit dem einsäurigen Phenazonium-Spektrum hat. Es zeigt drei Banden bei  $\lambda = 280, 410$  deutlich und  $470 \mu\mu$  undeutlich, welche in ihrer Lage den drei Banden  $\lambda = 265, 396$  und  $470 \mu\mu$  entsprechen. Dagegen wird die Base, welche violett ist, wohl *para*-chinoid sein, da sie ein Acetylderivat der roten, *para*-chinoiden Imidform des Aposafranins ist. Da die Acetylierung hier die chromophore Gruppe betrifft, so muß normalerweise, wie bei Salzbildung am Chromophor, Farbvertiefung die Folge sein:



Wie bei den Azoxin- und Thionin-Farbstoffen, so werden auch bei den Azinen die Verhältnisse verwickelter, sobald man zu den Diaminen übergeht. Beginnen wir mit dem Phenosafranin oder 3.6-Diamino-phenyl-phenazonium.

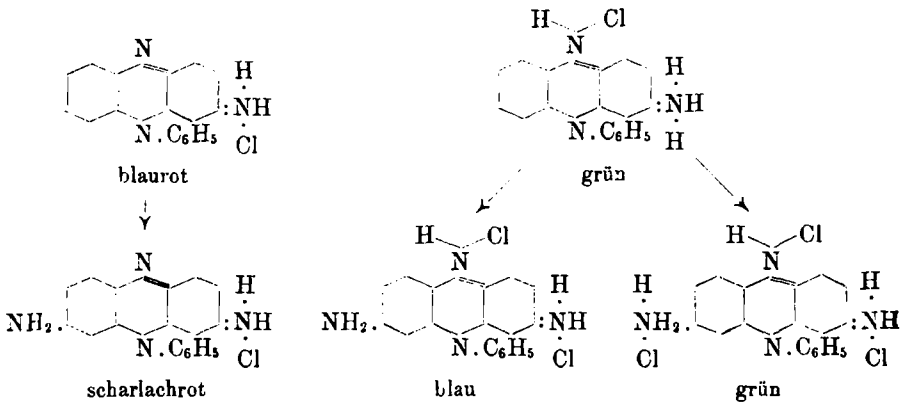
Berücksichtigt man das über das Aposafrafin Gesagte, so kann man über die Deutung der Absorptionserscheinungen dieses Körpers kaum verschiedener Meinung sein. Er liefert 4 Salzreihen, rote einsäurige, blaue zweisäurige, grüne dreisäurige und rotbraune viersäurige. Die einsäurigen roten Lösungen sind durch ein unscharfes Band bei ungefähr  $\lambda = 270 \mu\mu$  und zwei scharfe bei 494 und 535 charakterisiert. Sie entsprechen den Aposafrafin-Banden 285, 522 und 563 und sind in Übereinstimmung mit der mehr gelbstichigen roten Farbe des Phenosafranins merkwürdigerweise nach kürzeren Wellen verschoben (vergl. oben beim Lauthschen Violett eine ähnliche Erscheinung).

Die Einführung der symmetrisch gestellten Aminogruppe in das Molekül der einsäurigen Aposafrafin-Salze wirkt also farbaufhellend; hingegen zeigt sich die auxochrome Wirkung dieser Gruppe in der weit größeren Farbintensität des Phenosafranins im Vergleich mit Aposafrafin.

Die blauen zweisäurigen Lösungen sind durch 4 Maxima charakterisiert, welche bei  $\lambda = 290, 400, 590$  und  $650 \mu\mu$  liegen. Zieht man hier das grüne zweisäurige Aposafrafin-Salz zum Vergleich heran, so zeigt sich, daß dessen Spektrum analoge, aber nach längeren Wellen verschobene Maxima bei  $\lambda = 290, 420, 633, 697 \mu\mu$  aufweist. Das Verhältnis ist dasselbe, wie bei den einsäurigen Salzen, d. h. auch hier wirkt die Aminogruppe in 6 durch Einführung in das grüne, zweisäurige Aposafrafin-Salz farbaufhellend und dem steht wieder gegenüber die größere Farbintensität der blauen Phenosafranin- im Vergleich mit den grünen Aposafrafin-Lösungen. Da also die freie Aminogruppe hier farbaufhellend wirkt, so muß die Wirkung verschwinden, wenn sie in die Salzform übergeht. Das ist nun in der Tat der Fall, denn die grünen dreisäurigen Phenosafranin-Lösungen haben fast dieselbe Farbe und eine ähnliche Lage der Haupt-Maxima, wie die zweisäurigen grünen Aposafrafin-Lösungen.

Wie man sieht, werden die Erscheinungen unter Voraussetzung *para*-chinoider Konstitution beim ein- bis dreisäurigen Phenosafranin ganz regelmäßig, sobald die hier ausnahmsweise auftretende Farbaufhellung durch die in 6 eintretende Aminogruppe gebührend berücksichtigt wird. Es ergeben sich so die folgenden Konstitutions-Formeln

für diese drei Salzreihen, denen wir die entsprechenden Aposafrafrin-Salze gegenüberstellen wollen:



Durch die Pfeile sind die vorstehend auseinandergesetzten Beziehungen angedeutet.

Das viersäurige Salz des Phenosafranins ist wegen der braunroten Farbe und auch, weil es viersäurig ist, sicher *ortho*-chinoid, während in der grünen, dreisäurigen Salzlösung, wegen der doppelten Diazotierbarkeit, die Gegenwart einer gewissen Menge von gelbem, dreisäurigem, *ortho*-chinoidem Salz angenommen werden muß (vergl. weiter vorn die Erklärung der Diazotierbarkeit des grünen zweisäurigen Salzes des 3-Amino-phenazthioniums).

Sehr interessant sind auch die Verhältnisse beim 1.3-Diamin. Es gibt wie Phenosafranin 4 Salzreihen, einsäurige olivengrüne, blaurote zweisäurige, goldgelbe dreisäurige und rotbraune viersäurige.

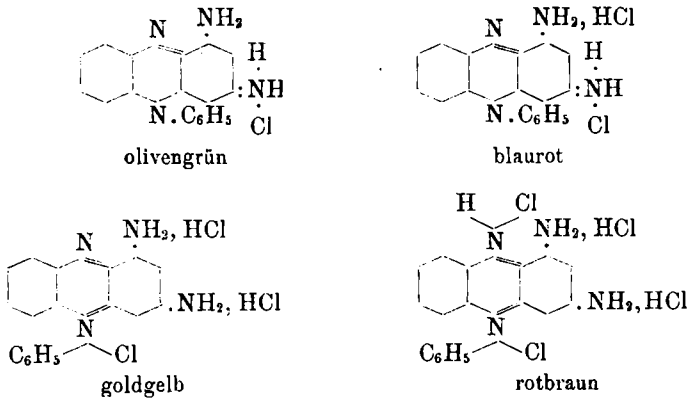
Die olivengrüne einsäurige Salzlösung gibt ein für sie charakteristisches Spektrum mit drei deutlichen Maxima 295, 440, 485  $\mu\mu$  und einen undeutlichen bei  $\lambda = 750 \mu\mu$ , es zeigt anscheinend keine einfachen Beziehungen zu andren Spektren.

Sobald man aber die roten zweisäurigen Salze studiert, zeigt sich ganz klar, daß diese in ihrer Konstitution den roten einsäurigen Aposafrafrin-Salzen vollkommen entsprechen, also wohl wie diese *para*-chinoid sind. In der Tat haben die Kurven fast dieselbe Form und die Banden des roten Aposafrafrins  $\lambda = 285, 390, 522$  und  $563 \mu\mu$  gehen über bei dem zweisäurigen 1.3-Diamin in  $\lambda = 285, 395, 530, 567 \mu\mu$ . In der Tat eine ganz vorzügliche Übereinstimmung. Damit erscheint auch für die olivengrünen einsäurigen Salze eine *para*-chinoid Formel nicht ausgeschlossen, da die in 1 befindliche Amino-

gruppe eine sehr große Wirkung ausübt, welche in ihrem Betrage bisher nicht geschätzt werden kann.

Die dreisäurigen goldgelben Salzlösungen sind sicher *ortho*-chinoid, da deren Spektrum mit demjenigen der einsäurigen Phenazoniumsalze fast identisch ist. Die für letztere charakteristischen Banden  $\lambda = 265, 396, 470 \mu\mu$  finden sich wieder bei  $\lambda = 265, 392, 470 \mu\mu$  im dreisäurigen 1.3-Diamin. Die subjektiven Farben beider Lösungen lassen keinen Unterschied erkennen.

Ebenso sind natürlich die viersäurigen braunroten Salze *ortho*-chinoid, so daß sich für die 4 Salzreihen des 1.3-Diamins die folgenden Konstitutionsformeln ergeben:

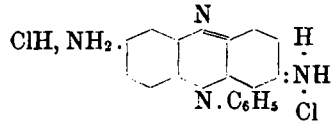


Auch das 2.6-Diamin bietet der Erklärung keine Schwierigkeiten. Es gibt vier Salzreihen, eine grünlich-blaue einsäurige, eine blaurote zweisäurige, eine grüne dreisäurige und endlich die wie immer braunrote viersäurige.

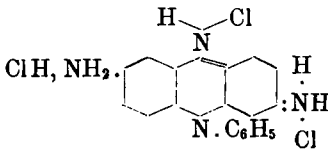
Die einsäurige grünlichblaue Lösung zeigt 3 Maxima bei  $\lambda = 295, 330$  und  $605 \mu\mu$ . Schon durch ganz wenig freie Säure wird die in 2 befindliche Aminogruppe neutralisiert, und es entsteht die blaurote zweisäurige Lösung, welche in Farbe und Spektrum vollkommen mit dem zweisäurigen 1.3-Diamin und dem einsäurigen Aposafrafin übereinstimmt. Die grüne dreisäurige Lösung hat praktisch dieselbe Farbe und dasselbe Spektrum, wie das dreisäurige Phenosafranin, während die rotbraune viersäurige wieder, wie immer, dem zweisäurigen Phenylphenazonium entspricht. Für die vier Salzreihen ergeben sich demnach die folgenden Formeln:



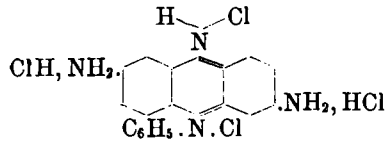
grünblau



blaurot



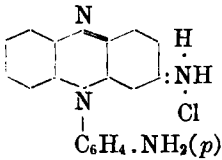
grün



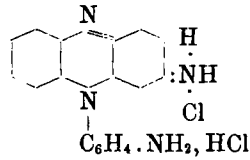
rotbraun

Das 3.11-Diamin ist seinem ganzen Verhalten nach, wie der eine von uns<sup>1)</sup> früher ausgeführt hat, ein Aposafrafin mit externer Aminogruppe.

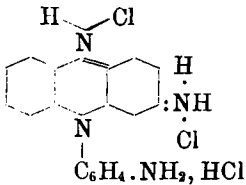
Es gibt vier Salzreihen, von denen sich die roten ein- und zweisäurigen in Farbe und Spektrum nur sehr unbedeutend unterscheiden. Für die 4 Salzreihen kann man nun ohne weiteres die folgenden Formeln ableiten:



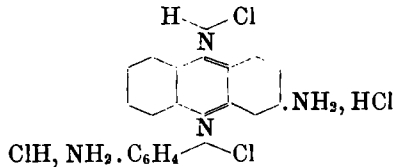
blaurot



etwas gelblicher



grün



rotbraun

Wir kommen nun zum letzten Diamin der Tabelle, dem 2.13-Diamin. Es unterscheidet sich von allen Isomeren prinzipiell dadurch, daß es keine Aminogruppe in *para*-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff enthält, also demnach zum Aposafrafin keine Beziehungen haben kann. Das ihm zugrunde liegende 2-Amino-phenyl-phenazonium, von dem es sich nur durch die externe Aminogruppe unterscheidet, ist noch nicht genügend bekannt und vor allem nicht spektroskopisch

<sup>1)</sup> B. 46, 2723 [1913].

untersucht. Bevor diese Lücke ausgefüllt ist, wollen wir die Diskussion darüber noch aufschieben.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate scheinen uns zwar in vieler Beziehung interessant, bleiben aber notwendigerweise unvollständig, so lange sie nicht durch die optische Untersuchung der freien Basen und der Acetylderivate ergänzt worden sind. Wir behalten uns also die Fortsetzung in der angedeuteten Richtung einstweilen vor, ebenso die optische Untersuchung der Hydroxylderivate, auch der Aposafrazone, Azoxone und Azthione und deren Salze.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität.

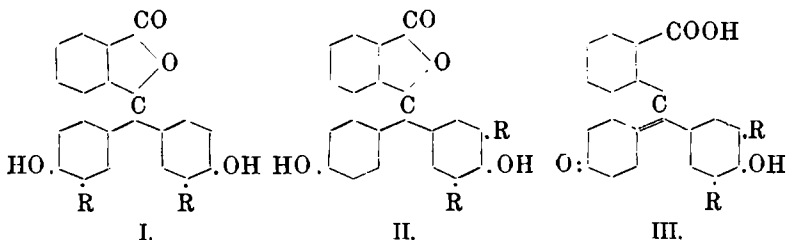
Mülhausen i. E., Org. Lab. d. höh. Chemieschule, 9. Mai 1914.

### 271. P. Schestakoff und Th. Nocken:

Zu der Abhandlung von B. Oddo: »Über die Konstitution der Bisazophthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins.«

(Eingegangen am 28. Mai 1914.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> haben wir nachgewiesen, daß bei Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf gefärbte alkalische Phenolphthalein-Lösungen Bisazo-phenolphthalein gebildet wird, und haben die Ansicht geäußert, daß beim normalen Verlaufe dieser Reaktion die Bildung der Verbindungen I oder II ( $R = .N_7.C_6H_5$ ) zu erwarten ist.



Die letzte von ihnen (II) konnte sich nur aus dem Chinon-bimetaltsalze des Phenolphthaleins bilden, die erste und andre theoretisch möglichen Azoverbindungen (tri- und tetrazo-) dagegen nur aus der Lactonform, und endlich konnte aus beiden Formen ein Monoazophenolphthalein entstehen.

Um nachzuweisen, welche von beiden Formeln unserem Bisazophenolphthalein zukommt, haben wir zu dem entsprechenden Diamin

<sup>1)</sup> B. 47, 331 [1914].