

optischen Eigenschaften hervor. (Siehe die folgende Arbeit, welche die älteren¹⁾ Angaben lediglich bestätigt hat.)

Zur Darstellung versetzt man die gelbe, ätherische Lösung der Iminobase (Formel III), welche man aus dem Nitrat²⁾ durch Auflösen in kaltem Wasser, Versetzen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Äther leicht erhält, tropfenweise mit einer ätherischen Überchlorsäure-Lösung. Das Salz fällt vollständig als ziegelrotes, beim Zerreiben bläulichen Metallglanz annehmendes Pulver nieder und ist direkt rein. Man kann es aus heißem Alkohol in glänzenden, dunkelroten Nadelchen krystallisiert erhalten.

Lausanne, 15. August 1917, Org. Laborator. der Universität.

216. F. Kehrman und Maurice Sandoz: Über die Spektren der einfachsten Azoxin-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe. VII.).

(Eingegangen am 19. September 1917.)

Wir haben die einfachsten farbigen Salze der Gruppe des Phenazoxoniums von neuem spektralanalytisch untersucht. Wie in der voranstehenden Mitteilung³⁾ gezeigt ist, beziehen sich die ersten Bestimmungen⁴⁾ von Phenazoxonium und seinem Dimethyl-Derivat nicht, wie damals angenommen wurde, auf die *holo*-chinoiden, sondern auf teil-chinoide Salze.

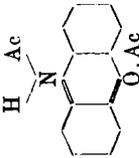
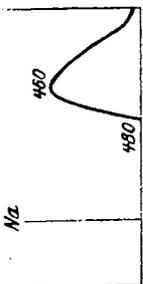
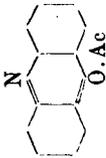
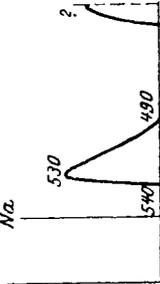
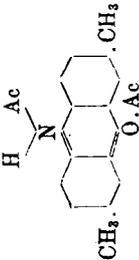
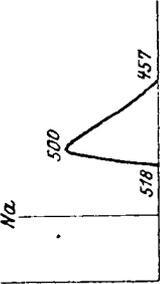
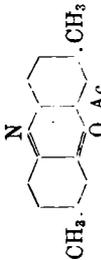
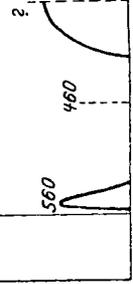
Ferner ist in der früheren Tabelle⁴⁾ ganz zu streichen die Angabe über das Spektrum der violetten Lösung, welche man durch Behandeln von 1-Amino-phenazoxoniumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure erhält, nachdem sich gezeigt hat, daß sie ein durch Salzsäure teilweise reduziertes und durch Chlor substituiertes Salz enthält. Die Angaben über das einsäurige Salz des 1-Amino-phenazoxoniums sowie diejenigen über die Salze des 3-Amins sind nur unwesentlich zu modifizieren.

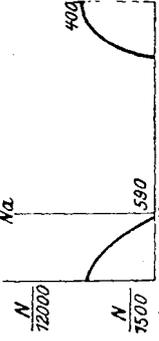
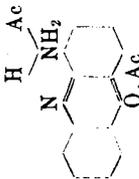
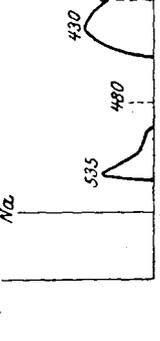
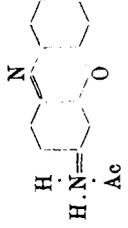
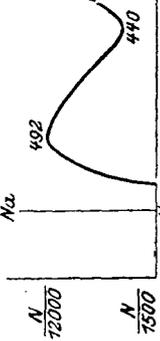
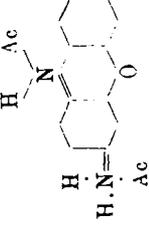
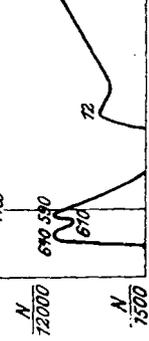
Bezüglich der von uns angewandten Methode vergleiche die früheren Mitteilungen⁵⁾. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen wie gewöhnlich übersichtlich zusammengefaßt.

¹⁾ B. 47, 1885 [1914]. ²⁾ B. 42, 349 [1909].

³⁾ Kehrman und Boubis. ⁴⁾ B. 47, 1884, 1885 [1914].

⁵⁾ Vergl. B. 49, 1018, 2836 [1916].

Formeln	Sichtbares Spektrum		Ultraviolett	Bemerkungen
	Absorptions-Kurve	Maxima		
		460	n_{20}^{2000} Maxima	Mit H_2O_2 in konzentrierter H_2SO_4 völlig oxydiert. Zweisäuriges Salz gelb
		530 ?		Durch Verdünnung der vorstehenden Lösung mit Eisessig. Einsäuriges Salz weinrot
		500 518	500	Mit H_2O_2 in konzentrierter H_2SO_4 völlig oxydiert. Zweisäuriges Salz dunkelrot
		560 460 ?	560 (460) ?	Durch Verdünnung der vorigen Lösung mit Eisessig. Einsäuriges Salz gelb in dünner, rot in dicker Schicht

Formeln	Sichtbares Spektrum		Ultraviolett	Bemerkungen
	Absorptions-Kurve	Maxima		
		Infra-Rot 400	n_{20}^{2000} Maxima 265 285	Lösung des Perchlorats in Alkohol mit Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 . Einsäuriges Salz bläulich-grün
		535 (480) 430	265	Lösung des Perchlorats in konzentrierter H_2SO_4 . Zweissäuriges Salz orange-gelb
		492	265 285	Lösung des Perchlorats in Alkohol und 1 Tropfen Säure. Einsäuriges Salz orangerot
		640 590 ?	265 285	Lösung des Perchlorats in konzentrierter H_2SO_4 . Zweissäuriges Salz olivengrün in dünner Schicht purpurfarben in dicker Schicht

Die schwefelsauren Lösungen des *holo*-chinoiden Phenazoxoniums und seines Dimethyl-Derivates wurden durch Auflösen der Azoxine in der kalten Säure von 98 % und stufenweises Oxydieren mit einer schwefelsauren Hydroperoxyd-Lösung erhalten, wobei die fortschreitende Oxydation durch Spektral-Beobachtungen kontrolliert wurde. Der eine von uns wird darüber an anderer Stelle Genaueres mitteilen.

Schlußfolgerungen.

I. Óptische Eigenschaften des Phenazoxoniums und seines Dimethyl-Derivats.

Die Folgerungen, welche früher in betreff der Konstitution der Azoxin-Farbstoffe aus deren optischem Verhalten abgeleitet werden konnten, werden durch die neuen Beobachtungen nicht nur nicht erschüttert, sondern im Gegenteil wesentlich besser begründet. Die jetzt gefundenen Verhältnisse sind regelmäßiger als früher und nähern sich beträchtlich dem, was man bisher in der Azthionium- und Azonium-Reihe festgestellt hat.

Es mußte in der Tat, wie das ja schon hervorgehoben wurde, auffallen, daß Phenazoxonium und sein Dimethyl-Derivat nur je eine Salzreihe mit Säuren zu bilden schienen, nachdem zuerst beim Phenyl-phenazonium¹⁾ und dann auch beim Phenazthionium²⁾ die Existenzfähigkeit von je zwei Sättigungsstufen mit Säuren sicher festgestellt worden war. Diese Anomalie fällt jetzt weg, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt.

Phenazoxonium und sein Dimethyl-Derivat bilden in der Tat normaler Weise je zwei Salzreihen.

Das erstere gibt gelbe zweisäurige und weinrote einsäurige, das zweite dunkelrote zweisäurige und orange- bis blutrote einsäurige Salze. Vergleicht man an Stelle der subjektiven Farben die Auslöschungen, so sieht man, daß sie ganz regelmäßig sind. Die zweisäurigen Salze geben je eine deutliche Bande im Sichtbaren, deren Maximum beim Phenazoxonium bei $\lambda = 460 \mu\mu$, dagegen beim Dimethyl-Derivat bei $\lambda = 500 \mu\mu$ liegt, also normale bathochrome Wirkung der beiden Methyle.

Die einsäurigen Salze geben im Sichtbaren eine kompliziertere Auslöschung, nämlich je zwei Banden in weit voneinander entfernten Spektralregionen, was hier bewirkt, daß die Lösungen dichroitisch, d. h. in dünner Schicht anders als in dicker gefärbt erscheinen. Die subjektiven Farben sind deswegen schwer zu präzisieren.

¹⁾ B. 47, 1895 [1914].

²⁾ B 47, 2976 [1914].

Während die Hauptbande des einsäurigen Azoxoniums ihr Maximum im Grün bei $\lambda = 530 \mu\mu$ aufweist und eine schwächere Auslöschung im Violett mit nicht bestimmtem Maximum im Ultraviolett liegt, befindet sich die entsprechende Bande des Dimethyl-Derivats im Gelbgrün mit Maximum bei $\lambda = 560 \mu\mu$ und ferner eine zweite deutliche Auslöschung im sichtbaren Violett, ebenfalls mit Maximum jenseits der Grenze im Ultraviolett.

Beide Banden des einsäurigen Azoxoniums sind also ebenfalls durch die beiden Methyle in der Richtung der längeren Wellen verschoben. Daß die genannten 4 Salze *ortho*-chinoid konstituiert sind, ist wohl bis auf weiteres nicht zu bezweifeln.

Oxydiert man die schwefelsauren oder überchlorsauren Lösungen des Phenazoxins oder seines Dimethyl-Derivates nur durch Erwärmen, wie es früher geschah, oder unvollkommen durch Hydroperoxyd, so erhält man die rotviolette resp. beim Dimethyl-Derivat blauviolette Farbe der teil-chinoiden Salze, deren Absorptionsspektren früher beobachtet und für die der *holo*-chinoiden gehalten worden sind.

Teil-chinoides Phenazoxonium gibt eine starke Bande im Grün-gelb, deren Maximum früher bei $529 \mu\mu$, jetzt bei $530 \mu\mu$ gefunden wurde; die übrigen früher registrierten sekundären Auslöschungen konnten dieses Mal nicht gesehen werden und rühren wohl teilweise davon her, daß damals die Oxydation durch Erhitzen vorgenommen worden war, was die Bildung von Nebenprodukten begünstigen mußte.

Für teil-chinoides blauviolettetes Dimethylphenazoxonium wurde dieses Mal eine starke Bande im Gelb mit Maximum bei $570 \mu\mu$ und noch zwei sehr schwache bei $450 \mu\mu$ und im äußersten Violett registriert, Beobachtungen, welche ebenfalls ziemlich erheblich von den früher gemachten abweichen, wahrscheinlich aus demselben Grunde.

Unter allen Umständen verdienen die heute mitgeteilten Zahlen, welche an unter Eiskühlung mit Wasserstoffsperoxyd oxydierten und auf 0° gehaltenen Lösungen gemacht worden sind, mehr Vertrauen als die früheren.

II. Optischer Vergleich der Monamine mit der Stammsubstanz.

Die Einführung einer Aminogruppe in *ortho*-Stellung zum Ringstickstoff in das Molekül des Phenazoxoniums bewirkt beim einsäurigen Salz das Auftreten einer bläulich-grünen Farbe, während das zweisäurige dichroitisch orange-gelb-blutrot gefärbt ist.

Letztere Farbe entspricht zwar nicht subjektiv, desto mehr aber spektroskopisch, sehr nahezu der Farbe des einsäurigen Phenazoxoniums. Eine Bande ist im Grün bei $535 \mu\mu$ und eine andere deutliche im Violett mit Maximum bei $430 \mu\mu$. Beide Maxima sind gegenüber den entsprechenden des einsäurigen Phenazoxoniums etwas nach längeren Wellen verschoben, was auf die geringe auxochrome Wirkung der durch Säure abgesättigten 1-Amino-Gruppe zurückgeführt werden kann.

Das zweisäurige 1-Amin ist gelber als das einsäurige, aminfreie Salz, weil die bei letzterem größtenteils im Ultraviolett liegende Auslöschung bei ersterem fast ganz ins sichtbare Violett tritt. Umgekehrt wird die, die rote Farbe bedingende, im Grün liegende Bande des einsäurigen Phenazoxoniums im zweisäurigen 1-Amin schmaler und schwächer.

Es liegt hier der interessante Fall vor, daß eine orangefarbige Lösung in Wirklichkeit tiefer gefärbt ist, als eine rote.

Die blaugrüne Farbe des einsäurigen 1-Amins ist der in diesem Fall enormen auxochromen Wirkung der freien Amino-Gruppe zuzuschreiben. Sie wird durch eine breite Auslöschung des Rot bewirkt, deren Maximum anscheinend im Infrarot liegt. Die Auslöschung des Violetts vermag, da Blau durchgelassen wird, an der Nuance nichts zu ändern.

Es drängt sich demnach der zwingende Schluß auf, daß beide Salze des 1-Amino-phenazoxoniums *ortho*-chinoid sind, falls die Salze der Stammsubstanz es sind.

Die Existenz eines dreisäurigen Salzes des 1-Amins konnte bisher nicht beobachtet werden. Wie aus Analogie-Fällen bekannt ist, schwächt die Salzbildung einer in *ortho*-Stellung zum Azin-Stickstoff befindlichen Amino-Gruppe dessen Säure-Additionsfähigkeit ab.

Die Einführung einer Amino-Gruppe in *para*-Stellung zum Ring-Stickstoff gibt einen als einsäuriges Salz orangeroten, als zweisäuriges dichroitisch olivengrün bis purpurroten Farbstoff.

Für die breite Bande im Blaugrün des einsäurigen Salzes wurde früher $502 \mu\mu$, jetzt $492 \mu\mu$ als ungefähres Maximum registriert. Das zweite früher bei $\lambda = 395 \mu\mu$ registrierte Maximum wurde auch jetzt beobachtet als an der Grenze des sichtbaren Violetts liegend.

Die früher im äußersten Rot registrierte Absorption des zweisäurigen Salzes konnte jetzt genauer als eine Doppelbande charakterisiert werden mit 2 Maxima bei $640 \mu\mu$ und $590 \mu\mu$.

Der früher gezogene Schluß, daß diese beiden Salze *para*-chinoid seien, bleibt in vollem Umfang bestehen.

Schließlich muß noch die interessante Tatsache hervorgehoben werden, daß sämtliche von uns bisher erhaltenen Photographien im Ultraviolett der Derivate des Phenazoxoniums nahezu identische Auslöschungen zeigen, welche im allgemeinen zwei charakteristische Maxima aufweisen. Von ihnen ist ein Hauptmaximum bei $265 \mu\mu$ immer vorhanden, während das zweite, sekundäre, bei $285 \mu\mu$ bisweilen undeutlich erscheint.

Die Derivate des Phenazoxoniums erscheinen hierdurch prinzipiell verschieden von denjenigen des Phenazthioniums, welche ihrerseits ebenfalls unter sich fast identische Auslöschungen mit einem scharfen Maximum bei 290° zeigen.

Andererseits ergeben die Derivate des Naphthophenazoxoniums wieder davon verschiedene, aber ebenfalls unter sich fast identische ultraviolette Absorptionen, wie später mitzuteilende Beobachtungen gezeigt haben.

Lausanne, 15. Sept. 1917. Org. Universitätslaboratorium.

217. F. Kehrmann und M. Sandoz: Über Chinonimid-Farbstoffe VIII. Neue ergänzende Beobachtungen über die Absorptions-Spektren der einfachsten Azthionium-Verbindungen.

(Eingegangen am 19. September 1917.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist erwähnt, daß das damals allein bekannte Chlorid des 1-Amino-phenazthioniums beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in teil-chinoides Salz übergeht und dann ungefähr dasselbe Spektrum zeigt, wie teil-chinoides Phenazthionium. Das Spektrum des zweisäurigen Salzes dieser Verbindung ist demnach noch unbekannt.

Nachdem es inzwischen gelungen war, das Perchlorat darzustellen, welches sich beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure nicht verändert, konnten wir die Lücke ausfüllen und feststellen, daß die Absorption des zweisäurigen Salzes, in Übereinstimmung mit der Theorie, der Absorption des einsäurigen Phenazthioniums äußerst ähnlich ist.

Ein dreisäuriges 1-Amino-phenazthionium scheint ebensowenig darstellbar zu sein wie das Sauerstoff-Isologe.

¹⁾ B. 47, 2977 oben [1914].