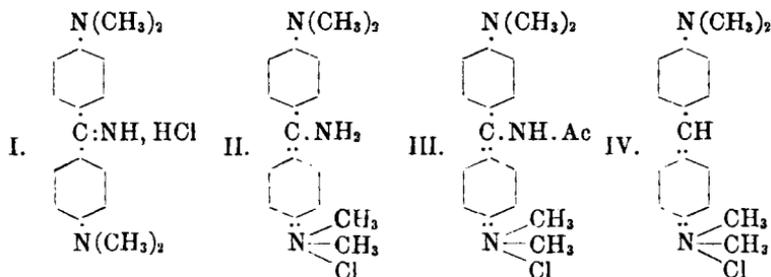


298. E. Grandmougin und S. Favre-Ambrumyan:
Beitrag zur Konstitutionsfrage des Auramins.

(Eingegangen am 19. Juni 1914.)

Die Konstitutionsfrage des Auramins war bereits der Gegenstand vieler Untersuchungen¹⁾, ohne daß bisher zwischen den beiden aufgestellten Formeln nach Graebe (I) und Stock (II) eine de-



finitive Entscheidung hätte getroffen werden können. Nach der letzten Arbeit von Semper²⁾ konnte man zwar die Frage zugunsten der Graebeschen Formel als entschieden betrachten, wenn nicht Strauß und Zeime³⁾ durch eine eigenartige Deutung der Resultate Sempers zu einer Befürwortung der Stockschen Formel gelangt wären. Semper stellte nämlich fest, daß das acetylierte oder benzylierte Auramin mit Säuren blau gefärbte Salze liefert (III), welche den Farbsalzen aus dem Michlerschen Hydrol (IV) analog und daher zweifellos chinoid sind, wodurch die chinoide Formel für die gewöhnlichen gelben Auraminsalze so ziemlich für ausgeschlossen erscheint. Strauß und Zeime bringen dagegen diese Farbänderungen mit der von Piccard⁴⁾ entdeckten Erscheinung der sekundären Farben in Zusammenhang; sie betrachten die gelbe Farbe des Auraminsalzes (nach der Stockschen Formel (II) aufgefaßt) als sekundäre Farbe. Diese soll durch Farbvertiefung aus dem Blau des Acetylkörpers dadurch entstehen, daß die auxochrome Wirkung der Aminogruppe, welche durch die Acetylierung vernichtet wurde, zur Geltung kommt,

¹⁾ Fehrmann, B. 20, 2847 [1887]; Graebe, B. 20, 3260 [1887]; 32, 1681 [1899]; Stock, J. pr. [2] 47, 401; B. 33, 318 [1900]; Hantzsch und Oswald, B. 33, 283 [1900]; Willstätter, B. 37, 4606 [1904]; Semper, A. 381, 234; Strauß und Zeime, B. 46, 2267 [1913]; Sachs und Berthold, C. 1907, I, 1749.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit. — Vergl. auch B. 43, 723 [1910].

⁴⁾ B. 46, 1843 [1913].

wobei die Farbe von Blau über Grün hinweg bis zum sekundären Gelb vertieft wird.

Da der chemische Weg trotz der Fülle wertvollen experimentellen Materials zu keinem eindeutigen Resultat geführt hatte¹⁾, sahen wir uns veranlaßt, zur Entscheidung der vorliegenden Frage den optischen Weg zu beschreiten, der bereits in andren Fällen mit Erfolg Verwendung gefunden hat²⁾, und den wir noch weiter auszubauen beabsichtigen.

Zu diesem Zwecke wurden die Spektren des Auramins, einer größeren Anzahl seiner Derivate, sowie der zugehörigen Muttersubstanzen aufgenommen und mit einander verglichen. Die erhaltenen Befunde sind geeignet, der Graebeschen Formel ihre richtige Deutung zu geben; sie bestätigen vollkommen die chemische Arbeit von Semper und schließen unserer Ansicht nach die Stocksche Formel auch in der neueren Auffassung von Strauß und Zeime aus.

Experimenteller Teil.

Die Spektren der Auramingruppe liegen im äußersten Violett und im Ultraviolett, so daß sie mit Hilfe eines Quarzspektrographen nach Paachen photographisch aufgenommen werden mußten. Von einer vollständigen Wiedergabe der Absorptionskurven muß hier abgesehen werden³⁾. Es sei nur bemerkt, daß für unsere qualitativen Zwecke die Bestimmung der Lage und der Anzahl der Absorptionsmaxima uns genügend genau erscheint; dieses Verfahren ist eine Übertragung der Formanékschen Methode auf den unsichtbaren Teil des Spektrums, wenn also an Stelle der ocularen Beobachtung die photographische Aufnahme tritt.

Als Lichtquelle wird der Eisenbogen benutzt, da die feinen Eisenlinien mit den viel breiteren Absorptionsbanden nicht zu wechseln sind; außerdem wird die Ausmessung der Platten dadurch sehr erleichtert. Das untersuchte Spektralgebiet umfaßte die Wellenlängen von 230—500 μ . Die Konzentration der Lösungen war meist $\frac{1}{10000}$; die Schichtdicken wurden von 5—65 mm geändert. Im Fol-

¹⁾ So befürwortet Bucherer in dem eben erschienenen Lehrbuch der Farbenchemie (Spamer 1914), S. 295, noch die Stocksche Formel.

²⁾ Kehrman, Havas und Grandmougin, B. 46, 2131, 2802 [1913]; 47, 1881 [1914].

³⁾ Die vollständigen Absorptionskurven befinden sich in der Dissertation von Frau S. Favre-Ambrumyan, Neuchâtel (Basel, E. Birkhäuser [1914]), wo auch die Arbeitsweise genau beschrieben ist. Sie soll auch in der dritten Lieferung von Formanék und Grandmougin, Untersuchung und Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege (Springer, Berlin) angeführt werden.

genden sind nun die ermittelten Spektren, soweit sie für die Konstitutionsfrage des Auramins in Betracht kommen, tabellarisch zusammengestellt.

Substanz	Absorption einer D_{10000} -Lösung in $\mu\mu$ Maxima	Bemerkungen
1. Benzophenon	einseitige Absorption bis etwa 260	alkoholische Lösung
2. <i>p,p'</i> -Diamino-benzophenon	340	» »
3. Michlers Keton	370	» »
4a. Auramin-Base	300	» »
4b. Auramin-Acetat	(310), 375, 435	
4c. Auramin in konz. H_2SO_4	gegen 265	
5. Acetyl-auramin	350	» »

Die graphische Darstellung der wichtigsten Verbindungen möge aus Fig. 1 und 2 ersehen werden. Es wurden hier die Schichtdicken als Ordinate, die Wellenlängen als Abszissen aufgetragen, wodurch die Absorptionskurve bei der als zweckmäßig erkannten Konzentration sich ergibt. Da unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, sind die erhaltenen Bilder direkt vergleichbar. Die in der Tabelle verzeichneten Werte entsprechen jedesmal der Maximalabsorption.

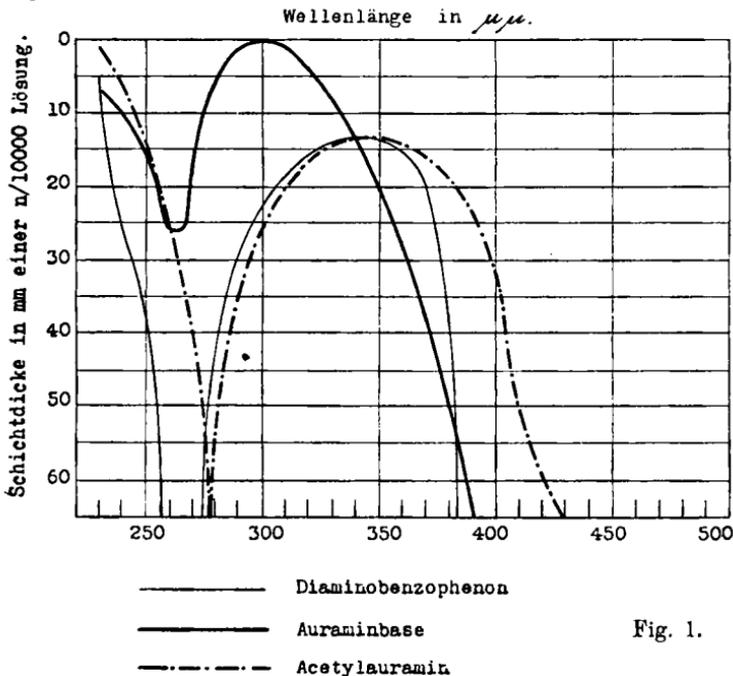
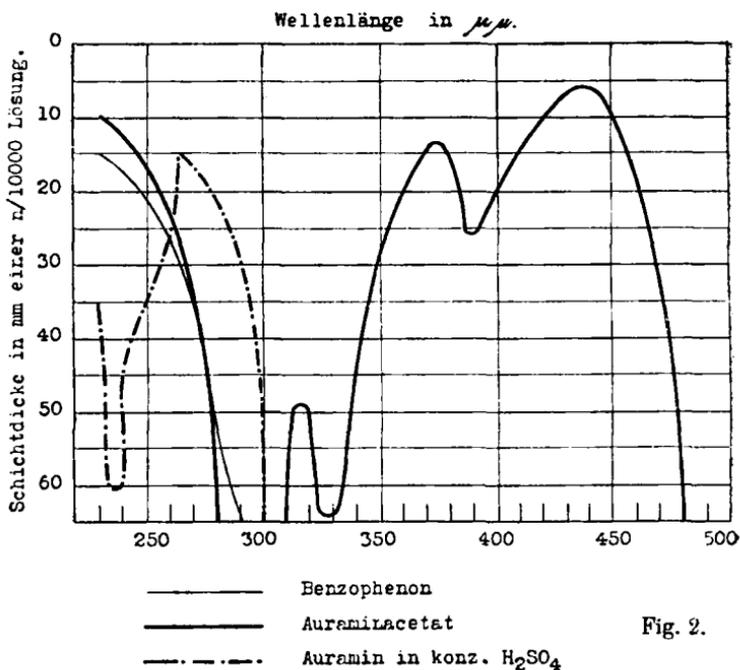


Fig. 1.



Außerdem wurden Phenyl-auramin sowie deren Amino- und Alkyl-amino-Substitutionsprodukte¹⁾ spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren sind allerdings bereits wesentlich nach dem sichtbaren Teil verschoben und zum Teil verwaschen; sie sind daher für den vorliegenden Zweck weniger geeignet²⁾.

Wie aus der Tabelle der Absorptionsmaxima und den Figuren ersichtlich ist, bedingt die Einführung der auxochromen Aminogruppe in das Benzophenon (1) eine Farbvertiefung, was für unser Auge zwar unsichtbar bleibt, aber spektrographisch durch das Auftreten einer charakteristischen starken Absorptionsbande bei 340 $\mu\mu$ nachweisbar ist (2). Die vier Methylgruppen im Michlerschen Keton (3) bewirken normalerweise eine Verschiebung der Absorption bis 370 $\mu\mu$, so daß diese Verbindung schon nahe an der Grenze der Sichtbarkeit (400 $\mu\mu$) absorbiert; tatsächlich erscheint Michlers Keton in dickeren Schichten gelblich gefärbt. Der Ersatz der CO-Gruppe durch C:NH bewirkt einen Farbrückgang, allerdings unter Beibehaltung der allgemeinen Form der Absorptionskurve; das Maximum

¹⁾ Grandmougin und Lang, B. 42, 3631 [1909].

²⁾ vergl. auch J. Formánek und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organ. Farbstoffe I, S. 137.

geht auf 310 $\mu\mu$ zurück und erreicht auch bei größerer Konzentration nicht die Grenze der Sichtbarkeit. Dieses scheint dafür zu sprechen, daß entgegen der gewöhnlichen Annahme, C:NH ein schwächeres Chromophor sein kann, als C:O, worauf Willstätter¹⁾ zuerst hingewiesen hat.

Für die Beurteilung der Konstitutionsfrage des Auraminsalzes ist es nun von entscheidender Bedeutung zu wissen, wo die Salzbildung stattfindet: in der chromophoren Iminogruppe oder in der auxochromen Dimethylaminogruppe. Im ersteren Falle muß eine Farbvertiefung eintreten, im letzteren Falle dagegen eine Farberhöhung²⁾, was nun spektroskopisch gut zu verfolgen ist.

Beim Auramin erfolgt nun bei der Salzbildung tatsächlich eine Farbvertiefung, die sich durch die Verschiebung und Verdoppelung des Hauptstreifens nach 375 und 435 $\mu\mu$ äußert. Letztere Verschiebung entspricht in Form und Größe andren Fällen, wo eine anderweitige Deutung des Vorganges ausgeschlossen erscheint (z. B. Indamin: rote Base, blaues Salz) und läßt sich quantitativ am besten mit dem in einer früheren Abhandlung studierten Fall des Phenazins in Parallele bringen (Base Absorption bei 360 $\mu\mu$, Salz bei 385, 450)³⁾. Mit dem spektroskopischen Vorgang beim Auftreten der sekundären Farbe⁴⁾ besitzt die Salzbildung beim Auramin keine Ähnlichkeit.

Löst man dagegen Auramin in einer Säure von solcher Konzentration auf (konzentrierte HCl oder etwa 50-proz. H₂SO₄), daß auch die auxochromen Dimethylaminogruppen in die Salzform übergehen, so erfolgt tatsächlich ein Farbrückgang; die Lösung wird farblos (4c) und ergibt ein der Muttersubstanz ähnliches Spektrum. Die Salzbildung an den auxochromen Gruppen, die ohne Konstitutionsänderung erfolgt, vernichtet also ihre Wirkung ebenso wie in früher bereits studierten Fällen⁵⁾.

Nebenbei sei bemerkt, daß durch Reduktion (Leukauramin) das charakteristische Absorptionsband ebenfalls verschwindet und, wie beim Benzophenon, nur eine einseitige Absorption auftritt (gegen 260 $\mu\mu$ abgegrenzt).

Acetyliert man das Auramin, so erhält man das Acetylauramin, dessen Spektrum die allgemeinen Eigenschaften aller Körper der Gruppe aufweist. Die Acetylierung vertieft dagegen wieder die Farbe

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Kehrman, Havas und Grandmougin, B. 46, 2802 [1913]; 47, 1881 [1914].

³⁾ Kehrman, Havas, Grandmougin, B. 47, 1886 [1914].

⁴⁾ Havas, B. 47, 994 [1914]. ⁵⁾ B. 46, 2802 [1913].

(5, Absorption bei $350 \mu\mu$), da sie an der chromophoren Gruppe stattfindet; sie wirkt also wie die Salzbildung bei einer solchen Gruppe bathochrom¹⁾).

Wird Acetyl-auramin aber mit Säuren behandelt, so erfolgt die Salzbildung nicht mehr an der Iminogruppe, da sie ihre Basizität durch die Acetylierung eingebüßt hat, sondern an der Dimethylamino-Gruppe unter gleichzeitiger Umlagerung in die *p*-chinoide Form. Das Spektrum der so erhaltenen, blauen Lösung besitzt keine Ähnlichkeit mehr mit den eben studierten, ein Beweis, daß ein Körper von anderer Konstitution vorliegt. Die besten Analogen besitzen wir im Falle des Aposafranins, dessen ebenso merkwürdiges Verhalten in einer früheren Abhandlung aufgeklärt wurde. Aposafranin bildet eine *p*-chinoide, gelbrote Base und ein ebenso *p*-chinoides, blaurotes Salz; Acetylamino-safranin dagegen ist als Base violett und ergibt ein gelbes Salz. Die scheinbare Farberhöhung wird in diesem Falle dadurch bedingt, daß die Salzbildung nicht mehr an der Acetylimino-Gruppe, sondern an der Azingruppe erfolgt, was mit einer *o*-chinoiden Umlagerung verbunden ist.

Damit ist ohne weiteres ersichtlich, daß eine strenge Unterscheidung zwischen den verschiedenen chinoiden Möglichkeiten a priori nicht möglich ist, da im allgemeinen die chinoiden Bindung von den salzbildenden Gruppen angezogen wird, der Ort der Salzbildung aber von der relativen Basizität der einzelnen Gruppen abhängig ist. Wie die erwähnten Beispiele zeigen, hat man es sogar in der Hand, durch Änderung der Basizität der einzelnen Gruppen (z. B. durch Acetylierung der stärksten basischen Gruppen) die verschiedenen chinoiden Möglichkeiten nach Belieben zu variieren.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung war Hr. Dr. H. Zickendraht, Professor für Physik am hiesigen Institut, so liebenswürdig, die Ausführung des physikalischen Teiles zu verfolgen. Ihm sowie Hrn. Dr. Havas verdanken wir mehrfache Anregungen in der vorliegenden Untersuchung; es sei ihnen daher für ihre Mitwirkung auch an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen.

Mülhausen i. E., Org.-chemisches Laboratorium der Höheren Städtischen Chemie-Schule, Juni 1914.

¹⁾ Vergl. Kehrman, B. 46, 3036 [1913].