

Mitteilungen.

422. F. Kehrman, J. Speitel und E. Grandmougin: Über die Spektren der einfachsten Thiazin-Farbstoffe. Über Ohinonimid-Farbstoffe. IV.

(Eingegangen am 17. Oktober 1914.)

Wie der eine von uns kürzlich¹⁾ mitteilte, hat die Neubearbeitung der einfachsten Phenazthionium-Verbindungen zur Auffindung unerwarteter Tatsachen geführt.

Es hat sich ergeben, daß nicht, wie man aus den bisher gemachten Beobachtungen schließen mußte, das typische Phenazthionium auffallenderweise nur eine einzige, sondern in Wirklichkeit, gerade wie Phenazonium, normalerweise zwei Salzreihen liefert. Der Irrtum ist dadurch entstanden, daß wir die bis vor kurzem allein bekannten halbchinoiden Phenazthionium-Salze, welche nur eine Salzreihe geben, für die holochinoiden gehalten hatten. Das zuerst bekannt gewordene holochinoide Salz des Phenazthioniums ist das von Pummerer und Gaßner kürzlich beschriebene rotbraune Perchlorat²⁾. Diese Forscher bedienten sich zu seiner Darstellung des von S. Smiles und Barry-Barnett³⁾ entdeckten Thiodiphenylamin-sulfoxyds, welches unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und von konzentrierter Überchlorsäure glatt die entsprechenden holochinoiden Phenazthionium-Salze liefert.

Hingegen führt die direkte Oxydation des Thiodiphenylamins mit Brom, Eisenchlorid oder kalter, konzentrierter Schwefelsäure unter den bisher angewandten Versuchsbedingungen zu teilchinoiden Salzen⁴⁾. Man kann allerdings auch auf diesem Wege unter Einhaltung ganz bestimmter Kautelen zu holochinoiden Präparaten gelangen, indessen ist der sicherste Weg die Einwirkung hochkonzentrierter, nicht reduzierend wirkender Säure auf das Sulfoxyd.

Auch das 3.6-Dimethyl-phenazthionium gibt zwei Salzreihen.

Im Widerspruch zu Vorstehendem stand nun aber das bisher beobachtete Verhalten der beiden bekannten Monamine, des 1- und des 3-Amino-phenazthioniums, welche beide anstatt der drei theoretisch zu erwartenden, nur je zwei Salzreihen zu liefern schienen. Wir haben daher zunächst das 3-Amino-Derivat nochmals eingehend untersucht. Dabei hat sich schließlich herausgestellt, daß die Existenz des dreisäurigen Salzes bisher deshalb übersehen worden war, weil dessen Nüance subjektiv von derjenigen des zweisäurigen kaum zu

¹⁾ B. 47, 2156 [1914]. ²⁾ B. 46, 2310 [1913].

³⁾ Soc. 95, 1261 [1909]. ⁴⁾ Vergl. auch Pummerer und Gaßner, l. c.

unterscheiden ist. Dagegen ist der Nachweis von drei Salzreihen des 1-Amino-Derivates deshalb noch nicht geglückt, weil bisher nur dessen Chlorid in festem Zustand erhalten werden konnte und dieses trotz aller früher angewandten Vorsicht unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in teilchinoides Salz übergeht, welches die gleiche Absorption zeigt wie die teilchinoiden Phenazthionium-Salze in demselben Lösungsmittel.

Schließlich erklärt sich nun auch, warum die durch konzentrierte Salzsäure orangerot gewordene Lösung des 3-Amins dasselbe Spektrum zeigt wie salzsaure Phenazthionium-Lösungen. Es tritt eben bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das parachinoide 3-Amin zugleich mit dessen partieller Reduktion und Kernchlorierung doch eine Umlagerung in die orthochinoide Form ein.

Die früheren Beobachtungen Pummerers und Gaßners, in soweit wir diese haben bestätigen können, sowie unsere eigenen ergänzen sich demnach nunmehr auf das Glücklichste, so daß wir uns der angenehmen Hoffnung hingeben dürfen, nun auch auf diesem schwierigen Gebiet klar zu sehen.

Die Analogie der Phenazthionium-Verbindungen mit den Azonium-Salzen tritt jetzt noch besser in die Erscheinung als vorher.

Die mit den einfachsten Azthionium-Salzen gemachten Erfahrungen gestatten es, vorauszusehen, daß auch die einfachsten Azoxoniumkörper, entgegen den bisherigen Beobachtungen, dann ein normales Verhalten zeigen werden, falls es gelingen sollte, auch hier die günstigsten Bedingungen dafür festzustellen. Insbesondere ist es sehr wahrscheinlich, daß Phenazoxonium und 3.6-Dimethyl-phenazoxonium nicht nur eine, sondern, wie die isologen Schwefelkörper, zwei Salzreihen geben. Obwohl wir bereits Anzeichen davon beobachtet haben, wollen wir eine Mitteilung darüber bis nach Erlangung definitiver Resultate einstweilen noch aufschieben.

Experimenteller Teil.

(Unter Mitwirkung von Hrn. G. Diserens.)

Smiles und Barnett haben bereits gefunden, daß sich das von ihnen entdeckte Thiodiphenylamin-sulfoxyd in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, und daß diese Farbe durch Wasserzusatz in Braunrot übergeht. Wir konnten dieses bestätigen, hatten aber ferner beobachtet, daß die mit Eis verdünnte, rote Lösung bei genügendem Gehalt an Sulfoxyd sehr bald rosafarbene Krystalle ausscheidet, deren Untersuchung ergab, daß sie nichts anderes sind als Thiodiphenylamin-sulfoxyd, das durch geringe Mengen von Phenazthion angefärbt ist.

Wir hatten aus dieser Beobachtung zuerst geschlossen, daß das Sulfoxyd zwei ihm eigentümliche Salzreihen liefere, welche durch Wasser hydrolysiert werden und mit den bereits bekannten Phenazthionium-Salzen nichts zu tun hätten¹⁾.

Dieser letztere Schluß ist indessen nicht haltbar; vielmehr zeigte sich, daß, wenn man eine mit konzentrierter Schwefelsäure fertig oxydierte Lösung von Thiodiphenylamin, welche nicht mehr nach SO_2 riecht und die bekannte charakteristische, grünlich-orange Farbe der bis dahin für holochinoid gehaltenen Phenazthionium-Salze zeigt, mit ein paar Tropfen einer etwas H_2O_2 enthaltenden, konzentrierten Schwefelsäure versetzt, die Farbe in Grün umschlägt und nunmehr subjektiv und spektrographisch identisch ist mit der direkt erhaltenen Lösung von Thiodiphenylamin-sulfoxyd in der gleichen Säure.

Hieraus ergibt sich mit zwingender Notwendigkeit, daß das bisherige Phenazthionium-sulfat ein teilchinoides Salz ist und daß unsere bisherigen spektroskopischen Aufnahmen sich auf ein solches beziehen. Das Absorptions-Spektrum der holochinoiden Salze war demnach noch unbekannt. Es ist auch keineswegs ohne weiteres bestimmbar, wenigstens nicht in stark wasserhaltigen Lösungen, da z. B. die durch Verdünnen mit Eis aus der grünen, zweisäurigen erhaltene braunrote, einsäurige Lösung sich sehr schnell, selbst bei 0° verändert und in eine Lösung des teilchinoiden Salzes übergeht, während gleichzeitig etwas Phenazthion entsteht und eine teilweise Hydrolyse Platz greift, welche bei genügendem Salzgehalt der Lösung zur Ausscheidung von festem, durch Umlagerung des primär entstandenen Phenazthionium-hydroxyds gebildeten Sulfoxyd führt. Letzteres ist demnach als eine Pseudof orm des basischen Hydroxyds anzusehen.

Die Tatsache ist ferner sehr merkwürdig, daß die Oxydation des Thiodiphenylamins mit konzentrierter Schwefelsäure, die schon in der Kälte sehr schnell unter kräftiger Entwicklung von SO_2 erfolgt, trotzdem nur bis zum halbchinoiden Salz fortschreitet und dann vollkommen stehen bleibt. Die aprioristische Unwahrscheinlichkeit eines derartigen Verhaltens hatte uns früher immer in der Meinung bestärkt, daß hier der holochinoide Zustand erreicht werden müsse. Diese Tatsache ist um so merkwürdiger, als das 3.6-Dimethyl-thiodiphenylamin sich anders verhält. Es löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe unter Entwicklung von SO_2 , indem zunächst auch hier teilchinoides Salz entsteht; sehr schnell jedoch, innerhalb von Minuten, geht die Oxydation weiter und die Lösung nimmt bald einen anderen Farbton an. Sie wird bräunlichrot, mit deutlichem Grünstich der dicken Schicht.

¹⁾ Ohne darüber etwas zu veröffentlichen.

Verdünnt man die teilchinoide, fuchsinrote Lösung mit Eis, so tritt keine subjektiv sichtbare Farbänderung ein, dagegen wird die total oxydierte, braunrote Lösung dadurch hellorangegeb.

Wir haben festgestellt, daß das Sulfoxyd des 3.6-Dimethyl-thio-diphenylamins dieselben Erscheinungen zeigt, d. h. seine braunrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Verdünnen orange-gelb. Auch vorsichtiger Zusatz von H_2O_2 zur teilchinoiden Lösung führt zur Entstehung holochinoiden Salzes.

Wir haben die beschriebenen Veränderungen sowohl bei dem Phenazthionium, wie bei dessen 3.6-Dimethyl-Derivat spektroskopisch verfolgt und teilen weiter unten die erhaltenen Resultate mit.

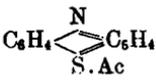
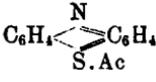
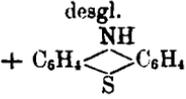
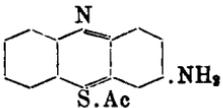
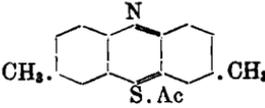
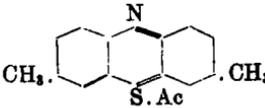
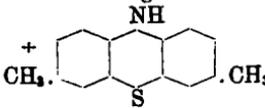
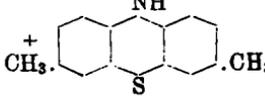
Nachdem einmal sicher feststand, daß sowohl Phenazthionium, wie sein Dimethyl-Derivat normalerweise zwei Salzreihen geben, mußte es auffallen, daß von den beiden bekannten Monamino-Derivaten bisher nur zwei und nicht, wie jetzt zu erwarten, drei Salzreihen beobachtet worden waren.

Die Nachprüfung, welche sich bislang nur auf das 3-Amino-Derivat erstrecken konnte, hat folgendes ergeben:

Während die wäßrige und auch die schwach sauren Lösungen des einsäurigen Salzes violett sind, sind die Lösungen in kalter, konzentrierter Salzsäure und in 60-proz. Schwefelsäure rein grün, ohne daß in dünner Schicht, wenn z. B. die Flüssigkeit die Wand des Reagensglases herunterläuft, ein deutlicher gelber Ton auftritt. Hingegen zeigen die ebenfalls grünen Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und in Monohydrat in dünner Schicht einen deutlichen gelben Ton und auch das Grün ist etwas stumpfer und gelblicher.

Die spektroskopische Untersuchung ergab, daß die beiden grünen Nuancen, obwohl subjektiv sehr ähnlich, ein verschiedenes Spektrum zeigen und zwar ist das früher beobachtete dasjenige des dreisäurigen Salzes, während die grüne Farbe in 60-proz. Schwefelsäure dem zweisäurigen zukommt.

Ferner ist das Spektrum des dreisäurigen Salzes fast identisch mit demjenigen des zweisäurigen Phenazthioniums, womit der Beweis geliefert ist, daß das dreisäurige 3-Amino-phenazthionium orthochinoid konstituiert ist, während für das einsäurige violette und das zweisäurige grüne aus den früher entwickelten Gründen die parachinoide Konstitution zu bevorzugen ist. Hierzu kommt als weiteres Argument, daß, wenn das zweisäurige 3-Monamin orthochinoid wäre, es nicht grün sein könnte, sondern vielmehr die Farbe der einsäurigen Phenazthionium-Salze zeigen, also gelblichblutrot erscheinen müßte.

Substanz	Formel	Sichtbares Spektrum		
		Lösungs- mittel	Farbe	λ
Holochinoides Phenazthionium-sulfat aus Sulfoxyd		Eisessig mit 1 Tropfen konzentr. H_2SO_4	gelblich- rot	515 496 478 448
Dasselbe aus Thiodiphenylamin oxydiert mit H_2O_2		Eisessig durch Luft oxydiert	gelblich- rot	515 496 478 448
Halbchinoides Phenazthionium-sulfat aus Thiodiphenylamin + konzentrierter H_2SO_4	desgl. 			
3-Amino-phenazthionium- sulfat		H_2SO_4 0-10%	violett	600 556 518
Holochinoides 3.6-Dimethyl-phenazthio- nium-sulfat aus dem Sulfoxyd		Eisessig mit 1 Tropfen konzentr. H_2SO_4	rot	513 496 454
Dasselbe aus Dimethyl- thiodiphenylamin oxydiert mit H_2O_2 oder O		Eisessig mit 1 Tropfen konzentr. H_2SO_4	rot	543 496 454
Halbchinoides Dimethyl- phenazthionium-sulfat aus Dimethyl-thiodiphenylamin + konzentrierter H_2SO_4	desgl. 	H_2SO_4 80-100%	fuchsinrot	547 (511) (451)
Verlauf der Luft-Oxydation vorstehender Lösung, ver- folgt im Spektroskop	desgl. 	H_2SO_4 80-100%	sofort unter- sucht fuchsinrot	547 (511) (451)

Sichtbares Spektrum						Ultraviolette Lösungen 1 : 10000					
Lösungs- mittel	Farbe	λ	Lösungs- mittel	Farbe	λ	Lösungs- mittel	λ	Lösungs- mittel	λ	Lösungs- mittel	λ
80% H ₂ SO ₄ bis 30% Oleum	gelblich- grün	äußer- stes Rot 460	10% H ₂ SO ₄	gelblich-rot, sehr schnell grünl. werd.	517 497 481 460 439	Eis- essig mit Spur konz. H ₂ SO ₄	268 310 330	H ₂ SO ₄ 80 -100%	285 (460 -470)	10% H ₂ SO ₄	268 (330)
H ₂ SO ₄ 80 -100% + H ₂ O ₂	gelblich- grün	äußer- stes Rot 460	10% H ₂ SO ₄	gelblich-rot, sehr schnell grünl. werd.	517 497 481 460 439	Eis- essig durch Luft oxy- diert	268 310 330	H ₂ SO ₄ 80 -100% + H ₂ O ₂	285 (460 -470)	10% H ₂ SO ₄	269
H ₂ SO ₄ 80 -100% + H ₂ O ₂	grünlich, oran- ge-rot	513 493 476 460 438	10% H ₂ SO ₄	grünlich, oran- ge-rot	517 497 481 460 439			H ₂ SO ₄ 80 -100% + H ₂ O ₂	270 288 (470)	10% H ₂ SO ₄	269 (470)
H ₂ SO ₄ 60%	grün	454 435	H ₂ SO ₄ 80% bis Oleum 30%	gelblich- grün	äußer- stes Rot 460	H ₂ SO ₄ 0-10%	292 417	H ₂ SO ₄ 60%	300 (470)		
H ₂ SO ₄ 80 -100%	Grün- rot mit stich in dicker Schicht	516 487	H ₂ SO ₄ 10%	zunächst orange- gelb, dann langsam rot	541 495 457	Eisessig mit 1 Tropfen konz. H ₂ SO ₄	270 310 330	H ₂ SO ₄ 80 -100%	286 460	H ₂ SO ₄ 10%	286 450
H ₂ SO ₄ 80 -100%	Grün- rot mit stich in dicker Schicht	516 487	H ₂ SO ₄ 10%	zunächst oran- gegelb, dann langsam rot	541 495 457	Eisessig mit 1 Tropfen konz. H ₂ SO ₄	270 310 330	H ₂ SO ₄ 80 -100%	286 460	H ₂ SO ₄ 10%	286 450
H ₂ SO ₄ 10%	540 495 457							H ₂ SO ₄ 80 -100%	286	H ₂ SO ₄ 10%	271 460
nach 10 Sekun- den	549 511 482 450	nach einigen - Mi- nuten	549 512 482 454	nach län- gerem Stehen	(549) 516 486 (459)	etwas erwärmt rot mit Grün- stich	516 487	+ H ₂ O	516 487		

In der vorstehenden Tabelle, bezüglich deren Anordnung wir auf die früheren Veröffentlichungen verweisen, sind die Beobachtungen übersichtlich zusammengestellt; diese Tabelle tritt an die Stelle derjenigen Angaben in Tabelle I der III. Mitteilung von Kehrman, Havas und Grandmougin¹⁾, welche das Phenazthionium und sein 3-Amino-Derivat betreffen, während die dortigen Angaben über das 1-Amino-Derivat vorläufig mit einem Fragezeichen zu versehen sind.

Bemerkungen zu vorstehenden Tabellen.

Das beobachtete Spektrum der mit Eis verdünnten, hellrot gewordenen, schwefelsauren Lösung des holochinoiden Phenazthioniums stimmt überein mit demjenigen der entsprechenden Lösung des halbchinoiden Salzes. Die Ursache ist die äußerst rasche Umwandlung in letzteres, welche es nicht gestattet, das wahre Spektrum des einsäurigen holochinoiden Phenazthioniums auf diese Weise zu bestimmen.

Dagegen gelingt dieses durch Auflösen des Sulfoxyds in Eisessig unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure, wodurch die zersetzende Wirkung des Wassers verhindert wird. Diese gelblichrote Lösung ist viel beständiger und gibt Maxima bei $\lambda = 515, 496, 478$ (schwach), $448 \mu\mu$ im sichtbaren und $268, 310, 330$ im Ultraviolett.

Die grüne zweisäurige Lösung des holochinoiden Phenazthioniums in konzentrierter Schwefelsäure zeigt zwei charakteristische Maxima; eine im sichtbaren Violett bei 460 und eine im Ultraviolett bei $285 \mu\mu$, ferner Auslöschung des äußersten Rot. Die Absorption ist total verschieden von derjenigen des früher für holochinoid gehaltenen, jetzt aber als teilchinoid erkannten Sulfats unter denselben Bedingungen.

Letzteres zeigt ein nur wenig verschiedenes Verhalten, je nachdem man seine Lösung in konzentrierter oder in 10-prozentiger Schwefelsäure spektroskopiert. Das Spektrum in 10-prozentiger Säure stimmt genügend mit der früheren Beobachtung überein²⁾; $\lambda = 517, 497, 481, 460, 439, 269$ (470), während sich in konzentrierter Säure jetzt $\lambda = 513, 493, 476, 460, 438, 288, 270$ (470) $\mu\mu$ ergab, demnach eine kleine Verschiebung nach dem violetten Ende des Spektrums.

Vom 3-Amino-phenazthionium ist die Existenz zweier grüner Salzreihen sichergestellt. Während die Auslöschung des violetten einsäurigen Salzes wie früher gefunden wurde, gibt das grüne zweisäurige im sichtbaren Violett einen Streifen bei $\lambda = 454 \mu\mu$,

¹⁾ B. 47, 1881 [1914].

²⁾ B. 47, 1883 [1914].

an der Grenze des Ultraviolett einen weiteren bei $\lambda = 435$ unscharf und ferner einen dritten bei 300 im Ultraviolett. Das gelbgrüne dreisäurige stimmt dagegen so gut wie völlig überein mit dem gelbgrünen zweisäurigen des holochinoiden Phenazthioniums, muß demnach sicher orthochinoid sein. Durch die letztere Feststellung rücken die einfachsten Phenazthionium-Salze nunmehr völlig an die Seite der einfachsten Phenazonium-Salze, da auch dieselbe Absorption bei dem höchst-säurigen Salze des Lauthschen Violetts und des Methylenblaus sich wiederfindet. Alle diese höchst-säurigen Salze zeigen dieselbe gelblichgrüne Nuance und die Absorption des zweisäurigen Phenazthioniums, müssen demnach orthochinoid sein.

Beim Dimethyl-phenazthionium läßt sich die Tatsache, daß das teilchinoide Sulfat in konzentrierter Schwefelsäure schon durch den Sauerstoff der Luft holochinoid wird, im Spektroskop sehr schön verfolgen. Die sofort erhaltene Auslöschung $\lambda = 547, 511$ und $451 \mu\mu$, letztere beiden schwach, ist für das fuchsinrote, teilchinoide Salz charakteristisch, während in kurzer Zeit, besonders schnell bei vorsichtigem Erwärmen, die Absorption sich auf diejenige des Sulfoxyds in konzentrierter Schwefelsäure $\lambda = 516, 487, 286 \mu\mu$ einstellt und sich dann auch bei Zusatz von etwas Wasserstoffsulfoxid nicht weiter ändert.

Umgekehrt verwandelt sich die orangegelbe holochinoide Lösung des einsäurigen Dimethyl-phenazthioniums in verdünnter Säure sehr schnell in die rote teilchinoide zurück, was ebenfalls das Spektroskop bestätigt.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität.

Mülhausen i. E., Laboratorium der höheren Chemieschule,
6. August 1914.

423. O. v. Friedrichs: Über eine neue Darstellungsmethode der Tartronsäure.

(Eingegangen am 30. Oktober 1914.)

Von den Methoden, welche bei der Darstellung von Tartronsäure zur Anwendung gelangen können, ist als die geeignetste die von Behrend und Osten¹⁾ entdeckte angesehen, welche bekanntlich darin besteht, daß Weinsäure mit einem Gemisch von stärkster Salpetersäure ($D = 1.52$) und Phosphorpenoxyd etwa zwei Wochen

¹⁾ A. 348, 154 [1905].