

99. F. Kehrmann und M. Sandoz: Über Absorptions-
spektren einiger Aminoderivate des Naphthophenazoniums.
(Über Chinonimid-Farbstoffe. XI.)

(Eingegangen am 1. März 1918.)

A. Bemerkungen zu den nachstehenden Tabellen.

Das 6-Aminoderivat¹⁾ existiert sowohl in Form der Base als auch als Salz nur in der *para* chinoiden Gleichgewichtslage. Die Imid-Base ist citronengelb und gibt orangegelbe einsäurige, ferner dunkelblutrote zweisäurige Salze.

Dem Gesetz der bathochromen Wirkung der Säure-Addition (Salzbildung) am Chromophor wird hier völlig entsprochen.

Das 3-Aminoderivat²⁾, als Imid-Base orangegelb, gibt fuchsinrote einsäurige und grünblaue zweisäurige Salze. Alle drei Zustände sind *para*-chinoid, und auch hier herrscht beste Übereinstimmung mit dem erwähnten Gesetze, jedoch existiert hier ein dreisäuriges Salz, welches blauviolett ist und dessen Lichtabsorption wahrscheinlich derjenigen des bisher unbekanntem zweisäurigen Naphthophenazoniums entspricht. Es wird der Versuch gemacht werden, die beiden noch unbekanntem Naphthophenazoxine, das α,β - und das β,α -Derivat, darzustellen, um die Lücken auszufüllen. Das erwähnte blauviolette dreisäurige Salz ist also wahrscheinlich *ortho*-chinoid³⁾.

Sehr interessant ist das Verhalten des 3,6-Diamino-Derivats⁴⁾. Als Imid-Base orangegelb, gibt es blauviolette, rot fluoreszierende einsäurige, orangegelbe zweisäurige und dunkelblutrote dreisäurige Salze, während die viersäurigen fehlen.

Die orangegelben zweisäurigen Salze entsprechen nun nicht, wie das ja auch denkbar wäre, optisch den einsäurigen Salzen des 3-Amins oder nehmen etwa eine Mittelstellung ein, sondern sind genau gefärbt, wie die einsäurigen Salze des 6-Amins. Ebenso sind die blutroten dreisäurigen den zweisäurigen des 6-Amins optisch gleich und nicht etwa den zweisäurigen des 3-Amins, welche grünblau sind. Aus diesem Verhalten ergibt sich mit voller Bestimmtheit der Schluß, daß, wenn die violetten einsäurigen Salze des 3,6-Diamins ein zweites Säureäquivalent binden, dieses zur Absättigung der 3-Aminogruppe dient, welche so normaler Weise in ihrer optischen Wirkung so gut wie vernichtet wird. Das dritte Säureäquivalent lagert sich dann am Azin-Stückstoff an. Die so abgeleiteten Strukturformeln für die drei Salzreihen des 3,6-Diamins erscheinen daher so sicher als nur irgend möglich begründet.

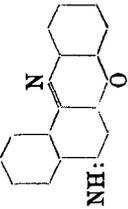
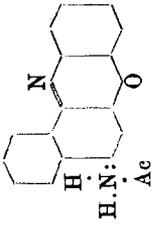
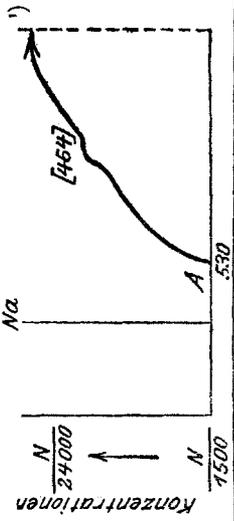
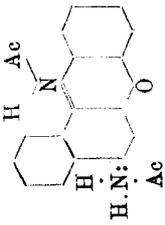
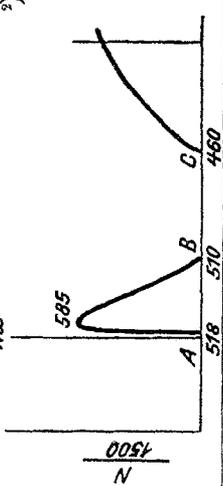
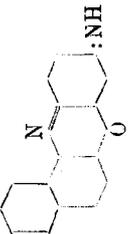
1) B. 40, 2080 [1907].

2) Nietzki und Otto, B. 21, 1744 [1888.

3) Womit übereinstimmt, daß sich hier die Aminogruppe diazotieren läßt.

4) B. 38, 3606 [1905].

Tabelle I.

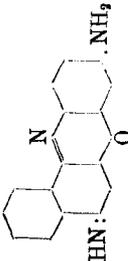
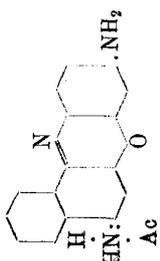
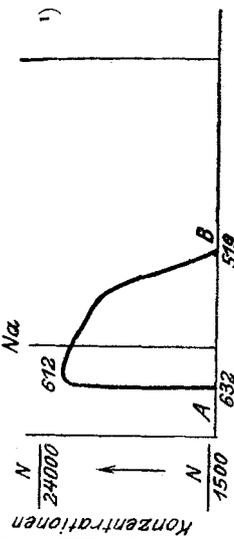
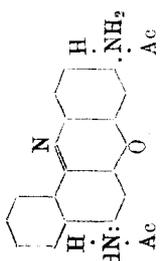
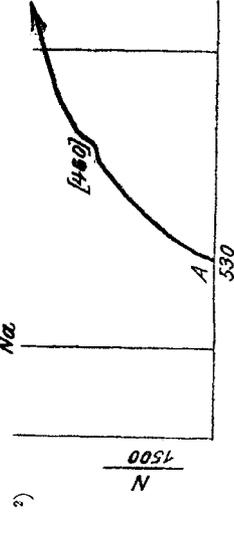
Formeln	Sichtbares Spektrum		Bemerkungen
	Absorptionskurven	Maxima	
	<p>Einseitige Auslöschung des Violetts bis $\lambda = 472 \mu\mu$</p> <p>$\frac{n}{1500}$</p>		Lösung der Imid-Base in Äther: Citronengelb
	<p>Konzentrationen</p> <p>$\frac{N}{24000}$ ↑ $\frac{N}{1500}$</p>  <p>1)</p>	464	Lösung des Chlorids in Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure: Orangegelb
	 <p>2)</p>	585	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: Dunkelblutrot
	<p>Einseitige Auslöschung des Violetts und etwas Blau bis $\lambda = 519 \mu\mu$.</p> <p>$\frac{n}{1500}$</p>		Lösung der Imid-Base in Äther: Orangegelb

		<p>586 540 499</p>	<p>275 315</p>	<p>Lösung des Chlorids in Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure: Fuchsinrot</p>
				<p>Lösung des Perchlorats in konzentrierter Schwefelsäure: Grünblau</p>
		<p>580</p>		<p>Lösung des Perchlorats in rauchender Schwefelsäure von 25% Schwefelsäureanhydrid: Blauviolett</p>

1) Sichtbarkeitsgrenze.

2) Kurve konstruiert auf Grund von Beobachtungen der Schichtdicke.

Tabelle II.

Formeln	Sichtbares Spektrum		Bemerkungen
	Absorptionskurven	Maxima	
	<p>Einseitige Auslöschung des Violetts und des Blau bis $\lambda = 563 \mu\mu$</p> <p>n_D^{1500}</p>		Lösung der Imid-Base in Äther: Orangerot
		612	Lösung des Chlorids in Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure: Violettblau, rot fluoreszierend
		460	Lösung in starker Schwefelsäure: Orangerot

<p>H.N: Ac H Ac NH₂ Ac</p>	<p>585</p>	<p>Lösung in rauchender Schwefelsäure von 25% Schwefelsäureanhydrid: Dunkelblutrot</p>
<p>:N(CH₃)₂ Ac</p>	<p>626 582 535 509 508 543</p>	<p>Lösung des Chlorids in Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure: Violett</p>
<p>H Ac NH Ac</p>	<p>635 520</p>	<p>Lösung des Perchlorats in konzentrierter Schwefelsäure: Grün</p>

1) Grenze der Sichtbarkeit.

2) Kurven sind konstruiert auf Grund von Beobachtungen der Schichtdicke.

Die prinzipiell so verschiedenen und meistens entgegengesetzten Wirkungen der Säureaddition einerseits am Chromophor, andererseits am Auxochrom treten hier mit wunderbarer Klarheit hervor¹⁾.

Wir haben zu Vergleichszwecken noch das Meldola-Blau in das Bereich der Untersuchung gezogen und festgestellt, daß es sich spektroskopisch in normaler Weise, d. h. wie ein *N*-Dimethylderivat des 3-Amins, verhält.

Im Ultraviolett ergeben alkoholische Lösungen der einsäurigen Salze der Monamine sehr nahe übereinstimmende Auslöschungen, welche denselben allgemeinen Charakter aufweisen. Das Spektrum ist charakterisiert durch je zwei nahe beieinander liegende Banden $\lambda = 265$ und $285 \mu\mu$, welche in einem Falle fast zusammenfließen ($\lambda = 275 \mu\mu$), und eine weiter davon entfernte Bande bei $\lambda = 330 \mu\mu$ ungefähr ($320 \mu\mu$ beim Diamin).

Lausanne, 26. November 1917. Organ. Labor. d. Universität.

100. Leopold Semper²⁾ und Leo Lichtenstadt: Über *N*- und *O*-Methyläther von Ketoximen. Die 4 isomeren Methyläther des *p*-Tolyl-phenyl-ketoxims.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Landw. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 8. März 1918.)

Während die Darstellung *N*-alkylierter Aldoxime, sogenannter *N*-Äther, gar keine Schwierigkeiten bietet, waren zur Zeit, als diese Untersuchung begonnen wurde, *N*-Äther von Ketoximen in freiem Zustande mit Sicherheit nicht bekannt³⁾.

Nun machten wir bei mehrfachen Darstellungen von Benzophenonoxim-*O*-methyläther (Schmp. 102°) aus Benzophenon-oxim und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung nach der Vorschrift von G. Ponzio und G. Charrier⁴⁾ die Beobachtung, daß dabei zwei verschiedene Methyläther nebeneinander entstehen, von denen der angebliche *O*-Methyläther (Schmp. 102 — 103°) von G. Ponzio und G. Charrier sich als *N*-Äther erwies, während nebenbei noch der wirkliche

¹⁾ Vergl. besonders B. 46, 3036 [1913]. Konstitution und Farbe. III. Mitt.

²⁾ Diese Arbeit wurde auf Anregung L. Sempers begonnen und bereits im Juli 1914 experimentell zu Ende geführt. Die Veröffentlichung hat sich durch den Tod L. Sempers, der am 13. Juni 1915 bei Korzenica in Galizien fiel, bisher verzögert.

³⁾ Vergl. die Arbeiten von V. Meyer u. K. Auwers, B. 21, 3510 [1888]; B. 22, 565 [1889]; M. Dittrich, B. 23, 3606 [1890]; K. Auwers u. M. Dittrich, B. 22, 1996 [1889]; Ch. M. Luxmoore, Soc. 69, 185; W. Dunstan u. E. Gouilding, Soc. 71, 573; 79, 628; E. Beckmann u. Joh. Scheiber, A. 355, 241; Joh. Scheiber, A. 362, 54.

⁴⁾ G. 37, I 504.