

Probe auf Schwefel und Halogen negativ; *Lassaigne*-Probe auf N positiv. $[\alpha]_D^{17} = -175,4^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ ($c = 1,4650$ in Chloroform)¹⁾.

14,855 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -2,57^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 24 Std. bei 20° und 0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet; Gewichtsverlust 0,33%.

4,172 mg Subst. gaben 9,567 mg CO₂ und 3,195 mg H₂O (*A.P.*)

2,892 mg Subst. gaben 0,343 cm³ N₂ (19°; 737 Torr) (*A.P.*)

C ₁₁ H ₁₈ O ₂ N ₂	Ber. C 62,83	H 8,63	N 13,33%
(210,27)	Gef. ,, 62,58	,, 8,57	,, 13,44%

Die Mikroanalysen wurden teils bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberg*, Graz (*S.W.*), teils bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (*A.P.*), ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Isolierungsmethode für Vitamin B₁₂ aus einem Leberextrakt-Trockenpräparat und aus einem Konzentrat aus Nebenprodukten der Streptomycinfabrikation beschrieben. Die wesentlichen Extraktionsstufen zur Gewinnung des Vitamins bestehen im Ausschütteln aus wässriger Lösung mit Phenol-Chloroform-Mischungen verschiedener Konzentration und in der Adsorption aus Methanolischer Lösung an Al₂O₃.

Pharmazeutische Anstalt und Organisch-chemische Anstalt
der Universität Basel.

39. Triphenylmethanfarbstoffe aus Thiodiphenylamin und Phenoxazin

von **R. Wizinger** und **S. Chatterjee**.

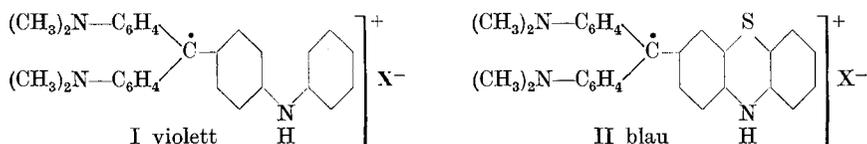
(14. XII. 51.)

Am 18. Dezember 1883 wurde der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent²⁾ erteilt, welches in der Geschichte der Farbenchemie einen bedeutenden Platz einnimmt. Es handelt sich um ein Verfahren „zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von tertiären alkylierten Amidoderivaten des Benzophenons mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen“. Erfinder waren *A. Kern* und *H. Caro*. Nach diesem Verfahren werden heute noch die klassisch gewordenen Triphenylmethanfarbstoffe Kristallviolett, Nachtblau und verschiedene Viktoriablaumarken fabriziert. In der Patentschrift wird u. a. auch erwähnt, dass bei der

¹⁾ Das Lactam des L-Leucyl-L-prolins (*E. Fischer & G. Reif*, *A.* **363**, 126 (1908)) zeigt Smp. 160°; $[\alpha]_D^{20} = -143,4^{\circ}$ (in Alkohol).

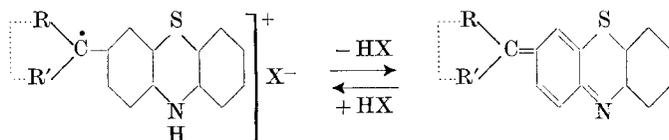
²⁾ D.R.P. 27789; Frdl. I, 80.

Kondensation von *Michler's* Keton mit Diphenylamin ein Violett erhalten wird. Am 29. Dezember 1895 liess sich die B.A.S.F. ein Zusatzpatent¹⁾ geben, welches die Darstellung blauer Farbstoffe aus *Michler's* Keton und Thiodiphenylamin sowie dessen N-Methyl- und Äthylhomologen schützte. Diese Farbstoffe scheinen jedoch nie in den Handel gekommen zu sein. Die Anbringung eines —S—Ringschlusses beim Übergang vom Diphenylaminfarbstoff I zum Thiodiphenylfarbstoff II hat auf die subjektive Farbe keinen sehr auffallenden Einfluss:



So erregte der Thiodiphenylaminfarbstoff auch kein wissenschaftliches Interesse und fand späterhin kaum mehr Beachtung.

Vor einer Reihe von Jahren stellte der eine von uns Vorversuche an zur Kondensation von einfachen aromatischen Ketonen, wie Benzophenon, Mono- und Dimethoxybenzophenon, ferner von Cumarin und Flavon mit Thiodiphenylamin²⁾. Alle diese Carbonylverbindungen, sogar das auxochromfreie Benzophenon, ergaben intensiv grüne Farbreaktionen. Wurde eine Probe des jeweiligen Reaktionsgemischs in alkoholischer Lösung mit Alkali versetzt, so traten Rotfärbungen von verschiedener Tönung auf; mit Säure kehrte stets das ursprüngliche Grün zurück. Dieses Verhalten sprach für die Annahme, dass sich durch Säureabspaltung zyklische Chinonimide bilden:

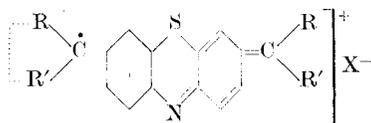


Sehr auffallend war die ungewöhnlich langwellige Absorption der grünen Lösungen; sie reichte in allen Fällen bis an den Beginn des Ultrarots. Auch die Farbtiefe der vermutlich chinoiden Basen war bemerkenswert. Es erhob sich die Frage, ob denn wirklich der Ringschluss mit —S— einen so erstaunlichen bathochromen Effekt hervorrufen könne. Analoge Erscheinungen aus anderen Farbstoffklassen scheinen nicht bekannt zu sein. Warum aber war dann das Kondensationsprodukt mit *Michler's* Keton nur blau? Oder hatten die grünen Farbsalze eine ganz andersartige Konstitution? Möglicherweise waren sie entstanden durch Kondensation von 2 Mol Carbonyl-

¹⁾ D.R.P. 36818; Frdl. I, 87.

²⁾ R. Wizinger, 1932.

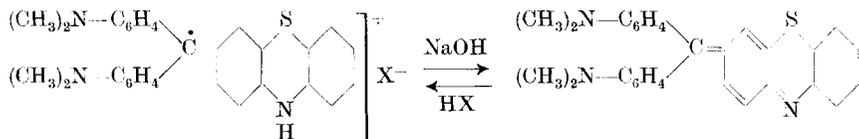
verbindung mit 1 Mol Thiodiphenylamin und entsprachen dem Formelbild:



Zur Aufhellung dieses ganzen Fragekomplexes haben wir nun die zur Diskussion stehenden Farbsalze in analysenreiner Form dargestellt.

Die Kondensation mit *Michler's* Keton mit Thiodiphenylamin erfolgte im wesentlichen nach den Angaben der Patentschrift, doch erwies es sich als zweckmässiger, anstatt mit Toluol zu verdünnen, einfach in einem Überschuss an Phosphoroxychlorid zu arbeiten. Durch vorsichtiges Eintragen des Reaktionsgemisches in kalten Alkohol und Umsatz mit Überchlorsäure wurde der Farbstoff als Perchlorat isoliert, welches sich durch Umkristallisieren aus Alkohol in analysenreine Form bringen liess. Die Analyse ergab einwandfrei (Bestimmung von C, H, N, S), dass Kondensation im Verhältnis 1:1 erfolgt war. Versuche, bei denen die Menge des Ketons bis zu 3:1 variiert wurde, führten immer wieder zum gleichen Produkt. Ein Kondensationsprodukt 2:1 liess sich nicht fassen.

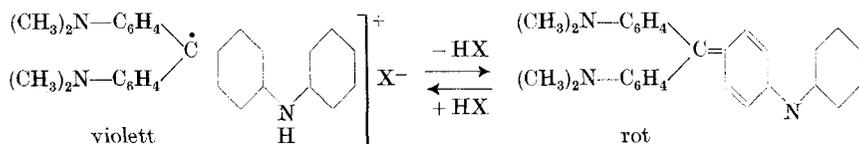
In Alkohol löst sich der Farbstoff rein blau. Auf Zusatz von NaOH wird die Farbe stumpfer und deutlich grünstichig. Gibt man nun etwas Benzol und dann viel Wasser hinzu, so geht das Säureabspaltungsprodukt mit violettstichig blauer Farbe in das Benzol; beim Ansäuern bildet sich das ursprüngliche Farbsalz zurück. Da dieses aber in Benzol unlöslich ist, wird jetzt die benzolische Schicht farblos und die wässrig-alkoholische Schicht wieder blau. Dieser Vorgang lässt sich durch folgendes Symbol wiedergeben:



Die Eisessiglösung zeigt zunächst am kurzwelligen Spektralende eine schwache Bande mit λ_{\max} 425 $m\mu$ und dann eine starke, ziemlich steile Bande mit λ_{\max} 605 $m\mu$. Merkwürdigerweise fällt die Bande nach der langwelligen Seite langsamer ab als nach der kurzwelligen Seite. Da dieses Phänomen bei der ersten Messung (im *Beckmann's*chen Spektrophotometer) an einer Lösung unbekanntes Gehaltes nicht allzu stark in Erscheinung trat, haben wir ihm zunächst keine grössere Bedeutung geschenkt.

Zur Ermittlung der optischen Wirkung des Ringschlusses mit —S—, stellten wir nun den analogen Farbstoff aus Diphenylamin her, in Anlehnung an die Angaben des eingangs erwähnten D.R.P. 27 789. Da der Farbstoff noch nicht exakt beschrieben ist, brachten wir das reine Produkt zur Analyse.

Das Absorptionsspektrum ist hier einfacher gebaut als beim Farbstoff aus Thiodiphenylamin. Im sichtbaren Gebiet ist nur eine einzige mässig steile Bande vorhanden, mit λ_{\max} 594/96 m μ . Umgekehrt wie beim Thiodiphenylaminfarbstoff ist diese auf der kurzwelligen Seite etwas flacher als auf der langwelligen Seite, was ja bekanntlich die Regel darstellt. Abgesehen von diesem anfänglich nicht besonders gewerteten Unterschied im Verlauf der Bandenäste schieben die beiden Farbstoffe doch sehr ähnlich zu sein. Der —S—Ringschluss bewirkt lediglich eine Verschiebung des Hauptmaximums von 595 nach 605 m μ . Etwas auffallender ist der bathochrome Effekt bei den chinoiden Säureabspaltungsprodukten. Die violette Lösung in Alkohol schlägt mit NaOH nach Rot um; mit Eisessig bildet sich die violette Farbe zurück:



In der chinoiden Base vertieft also der —S—Ringschluss die Farbe von Rot nach grünstichig Blau (in Alkohol; in Benzol violettblau). Aber auch dieser Effekt ist nur geringfügig im Vergleich zu den abnorm langwelligen Absorptionsbanden, die bei den Vorversuchen mit einfachen aromatischen Ketonen und Thiodiphenylamin beobachtet worden waren.

Wir brachten nunmehr Benzophenon, Anisylphenylketon, Dianisylketon, Dimethylaminobenzophenon, Cumarin und Flavon sowohl mit Thiodiphenylamin als auch mit Diphenylamin zur Kondensation. Um auch noch den Einfluss des analogen —O—Ringschlusses studieren zu können, zogen wir ausserdem das Phenoxazin heran. Beim Dimethylaminobenzophenon genügte wie bei *Michler's* Keton Phosphorochlorid allein als Kondensationsmittel. Bei Benzophenon, Anisylphenyl- und Dianisylketon musste noch Zinkchlorid zugesetzt werden. Im Falle des Benzophenons erwies es sich als zweckmässig, das Keton zuerst in sein Dichlorid zu überführen. Flavon kondensierte mit POCl₃ allein, beim Cumarin war wieder Zinkchlorid erforderlich. Während diese beiden Komponenten mit Thiodiphenylamin und Phenoxazin unter Bildung tiefgrüner Farbsalze reagierten, ging die Reaktion mit Diphenylamin in anderer Weise vor sich. Es trat zunächst rote Farbe auf, doch bei der Reinigung wurden die Produkte

immer heller. Möglicherweise hatte in der Hauptsache Kondensation an der —NH— Gruppe stattgefunden. Um dies zu verhüten, benutzten wir nun N-Methyldiphenylamin. Hier fand offensichtlich normale Kondensation in der p-Stellung zur Phenylmethylaminogruppe statt; mit Cumarin wurde ein rotviolettes, mit Flavon ein violettblaues Farbsalz erhalten.

Wenn auch die Kondensationen durchwegs glatt vor sich gingen und viele Perchlorate schön kristallisierten, bedurfte es in manchen Fällen doch besonderer Sorgfalt und Vorsicht, bis die Präparate ganz analysenrein waren.

In der folgenden Tab. sei zunächst ein knapper Überblick über die neuen Farbsalze aus aromatischen Ketonen gegeben. Unter a) ist die Lösungsfarbe in dem in der Klammer genannten Medium angeführt, unter b) das Hauptmaximum im gleichen Lösungsmittel:

	a) rot (Alkohol) b) 493 m μ	blau (Eisessig) 620 m μ	grün (Eisessig)
	a) rotviolett (Eisessig) b) 541 m μ	blaugrün (Eisessig) 658 m μ	grün (Eisessig) 707 m μ
	a) rotviolett (Eisessig) b) 554 m μ	grün (Eisessig) 675 m μ	grün (Eisessig) 720 m μ
	a) grün (Eisessig) b) 622 m μ	grün (Eisessig) 715 m μ	grün (Eisessig) 715 m μ
	a) violett (Alkohol) b) 595 m μ	blau (Eisessig) 596 m μ	blau (Eisessig) 605 m μ

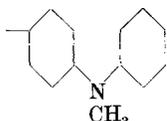
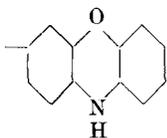
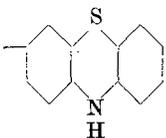
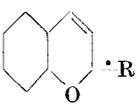
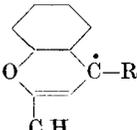
Was zunächst in die Augen springt, ist — mit Ausnahme der Farbstoffe aus *Michler's* Keton — die ungeheure Farbvertiefung, welche der Ringschluss mit Schwefel hervorruft. Beim Farbsalz aus Benzophenon und Thiodiphenylamin konnte das Absorptionsmaximum wegen der Zeretzlichkeit des gelösten Farbsalzes nicht bestimmt werden. Immerhin zeigt die grüne Farbe der Lösung gegenüber dem Rot des Diphenylaminfarbstoffs, dass der bathochrome Effekt sich etwa in der gleichen Grössenordnung bewegt wie bei den Farbstoffen aus Methoxybenzophenon. Hier beträgt er rund 165 m μ , ebenso bei

denjenigen aus Dianisylketon. Interessanterweise sinkt er auf 90 m μ bei den Farbstoffen aus Dimethylaminobenzophenon, ein Betrag, der aber immerhin noch sehr erheblich genannt werden darf, besonders im Hinblick auf die 10 m μ Differenz in der Reihe von *Michler's* Keton.

Der Ringschluss mit Sauerstoff erzeugt ebenfalls eine sehr starke Farbvertiefung. Die Farbstoffe aus Phenoxazin ähneln denjenigen aus Thiodiphenylamin sehr, wenn auch ein gewisser hypsochromer Effekt gegenüber den letzteren zu beobachten ist. Der Farbstoff aus Benzophenon und Thiodiphenylamin ist grün, derjenige aus Phenoxazin blau. Bei den Farbstoffen aus Monomethoxy- und Dimethoxybenzophenon beträgt der hypsochrome Effekt rund 50 m μ , bei den Farbstoffen aus Dimethylaminobenzophenon ist er unwesentlich geworden.

Wiederum jedoch scheint der Farbstoff aus *Michler's* Keton und Phenoxazin völlig aus der Reihe zu fallen. Er hat nahezu das gleiche Maximum wie der Diphenylaminfarbstoff, nur erscheint die Absorptionsbande auf der langwelligen Seite abgeflacht. Wir standen also wieder genau vor dem gleichen Dilemma wie beim Farbstoff aus *Michler's* Keton und Thiodiphenylamin.

Auch bei den neuen Pyryliumsalzen offenbart sich die ausserordentlich starke farbvertiefende Wirkung beim Übergang vom Diphenylamin zum Phenoxazin und Thiodiphenylamin:

R =			
	CH ₃	O H	S H
	a) rotviolett (Eisessig)	blau (Ameisensäure)	blaugrün (Eisessig)
X ⁻	b) 537 m μ	650 m μ	673 m μ
	a) blaugrün (Eisessig)	blaugrün (Ameisensäure)	grün (Ameisensäure)
X ⁻	b) 589 m μ	695 m μ	695 m μ

Der nach allen Erfahrungen aus anderen Farbstoffklassen nur relativ geringfügige Einfluss der mit dem Methyldiphenylamin eingeschleppten CH₃-Gruppe darf in diesem Rahmen ausser acht gelassen werden.

Viel deutlicher noch als in den Zahlenwerten für die Absorptionsmaxima kommt der überraschend stark farbvertiefende Einfluss der Phenoxazin- und Thiodiphenylamin-Komponente in der Gestalt der Absorptionsbanden zum Ausdruck. Die Absorptionsverhältnisse bei

den Farbstoffen aus Diphenylamin sind durchaus normal. Dies gilt auch für den hypsochromen Effekt beim Übergang vom Farbstoff aus Dimethylaminobenzophenon (λ_{\max} 622 $m\mu$) zu dem aus *Michler's* Keton (λ_{\max} 595 $m\mu$), der dem Farbrückgang beim Übergang vom Malachitgrün (λ_{\max} 616 $m\mu$) zum Kristallviolett (λ_{\max} 591 $m\mu$) völlig entspricht (Wirkung des 3. Auxochroms). Die Hauptbanden sind ganz allgemein mässig breit und ziemlich symmetrisch, mit etwas steilerem Abfall nach längeren Wellen. Wir verwendeten zur qualitativen Charakterisierung Lösungen, die im Gebiet des Maximums eine Transparenz von ca. 30% zeigten. Alle diese Lösungen erreichen bei 700 $m\mu$ wieder eine Transparenz von mindestens 95%. Das rote Spektralende wird ungeschwächt durchgelassen. Auch in der Thiodiphenylaminreihe benutzten wir Lösungen mit ca. 30% Transparenz im Maximum. Hier ist dann das Bild ganz andersartig: Mit Ausnahme des Farbstoffs aus *Michler's* Keton ist immer eine ungeheuer breite, flache Bande vorhanden, die etwa zwischen 475 und 530 $m\mu$ aufzusteigen beginnt und den ganzen langwelligen Teil des Spektrums überdeckt. Die flachen Maxima liegen rund zwischen 670 und 720 $m\mu$. Dann sinkt die Bande jeweils ziemlich gleichmässig wieder ab und dringt dabei ziemlich tief in das Ultrarot vor. Bei 800 $m\mu$ herrscht bei den meisten Farbsalzen der Thiodiphenylaminreihe noch eine Undurchlässigkeit von stark 50%; erst in der Gegend von 900 $m\mu$ wird eine Transparenz in der Grössenordnung von 90% wieder erreicht. Die Kurven der Phenoxazinreihe zeigen den gleichen Typ, nur ist entsprechend der Lage der Maxima zwischen 620 und 715 $m\mu$ ein gewisser hypsochromer Effekt eingetreten.

Bei rund 30% Transparenz im Maximum sehen demgegenüber die Banden der blauen Farbstoffe aus *Michler's* Keton wesentlich geringfügiger aus. Sie ähneln sehr der Kurve des violetten Diphenylaminfarbstoffs; es kommt lediglich der schleppende Gang im langwelligen Gebiet hinzu.

Schliesslich haben wir die Absorptionskurven der drei Farbstoffpaare aus *Michler's* Keton und Dimethylaminobenzophenon quantitativ ausgemessen. Das Resultat brachte — zumindest im wesentlichen — die Lösung der bisherigen Diskrepanz: Die Farbstoffe aus Dimethylaminobenzophenon und Thiodiphenylamin bzw. Phenoxazin besitzen ein deutlich schwächeres Maximum als der Diphenylaminfarbstoff:

Farbstoff aus Dimethylaminobenzophenon	bei λ_{\max}	log ϵ
+ Diphenylamin	622,5 $m\mu$	4,92
+ Thiodiphenylamin	715 $m\mu$	4,46
+ Phenoxazin	715 $m\mu$	4,32

Beim Diphenylaminfarbstoff sinkt die Kurve nach dem langwelligeren Gebiet steil ab: Bei 750 $m\mu$ ist $\log \varepsilon$ nur noch 2,30.

Dagegen ist $\log \varepsilon$	bei 750 $m\mu$	800 $m\mu$	900 $m\mu$
Beim Farbstoff aus Phenoxazin	4,25	3,90	2,75
Beim Farbstoff aus Thiodiphenylamin	4,40	4,20	3,14

Stellen wir nun die Werte der Farbstoffe aus *Michler's* Keton einander gegenüber:

Farbstoff aus:	$\log \varepsilon$ bei: λ_{\max}	750	800 $m\mu$
Diphenylamin ...	4,89 (594 $m\mu$)	2,10	2,05
Phenoxazin	4,90 (595 $m\mu$)	3,95	3,50
Thiodiphenylamin	4,73 (605 $m\mu$)	3,75	3,22

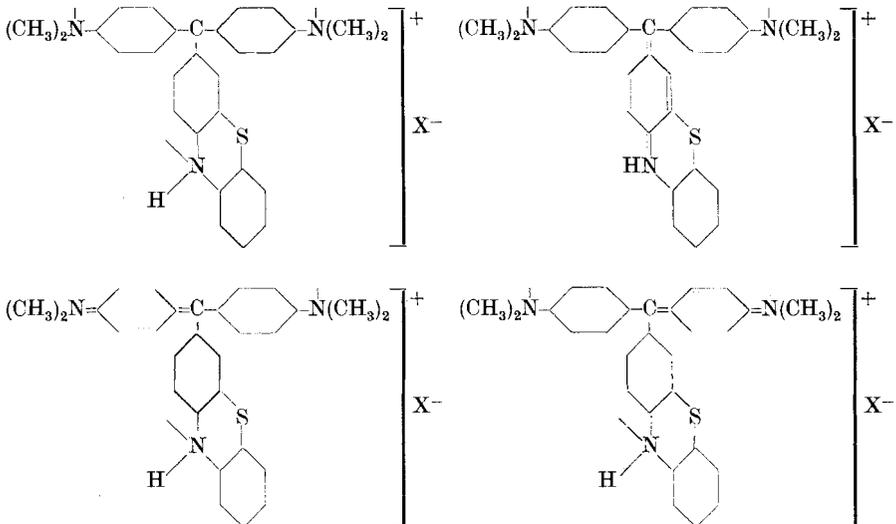
Daraus ergibt sich folgendes klares Bild: Alle drei Farbstoffe aus *Michler's* Keton besitzen in der Gegend von 600 $m\mu$ ein Maximum, das stärker ausgeprägt ist als das langwellige Maximum der Farbstoffe aus anderen Ketonen und Thiodiphenylamin und Phenoxazin. Ausserdem kommt aber für die Farbstoffe aus *Michler's* Keton und Thiodiphenylamin bzw. Phenoxazin noch die für alle Thiodiphenylamin- und Phenoxazinfarbstoffe typische Absorption im langwelligeren Rot und beginnenden Ultrarot dazu. Beide Banden überlagern sich. Die breite, langwellige Bande ist etwas weniger ausgeprägt als bei den Farbstoffen aus anderen Ketonen. Vielleicht ist dieser Ausfall durch das Auftreten der steilen Bande bei 600 $m\mu$ zu erklären. Dass die Farbstoffe aus *Michler's* Keton aus der Reihe zu fallen schienen, findet nun seine Aufklärung darin, dass die Lösungen mit gleicher Transparenz im Maximum weniger konzentriert waren als diejenigen der Farbstoffe aus anderen Ketonen und Thiodiphenylamin bzw. Phenoxazin.

Der Vollständigkeit halber sei noch in folgender Tab. (S. 354) ein Überblick gegeben über die Farbumschläge bei der Zugabe von Alkali zu den alkoholischen Lösungen der neuen Farbsalze: a) bedeutet den Farbton des Farbsalzes; b) die Farbe der alkalischen Lösung, d. h. des Chinonimids.

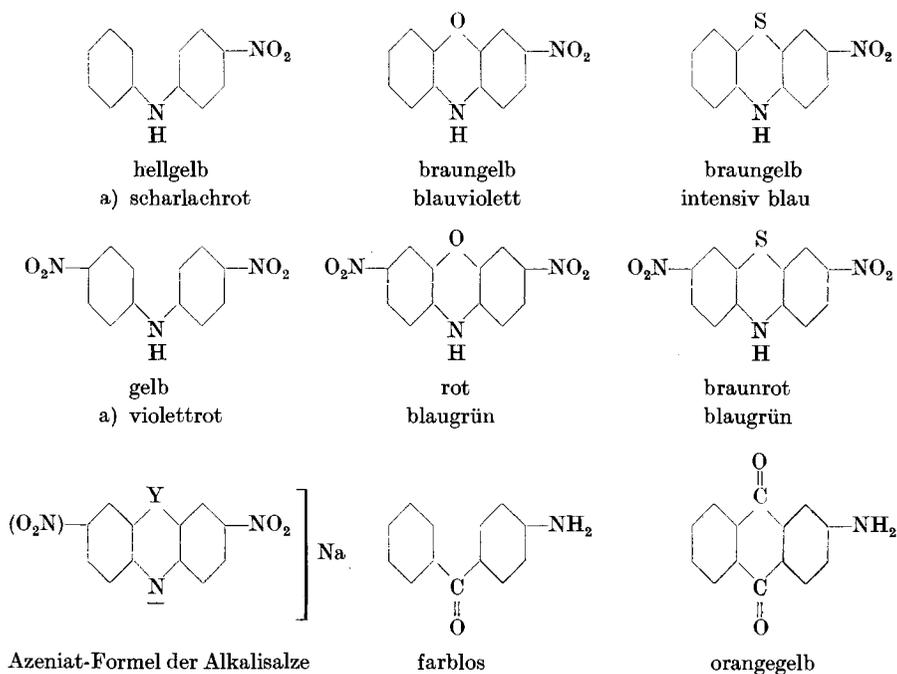
Wir entnehmen dieser Zusammenstellung, dass auch in den Chinonimiden der Ringschluss mit —O— bzw. —S— kräftig bathochrom wirkt, wenn auch nicht die enormen Effekte wie in den Farbsalzen erreicht werden. Für das Auftreten des Maximums bei 600 $m\mu$ kann man beim heutigen Stand der Erkenntnis die Vermutung aussprechen, dass in den Farbsalzen aus *Michler's* Keton auch ein Ausgleich der Elektronendichte möglich ist zwischen den beiden Dimethylaminogruppen über die beiden Phenylkerne und das zentrale

	a) rot b) gelb	blau orange	grün blaustichig rot
	a) rotviolett b) orangegelb	blaugrün rot	grün karminrot
	a) rotviolett b) orange	grün blaurot	grün violettrot
	a) grün b) rot	grün violett	grün violett
	a) violett b) rot	blau violettblau	blau grünstichig blau

C-Atom, ähnlich wie bei den Salzen des *Michler'schen* Hydrols. Die breite, langwellige Bande hätte die gleiche Ursache wie bei den Farbstoffen aus anderen Ketonen, nämlich im Ausgleich der Elektronendichte unter Mitbeteiligung des Thiodiphenylamin- bzw. Phenoxazinsystems. Man kann diese Beziehungen in grober Annäherung durch folgende Extremformeln symbolisieren:



Wenn sich nun auch die Farbstoffe aus *Michler's* Keton zwanglos einreihen, so bleibt doch ein anderes Problem ungelöst, nämlich die Frage: Warum bewirkt hier der Ringschluss durch —O— oder —S— einen so ungeheuren bathochromen Effekt? Das bisherige Material reicht zur Beantwortung dieser Frage noch nicht aus. Es sei nur hervorgehoben, dass Thiodiphenylamin und Phenoxazin gewissermassen das Gegenstück zum Anthrachinon darstellen. Im Anthrachinon sind zwei Benzolringe durch zwei Chromophore (azidifizierende Gruppen) verknüpft, im Thiodiphenylamin und Phenoxazin durch zwei Auxochrome. Wie nun das Anthrachinon auf Auxochrome sehr viel stärker anspricht als Benzophenon, so sprechen auch Thiodiphenylamin und Phenoxazin auf Chromophore stärker an als Diphenylamin. Dies geht aus folgender kleinen Zusammenstellung deutlich hervor:



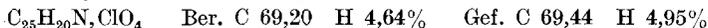
Unter a) sind die Lösungsfarben in Alkali angegeben. Mit Alkali geht das Auxochrom —NH— in die noch stärker wirksame Form —N⁻— (Azeniation) über. Für die nähere theoretische Erörterung all dieser Beziehungen fehlt an dieser Stelle aber leider der Raum.

Experimenteller Teil.

I. Farbsalze aus Benzophenon. a) *Perchlorat des Diphenylcarbenium-diphenylamins.* 2,36 g Benzophenonchlorid, 2 g Zinkchlorid und 10 cm³ Phosphoroxychlorid werden eine halbe Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann werden 1,69 g Diphenylamin zugegeben. Nach 3stündigem Erwärmen wird in Wasser gegossen und die resultierende

harzige Masse in Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von 3 cm³ Überchlorsäure (60-proz.) fällt das Farbsalz aus. Umkristallisieren aus Alkohol (unter Zusatz von etwas Überchlorsäure). Glänzende, schwarzrote Kriställchen. Zersp. 238°.

Lösungsfarbe: Rot. Die Farbsalze sind im allgemeinen unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, mässig löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol. Wo nicht anders bemerkt, bezieht sich die Angabe der Lösungsfarbe auf diese Medien. Bezüglich der Absorptionsmaxima sei auf den theoretischen Teil verwiesen. Alkoholische Lösung + NaOH: gelb; mit Säure wieder rot. In konz. Schwefelsäure gelbgrüne Lösung; + H₂O: rot. In Pyridin farblose Lösung.



b) *Perchlorat des Diphenylcarbenium-thiodiphenylamins*. Analog a) mit 2 g Thiodiphenylamin¹⁾. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelviolett glänzende Kriställchen. Zersp. 236°.

Lösungsfarbe: Intensives Grün. Die verdünnte alkoholische Lösung ist blaurot (Säureabspaltung), bei Säurezusatz tiefgrün. In konz. Schwefelsäure: braune Lösung; + H₂O: brauner Niederschlag. In Pyridin: rotviolett (Säureabspaltung).



c) *Perchlorat des Diphenylcarbenium-phenoxazins*. Analog a) mit 1,83 g Phenoxazin²⁾. Umkristallisieren aus Eisessig. Braunviolette Kriställchen. Zersp. 251°.

Lösungsfarbe: Blau. Alkoholische Lösung + NaOH: orange; + Säure: blau. In Pyridin: orange (Säureabspaltung). In konz. Schwefelsäure grünlichblaue Lösung; + H₂O: blau.

II. Farbsalze aus Methoxybenzophenon. a) *Perchlorat des Methoxydiphenylcarbenium-diphenylamins*. Durchführung der Kondensation mit 2,12 g p-Methoxybenzophenon, 2 g Zinkchlorid, 10 cm³ Phosphoroxychlorid und 2 g Diphenylamin wie bei Ia, ebenso die Überführung in das Perchlorat. Das Rohperchlorat wird getrocknet, mehrfach mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Metallisch grün glänzende, dunkle Kriställchen. Zersp. 217°.

Lösungsfarbe: Rotviolett. Alkoholische Lösung + NaOH: orangegelb, mit Säure wieder rotviolett. In konz. Schwefelsäure gelb; + H₂O: violett. In Pyridin farblose Lösung.



b) *Perchlorat des Methoxydiphenylcarbenium-thiodiphenylamins*. Durchführung der Kondensation wie bei IIa mit 2 g Thiodiphenylamin. Das mit Wasser abgeschiedene Kondensationsprodukt wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann erst in Alkohol aufgenommen. Überführung in das Perchlorat wie üblich. Umkristallisieren aus Alkohol. Schwarze, blauviolett glänzende Kriställchen. Zersp. 249°.

Lösungsfarbe: Intensives Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: karminrot; + Säure: wieder grün. In konz. Schwefelsäure braune Lösung; + H₂O: schmutzig grün. In Pyridin rote Lösung.



c) *Perchlorat des Methoxydiphenylcarbenium-phenoxazins*. Kondensation wie bei vorigem Präparat mit 1,82 g Phenoxazin. Das Gemisch wird erst in Eisessig aufgenommen und dann in Wasser gegossen. Das Kondensationsprodukt fällt zunächst ölig aus, wird aber nach einiger Zeit fest. Dann wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, in Eisessig gelöst und wie üblich in das Perchlorat übergeführt. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelviolette, kupfrig glänzende Kristalle. Zersp. 140°.

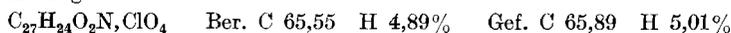
Lösungsfarbe: Blaugrün. Alkoholische Lösung + NaOH: rot; mit Säure wieder blaugrün. In konz. Schwefelsäure braune Lösung; + H₂O: blaugrün. In Pyridin orange-rote Lösung.

¹⁾ *Lannung*, Arch. Pharm. Chem. **48**, 141 (1941).

²⁾ *Granik, Michaelis & Schubert*, Am. Soc. **52**, 1803 (1940).

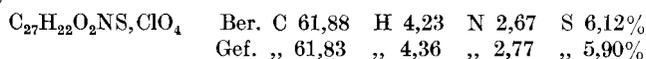
III. Farbsalze aus Dianisylketon. a) *Perchlorat des Dianisylcarbenium-diphenylamins*. Kondensation wie bei Ia mit 2,42 g Dianisylketon, 2 g Zinkchlorid, 10 cm³ Phosphoroxychlorid und 2 g Diphenylamin; ebenso Überführung in das Perchlorat. Das ausgefallene Farbsalz wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet, dann mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Goldiggrün glänzende Kriställchen. Zersp. 181°.

Lösungsfarbe: Rotviolett. Alkoholische Lösung + NaOH: orange; mit Säure wieder violett. In konz. Schwefelsäure orangegelbe Lösung; + H₂O: blauviolett. In Pyridin farblose Lösung.



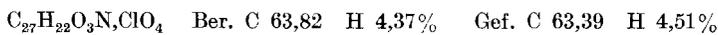
b) *Perchlorat des Dianisylcarbenium-thiodiphenylamins*. Darstellung ausgehend von 2,42 g Dianisylketon und 2 g Thiodiphenylamin wie unter Ia angegeben. Das rohe Perchlorat wird mit Äther und dann mit Benzol ausgewaschen. Umkristallisieren aus Alkohol. Metallisch glänzende, dunkelviolette Nadeln. Zersp. 149°.

Lösungsfarbe: Intensives Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: violett; mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure rote Lösung; + H₂O: schmutzig grün. In Pyridin rote Lösung.



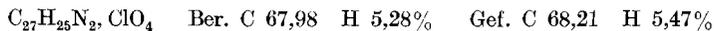
c) *Perchlorat des Dianisylcarbenium-phenoxazins*. Kondensation von 2,42 g Dianisylketon und 1,82 g Phenoxazin wird wie bei den vorhergehenden Präparaten durchgeführt. Reaktionsgemisch erst in Eisessig aufnehmen und dann in Wasser giessen. Überführung in das Perchlorat in Eisessiglösung (vgl. II b). Umkristallisieren aus Eisessig. Schwarze, bläulich glänzende Kriställchen. Zersp. 257°.

Lösungsfarbe: Intensives Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: blaurot, mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure orangerote Lösung; + H₂O: grün. In Pyridin blaurote Lösung.



IV. Farbsalze aus Dimethylaminobenzophenon. a) *Perchlorat des Dimethylaminodiphenylcarbenium-diphenylamins*. 2,25 g Dimethylaminobenzophenon¹⁾ und 1,69 g Diphenylamin werden mit 10 cm³ Phosphoroxychlorid 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene harzige Kondensationsprodukt wird in Alkohol aufgenommen und die Lösung mit 3 cm³ Überchlorsäure (60-proz.) versetzt. Das ausgefallene Farbsalz wird aus Alkohol umkristallisiert. Schön grün glänzende Kriställchen. Zersp. 158°.

Lösungsfarbe: Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: rot; mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure orangerote Lösung; + H₂O: Erst rot, dann blau. In Pyridin grüne Lösung.



b) *Perchlorat des Dimethylaminodiphenylcarbenium-thiodiphenylamins*. Kondensation von 2,25 g Dimethylaminobenzophenon und 2 g Thiodiphenylamin wie bei IVa. Das beim Zersetzen mit Wasser sich in fester Form ausscheidende Kondensationsprodukt wird mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Weiterverarbeitung wie bei IVa. Umkristallisieren aus Nitrobenzol + Tetrachlorkohlenstoff. Glänzende, dunkelgrüne Kriställchen. Zersp. 142°.

Lösungsfarbe: Intensives Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: violett; mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure laubgrüne Lösung; + H₂O: laubgrün. In Pyridin schmutzig grüne Lösung.



c) *Perchlorat des Dimethylaminodiphenylcarbenium-phenoxazins*. Kondensation von 2,25 g Dimethylaminobenzophenon und 1,83 g Phenoxazin wie bei IVa und b. Das Kondensationsgemisch wird erst in Eisessig aufgenommen und dann in Wasser gegeben.

¹⁾ Org. Syn. Coll. Vol. I (1932), 211.

Weiterverarbeitung wie bei IVa. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene Perchlorat wird in Ameisensäure (85-proz.) bei gew. Temperatur gelöst und mit überchlorsäurehaltigem Wasser vorsichtig ausgefällt. Dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver. Beginnende Zersetzung bei 180°.

Lösungsfarbe: Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: violett; mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure grünblaue Lösung; + H₂O: grün. In Pyridin violette Lösung.

V. Farbsalze aus *Michler's* Keton. a) *Perchlorat des Bis-dimethylaminophenyl-carbenium-diphenylamins*. Darstellung aus 2,68 g *Michler's* Keton und 1,69 g Diphenylamin nach der Vorschrift für IVa. Umkristallisieren aus Alkohol. Goldig grün glänzende Nadeln. Zersp. von 248° ab.

Lösungsfarben: Violett bis Blauviolett. Alkoholische Lösung + NaOH: rot; mit Säure wieder violett. In konz. Schwefelsäure rote Lösung; + H₂O: blau. In Pyridin blauviolette Lösung.

C₂₉H₃₀N₃, ClO₄ Ber. C 66,97 H 5,81% Gef. C 66,99 H 5,91%

b) *Perchlorat des Bis-dimethylaminophenylcarbenium-thiodiphenylamins*. 2,68 g *Michler's* Keton und 2 g Thiodiphenylamin werden in 20 cm³ Phosphoroxylechlorid 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen. Das ausgefallene Farbstoffchlorid wird mit Wasser gut ausgewaschen und bei gew. Temperatur getrocknet. Dann wird es in kaltem Alkohol gelöst. Mit 60-proz. Überchlorsäure (3 cm³) wird das Perchlorat ausgefällt. Umkristallisieren aus Alkohol. Metallisch glänzende, dunkelviolette Kriställchen. Zersp. 231°.

Lösungsfarbe: Blau. Alkoholische Lösung + NaOH: stumpfer und grünstichig; nach Zugabe von Wasser löst sich das Säureabspaltungsprodukt in Benzol violettstichig blau. In konz. Schwefelsäure grüne Lösung; + H₂O: wieder blau. In Pyridin blaugrüne Lösung.

C₂₃H₂₃N₃S, ClO₄ Ber. C 63,32 H 5,13 N 7,64 S 5,83%
Gef. „ 63,11 „ 5,38 „ 7,38 „ 5,67%

c) *Perchlorat des Bis-dimethylaminophenyl-carbenium-phenoxazins*. Darstellung wie bei b) aus 2,68 g *Michler's* Keton und 1,83 g Phenoxazin. Vor dem Eingiessen in Wasser wird das Reaktionsgemisch erst in Eisessig aufgenommen. Das Perchlorat lässt sich reinigen durch Lösen in Nitrobenzol und Übersichten mit Benzol. Tiefviolettes, metallisch glänzendes Pulver. Beginnende Zersetzung bei 192°.

Lösungsfarbe: Blau. Alkoholische Lösung + NaOH: violettblau; mit Säure wieder rein blau. In konz. Schwefelsäure blaugrüne Lösung; + H₂O: blau. In Pyridin blaue Lösung.

VI. Farbsalze aus Cumarin. a) *Perchlorat des α-Benzopyrylium-N-methyldiphenylamins*. Darstellung nach der Vorschrift für Ia aus 1,46 g Cumarin und 1,82 g N-Methyldiphenylamin. Metallisch dunkelgrün glänzende Kriställchen. Zersp. 191°.

Lösungsfarbe: Rotviolett. Alkoholische Lösung + NaOH: farblos; mit Säure wieder rotviolett. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung; + H₂O: violett. In Pyridin erst rotviolett, dann schwach gelb.

C₂₂H₁₈ON, ClO₄ Ber. C 64,14 H 4,41% Gef. C 64,00 H 4,31%

b) *Perchlorat des α-Benzopyrylium-thiodiphenylamins*. Kondensation von 1,46 g Cumarin und 2 g Thiodiphenylamin wie bei a), ebenso Überführung in das Perchlorat. Dieses trocknen, mit Äther auswaschen und aus Ameisensäure (85-proz.) umkristallisieren. Metallisch glänzende Nadeln. Zersp. 285°.

Lösungsfarbe: Blaugrün. Alkoholische Lösung + NaOH: gelb; mit Säure wieder blaugrün. In konz. Schwefelsäure rubinrote Lösung; + H₂O: braun, dann grüner Niederschlag. In Pyridin gelbe Lösung.

C₂₁H₁₄ONS, ClO₄ Ber. C 58,94 H 3,29% Gef. C 58,78 H 3,47%

c) *Perchlorat des α-Benzopyrylium-phenoxazins*. Kondensation von 1,46 g Cumarin und 1,83 g Phenoxazin wie bei a). Reaktionsgemisch in Eisessig aufnehmen, dann Weiterverarbeitung wie bei a). Perchlorat aus Nitrobenzol unkrist. dunkelviolette, metallisch glänzende Nadelchen. Zersp. ca. 277°.

Lösungsfarbe: Blau. Alkoholische Lösung + NaOH: erst violett, dann schwach gelbgrün; mit Säure wieder blau. In konz. Schwefelsäure blaurote Lösung; + H₂O: blau. In Pyridin erst blau dann gelb.

C₂₁H₁₄O₂N, ClO₄ Ber. C 61,23 H 3,43% Gef. C 61,23 H 3,51%

VII. Farbsalze aus Flavon. a) *Perchlorat des Flavylum-N-Methyldiphenylamins*. Kondensation von 2,22 g Flavon und 1,82 g N-Methyldiphenylamin wie bei Ia. Reaktionsgemisch in Eisessig aufnehmen, dann wieder verarbeiten wie bei Ia. Metallisch glänzende, schwarzviolette Nadelchen. Zersp. 229°.

Lösungsfarbe: Blauviolett. Alkoholische Lösung + NaOH: farblos; mit Säure wieder blauviolett. In konz. Schwefelsäure hellgrüne Lösung; + H₂O: blauviolett. In Pyridin erst blau, dann hellgelb.

C₂₈H₂₂ON, ClO₄ Ber. C 68,90 H 4,55% Gef. C 68,95 H 4,57%

b) *Perchlorat des Flavylum-thiodiphenylamins*. 2,22 g Flavon, 2 g Thiodiphenylamin und 20 cm³ Phosphoroxychlorid werden 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Ganze wird in Eisessig aufgenommen. Beim Eingießen in Wasser fällt das Farbstoffchlorid aus. Es wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Ameisensäure (85-proz.) gelöst. Mit 3 cm³ Überchlorsäure (60-proz.) wird das Perchlorat abgeschieden. Es wird zweimal aus Ameisensäure und einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Intensiv grünes, mikrokristallines Pulver. Zersp. 271°.

Lösungsfarbe: Grün. Alkoholische Lösung + NaOH: gelb; mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure braunrote Lösung; + H₂O: grüner Niederschlag. In Pyridin schwach gelbe Lösung.

C₂₇H₁₈ONS, ClO₄ Ber. C 64,34 H 3,60% Gef. C 64,56 H 3,83%

c) *Perchlorat des Flavylum-phenoxazins*. Kondensation und Ausfällung des Farbstoffchlorids wie bei b) ausgehend von 2,22 g Flavon und 1,83 g Phenoxazin. Umwandlung des Chlorids in das Perchlorat in alkoholischer Lösung. Umkristallisieren aus Ameisensäure (85-proz.). Tiefblaues, mikrokristallines Pulver. Zersp. 284°.

Lösungsfarbe: Blaugrün. Alkoholische Lösung + NaOH: erst violettblau, dann orange gelb; mit Säure wieder grün. In konz. Schwefelsäure orangerote Lösung; + H₂O: grüner Niederschlag. In Pyridin gelbe Lösung.

Zusammenfassung.

Durch Kondensation von aromatischen Ketonen mit Thiodiphenylamin und Phenoxazin wird eine Reihe neuer Farbsalze der Triphenylmethanreihe aufgebaut, ausserdem einige Pyryliumsalze in analoger Weise aus Cumarin und Flavon. Die Vergleichsfarbstoffe aus Diphenylamin werden ebenfalls synthetisiert. Es ergibt sich, dass Thiodiphenylamin und Phenoxazin einen ungewöhnlich starken bathochromen Effekt ausüben (in der Mehrzahl der Fälle starke Ultrarotabsorption). Eine scheinbare Ausnahme bei den Farbstoffen aus *Michler's* Keton, deren Hauptmaxima bei relativ kurzen Wellen liegen, erklärt sich aus der Überlagerung der langwelligen Bande durch eine kürzerwellige Bande.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.