

zuerteilte Formel $O_2N.C_6H_4.NK.NK.C_6H_4.NO_2$ natürlich durch die chinoide Formel $KO_2N:C_6H_4:N.N:C_6H_4:NO_2K$ zu ersetzen ist. Und wenn die obige nichtchinoide Formel der Alkalisalze mit der Gruppe $-NK-NK-$ durch deren Überführung in das Dimethylderivat $O_2N.C_6H_4N(CH_3).N(CH_3).C_6H_4.NO_2$ anscheinend begründet worden ist, so sei demgegenüber immer wieder darauf hingewiesen, daß die Ableitung der Strukturformeln von Salzen aus den Formeln der aus ihnen hervorgehenden Alkylderivate sich bisher in allen Fällen als irreführend erwiesen hat.

64. A. Hantzsch: Zur Absorption und Konstitution der einfachsten Triphenylmethan- und Azo-Farbstoffe, sowie verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1918.)

In dieser Arbeit wird auf Grund der Lichtabsorption der einfachsten und wichtigsten Farbstoffe sowie ihres optischen Vergleichs mit anderen nächst verwandten farbigen Stoffen gezeigt werden, daß ihre bekannten, von E. und O. Fischer aufgestellten chinoiden Formeln nicht, wie dies z. B. von Rosenstiel und neuerdings auch von Frank Baker¹⁾ angenommen worden ist, durch wesentlich andere Formeln zu ersetzen, sondern nur zu konjugiert-chinoiden Formeln zu erweitern sind, und zwar ganz analog wie dies für die tief violetten Salze aus mehrfach nitrierten Triphenylmethanen in der vorangehenden Arbeit nachgewiesen worden ist. So ist auch wegen dieser Analogie die Untersuchung über die Farbstoffe aus Aminotriphenylmethanen in direktem Anschluß an die Arbeit über Nitrotriphenylmethane erst jetzt veröffentlicht worden, obgleich sie, wie mit Bezug auf F. Kehrmanns jüngst erschienene Arbeit »Über die Absorptionsspektren der einfachsten Triphenylmethanfarbstoffe«²⁾ bemerkt werde, schon vor mehreren Jahren vollendet worden ist, — und zwar mit Hilfe meines früheren Privatassistenten Dr. Erich Hartmann und meines früheren, leider gefallenen Assistenten Dr. Friedrich Heyde, deren wertvoller Mitwirkung ich auch an dieser Stelle dankbar gedenken möchte.

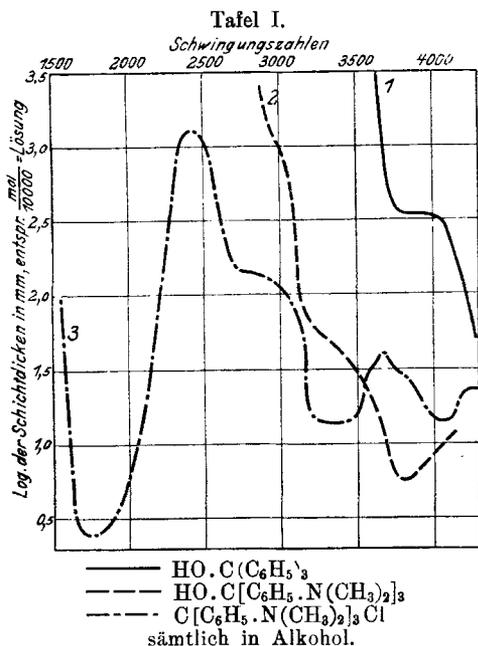
Die zur optischen Untersuchung dienenden Farbstoffe wurden stets bis zur optischen Konstanz umkristallisiert oder auch, namentlich wenn dies, wie z. B. bei dem schwer zu reinigenden Fuchson-

¹⁾ Soc. 91, I, 1490 [1907].

²⁾ Kehrman und Sandoz, B. 51, 915 [1918].

dimethylimonium-chlorid, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$, nicht gut auszuführen war, aus den konstant schmelzenden Carbinolen durch Erhitzen der konzentrierten alkoholischen Lösungen mit etwa 2 Mol. verdünnter Salzsäure in Lösung erhalten; hierbei werden, wie optisch nachgewiesen wurde, die Carbinolsalze völlig in die chinoiden Farbsalze verwandelt und letztere durch den geringen Säureüberschuß vor der von J. Piccard am Malachitgrün nachgewiesenen Hydrolyse geschützt, aber andererseits noch nicht in mehrsaurige Salze verwandelt.

Unsere Absorptionskurven lassen sich leider mit denen des Hrn. Kehrman gar nicht direkt vergleichen; denn abgesehen davon, daß letztere nur im sichtbaren, nicht aber im ultravioletten Gebiet wiedergegeben und außerdem nur mit der für gewisse Vergleichszwecke erforderlichen Genauigkeit ermittelt worden sind, sind sie vor allem nicht nach der für genauere Untersuchungen immer üblicher gewordenen Methode von Hartley und Baly photographisch aufgenommen und graphisch aufgetragen worden. So sind unsere nach dieser letzteren Methode erhaltenen Kurven schon äußerlich vollkommen anders und müssen daher vollständig wiedergegeben werden.



Tafel I zeigt durch Nebeneinanderstellung der Absorptionskurven von Triphenyl-carbinol mit Hexamethyltri-amino-triphenyl-carbinol und Kristallviolett, daß beim Übergang von HO. C(C₆H₅)₃ in HO. C(C₆H₄. NR₂)₃ die Absorption zwar sehr verstärkt wird, aber immer noch recht einfach bleibt und sich erst durch Übergang in das zugehörige chinoiden Farbstoffsalz C(C₆H₄. NR₂)₃Cl außerordentlich verändert. Namentlich das neu auftretende, am weitesten links ins Sicht-

bare reichende sehr tiefe »Farbband« ist für alle einfachen Anilin- und Aminoazofarbstoffe, wie die späteren Tafeln bestätigen, charak-

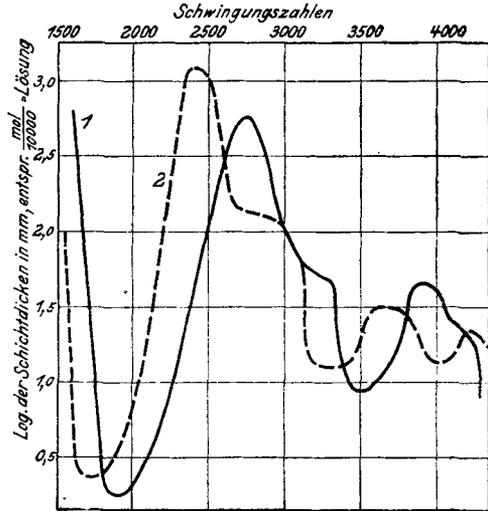
teristisch. Wie Tafel II durch Vergleich von Fuchsin und Krystallviolett zeigt, sind die farotechnisch sehr wichtigen und auch dem Auge oft sehr erheblich erscheinenden optischen

Veränderungen der Fuchsinfarbstoffe durch Alkylierung tatsächlich nicht beträchtlich und etwa der optischen Veränderung des Anilins beim Übergang in Dimethylanilin vergleichbar. So verschiebt sich die Fuchsincurve beim Übergang in die des Hexamethylderivats nur nach links, ohne sich sonst wesentlich zu verändern.

Indifferente Lösungsmittel verändern die Absorption der Farbstoffe auch nur schwach und unregelmäßig. Dies wird auf Tafel III für die Lösungen des Krystallvioletts in Wasser, Äthylalkohol, Amylalkohol und Chloroform dargestellt, gilt aber auch für die entsprechenden Fuchsinlösungen, die deshalb, um Raum zu sparen, nicht angeführt werden sollen.

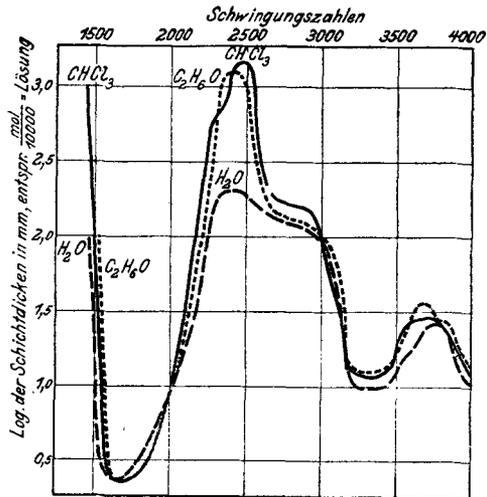
Nur Krystallviolett (nicht aber Fuchsin) ist in angesäuertem Wasser von seinen übrigen Lösungen dadurch optisch merklich verschieden, daß das sonst sehr hochgelegene Minimum der

Tafel II.



— Fuchsin in sehr verd. Säure.
--- Krystallviolett in C_2H_6O .

Tafel III.

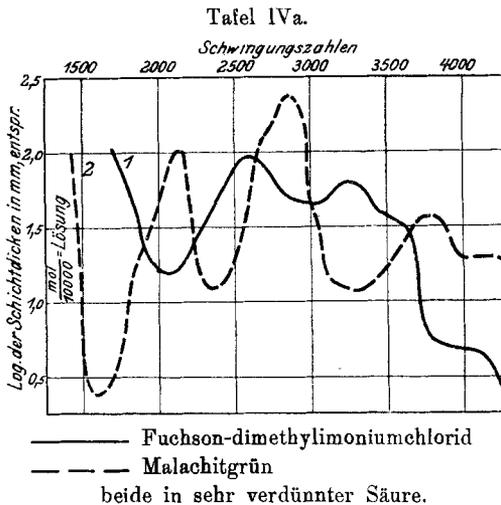


Krystallviolett — in Chloroform
----- in Alkohol - - - - - in Wasser.

Absorption sich verflacht und dadurch die Form der Kurve in diesem Spektralgebiet merklich verändert. Alle diese Veränderungen werden wohl durch Bildung lockerer Additionsprodukte zwischen den chinoiden Farbstoff-Kationen und den Lösungsmitteln verursacht, auf deren Existenz neuerdings H. E. Fierz und H. Koechlin¹⁾ aufmerksam gemacht haben, keinesfalls aber durch Veränderungen des Dissoziationsgrades hervorgerufen, da z. B. die gar nicht dissoziierte Chloroform-Lösung mit der sehr verdünnten und deshalb stark dissoziierten Alkohollösung optisch fast identisch ist.

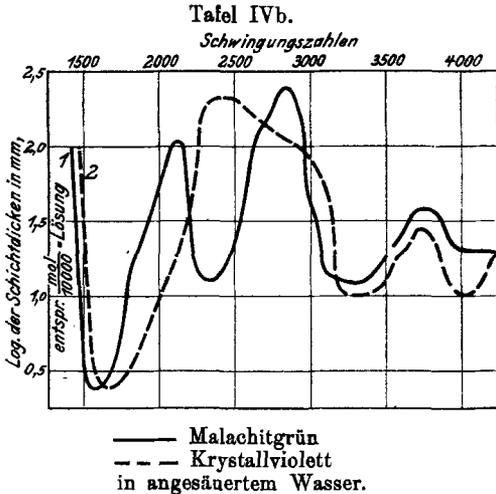
Wegen dieser großen optischen Ähnlichkeit können aber die eingelagerten Medien, z. B. das Wasser, schwerlich, wie es die letztgenannten Autoren annehmen, in die Komplexe eingelagert sein, da dergleichen wesentliche chemische Änderungen nicht optisch so unwesentliche Änderungen hervorbringen dürften.

Es folgt nunmehr der wichtige optische Vergleich der chinoiden Salze aus Mono-, Di- und Triamino-triphenylmethanen, und zwar ihrer vollständig methylierten bzw. äthylierten Formen; also von Fuchson-dimethylimoniumchlorid, $(C_6H_5)_2.C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$, mit Malachitgrün bzw. mit dem damit optisch fast identischen Brillantgrün und mit Krystallviolett. Da deren Absorption sehr kompliziert ist, können die betr. Kurven nur paarweise nebeneinander gestellt werden, wie dies auf Tafel IVa und IVb geschehen ist. Fuchson-dimethylimoniumchlorid (aus dem reinen Carbinol durch



¹⁾ Helv. chim. act. 1, 210 [1918].

Erhitzen mit etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. HCl in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten) zeigt noch nicht das weit ins Sichtbare reichende tiefe Farbband, das sich bei allen echten Farbstoffen, dem Malachitgrün, Brillantgrün, Krystallviolett, Fuchsin usw. findet, sondern nur mehrere kleine, embryonenhafte Bändchen und absorbiert auch sonst anders und viel schwächer. Malachitgrün (Brillantgrün) und Krystallviolett sind dagegen einander optisch, trotz ihrer sehr großen Farbverschiedenheit, doch sehr ähnlich; ihre Kurven sind eigentlich nur dadurch wesentlich verschieden, daß in ihren mittleren Teilen, etwa bei $\frac{1}{\lambda} = 2400$, also an derselben Stelle, die Krystallviolett-Kurve ein Absorptionsminimum zeigt, die Malachitgrün-Kurve dagegen ein Maximum aufweist. Dieser Unterschied wird noch geringer, wenn man berücksichtigt, daß die Höhe dieses Minimums der Krystallviolett-Kurve mit der Natur der Lösungsmittel stark wechselt, und z. B. gerade in Wasser viel geringer ist als in Alkohol. Fast genau so unterscheiden sich optisch auch die nicht alkylierten chinoiden Farbstoffe der Diamino-triphenylmethanderivate von denen der Triamino-derivate, denn ebenso ähnlich, wie das Fuchsin dem Krystallviolett, ist Doebners Violett, $C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot Cl$, trotz seiner großen Farbverschiedenheit dem Malachitgrün, $C_6H_5 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot Cl$; seine Kurve besitzt etwa an derselben Stelle, bei ca. $\frac{1}{\lambda} = 2500$, ein Maximum, bei der das Minimum der Fuchsincurve liegt, und verläuft sonst sehr ähnlich wie die des Malachitgrüns; nur konnte ihre absolute Lage wegen des leichten Überganges des Violetts in das farblose Carbinolsalz nicht genau bestimmt werden, da sie aus diesem Grunde anscheinend stets eine höhere, auch je nach der Natur der Lösungen wechselnde Lage besaß und deshalb auch nicht angeführt wurde.



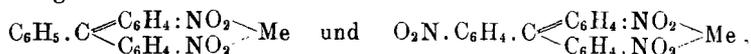
Malachitgrün (Brillantgrün) und Krystallviolett sind dagegen einander optisch, trotz ihrer sehr großen Farbverschiedenheit, doch sehr ähnlich; ihre Kurven sind eigentlich nur dadurch wesentlich verschieden, daß in ihren mittleren Teilen, etwa bei $\frac{1}{\lambda} = 2400$, also an derselben Stelle, die Krystallviolett-Kurve ein Absorptionsminimum zeigt, die Malachitgrün-Kurve dagegen ein Maximum aufweist. Dieser Unterschied wird noch geringer, wenn man berücksichtigt, daß die Höhe dieses Minimums der Krystallviolett-Kurve mit der Natur der Lösungsmittel stark wechselt, und z. B. gerade in Wasser viel geringer ist als in Alkohol. Fast genau so unterscheiden sich optisch auch die nicht alkylierten chinoiden Farbstoffe der Diamino-triphenylmethanderivate von denen der Triamino-derivate, denn ebenso ähnlich, wie das Fuchsin dem Krystallviolett, ist Doebners Violett, $C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot Cl$, trotz seiner großen Farbverschiedenheit dem Malachitgrün, $C_6H_5 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot Cl$; seine Kurve besitzt etwa an derselben Stelle, bei ca. $\frac{1}{\lambda} = 2500$, ein Maximum, bei der das Minimum der Fuchsincurve liegt, und verläuft sonst sehr ähnlich wie die des Malachitgrüns; nur konnte ihre absolute Lage wegen des leichten Überganges des Violetts in das farblose Carbinolsalz nicht genau bestimmt werden, da sie aus diesem Grunde anscheinend stets eine höhere, auch je nach der Natur der Lösungen wechselnde Lage besaß und deshalb auch nicht angeführt wurde.

Die echten Farbstoffsalze mit mindestens zwei Aminogruppen, unterscheiden sich also von den einfach chinoiden farbigen Salzen mit nur einer Aminogruppe durch Ausbildung eines sehr tiefen und auch bei den verschiedenen Farbstoffen gleich tief liegenden Farb-

bandes im sichtbaren Spektralgebiet. Untergeordnet unterscheiden sich noch Diamino- und Triaminofarbstoffe optisch dadurch, daß erstere außerdem noch (bis zum Spektralgebiet von $1/\lambda = 4000$) durch zwei Banden, insgesamt also durch drei Banden, die Triaminofarbstoffe dagegen nur noch durch ein tiefes Band, insgesamt also nur durch zwei Banden charakterisiert sind. Die diesem Befunde anscheinend widersprechenden Angaben von Formánek¹⁾, wonach die Malachitgrünreihe umgekehrt nur zwei, die Fuchsinreihe dagegen drei Absorptionsstreifen besitzt, sind zwar subjektiv ebenfalls richtig, beziehen sich aber auf ein relativ kleines Spektralgebiet und auf enger begrenzte Konzentrationen. Für die Gesamtabsorption ist diese Charakteristik aber sicher von untergeordneter Bedeutung, da sie bei meinen photographischen Aufnahmen nach Hartley und Baly überhaupt nicht deutlich zum Ausdruck kommt.

Der Vergleich der Absorption der chinoiden Farbstoffe aus Mono-, Di- und Triamino-triphenylmethan zeigt ferner sehr deutlich die schon von A. v. Baeyer hervorgehobene Merkwürdigkeit, daß die chinoiden Monamin-Salze trotz ihrer starken Farbe doch noch nicht den Charakter der eigentlichen Farbstoffe besitzen, und daß dieser Charakter erst bei den Diaminosalzen, also durch Einführung einer zweiten Aminogruppe auftritt, um sich bei den Triaminosalzen nicht wesentlich zu verändern, ja sogar nicht mehr zu steigern. Die Verhältnisse liegen also bei den farbigen chinoiden Säuresalzen aus Amino triphenylmethanen sehr ähnlich wie bei den farbigen chinoiden Salzen aus Nitro-triphenylmethanen (nach der voranstehenden Arbeit von Dr. F. Hein und mir) und auch wie bei den Alkalisalzen der Nitromethane, bei welchen die zweite Nitrogruppe optisch und chemisch die wesentliche Veränderung hervorbringt, die dritte Nitrogruppe aber optisch unwesentlich ist.

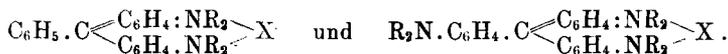
Und wie man diese Tatsache durch Annahme einer gleichzeitigen Bindung des Metallions an zwei, aber auch nur an zwei Nitrogruppen des Anions zu erklären und durch die folgenden Konjunktionsformeln für die Salze aus Di- und Trinitro-triphenylmethan auszudrücken vermag:



genau so kann man auch den Umstand, daß bei den chinoiden Salzen aus Aminotriphenylmethanen der optische Haupteffekt und mit ihm der eigentliche Farbstoffcharakter erst durch Einführung der zweiten Aminogruppe erreicht, dann aber auch durch eine dritte Amino-

¹⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2, 482 [1903].

gruppe nicht mehr gesteigert wird, nur durch Annahme einer Beteiligung der zweiten Aminogruppe an der Salzbildung, also durch gleichzeitige Bindung des Säureions an zwei, aber auch nur an zwei Aminogruppen der Farbstoff-Kationen erklären und durch entsprechende Konjunktionformeln für die Farbstoffsalze aus Di- und Triamino-triphenylmethanen darstellen:



Hierzu zur Vermeidung von Mißverständnissen noch zweierlei:

Erstens wird die in diesen konjugiert-chinoiden Formeln enthaltene Verschiedenheit der beiden konjugierten Aminogruppen oder der chinoiden und nicht chinoiden Hälfte des konjugierten Komplexes wegen der sonstigen Identität beider nicht im Verhalten zum Ausdruck kommen, also nicht vorhanden sein. Man könnte daher die obigen asymmetrischen Formeln der Salze aus nitrierten und aminierten Triphenylmethanen durch Auslassung der chinoiden Doppelbindungen zu den folgenden symmetrischen Formeln vereinfachen:



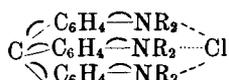
Doch wird der Vorteil dieser Vereinfachung nicht durch den mit ihr verbundenen Nachteil aufgewogen, daß damit der Ausdruck der chinoiden Beschaffenheit dieser komplexen Salze und ihre Ableitung aus den einfach chinoiden Salzen aus der Formel vollständig verschwunden ist. Deshalb werden diese einfachen Formeln nur in gewissen einfachen Spezialfällen benutzt werden.

Zweitens sollen die obigen konjugiert-chinoiden Formeln der Trinitro- und Triaminosalze natürlich nicht bedeuten, daß die dritte Nitro- bzw. Aminogruppe von den beiden anderen prinzipiell verschieden und von der Konjunktion überhaupt ausgeschlossen ist, sondern nur, daß von den drei an sich gleichen Gruppen $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2$ nur zwei gleichzeitig (in einem Zeitmoment) an der Bindung des anderen (Metall- bzw. Säure-Ions) teilnehmen. So kann man in gewissen Fällen, wenn es auf diesen Unterschied nicht ankommt, diesen Formeln auch die einfachste Gestalt $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3\text{Me}$ und $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2)_3\text{X}$ geben, muß sich alsdann aber auch hier, wie oben, stets deren Unvollständigkeit bewußt bleiben.

Somit liegen in den konjugiert-chinoiden Salzen ähnliche, strukturell nicht wiederzugebende Bindungsverhältnisse zwischen Anion und Kation vor wie in den komplexen Metallammoniaksalzen, z. B. im Silberdiamminchlorid, $\text{Ag} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right\rangle \text{X}$. Hier wie dort ist das Säure-Ion gleichzeitig an zwei Ammoniakgruppen gebunden. Und wie in letz-

terem Salz das Silber, so ist in den Triphenylmethan-Farbstoffsalzen das Methankohlenstoffatom das Zentralatom des Komplexes, worauf in meiner später folgenden Arbeit über die Konstitution der Carbonsalze genauer eingegangen werden wird.

Endlich sind diese Konjunktionsformeln auch Umformungen oder Weiterbildungen von Pfeiffers Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe als innerer *meri*-chinoider Salze und vor allem von A. v. Baeyers Oszillationsformeln im Sinne der Theorie der komplexen Salze. Die neuen Konjunktionsformeln können aber auch, wie unten gezeigt wird, auf das nicht zu den Salzen gehörige fuchsinähnliche Tetramethyldiaminofuchson übertragen werden — was für die alten Oszillationsformeln nicht möglich ist und deshalb ihren Autor veranlaßte, sie zurückzuziehen. Weit weniger gut stimmen dagegen die optischen Eigentümlichkeiten der Anilinfarbstoffe mit der gleichfalls auf der Lichtabsorption basierten Valenzzersplitterungs-Hypothese H. Kauffmanns und den mit ihrer Hilfe konstruierten komplizierten Formeln¹⁾. Denn wenn z. B. gemäß der folgenden Formel für das Krystallviolett



die Valenzzersplitterung bei diesen Triaminosalzen am größten sein und mit deren Zunahme auch die Lichtabsorption zunehmen soll, so müßte sie von den chinoiden Monaminosalzen über die Diaminosalze bis zu den Triaminosalzen annähernd kontinuierlich zunehmen, während sie tatsächlich, wie hier nachgewiesen, schon durch Einführung der zweiten Aminogruppe ihre charakteristische Änderung und sogar ihre größte Steigerung erfährt.

Noch nicht befriedigend zu erklären ist allerdings, aber für jede Theorie, der den Regeln der Auxochromtheorie zuwiderlaufende hypsochrome Effekt der dritten Aminogruppe. Daß die chinoiden Triaminosalze schwächer absorbieren als die Diaminosalze, wird freilich vom Auge viel stärker empfunden, als es nach dem Unterschied der Gesamtabsorption tatsächlich der Fall ist. Daß diese Abnormität durch Farben zweiter Ordnung hervorgerufen werde, wie es J. Piccard²⁾ für einen ähnlichen Fall annimmt, ist hier wegen der Ähnlichkeit und des geringen Unterschiedes der Kurven von Malachitgrün und Krystallviolett mindestens recht unwahrscheinlich, — und so muß man sich vorläufig mit der Vermutung begnügen, daß die rotvioletten Triaminoderivate wohl wegen ihrer größeren molekularen Symme-

¹⁾ B. 46, 3802 [1913]. ²⁾ B. 46, 2270 [1913].

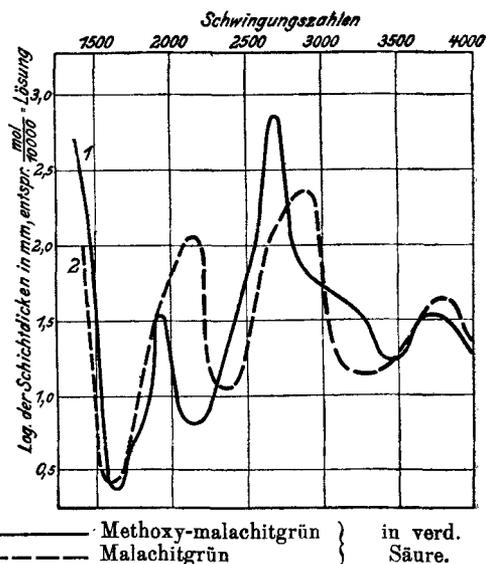
trie stabiler sind und deshalb auch etwas schwächer absorbieren als die Diaminoderivate.

Bemerkenswert ist auch, daß Oxy- und Methoxy-malachitgrün, $(\text{CH}_3, \text{H})\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2 \end{matrix} \text{Cl}$, optisch fast genau zwischen Ma-

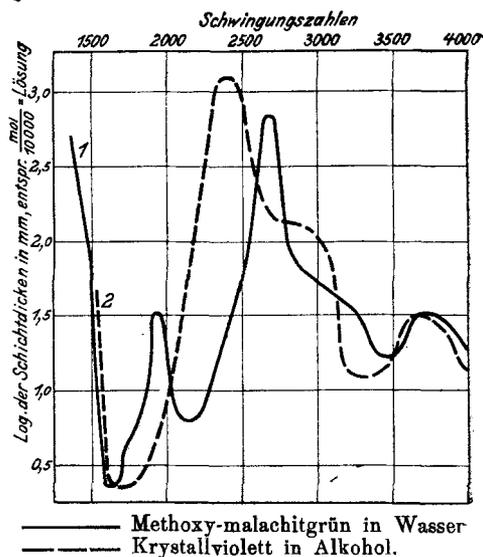
lachitgrün und Krystallviolett stehen, daß also ein dem Benzolrest des Malachitgrüns in *para*-Stellung eingefügtes Hydroxyl oder Methoxyl etwa den halben optischen (hypsochromen) Effekt hervorbringt wie eine Aminogruppe. Oxy- und Methoxy-malachitgrün lassen diese Zwischenstellung schon dem Auge wahrnehmen; denn die unter einander optisch fast identischen Lösungen dieser beiden Farbstoffe erscheinen eigentümlich grünrot, und zwar in dickeren Schichten mehr rot, in dünneren Schichten, wie sie z. B. beim Schüttein in Glasgefäßen sich bilden, mehr grün, und sogar unter bestimmten Bedingungen, z. B. in 0.0001-n. Lösung bei etwa 30 mm Schichtdicke durch Kompensation dieser beiden

Komplementärfarben fast farblos, d. i. grau. Diese Zwischenstellung des Oxy- und Methoxy-Farbstoffs wird sehr anschaulich auf Tafel Va und Vb dadurch wieder-

Tafel Va.



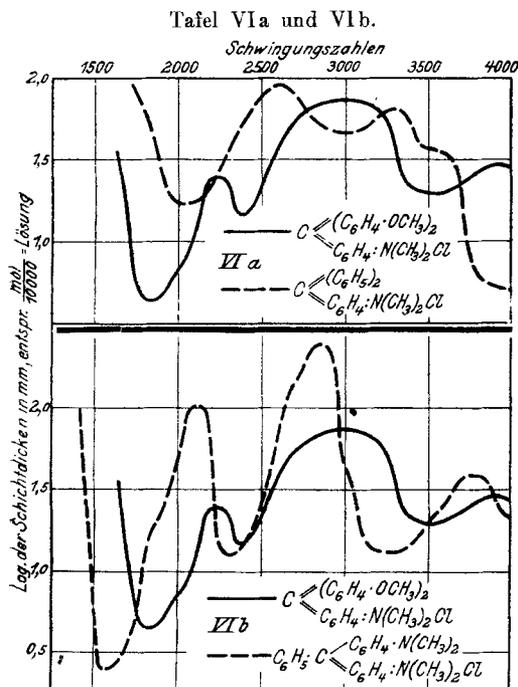
Tafel Vb.



gegeben, daß dessen Absorptionskurven ihrer Form und Lage nach fast genau zwischen der des Malachitgrüns und Krystallvioletts liegt. Die dem Malachitgrün zukommende Form der Kurve ist durch Abschwächung des für sie charakteristischen Maximums derartig verändert, daß sie der des Krystallvioletts, das an derselben Stelle ein Minimum aufweist, ähnlich geworden ist.

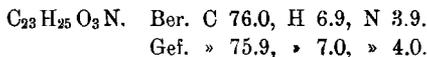
Ähnlich wie das Malachitgrün sich durch ein Methoxyl optisch dem Krystallviolett nähert, wird das Fuchson-dimethylimoniumchlorid, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:N(CH_3)_2 Cl$, das durch eine dimethylierte Aminogruppe zum Malachitgrün wird, durch zwei Methoxyle, also als das oben beschriebene *p,p'*-Dimethoxy-fuchson-dimethylimoniumchlorid, $(CH_3O.C_6H_4)_2C:C_6H_4:N(CH_3)_2 Cl$, auch dem Malachitgrün[ähnlicher — wie die Tafeln VIa und VIb dartun. So wirkt auch hier Methoxyl und

Hydroxyl ähnlich, aber etwa halb so schwach bathochrom als die Aminogruppe. — Dieses bisher unbekannte Dimethoxy-fuchson-dimethylimoniumchlorid wurde auf folgende Weise dargestellt: Das durch Kondensation von Methylal und Anisol gewonnene Dianisylmethan (20 g) wurde in Eisessiglösung (120 g) mit einer Lösung von Chromtrioxyd (8 g) in Eisessig (200 g) versetzt und dann noch 1 Std. lang gekocht; nach Abdestillieren der Hauptmenge des Eisessigs wurde das so gebildete Dianisylketon in üblicher Weise, aber in einer Ausbeute von



75 % der berechneten erhalten, die also viel besser ist als die die nach einer der bisher beschriebenen Methoden erzielte. Weiterhin wurde das Dianisylketon zunächst durch Dimethylanilin verwandelt in das noch unbekannte Dimethoxy-dimethylamino-triphenylcarbinol, $(CH_3O.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$. 10 g Keton, 25 g Di-

methylanilin und je 10 g Phosphoroxychlorid und -pentachlorid wurden 5 Stdn. lang auf 100° erwärmt, dann das Gemisch alkalisch gemacht, das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand unter Luftabschluß wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Carbinol bildete schwach grünstichige, büschelförmige Kryställchen vom Schmp. 112° und ist leicht in Alkohol, schwer in Äther löslich.



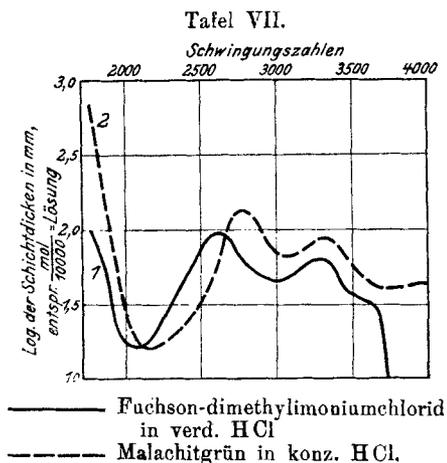
Dimethoxy-fuchson-dimethylimoniumchlorid, $(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, entsteht aus dem Carbinol schon durch kalte Salzsäure; denn letzteres löst sich darin mit himbeerroter Farbe, die sich auch beim Kochen und durch Säureüberschuß nicht mehr verändert. Der Farbstoff wurde durch Kochsalz als kantharidenglänzende Masse ausgefällt, aber aus keinem Lösungsmittel in deutlichen Krystallen erhalten.

Ber. Cl 9.3. Gef. Cl 9.2.

Die weinrote Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist weder licht- noch waschecht, wohl aber säureecht.

Die bekannten, mehrfach sauren orangegelben Salze aus Anilinfarbstoffen, von denen bisher nur das Tribromid aus Krystallviolett von mir schon vor Jahren isoliert worden ist¹⁾, sind auch nach meinen Messungen, in Übereinstimmung mit denen F. Kehrmanns, den einfach chinoiden Monaminosalzen optisch sehr ähnlich. Tafel VII zeigt dies für die Lösung des

Malachitgrüns in konzentrierter Salzsäure, der wiederum die entsprechende Lösung des Krystallvioletts bis auf eine etwas schwächere Absorption so gleicht, daß deren Kurve nicht angeführt zu werden braucht. Die große optische Verschiedenheit dieser mehrfach sauren Salze von den einsäurigen Farbstoffsalzen rührt im wesentlichen davon her, daß durch Addition von Säuren an die eine der beiden mit dem Anion verbundenen Aminogruppen die



¹⁾ B. 33, 754 [1901].

Konjunktion gelöst wird und dadurch die konjugiert-chinoiden Salze in die zugehörigen, einfach-chinoiden Salze verwandelt werden:



Daß sich die Farbe bei den Triaminosalzen mit der Zahl der addierten Säuremoleküle ungleichmäßig — gemäß der Reihenfolge rot—grün—orange — verändert, ist bekannt; und daß sich auch die Gesamtabsorption dieser Salzlösungen hierbei in gleichem Sinne diskontinuierlich verändert, ist von F. Kehrman (l. c.) nachgewiesen und erwartungsgemäß auch von mir bestätigt worden, sei aber wegen der Ansicht von H. E. Fierz und H. Koechlin¹⁾ besonders hervorgehoben, wonach hierbei angeblich »eine stufenweise Verschiebung der Farbe stattfindet«²⁾ — was also nicht den Beobachtungen entspricht.

Zur Konstitution der Amino-azofarbstoffe.

Die bisher wohl allgemein angenommene chinoide Formel der Salze aus Amino-azobenzolen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NR}_2\text{X}$, hat Hr. F. Kehrman³⁾ neuerdings auf Grund seiner spektroskopischen Versuche durch eine der beiden azoiden Formeln $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2$ oder



$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2$ ersetzen zu dürfen geglaubt, und zwar ohne die

bereits früher von mir⁴⁾ hervorgehobene große optische Ähnlichkeit von Amino-azobenzol-Hydrochlorid mit Fuchsin zu beachten. Es ist deshalb nachdrücklich zu betonen, wie ein einziger Blick auf Tafel VIII dartut, daß die Absorptionskurve des einfachsten Amino-azofarbstoffs der des einfachsten Fuchsinfarbstoffs überraschend ähnlich ist und daß diese außerordentlich große optische Verwandtschaft beider Farbstoffe, auch wenn sie von Hrn. Kehrman nicht erkannt, bezw. nicht berücksichtigt worden ist, doch die große chemische Verwandtschaft beider dokumentiert: Die chromo-

¹⁾ Helv. chim. act. 1, 212 [1918].

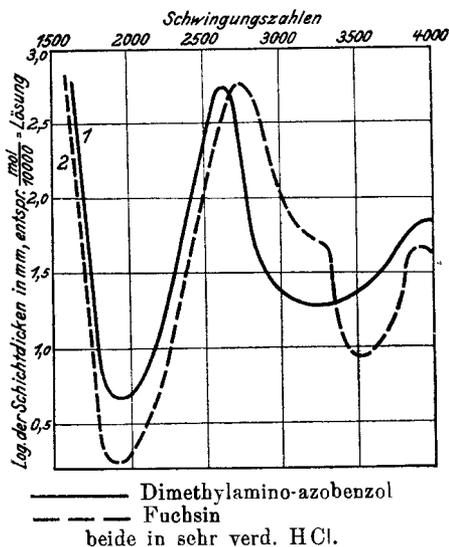
²⁾ Auch die nach diesen Autoren »unwahrscheinliche Annahme von Hantzsch, nach welcher (in Fuchsin) ein Stickstoffatom völlig verschiedene Funktionen von den beiden übrigen annimmt« (l. c. S. 212), ist dahin zu berichtigen, daß diese Annahme damals, als ich die Umwandlung der echten Fuchsinbase in die Pseudobase (vor fast 20 Jahren) entdeckte, bekanntlich nach E. und O. Fischers Vorgang allgemein gemacht, also von mir nur benutzt wurde, um die betreffenden Vorgänge in üblicher und zugleich einfacher Weise zu formulieren.

³⁾ B. 50, 856 [1917]. ⁴⁾ B. 46, 1545 [1913].

phoren Komplexe, welche diese nur unwesentlich verschiedene Absorption hervorruft, sind also einander konstitutiv äußerst ähnlich. Beide Salzreihen können daher nur dieselbe chinoide Gruppe $\text{=C}_6\text{H}_4\text{:NR}_2\text{Cl}$ als gemeinsamen Hauptbestandteil dieses Chromophors enthalten. Und daraus folgt zunächst, daß die Fuchsinfarbstoffe ebensowenig der Rosenstiehlischen Formel $\text{X.C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NR}_2)_3$, wie die Amino-azofarbstoffe einer der obigen azoiden Formeln Kehrmanns entsprechen können. Ist es doch auch schon aus rein chemischen Gründen ganz unwahrscheinlich, daß im Anilin-azo-benzol, $\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N:N.C}_6\text{H}_5$, nicht der Anilinrest, sondern der Azobenzolrest die Säure binden soll, obwohl Anilin als Base unvergleichlich viel stärker ist als das in verdünnter Säure nicht salzbildende Azobenzol. Auch die Aminoazofarbstoffe sind daher Derivate chinoider Salze, deren übliche Formel nur in ähnlicher Weise wie die der Fuchsinfarbstoffe zu erweitern ist.

Ehe jedoch hierauf eingegangen werde, ist noch zu betonen: Wenn Hr. Kehrman die große optische, von mir schon früher erwähnte Ähnlichkeit zwischen Fuchsin- und Azo-Farbstoffen nicht beachtet und bei seinen spektroskopischen Versuchen nicht einmal erkannt hat, so geht hieraus nur hervor, daß seine »optischen Messungen, durch die (angeblich) die Theorie von Hantzsch nicht gestützt wird« (l. c. S. 864) ungenau sind und deshalb zu unrichtigen Schlüssen geführt haben. Hr. Kehrman hat mit seinen Mitarbeitern die für spezielle diagnostische Zwecke gewiß treffliche Methode Formánek's zum ersten Male zu Konstitutionsbestimmungen benutzt, hierbei übrigens »den subjektiven Charakter der okularen Beobachtung« selbst anerkannt¹⁾ und die Spektren nur bis zu dem ihm »genügenden Grade der Genauigkeit« ermittelt. Daß diese subjektive spektro-

Tafel VIII.

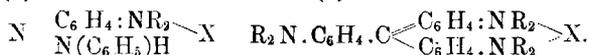


¹⁾ B. 47, 1882 [1914].

skopische Methode auch zu richtigen Schlüssen führen kann, soll nicht bestritten werden. Wenn sie aber zu anderen Ergebnissen führt als die schon von Hartley erfolgreich zu Konstitutionsbestimmungen eingeführte, seitdem von anderen Autoren noch verbesserte und auch von mir benutzte Methode der photographischen Aufnahme von Absorptionsspektren im Ultraviolett unter Hinzufügung eines ähnlichen Verfahrens für das sichtbare Spektralgebiet, so ist es kein Zweifel, daß die Lichtabsorption im gesamten Spektralgebiet durch die photographische Platte objektiver, gleichmäßiger und exakter wiedergegeben wird, als durch das Auge, das bekanntlich schon innerhalb des begrenzten, ihm direkt zugänglichen Spektralgebiets sehr verschieden empfindlich ist und außerdem noch, wie F. Weigert¹⁾ kürzlich gerade auch bei Fuchsinfarbstoffen gezeigt hat, besonders leicht scheinbare, faktisch gar nicht vorhandene »Kontrastbanden« vortäuscht²⁾.

Als echte Farbstoffsalze werden die Salze aus Aminoazobenzolen ebenso wie die Triphenylmethanfarbstoffe nicht einfach chinoide, sondern konjugiert chinoide Komplexsalze sein, also das Säureion nicht nur an die chinoide Aminogruppe, sondern gleichzeitig auch an den zweiten Ammoniakrest, d. i. an die Anilino-Gruppe gebunden enthalten, gemäß der Formel (1), die sich also von der analogen Fuchsinformel (2) im wesentlichen chemisch dadurch unterscheidet, daß ein einziges zentrales Stickstoffatom an Stelle des komplizierten Restes $C_6H_4.NR_2$ getreten ist.

(1) Amino azosalze (2) Fuchsinfarbstoffe.



Diese merkwürdige optische Ähnlichkeit zweier chemisch so verschiedenartiger Atomkomplexe läßt sich ebenfalls einfacher als durch

¹⁾ B. 49, 1496 [1916].

²⁾ Zu berichtigen ist auch die Behauptung F. Kehrmanns (l. c. S. 867) daß ich mehrere gelbe azoide einsäurige Salze von der Formel $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NR_2.HAc$ nachgewiesen haben wolle. Im Gegensatz hierzu habe ich nachgewiesen, daß außer den gelben Trimethylsalzen, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_3Ac$, keine azoide Salze existieren, und daß die gelben Aminoazosalze mit gewissen Säuren sowie die gelben Helianthine dieser Formel nicht entsprechen können. Diese neben den roten Salzen existierende gelbe Salzreihe will Hr. Kehrman n übrigens »nur sub beneficio inventarii akzeptieren«, obgleich deren Existenz außer allem Zweifel feststeht. Zu berichtigen ist endlich auch, daß angeblich nach meiner Annahme »in den roten (angesäuerten) Lösungen der einsäurigen Aminoazobenzolsalze Gleichgewichte von chinoider und azoider Form vorliegen« (l. c. S. 864), eine Annahme, die Hr. Kehrman n auch nur mißverständlich gemacht haben kann, die er aber widerlegen zu sollen glaubt.

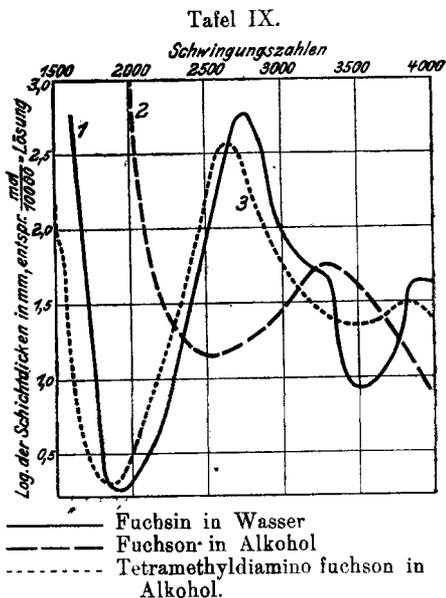
Valenzzersplitterungsformeln und durch die *meri*-chinoiden Formeln P. Pfeiffers mit stark ungesättigtem Zentralkohlenstoffatom als Farbzentrum, mit Hilfe von Konjunktionsformeln erklären: Wie bei den *aci* Nitrosalzen aus Trinitro-benzolen und Natriumäthylat mit der einfach-chinoiden Gruppe $:C_6H_4:NO_2Me$ nur noch eine zweite Nitrogruppe, aber ohne den z. B. für die *meri*-chinoiden Formeln wesentlichen zweiten Benzolrest durch das Alkalimetall zur Konjunktion gebracht wird und dann bereits die typische Absorption dieser violetten Salze erzeugt, genau so genügt bei den chinoiden Farbstoffen aus Aminoazobenzolen eine einzige zweite (phenylierte) Aminogruppe, um vermittels des Säureions zur Konjunktion gebracht zu werden und dann, allerdings wohl unter sekundärer Beteiligung des ungesättigten zentralen Stickstoffatoms, denselben eigentümlichen Typus der Absorption zu erzeugen, der auch den komplizierteren Fuchsinfarbstoffen zukommt.

Tetramethyldiamino-fuchson, $O:C_6H_4:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Dieses nach W. Schlenk¹⁾ dem Fuchsin hinsichtlich seiner Farbe sehr ähnliche Chinon zeigt nach Tafel IX — abgesehen von dem auch hier stark auxochromen Effekt der in das Fuchson eingeführten Aminogruppen — vor allem, daß das tetramethylierte Fuchson in alkoholischer Lösung dem Fuchsin auch hinsichtlich seiner Gesamtabsorption äußerst ähnlich ist, obgleich letzteres ein Salz, und ersteres ein indifferentere Stoff ist. Dies ist mit A. v. Baeyers

Oszillationsformel der Fuchsinfarbstoffe, wie der Autor selbst anerkannt hat, nicht vereinbar, aber ebensowenig mit H. Kaufmanns oben angeführter

Valenzzersplitterungsformel, oder wenigstens nicht in deren bisheriger Fassung. Denn danach sollen sich im Fuchsin



¹⁾ A. 368, 294.

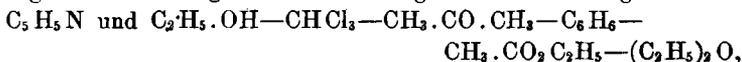
alle Atome bezw. Atomgruppen an der Salzbildung gleichzeitig betätigen und hierdurch die typische Absorption hervorbringen, während das Diamino-fuchson überhaupt kein Salz ist.

Wohl aber ist die hier begründete Annahme, daß diese Absorption durch Konjunktion einer chinoiden mit einer zweiten ähnlichen, aber nicht chinoiden Gruppe zu einer komplexen Verbindung hervorgerufen wird, ohne weiteres auf das Tetramethyldiamino-fuchson zu übertragen, indem man dessen Strukturformel zu der komplexen Formel $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{matrix} \leftarrow \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \\ \leftarrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix} \}$ erweitert. In dieser ist also das ungesättigte Chinonsauerstoffatom mit einer ungesättigten Aminogruppe durch Restaffinitäten ähnlich mit einander verbunden wie in den Nitranilinen, deren starke Lichtabsorption ebenfalls im wesentlichen auf einer solchen Konjunktion eines Nitro-Sauerstoffatoms mit der Aminogruppe im Sinne der Formel $\text{Ar} \begin{matrix} \leftarrow \text{NR}_2 \\ \leftarrow \text{NO}_2 \end{matrix} \}$ hervorgerufen wird. Und obgleich das Tetramethyldiamino-fuchson kein Salz ist, kann es doch durch diese Konjunktion als komplexe Verbindung den Farbstoffsalzen ebenso ähnlich werden, wie es z. B. das indifferente Trinitro-triammin-Kobalt $\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{matrix} \}$ den ihm nächstverwandten beiden komplexen Salzen $\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{matrix} \}$ K und $\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix} \}$ Cl als Verbindungsglied auch optisch ähnlich ist.

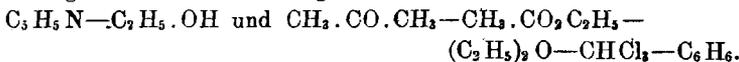
Diese Koordinationsformeln erklären auch die ohnedem nicht verständliche Tatsache, daß das Tetramethyldiamino-fuchson, obgleich ein chinoides Derivat des Diamino-triphenylmethans, doch optisch nicht dem Malachitgrün, sondern den chinoiden Salzen des Triamino-triphenylmethans sehr ähnlich ist. Denn die Konjunktionsformeln des Fuchsin und des Diamino-fuchsons gleichen sich darin — und unterscheiden sich dadurch von der des Malachitgrüns, daß sie außer der bei all diesen Stoffen anzunehmenden Konjunktion am dritten, von dieser Konjunktion nicht betroffenen Benzolrest noch eine Aminogruppe enthalten. Diese zeigt also bei beiden Stoffen denselben hypsochromen Effekt und stellt somit die typische Absorption der roten Fuchsinfarbstoffe her.

Das Tetramethyldiamino-fuchson ist optisch auch dadurch merkwürdig, daß es sich in verschiedenen indifferenten Medien mit sehr verschiedener Farbe löst; nämlich, wie schon W. Schlenk (l. c. S. 295) hervorhob, zwar in Alkohol mit bläulich-rot-er Fuchsinfarbe, dagegen in Benzol nur orangerot. Dieser Unterschied der Farbe soll auf Verschiedenheit des Dispersitätsgrades beruhen; die Benzollösung

sei deshalb kolloidal, weil sich aus ihr der Farbstoff mittels Bariumsulfat leicht ausschütteln läßt. Dem widersprechen aber folgende Beobachtungen. Die Lösungsfarbe des Diamino-fuchsons wechselt in anderen indifferenten Medien noch stärker und ist z. B. in Äther rein gelb, zeigt aber keine Beziehung zur Adsorbierbarkeit durch Bariumsulfat. So ergibt die Anordnung der Lösungsmittel nach Abnahme der Lösungsfarbe des Diamino-fuchsons von bläulich-rot über rot-orange und hellorange bis zu reinem gelb die Reihenfolge:



dagegen ihre Anordnung nach Zunahme der Adsorbierbarkeit des Diamino-fuchsons aus gleichkonzentrierten Lösungen durch Bariumsulfat die ganz andere Reihenfolge:

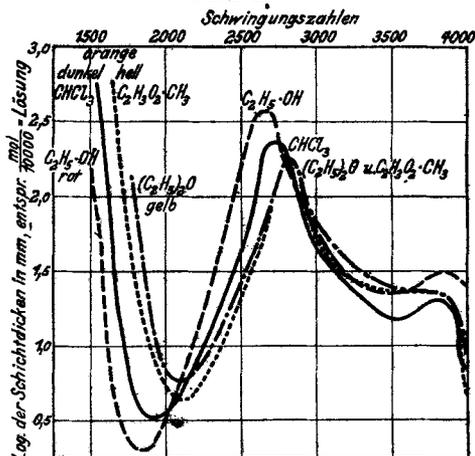


Danach ist also z. B. das Diamino-fuchson in Aceton und Benzol orange, wird aber aus der Acetonlösung gar nicht, dagegen aus der Benzollösung fast vollständig durch Bariumsulfat adsorbiert.

Da nun außerdem keine dieser Lösungen sich von den anderen durch typische Kolloideigenschaften unterscheidet, wird die Farbverschiedenheit dieser Lösungen nicht durch Verschiedenheit des Dispersitätsgrades hervorgebracht werden, zumal da nach meiner inzwischen erschienenen Arbeit¹⁾ derartige Farbänderungen organischer Farbstoffe und Indicatoren durch Veränderungen des Dispersitätsgrades in keinem Falle merklich beeinflusst werden.

Alle diese dem Auge recht verschieden erscheinenden Lösungen sind aber auch, wie Tafel X zeigt, von einander hinsichtlich ihrer Absorption nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden, indem mit Zunahme der sichtbaren Farbvertiefung von Gelb bis zu blau-

Tafel X.

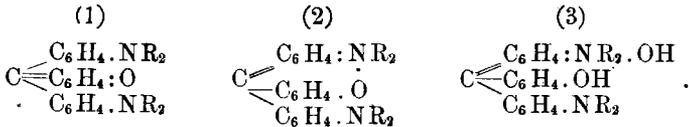


Tetramethyldiamino-fuchson in verschiedenen Lösungsmitteln.

¹⁾ Kolloid-Zeitschrift 15, 79–83 [1914].

stichigem Rot das Farbband zwar immer weiter nach dem Gebiete größerer Wellenlängen wandert und sich dabei gleichzeitig auch etwas vertieft, sonst aber nicht wesentlich verändert. Diese Farbveränderungen sind also nicht auf kolloidchemische, sondern auf rein chemische Veränderungen zurückzuführen.

Als solche könnte nun anscheinend vielleicht eine der Umwandlung des Diamino-fuchsons (1) durch Säuren zu Oxy-malachitgrün analoge Umlagerung, nämlich zu dem isomeren inneren Phenol-Ammoniumsalze (2) in Betracht kommen. Allein dies ist deshalb ausgeschlossen, weil letzteres das innere Anhydrid der Ammoniumbase des Oxy-bittermandelölgrüns (3) ist:



Diese Ammoniumbase müßte aber gleich dem Salze und dem Methoxy-malachitgrün grünrot sein und namentlich andere Lichtabsorption (s. Tafel V) besitzen, und auch deren Anhydrid könnte optisch nur diesen Salzen, nicht aber dem Fuchsin ähnlich sein.

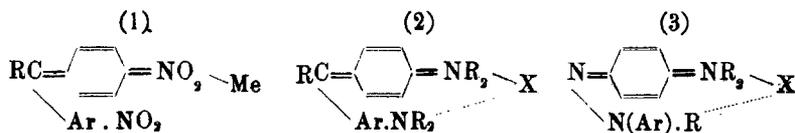
Vielleicht sind diese Farbveränderungen des Diamino-fuchsons durch Chromoisomerie zu erklären; also durch Übergang des roten. Stoffes in ein gelbes Isomeres mit Hilfe primär gebildeter Solvate ¹⁾ Diese Isomeren bzw. deren Solvate werden aber auch in Lösung verschieden beständig sein, und aus diesen Lösungen wird durch Oberflächenwirkung fein verteilter Stoffe wie Bariumsulfat das freie Diamino-fuchson um so leichter und vollständiger adsorbiert werden, je unbeständiger sie sind.

¹⁾ Der Vergleich der Farbveränderungen des Diamino-fuchsons durch Lösungsmittel und der Fuchsinfarbstoffe durch Säuren zeigt besonders eindringlich, wie unzulässig es ist, aus anscheinend gleichartigen Veränderungen der Farbe ohne Bestimmung der Gesamtabsorption auf bestimmte bzw. gleichartige chemische Veränderungen zu schließen, — was auch jetzt leider noch öfters geschieht. Denn obgleich das in Alkohollösung rote Tetramethyldiamino-fuchson durch Übergang in ätherische Lösung anscheinend ebenso gelb wird, wie das in Alkohollösung gleichfalls rote Fuchsin durch Übergang in stark saure Lösung, so handelt es sich trotz anscheinend ähnlicher Farbveränderung in beiden Fällen durchaus nicht um optisch (und somit auch chemisch) vergleichbare oder ähnliche Änderungen, sondern beim Diamino-fuchson um graduelle Änderungen (durch Bildung von Anlagerungsprodukten ohne wesentliche konstitutive Änderungen), beim Fuchsin dagegen um prinzipielle Änderungen durch Bildung der einfach-chinoiden dreisäurigen Salze aus dem komplex-chinoiden einsäurigen Salze.

durch Salzbildung intramolekular verändern kann. Auch seine Lösungen in Alkohol und Äther sind sehr wenig und sogar noch weniger von einander verschieden als Lösungen des gewöhnlichen Chinons in verschiedenen indifferenten Medien.

Zusammenfassung. Bei den chinoiden Säuresalzen aus Amino-triphenylmethanen wird ebenso wie bei den chinoiden Alkalisalzen und Nitro-triphenylmethanen der optische Haupteffekt, d. i. der eigentliche Farbstoffcharakter durch Einführung der zweiten salzbildenden Gruppe, aber auch nur durch diese, hervorgebracht. Die dritte Aminogruppe hat auf diese typische Absorption ebenso wie die dritte Nitrogruppe bei den *aci*-Nitro-triphenylmethansalzen nur einen untergeordneten Einfluß und wirkt bei den Triaminosalzen sogar schwach hypsochrom. Ein an Stelle des dritten Ammoniakrestes eingesetztes Hydroxyl oder Methoxyl bringt etwa den halben optischen Effekt hervor, erzeugt also im Oxy- und Methoxy-malachitgrün Mittelglieder zwischen Malachitgrün und Krystallviolett und wirkt auch sonst ähnlich, aber schwächer als die Aminogruppe. Tetramethyldiamino-fuchsin absorbiert in allen indifferenten Medien trotz seiner darin recht verschiedenen, von blaurot bis zu gelb wechselnden Farbe doch stets sehr ähnlich dem Fuchsin und verdankt diese fast nur durch Verschiebungen der Fuchsinkurve hervorgebrachte Verschiedenheit der Farbe nicht der Verschiedenheit des Dispersitätsgrads seiner zum Teil kolloidalen Lösungen.

Überraschend ähnlich sind den Fuchsinfarbstoffen die rotvioletten Salze aus Aminoazobenzolen. Hierdurch werden die neuerdings angezweifelte chinoiden Strukturformeln beider Farbstoffreihen bestätigt. Hrn. Kehrman's azoide Formeln der Azofarbstoffe sind als Ergebnisse einer ungenaueren, subjektiveren und deshalb irreführenden optischen Methode nicht richtig. Die wesentlichen optischen Ähnlichkeiten und Veränderungen dieser Farbstoffe lassen sich auf dieselben konstitutiven Ähnlichkeiten und Veränderungen zurückführen wie die der Salze aus aromatischen Polynitrokörpern. Wie die gelben Salze aus *aci*-Mononitro-triphenylmethan mit der einfach-chinoiden Gruppe $=C_6H_4=NO_2Me$ durch eine zweite Nitrogruppe zu den violetten konjugiert-chinoiden Salzen von der Komplexformel (1) werden, so werden die gleichfalls gelben Salze aus Monamino-triphenylmethan mit der einfach-chinoiden Gruppe $=C_6H_4=NR_2X$ durch eine zweite Aminogruppe zu den viel stärker absorbierenden (violettrotten bis grünen) konjugiert-chinoiden Farbstoffsalzen von der allgemeinen Komplexformel (2), denen sich auch die Amino-azosalze nach Formel (3) angliedern:



in welchem letzteren also die zweite (phenylierte) Aminogruppe durch Umlagerung des Amino-azobenzols bei der Salzbildung erzeugt wird. Die typische, komplizierte Lichtabsorption dieser Farbstoffe setzt sich also chemisch nur aus zwei wesentlichen Komponenten zusammen: 1. aus einem chinoiden und deshalb stark farbigen Ammoniumsalz-Komplex als »Chromophor« und sodann 2. aus einer an sich nicht farbigen Aminogruppe, die durch Konjunktion mit der chinoiden Gruppe zu einem starken »Auxochrom« wird. Durch andere Substituenten wird diese Farbstoff-Absorption zwar dem Augenschein nach öfters anscheinend recht wesentlich, ihrer spektralen Natur nach aber nur unwesentlich verändert. Diese sekundären optischen Effekte, z. B. die abnorme hypsochrome Wirkung der dritten Aminogruppe in den Triphenylmethanfarbstoffen, sowie die ähnliche, aber schwächere Wirkung von Hydroxyl und Methoxyl müssen noch unerklärt bleiben.

Sehr gut erklärt wird aber wieder die wesentliche optische Veränderung dieser Farbstoffe durch Säuren: letztere bilden mit der auxochrom wirkenden Aminogruppe Salze, sprengen dadurch die Konjunktion und zerstören damit den Farbstoff-Charakter, indem sie die konjugiert-chinoiden Salze in die gelben, einfach-chinoiden Salze verwandeln.

Schließlich noch ein Wort über den Wert und die Bedeutung dieser chinoiden Formeln von Farbstoffen, da sie neuerdings von mehreren Autoren modifiziert und kürzlich von Fierz und Koechlin (l. c.) durch Komplexformeln einfachster Art, z. B. für das Fuchsin durch die Formel $\text{Cl} \cdot [\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3]$, ersetzt worden sind. Gewiß sind die alten und auch meine neueren chinoiden Formeln unzulänglich. Aber dasselbe gilt, meist sogar in erhöhtem Grade, für die an deren Stelle eingeführten nicht-chinoiden Formeln. Denn wenn z. B. die chinoiden Formeln von den letztgenannten Autoren deshalb abgelehnt werden, weil »die Absorptionsspektren beider Körperklassen (der Chinone und der Fuchsinfarbstoffe) grundverschieden sind« (l. c. S. 213), so ist dem gegenüber doch hervorzuheben und hier nachgewiesen worden, daß sich diese Farbstoffe nicht nur chemisch, sondern auch optisch vom Chinon als komplizierte Substitutionsprodukte schrittweise ableiten lassen. Denn analog der chemischen Ableitung: Chinon \rightarrow Diaminochinon und Fuchson \rightarrow Diamino-fuchson \rightarrow Fuchsin verändern und komplizieren sich auch die Spektren dieser Chinonderivate so, daß aus dem Spektrum des Chinons allmählich das des Fuchsins hervor-

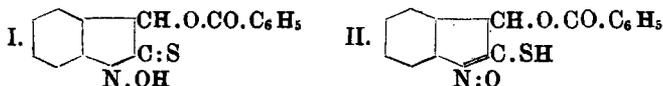
geht. Alle diese chemischen und optischen genetischen Beziehungen werden aber durch so einfache Komplexformeln wie die obige Fuchsinformel überhaupt nicht ausgedrückt, aber durch die konjugiert-chinoiden Formeln wenigstens im wesentlichen wiedergegeben. Außerdem lassen sich zwar diese letzteren, nicht aber die obigen einfachen Komplexformeln auf das dem Fuchsin äußerst ähnliche Diamino-fuchson übertragen; und wenn daher die älteren Oszillationsformeln der Fuchsinfarbstoffe seinerzeit wegen dieses Unvermögens aufgegeben worden sind, so ist dasselbe mit gleichem Recht gegenüber diesen neueren Formeln geltend zu machen. Nach alledem bleiben also meines Erachtens die durch den Begriff und Ausdruck der Konjunktion erweiterten chinoiden Formeln nach wie vor inhaltreicher und deshalb richtiger als alle solche Formeln, die die Ableitung vom Chinon und die nahen Beziehungen zum Diamino-fuchson nicht auszudrücken vermögen.

**65. August Albert und Leopold Hurtzig:
Neue Derivate in der Indol- und Indigo-Gruppe. Über Isatin.
(3. Abhandlung.)**

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule in München.]
(Eingegangen am 8. Januar 1919.)

In diesen Berichten (48, 474 [1915]) hat der eine von uns (Albert) die Synthese eines schwefelhaltigen Indolderivates, des *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindols, beschrieben und gezeigt, wie dieses Produkt sich leicht zu Farbstoffen vom Indirubin-Typus kondensieren läßt.

In einer weiteren Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ konnte nachgewiesen werden, daß dieser Indol-Abkömmling außer in der Thio-ketonform (I.) auch in einer isomeren Mercaptanform (II.) durch Derivate festzulegen war.



Dieses Produkt enthält in ringförmiger Bindung eine N:O-Gruppe, die, ähnlich wie ein Keton-Carbonyl, mit Phenylhydrazin und mit Phenylhydrazin-Derivaten reagiert.

Im Folgenden sollen die Umsetzungen des *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindols mit β -Naphthylhydrazin, ferner einige aus ihnen

¹⁾ A. 416, 240. Vergl. auch Z. Ang. 1917, A. 244