

**465. F. Kehrmann, R. Speitel und E. Grandmougin:  
Farbe und Konstitution der sich vom Phenyl-iso-naphtho-  
phenazonium ableitenden Monamine. (Über Ohinonimid-  
Farbstoffe. VI.)**

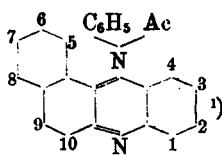
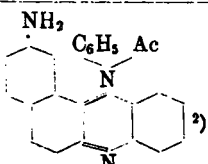
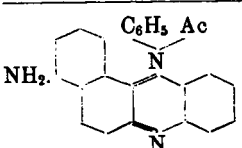
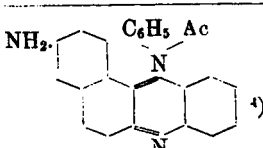
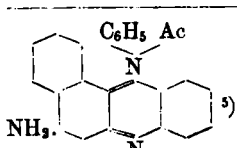
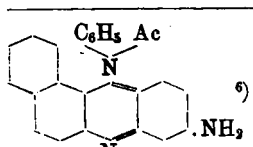
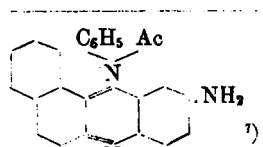
(Eingegangen am 27. November 1914.)

Vom Phenyl-iso-naphthophenazonium (F. I) = Phenyl-benzo-3.4-phenazonium leiten sich genau wie von seinem in der 5. Mitteilung beschriebenen Isomeren 13 isomere Monamine ab, von welchen bisher 7 bekannt sind. Sie zeigen ähnliche interessante optische Beziehungen wie die übrigen. Wir geben nachstehend einen Überblick über unsere Beobachtungen.

Indem wir auf die tabellarische Übersicht der spektroskopischen Beobachtungen verweisen, wollen wir anschließend diejenigen Schlußfolgerungen ableiten, welche sich aus unseren vergleichenden Untersuchungen ergeben haben.

Genau, wie die Derivate des Benzo-1.2-phenazoniums kann man diejenigen des Benzo-3.4-phenazoniums in einige natürliche Gruppen einreihen. Vorausgeschickt sei, daß alle 7 bisher bekannte Isomeren je drei Salzreihen bilden.

Eine erste Gruppe bilden diejenigen, deren Amin-Rest sich im benzoiden Teil des Naphthalins befindet, d. i. in den Stellen 6, 7 und 8. Sie zeigen eine Anzahl gemeinsamer Eigenschaften, insbesondere die subjektiv ganz identische Farbe der zwei- und der dreisäurigen Salze. Die ersteren sind genau so orangegelb, wie die einsäurigen Salze der Stammsubstanz, die letzteren, die dreisäurigen, sind bräunlich-blutrot, d. h. etwas gelblicher und klarer im Tone als die zweisäurigen violettbraunen des Stammkörpers. Hingegen sind die einsäurigen Salze und die Basen von einander zum Teil recht verschieden. Die einsäurigen Salze des 6-Amins sind gelblich-grün, diejenigen des 8-Amins bläulich-grün, beide wenig intensiv, hingegen die entsprechenden Salze des 7-Amins sind intensiv violett. Ferner werden die Basen der Stammsubstanz, des 6- und des 8-Amins alle drei auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge in Gestalt citronengelber, ätherlöslicher, ziemlich beständiger Pseudo-Basen abgeschieden, im Gegensatz zu den Pseudo-Basen der sich vom Benzo-1.2-phenazonium ableitenden Monamine, welche sehr unbeständig und schwach farbig sind. Das 7-Amin scheidet auf Alkali-zusatz eine in Äther blau-lösliche Form der Base, wahrscheinlich

Formel	Verdünnung 1 : 1000: Sichtbares					
	Lösungsmittel	Farbe	$\lambda$	Lösungsmittel	Farbe	$\lambda$
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0-30%	rötlich orange- gelb	ein- seitige Aus- löschung des Violetts	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40% bis Oleum	schmutzig braunrot	632 598 503
	H <sub>2</sub> O	gelb- lich- grün	581 545	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10- 40%	orange- gelb	eins. Ausl. des Violetts
	H <sub>2</sub> O	trüb bläu- lich- grün	586 547 457	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10- 40%	orange- gelb	eins. Ausl. des Violetts
	H <sub>2</sub> O	rot- violett	580 544	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30- 40%	orange- gelb	eins. Ausl. des Violetts
	H <sub>2</sub> O	dunkel- blau	585 553	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5-85%	grün	Ausl. des Violetts ferner 580 Rot
	H <sub>2</sub> O	weinrot	580 564 487 471	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25- 55%	trüb blau	Violett und äußer- stes Rot
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0-25%	violett- rot	580 535 494 416	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30- 85%	grün	Ausl. des Violetts Blau und Rot

<sup>1)</sup> B. 30, 2629 [1897].

<sup>4)</sup> B. 32, 927 [1899].

<sup>2)</sup> B. 33, 1543 [1900].

<sup>5)</sup> A. 290, 275.

<sup>3)</sup> B. 33, 3276, 3295 [1900].

<sup>6)</sup> B. 31, 3100 [1898].

Spektrum			Verdünnung 1 : 2000; Ultraviolett					
Lösungsmittel	Farbe	$\lambda$	Lösungsmittel	$\lambda$	Lösungsmittel	$\lambda$	Lösungsmittel	$\lambda$
			H <sub>2</sub> O	292 415 (475)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	310		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50% bis Oleum	bräunlich- blutrot	586 539 482	H <sub>2</sub> O	270 335 (425)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%	293 395	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	308
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50% bis Oleum	bräunlich- blutrot	584 536 482	H <sub>2</sub> O	272 332 (362)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%	290 400 (475)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	308
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 55% bis Oleum	bräunlich- blutrot	583 535 485	H <sub>2</sub> O	285 335	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 35%	296 462	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	305
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95% bis Oleum	bräunlich- purpurrot	583 532 508	H <sub>2</sub> O	325 408	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50%	333 458	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	310 450
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70% bis Oleum	violett- braun	580 535 511	H <sub>2</sub> O	320	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 45%	408	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	312
Oleum	violett- braun	671 606 511	H <sub>2</sub> O	320 400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50%	330 465	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	305

amphi-chinoid<sup>1)</sup> konstituiert ab, die sich ziemlich schnell in eine grünlich-gelbe Pseudo-Base verwandelt.

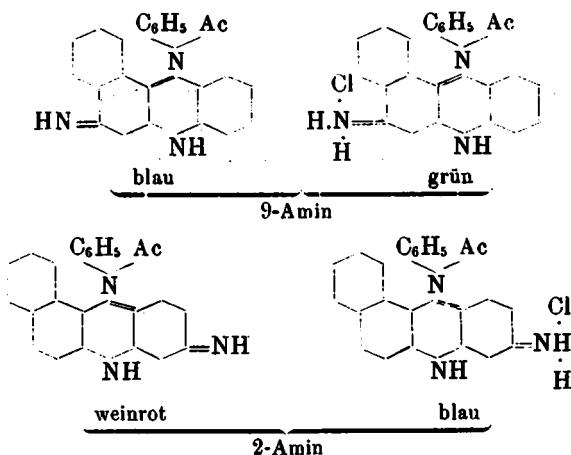
Untersuchen wir das spektroskopische Verhalten, so finden wir folgendes. Die einsäurigen Salze der Stammsubstanz und die zweisäurigen der drei Amine der ersten Gruppe verhalten sich auch hier identisch. Alle vier ergeben eine einseitige Auslöschung des Violetts und Violettblaus im Sichtbaren, ohne daß charakteristische Banden hier beobachtet wurden: im Ultraviolett zeigen sich in allen Fällen zwei bis drei deutliche, nahe beieinander liegende Maxima der Auslöschung. Die zweisäurigen des Stammkörpers und die dreisäurigen der drei Amine ergaben für erstere Banden bei  $\lambda = 632, 598$  und  $503 \mu\mu$ , hingegen für letztere je 3 fast identische Banden bei  $\lambda = 586, 539, 482 \mu\mu$ , (6-Amin),  $\lambda = 583, 535, 485 \mu\mu$ , (7-Amin) und  $\lambda = 584, 536, 482 \mu\mu$ , (8-Amin). Das Spektroskop sagt also hier dasselbe, wie das Auge und bestätigt die *ortho*-chinoiden Formeln.

Die einsäurigen Salze dieser Amine hingegen zeigen ganz merkwürdigerweise Banden an übereinstimmenden Stellen des sichtbaren Spektrums, obgleich doch die subjektiven Farben stark verschieden sind. Wir sind geneigt, hier an Beobachtungsfehler zu glauben und möchten bis nach erfolgter Kontrolle daraus keinerlei Schlüsse ziehen.

Eine zweite Gruppe bilden das 2- und das 9-Amin, welche beide den Amin-Rest in *para*-Stellung zum fünfwertigen Stickstoff enthalten. Beide zeichnen sich dadurch aus, daß ihre zweisäurigen Salze nicht orangegelb sind, was sie bei normaler *ortho*-chinoider Konstitution eigentlich sein müßten, sondern grün resp. blau. Hingegen sind ihre dreisäurigen Salze ungefähr wie die zweisäurigen der Stammsubstanz, d. h. bräunlich-purpurrot (9-Amin) und violettbraun (2-Amin). Hier ergeben sich spektroskopisch im Sichtbaren Banden bei  $\lambda = 583, 532, 508 \mu\mu$ , (9-Amin) und bei  $\lambda = 580, 535, 511 \mu\mu$ , (2-Amin). Von diesen fallen je zwei nahe zusammen mit zwei Banden der zweisäurigen Stammsubstanz  $\lambda = 598$  und  $503 \mu\mu$ . Auch im Ultraviolett herrscht Übereinstimmung  $\lambda = 310 \mu\mu$  (Stammkörper),  $\lambda = 310$  (und 450 undeutlich) (9-Amin),  $\lambda = 312 \mu\mu$  (2-Amin). Man wird also logischerweise die beiden dreisäurigen Salze für *ortho*-chinoid erklären.

Was nun die ein- und zweisäurigen Salze betrifft, so zeigt sich zunächst, daß der Übergang der ersteren in die letzteren anscheinend mit Farbvertiefung verbunden ist. Blau wird grün (9-Amin), resp. weinrot wird blau (2-Amin). Es wären hier also vielleicht die folgenden *para*-chinoiden Formeln in Betracht zu ziehen.

<sup>1)</sup> B. 40, 1961 [1907].



Spektroskopisch zeigt sich indessen etwas anderes, nämlich folgendes.

Das Grün des zweisäurigen 9-Amins ist zusammengesetzter Natur und kommt dadurch zustande, daß nicht nur das Rot ausgelöscht ist, sondern auch etwas Orange. Hierdurch würde die Substanz blaugrün erscheinen. Ferner ist aber auch das Violett ausgelöscht, wodurch Gelb hervorgerufen wird. Das mittlere Gesichtsfeld bleibt frei. Das Resultat ist eine Mischfarbe aus Blau, Grün und Gelb, also Grün.

Ferner kommt das Blau des einsäurigen Salzes dadurch zustande, daß hier Orange und Gelb ausgelöscht sind, so daß Rot, Blau, Grün und Violett bleiben. Da Rot und Grün komplementär sind, also fürs Auge verschwinden, so bleibt allein Blau und Violett übrig, was der okularen Beobachtung entspricht.

In Wirklichkeit entsteht also hier Grün aus Blau dadurch, daß im wesentlichen eine Verschiebung der Absorption nach der kurzwelligen Seite stattfindet, wodurch ein Streifen, der wahrscheinlich im einsäurigen Salz im Infrarot steckt, ins sichtbare Rot rückt, mit anderen Worten, wir haben hier ein Grün, welches aus Blau durch Farberhöhung entsteht.

Umgekehrt entsteht das Purpurrot des dreisäurigen Salzes aus diesem abnormen Grün im wesentlichen durch eine Farbvertiefung, anstatt durch Farberhöhung. Es kommt dadurch zustande, daß Violett nicht mehr ausgelöscht wird, weil sich das Maximum der Absorption jetzt nach Blau und Grün verschoben hat und auch das Gelb in Anspruch genommen ist. Es erscheint ferner im Orange eine deutliche Verdunkelung, während der Streifen im Rot des zweisäurigen Salzes wieder ins Infrarot zurückgeht. Das Purpurrot ist demnach

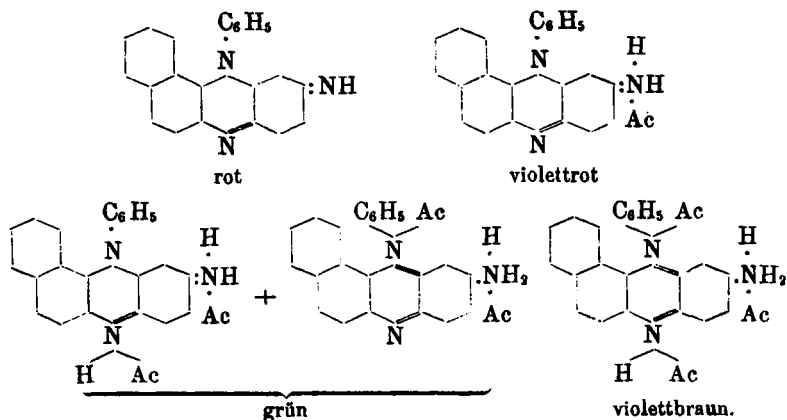
eine Kombination aus Violett, Rot und wenig Orange, was wieder der subjektiven Gesamtfarbe entspricht.

Die *para*-chinoiden Formeln werden demnach hier nicht genügend durch die Absorptions-Erscheinungen gestützt. Fragen wir uns nun, ob es die *ortho*-chinoiden sind, so muß die Antwort bejahend ausfallen, denn diese Formulierung verlangt beim Übergang der einsäurigen in zweisäurige Salze eine Farberhöhung, weil die auxochrome Wirkung der Amino-Gruppen aufgehoben wird, und beim Übergang der zweisäurigen in die dreisäurigen umgekehrt eine Farbvertiefung, weil der dreiwertige chromophore Stickstoff fünfwertig wird.

In ganz ähnlicher Weise lassen sich die subjektiven Farben des 2-Amins erklären, wobei nur bemerkt werden muß, daß hier diese Farben recht trüb erscheinen, was daher kommt, daß die Auslösungen sehr diffus sind. Indessen auch hier erscheinen die *ortho*-chinoiden Formeln der drei Salzreihen genügend gestützt. In Übereinstimmung damit entstehen aus den Salzen beider Amine mit starken Laugen keine Imide, sondern citronengelbe ätherlösliche Pseudo-Basen.

Etwas anders steht es hingegen mit dem vorletzten Isomeren, dem 3-Amin, welches eine Amino-Gruppe in *Para* zum dreiwertigen Stickstoff des Azin-Kernes enthält. Es verhält sich ganz wie ein homologes Aposafuranin, liefert eine rote ätherlösliche Imid-Base, deren Nuance etwas gelblicher ist, wie diejenige des violettroten, einsäurigen Salzes, und welche mit der Farbe des letzteren in Wasser übergeht, ferner ein grünes, zweisäuriges Mischsalz aus *ortho*-chinoider und *para*-chinoider Form und ein violettbraunes, *ortho*-chinoides dreisäuriges Salz, in Farbe und Absorption übereinstimmend mit dem zweisäurigen Stammkörper.

Wir stehen daher nicht an, für die Base und die drei Salzreihen dieser Isomeren die nachstehenden Formeln abzuleiten:



Das siebente und letzte Amin dieser Klasse, das 10-Amin, gibt drei Salzreihen, eine grüngelbe einsäurige, eine orangegelbe zweisäurige und eine violettbraune dreisäurige, ferner eine citronengelbe ätherlösliche Pseudo-Base; verhält sich also ganz wie die sicher *ortho*-chinoiden Amine der Klasse. Da seine spektrographischen Daten, mit Ausnahme der ultravioletten Absorption des einsäurigen Salzes noch fehlen, so wollen wir diese später ergänzen.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität, Mülhausen i. E., Org. Laboratorium der Chemie-Schule, 23. November 1914.

**466. O. v. Friedrichs: Berichtigung zu meiner Mitteilung über die Oxydation des Tetraoxy-biphenyls zu Tartronsäure.**

(Eingegangen am 2. Dezember 1914.)

In meiner kürzlich<sup>1)</sup> veröffentlichten Mitteilung über die Oxydation des Biresorcins von Barth und Schreder mit rauchender Salpetersäure wurde angegeben, daß bei dieser Reaktion außer einer Nitroverbindung auch Tartronsäure entsteht. In bedauerlicher Weise hatte ich in dem Untersuchungsprotokoll aus Versehen notiert, daß Schmelzpunktbestimmungen und Analysen mit der luftgetrockneten Verbindung ausgeführt waren, und auf diesen Umstand die fortgesetzte Arbeit basiert. Durch den unerwartet niedrigen Schmelzpunkt einer Mischprobe veranlaßt, die Substanz von neuem zu untersuchen, habe ich gefunden, daß dieselbe nicht mit der Tartronsäure, sondern mit der Oxalsäure identisch ist, welche letztere Verbindung, wasserfrei, mit der wasserhaltigen Tartronsäure ganz übereinstimmenden Schmelzpunkt und beinahe übereinstimmende Elementarzusammensetzung besitzt.

**467. P. Friedlaender: Zur Kenntnis cyclischer Hydroxylamin-Derivate.**

(Eingegangen am 1. Dezember 1914.)

Die Mitteilung von G. Heller und P. Wunderlich in Heft 15 dieser »Berichte«<sup>2)</sup> veranlaßt mich auf eine Untersuchung hinzuweisen, die ich schon vor 33 Jahren<sup>3)</sup> zusammen mit H. Ostermaier über die Reduktion von *o*-Nitro-zimtsäureester mit alkoholischem

<sup>1)</sup> B. 47, 2983 [1914].    <sup>2)</sup> B. 47, 2889 [1914].    <sup>3)</sup> B. 14, 1916 [1881].