

98. F. Kehrman und M. Sandoz:
 Über die Absorptionsspektren der einfachsten Triphenyl-
 methan-Farbstoffe ¹⁾.

(Über Chinonimid-Farbstoffe. X.)

(Eingegangen am 1. März 1918.)

I. Einleitung.

Den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bildet die Beobachtung²⁾, daß sich Triphenyl-carbinol in konzentrierten Mineralsäuren mit gelber Farbe unter Salzbildung auflöst, und daß die gelbe Farbe der Lösungen vieler einfacher Triphenylmethan-Farbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure hiermit subjektiv übereinstimmt.

In den folgenden beiden Tabellen sind die Farbtöne und Absorptionsspektren der verschiedenen farbigen Salzreihen, welche Triphenyl-carbinol, sein *p*-Mono-, Di-*p*-di- und Tri-*p*-tri-amino-Derivat einerseits und die entsprechenden, in den Aminogruppen dimethylierten Derivate andererseits zeigen, übersichtlich zusammengestellt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, auch hier nochmals darauf hinzuweisen, daß es sich durchaus um vergleichende Beobachtungen handelt, und daß nur derjenige Grad von Genauigkeit bei den Messungen erstrebt wurde und auch erreicht ist, der zur sicheren Ableitung bestimmter Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution erforderlich schien. Insoweit die zu den Versuchen angewandten Salze noch nicht beschrieben sind, werden wir in einer ferneren Mitteilung auf sie zurückkommen.

III. Schlußfolgerungen.

Ein Blick auf beide Tabellen lehrt sofort, daß die gelben höchst-säurigen Salze sämtlicher untersuchten Farbstoffe ein praktisch mit demjenigen des Triphenyl-carbinols in konzentrierter Schwefelsäure identisches Absorptionsspektrum geben, welches in einer einseitigen Auslöschung des sichtbaren Violetts besteht. Die linke Grenze ist bei den Methylderivaten, insbesondere beim Malachitgrün und beim Krystallviolett, infolge der schwachen Auxochrom-Wirkung der Methyl- etwas nach längeren Wellen verschoben und liegt überall in der Region von $\lambda = 480-490 \mu\mu$. Die Form der Kurven ist überall übereinstimmend.

Hieraus folgt zunächst, daß alle diese Salze in ihrer Konstitution übereinstimmen und insbesondere denselben Chromophor enthalten müssen, wie die gelben Triphenyl-carbinol-Salze.

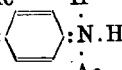
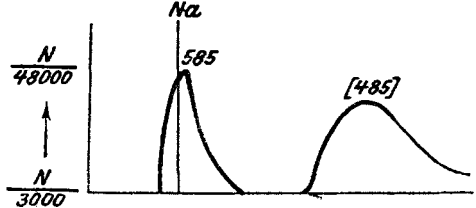
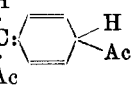

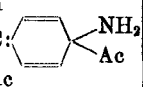
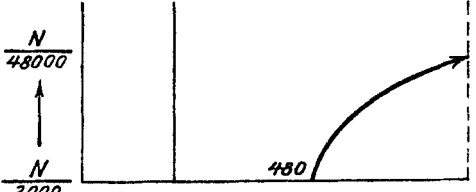
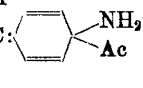
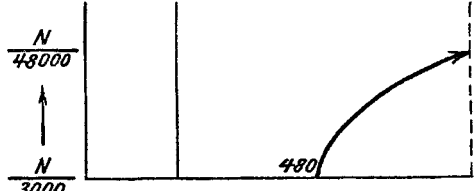
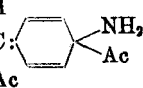
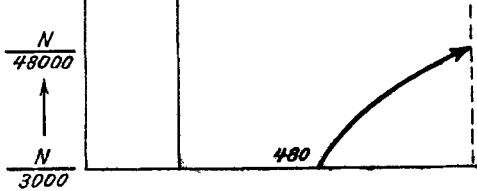
¹⁾ B. 51, 468 [1918].

²⁾ B. 34, 3815 [1901].

Tabelle I.

Formeln	Sichtbares Spektrum		Lage der Maxima	Ultraviolett n/10000 Maxima	Bemerkungen
	Absorptionskurven				
<p>Parafuchsin</p> $\text{NH}_2 \quad \text{H}$ $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{H}$ $\quad \quad \quad \text{Ac}$ <p>Einsäuriges Salz</p>	<p>Konzentration</p> $\frac{N}{48000}$ <p>↑</p> $\frac{N}{3000}$		547 [490]	295	Lösung in Alkohol: Fuchsin-Rot
<p>Döbners Violett</p> $\text{NH}_2 \quad \text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \text{ } \text{C}_6\text{H}_5 \text{ } \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{H}$ $\quad \quad \quad \text{Ac}$ <p>Einsäuriges Salz</p>	$\frac{N}{48000}$ <p>↑</p> $\frac{N}{3000}$		578	390 310	Perchlorat, Lösung in Alkohol: Dunkel-Violett
<p>Parafuchsin</p> $\text{NH}_2 \quad \text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \text{ } \text{C}_6\text{H}_4 \text{ } \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{H}$ $\text{NH}_2, \text{HAc} \quad \quad \quad \text{Ac}$ <p>Zweisäuriges Salz</p>	$\frac{N}{48000}$ <p>↑</p> $\frac{N}{3000}$		547 [580]		Lösung in Alkohol + 1 Tropfen Schwefel- säure: Dunkel- Rotviolett
<p>Monamin</p> H $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{H}$ $\quad \quad \quad \text{Ac}$ <p>Einsäuriges Salz</p>	$\frac{N}{48000}$ <p>↑</p> $\frac{N}{3000}$		485	420 310	Lösung des Perchlorats in Eisessig: Orange
<p>Döbners Violett</p> H $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ } \text{C}_6\text{H}_4 \text{ } \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{H}$ $\text{NH}_2, \text{HAc} \quad \quad \quad \text{Ac}$ <p>Zweisäuriges Salz</p>	$\frac{N}{48000}$ <p>↑</p> $\frac{N}{3000}$		480		Lösung des Perchlorats in Eisessig und einigen Tropfen Schwefel- säure: Orange

Tabelle I (Fortsetzung).

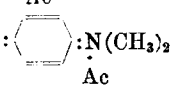
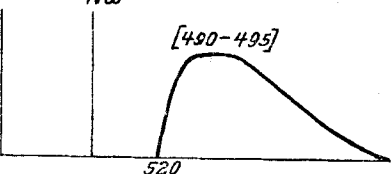
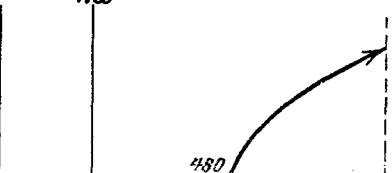
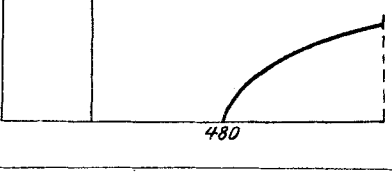
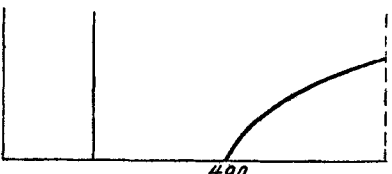
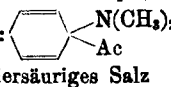
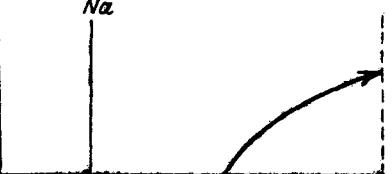
Formeln	Sichtbares Spektrum		Lage der Maxima	Ultraviolett 1/10000 Maxima	Bemerkungen
	Absorptionskurven				
<p>Parafuchsin</p> NH_2, HAc H $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:$  N.H Ac Dreisäuriges Salz	<p>Konzentration</p> $\frac{N}{48000}$ ↑ $\frac{N}{3000}$		585 485		Lösung in Eisessig, mit einem Tropfen Salzsäure, sehr unbeständig: Orange.
<p>Triphenyl-carbinol</p> H $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:$  H Ac Zweisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ ↑ $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb
<p>Monamin</p> H $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:$  NH_2 Ac Zweisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ ↑ $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb
<p>Döbners Violett</p> H C_6H_5 C_6H_4 $\text{C}:$  NH_2 Ac NH_2, HAc Dreisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ ↑ $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb
<p>Parafuchsin</p> NH_2, HAc H $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:$  NH_2 Ac Viersäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ ↑ $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb

1) Grenze der Sichtbarkeit.

Tabelle II.

Formeln	Sichtbares Spektrum		Lage der Maxima	Ultra-violett 2/10000 Maxima	Bemerkungen
	Absorptionskurven				
Krystallviolett $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:$ <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> Ac Einsäuriges Salz	Konzentration $\frac{N}{48000}$ Na 600 550 3000		600 550	310 250	Alkoholische Lösung: Rein violett
Malachitgrün $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ C}_6\text{H}_5 \text{ C}:$ <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)c3ccccc3</chem> Ac Einsäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ 615 500 3000		615	440 315	Alkoholische Lösung: Grünblau
Krystallviolett H $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ Ac} \text{ C}:$ $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(cc3)N(C)C</chem> Ac Zweisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ 626 542 3000		626		2-prozentige Schwefelsäure: Grünblau
Dimethyl-monamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:$ <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2</chem> Ac Einsäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ [490] 510 3000		490	270	Alkoholische Lösung des Perchlorats mit einem Tropfen HClO_4 : Orangerot
Malachitgrün H $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ Ac} \text{ C}:$ <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2C(=O)c3ccccc3</chem> Ac Zweisäuriges Salz	Na $\frac{N}{48000}$ 495 520 3000		495		Lösung in konzentrierter Salzsäure: Orangerot

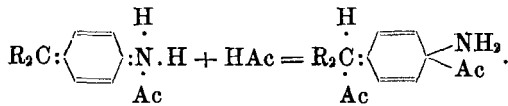
Tabelle II (Fortsetzung).

Formeln	Sichtbares Spektrum		Lage der Maxima	Ultraviolett 1/1000 Maxima	Bemerkungen
	Absorptionskurven				
Krystallviolett $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ac} \end{array} \right)_2 \text{C} :$  Dreisäuriges Salz	Konzen- tration $\frac{N}{48000}$ \uparrow $\frac{N}{3000}$		490 495		Lösung in konzentrierter Salzsäure: Orange-rot
Triphenyl-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ac} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Ac} \end{array}$ Zweisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ \uparrow $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb
Dimethyl-monamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ac} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Ac} \end{array}$ Zweisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ \uparrow $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb
Malachitgrün $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ac} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Ac} \end{array}$ Dreisäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ \uparrow $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb
Krystallviolett $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ac} \end{array} \right)_2 \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ac} \end{array}$  Viersäuriges Salz	$\frac{N}{48000}$ \uparrow $\frac{N}{3000}$				Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Reingelb

1) Grenze der Sichtbarkeit.

Die für die tief farbigen Salze charakteristische *p* Chinonimid-Gruppe kann hier nicht mehr vorhanden sein; alle Aminreste funktionieren als gewöhnliche Aminogruppen, deren Auxochrom-Wirkung durch Säure-Neutralisation nahezu völlig aufgehoben erscheint.

Nimmt man demnach für die teilsäurigen Salze mit v. Baeyer nach Nietzkis Vorgang die *p*-Chinonimid-Formeln an, so folgt daraus, da für die gelben Salze des Triphenyl-carbinols eine solche Formel unmöglich ist, daß überall der Übergang in die höchstsäurigen gelben Salze mit einer wesentlichen Änderung der Konstitution verbunden sein muß, die wir vorläufig durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen¹⁾:



Für die übrigen Betrachtungen ist es zweckmäßig, die methylierten und nicht methylierten Farbstoffe getrennt zu behandeln.

Tabelle II der methylierten Farbstoffe gibt ein geradezu ideales Bild der verschiedenartigen optischen Wirkung der Salzbildung einerseits am Chromophor, andererseits am Auxochrom. Nahezu identisch orangefarbig sind dreisäuriges Krystallviolett, zweisäuriges Malachitgrün, einsäuriges Dimethylamino-fuchsimonium mit nur sehr geringer Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen mit steigendem Gehalt an Methyl; da die Bande im Blau sehr breit ist, sind die Maxima nicht scharf bestimmt. Die auxochrome Wirkung der methylierten Aminogruppen erscheint durch die Salzbildung fast vernichtet, nicht aber die Wirkung des Chromophors.

In gleicher Weise sind grünblau zweisäuriges Krystallviolett und einsäuriges Malachitgrün. Die betreffende Bande des ersteren ist gegenüber dem zweiten etwas nach längeren Wellen verschoben und auch etwas schmaler.

Blauviolett endlich ist nur das einsäurige Krystallviolett. Es soll hier nochmals auf die vielleicht nur scheinbare Anomalie hingewiesen werden, daß der Eintritt einer zweiten *para*-ständigen Dimethylaminogruppe in das Molekül des Malachitgrüns einen hypsochromen Effekt hat, was ja auch bei anderen Farbstoffklassen, insbesondere bei den Safraninen, der Fall ist.

Tabelle I, welche die nicht methylierten Derivate betrifft, zeigt einige Unregelmäßigkeiten. Sie sind ausnahmslos darauf zurückzuführen, daß die verdünnten sauren Lösungen dieser Farbstoffe meistens mit Temperatur, Konzentration und Säuregehalt stark ver-

¹⁾ Vergl. die Abhandlung B. 51, 468 [1918].

änderliche Gleichgewichte repräsentieren und es in solchen Fällen praktisch nicht leicht ist, unter den jedesmal günstigsten optischen Bedingungen zu beobachten.

Als Beispiel mag das Verhalten einer verdünnten, wäßrigen Lösung von Parafuchsin dienen. Wenn man eine solche Lösung vorsichtig mit wenig Salzsäure ansäuert, so beobachtet man zuerst das Erscheinen eines viel blautichigeren Rots, welches man als rotviolett bezeichnen kann: eine Folge der Bildung des zweisäurigen Salzes, welches optisch dem einsäurigen Döbnerschen Violett entspricht. Diese Farbe verblaßt aber innerhalb weniger Minuten fast völlig unter Bildung farblosen Carbinol-Salzes. Erwärmt man diese fast farblose Lösung, so wird sie wieder intensiv rotviolett, um während des Abkühlens von neuem zu verblässen.

Versetzt man die rote Parafuchsin-Lösung schnell mit ziemlich viel Salzsäure, so erscheint zuerst die violettrote, und mit mehr Säure eine orangegelbe Farbe, welche letztere dem dreisäurigen Salz angehört; dieses entspricht optisch dem einsäurigen Fuchsimoniumchlorid; aber auch diese Farbe ist unter solchen Umständen sehr unbeständig und verschwindet schnell unter bisweilen völliger Entfärbung. Übersteigt jedoch der Säuregehalt eine gewisse Grenze, so bleibt ein mehr oder weniger intensiver gelber Farbton bestehen infolge der Bildung einer gewissen Menge vom viersäurigen Salz, welches dem Salze des Triphenyl-carbinols optisch entspricht. In genügend hochprozentig saurer Lösung zeigt dieses viersäurige gelbe Salz keine Neigung zur Entfärbung. Wir mußten daher, ehe wir an irgend welche Messungen denken konnten, zunächst rein empirisch ausprobieren, unter welchen Versuchsbedingungen Lösungen hergestellt werden konnten, die zum mindesten während einiger Minuten ihren Farbton nicht merklich änderten und sich optisch als möglichst einheitlich charakterisierten.

Es ist dieses noch nicht völlig befriedigend gelungen, wie das Studium der Tabelle lehrt. Glücklicherweise sind diese Schwierigkeiten bei den in der Aminogruppe dimethylierten Derivaten (vergl. Tabelle II) auf ein Minimum reduziert, weil hier die verschiedenen Salzphasen recht befriedigende Beständigkeiten aufweisen. Dadurch wird es möglich, die Schlußfolgerungen aus Tabelle I durch Tabelle II zu kontrollieren.

Gehen wir nun dazu über, die Resultate von Tabelle I mit einander zu vergleichen, so ergibt sich Folgendes:

Nahezu identisch orangegelb sind dreisäuriges Parafuchsin, zweisäuriges Döbner-Violett und einsäuriges Fuchsimonium. Die Maxima der breiten Hauptbande im Blau ließen sich nicht ganz scharf als zwischen 480 bis 485 $\mu\mu$ liegend bestimmen.

Beim dreisäurigen Parafuchsin wurde außerdem die für zweisäuriges Salz charakteristische Bande mit Maximum bei $\lambda = 585 \mu\mu$ beobachtet, was beweist, daß die Lösung eine Mischung beider Salze enthielt.

Subjektiv nahezu identisch permanganat-violett sind einsäuriges Döbner-Violett und zweisäuriges Parafuchsin. Ein Blick auf die Tabelle zeigt sofort, daß auch hier die Parafuchsin-Lösung ein Gemisch und zwar diesmal von einsäurigem und zweisäurigem Salz darstellte, da außer der mit einsäurigem Döbner-Violett übereinstimmenden Bande $\lambda = 580 \mu\mu$ auch die dem einsäurigen Parafuchsin entsprechende Bande $\lambda = 547 \mu\mu$ registriert wurde.

Einsäuriges Döbner-Violett zeigt aber außerdem im Violett eine Bande mit Maximum im Ultraviolett, welche wir anfangs glaubten einer Verunreinigung zuschreiben zu sollen, bis erneute Prüfung an möglichst gereinigtem Präparat deren konstantes Vorhandensein ergab. Diese Auslöschung ist die Ursache der etwas trüberen Nuance dieses Violetts im Vergleich z. B. mit Krystallviolett.

Der Vergleich der Tabellen I und II mit einander ergibt schließlich, daß überall normaler Weise der Ersatz der Amin-Wasserstoff-Atome durch Methyle bathochrom wirkt und ferner, daß auch beim Döbner-Violett, genau wie beim Malachitgrün, der Eintritt einer zweiten *p*-Aminogruppe einen deutlichen hypsochromen Effekt hat.

Die wenigen Aufnahmen im Ultraviolett gestatten bisher noch keine bestimmten Schlüsse:

Das Studium der Absorptionsspektren der Farbstoffe, die sich vom Triphenyl-carbinol, dem Benzhydrol und dem Benzylalkohol ableiten, soll fortgesetzt werden.

Lausanne, Dezember 1917. Org. Laborat. der Universität.
