

10 g davon wurden zwei Stunden mit 30 ccm Eisessig, 5 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure im Sieden erhalten. Danach fiel auf Wasserzusatz ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Eisessig feine, weiße Nadeln bildete und sich bei der Analyse als

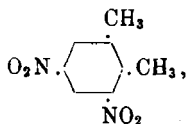
[2-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-essigsäure, $C_9H_8O_6N_2$, erwies.

0.1930 g Subst.: 0.3174 g CO_2 , 0.0612 g H_2O .

$C_9H_8O_6N_2$. Ber. C 45.00, H 3.36.

Gef. » 44.85, » 3.55.

Die Säure schmilzt bei 202° unter lebhafter Gasentwicklung. Auch beim Kochen mit Wasser spaltet sie auffallend leicht Kohlensäure ab. In beiden Fällen entsteht glatt 3.5-Dinitro-1.2-xylyl,



vom Schmp. $74-75^\circ$.

271. F. Kehrman, E. Havas und E. Grandmougin: Über Farbbasen der Chinonimid-Farbstoffe¹⁾.

[I. Mitteilung.]

(Eingegangen am 14. Juni 1913.)

Die Farbbasen der Triphenylmethan-Farbstoffe sind in neuerer Zeit eingehend untersucht worden, und es können die Verhältnisse hier im wesentlichen als aufgeklärt gelten. Man hat die Existenz von vier Farbbasen nachweisen können: der Ammoniumbasen, der Imidbasen, der Carbinolaminbasen und der Carbinolbasen²⁾. Die Beständigkeit der einzelnen Basen ist allerdings sehr verschieden. So sind die Ammoniumbasen nur in wäßriger Lösung existenzfähig und äußerst unbeständig; sie gehen durch Umlagerung sehr rasch in die isomeren Carbinolbasen oder durch Wasserabspaltung in die Iminbasen über. Vielfach stellen die Carbinolbasen, zu denen auch die Carbinolamine leicht verseift werden können, die beständige Form dar; in anderen Fällen (Viktoriablau z. B.) ist es die Iminbase. Auf alle

¹⁾ Nach Vorgang Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe«.

²⁾ Hantzsch und Osswald, B. 33, 280 [1900]; v. Baeyer und Homolka, A. 372, 116; Noelting und Saas, B. 46, 952 [1913]; Villiger und Kopetschni, B. 45, 2910 [1912].

Fälle bildet sich wohl zunächst beim Alkalischemachen der Farbstofflösung stets die Ammoniumbase; es hängt dann von den Reaktionsbedingungen und von der Natur der Farbstoffe ab, in welches Endprodukt sich diese verwandelt.

Im Folgenden möchten wir nun über eine Reihe von Versuchen berichten, die vorgenommen worden sind, um das Verhalten der Basen der basischen Chinonimid-Farbstoffe aufzuklären. Auch dieses Gebiet ist schon mehrfach bearbeitet worden¹⁾, und insbesondere hat der eine von uns (K.) hier schon früher die Ansicht geäußert, daß die Basen *p*-chinoid, die Salze dagegen entsprechend der jetzt allgemein angenommenen Meinung *o*-chinoid sein könnten, ohne allerdings mit dieser Anschauung durchdringen zu können²⁾. Später wurde der Einheitlichkeit wegen die *o*-chinoide Formulierung der Basen als Anhydride vorgezogen³⁾, obgleich zugegeben werden muß, daß diese Auffassung nicht in allen Fällen vollkommen befriedigt.

Unsere gemeinsame Untersuchung hat nun erwiesen, daß zwischen Chiuonimidbasen und Triphenylmethanbasen in gewissen Beziehungen eine weitgehende Analogie herrscht, andererseits sind aber auch ganz interessante Unterschiede vorhanden. Die Verhältnisse sind bei den Chinonimiden eigentlich übersichtlicher, so daß die gefundenen Resultate auch zur Deutung der Vorgänge in der Triphenylmethan-Reihe benutzt werden können.

Zur analytischen Untersuchung der Reaktionen haben wir mit Vorteil die spektroskopische Methode angewandt, welche vor den chemischen Methoden den Vorzug besitzt, daß sie die Isolierung der Reaktionsprodukte, die erhebliche Schwierigkeiten bereiten kann, oft unnötig macht. Die Untersuchung derselben kann daher sofort in der Reaktionsflüssigkeit erfolgen, und man verbindet durch Verwendung der physikalischen Meßmethoden die Raschheit der Messung mit weitgehender Genauigkeit.

Farbbasen der Azin-Farbstoffe.

Untersuchen wir zuerst den dem Fuchsin am nächsten stehenden Chinonimid-Farbstoff, das Safranin. Wenn man seine Lösung mit Alkali versetzt und mit Äther übergießt, so färben sich beide Schichten ganz gleich rot, so daß man glauben könnte, es sei nur eine Substanz vorhanden, welche in beiden Lösungsmitteln löslich ist. Betrachtet man aber die beiden Lösungen im Spektroskop, so ergibt sich sofort, daß die zwei Lösungen nicht den gleichen Körper enthalten; die

¹⁾ Bernthsen, A. **230**, 145; Hantzsch, B. **38**, 2143 [1905].

²⁾ Kehrman, B. **28**, 1711 [1895].

³⁾ Kehrman, A. **322**, 7.

wäßrige Lösung zeigt die für das Safranin charakteristischen, verhältnismäßig schmalen Absorptionsstreifen, während die ätherische Lösung eine ganz verwaschene Verdunkelung des grünen Feldes aufweist. Es ist also bloßer Zufall, daß für unser Auge die zwei Lösungen gleich gefärbt erscheinen.

Der Unterschied wird für das Auge auch sofort erkennbar, wenn man die alkylierten Safranine derselben Behandlung unterwirft. Die Farbe dieser Körper verschiebt sich durch Anhäufung der Alkylgruppen immer mehr gegen Blau zu; Diäthyl-safranin ist violett, Tetraäthyl-safranin fast blau, und zwar erfolgt die Verschiebung der Farbe in ganz additiver Weise, indem durch jede Äthylgruppe die Lage des Absorptionsbandes um 10–11 $\mu\mu$ nach Rot zu verschoben wird ¹⁾.

Farbstoff	Hauptstreifen in Alkohol	Differenz
Safranin	538 $\mu\mu$	—
Monoäthyl-safranin	547 »	11 $\mu\mu$
Diäthyl-safranin	559 »	12 •
Tetraäthyl-safranin	580 »	2 \times 10.5 »

Die Farbe der ätherlöslichen Basen wird aber durch die Alkylierung kaum geändert, ein wesentlicher Unterschied zwischen der Farbe der ätherlöslichen Basen der alkylierten oder nicht alkylierten Safranine besteht weder für unser Auge, noch für das Spektroskop.

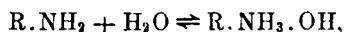
In der Triphenylmethan-Reihe haben wir den analogen Fall; die Imidbasen des roten Fuchsins und des violetten Pentamethylfuchsins unterscheiden sich kaum von einander.

Da Ammoniumbasen nun nicht in Äther löslich sind, so ist es sicher, daß es sich, wie in der Triphenylmethan-Reihe, um Imidbasen handelt, die aus der Ammoniumbase durch Wasserabspaltung gebildet werden, wobei allerdings vorläufig unentschieden bleibt, wie diese Basen, auf deren Konstitution wir später noch zurückkommen werden, formuliert werden müssen.

Schütteln wir jetzt die ätherische Lösung der eben erwähnten Iminbase mit reinem destilliertem Wasser durch, so können wir eine ganz auffallende Erscheinung beobachten. Die Iminbase wird zum Teil glatt hydratisiert und geht als Azoniumbase mit der Farbe des

¹⁾ Vergl. darüber: J. Formánek und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Bd. I (Springer 1908), wo verschiedene Beispiele dafür angegeben sind (S. 104, 155).

ursprünglichen Salzes in die wäßrige Lösung über. Was wir hier sehen, ist nichts anderes als die Demonstration des Gleichgewichtes



welches im vorliegenden Fall bei der Verschiedenfarbigkeit der Komponenten sehr gut zu beobachten ist.

Die so erhaltenen Azoniumbasen leiten den elektrischen Strom, fällen $FeCl_3$, haben das gleiche Spektrum wie die Salze; ein Zweifel an ihrer Natur kann nicht vorhanden sein.

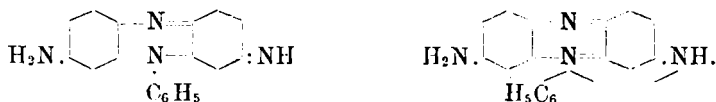
Wir haben auch einen anderen Weg, um zu diesen Basen zu gelangen, indem wir an Stelle von KOH feuchtes Ag_2O benutzen. Die Beständigkeit dieser Körper ist im allgemeinen viel größer als diejenige der analogen Triphenylmethan-Basen; viele können in wäßriger Lösung beliebig lang aufbewahrt werden, erleiden allerdings Zersetzung, wenn man sie durch Abdampfen der Lösung in die feste Form zu bringen versucht.

Diese Körper eignen sich auch zur Demonstration der Tatsache, daß durch Zusatz von OH -Ionen die Bildung von RNH_3OH verhindert, d. h. das Gleichgewicht des obigen Systems nach links verschoben wird. Wir brauchen zur Lösung der Azoniumbase nur ein wenig KOH zuzusetzen, um die Bildung des ätherlöslichen Imins zu bewirken; bei Zusatz einer größeren Menge von KOH wird die Umwandlung sogar fast vollständig, und alles geht in die Ätherschicht über.

In der wäßrigen Lösung ist zweifellos die Azoniumbase enthalten, die, wie die Salze, *ortho*-chinoid konstituiert ist:



Die in Äther lösliche Base ist nun das *para*-chinoide Imid bzw. das *ortho*-chinoide Anhydrid:



Letztere Formel hat den Vorteil, daß sie eine Umlagerung der *ortho*-chinoiden in die *para*-chinoide Form unnötig macht, dagegen sprechen aber die folgenden Erwägungen.

Die Muttersubstanz dieser Farbstoffe ist schließlich das Ammoniak. In diesem ist der Stickstoff dreiwertig und ziemlich neutral; er erlangt dagegen ausgesprochen basischen Charakter, wenn er durch Salzbildung in den fünfwertigen Zustand übergehen kann. Dasselbe

gilt hier beim Safranin; in der Salzform haben wir fünfwertigen Azoniumstickstoff; die Imidbase entspricht aber in ihrem Verhalten vollkommen dem Ammoniak, wie bereits oben gezeigt wurde, besitzt also dreiwertigen Stickstoff, was am besten durch die Formel der *para*-chinoiden Iminbase zum Ausdruck gebracht wird.

Ganz eindeutig liegen die Verhältnisse, wenn man den einfachsten Chinonimid-Farbstoff, das Indamin, betrachtet, bei welchem eine *ortho*-chinoide Formulierung selbstverständlich ausgeschlossen ist. Die Base dieses Indamins zeigt nun eine ganz ähnliche Farbe und ein ähnliches Spektrum wie die Imidbasen der Safranine, nur bildet sie mit Säuren im Gegensatz zum Safranin keine roten, sondern blaue Salze.

Diese auffallende Ähnlichkeit in der Farbe und dem spektroskopischen Verhalten der Basen zwingt uns daher, beiden eine gleiche Konstitution zuzuschreiben; da diese für die *para*-chinoide Indaminbase eindeutig feststeht, muß sie auch für die Iminbasen der Azin-Farbstoffe angenommen werden.

Dagegen verhalten sich die beiden wesentlich anders bei der Hydratisierung. Schüttelt man die ätherische Lösung der Indaminbase mit Wasser durch, so geht nur das unveränderte Imin teilweise mit gelbbrauner Farbe in die wäßrige Lösung über; die Bildung der dem blauen Salz entsprechenden Ammoniumbase



erfolgt überhaupt nicht oder in kaum wahrnehmbarem Betrag.

Damit ist auch der Beweis geliefert, daß der Azoniumstickstoff viel stärker basische Eigenschaften besitzt als der Ammoniumstickstoff, eine neue Stütze für die Richtigkeit der Auffassung der Safraninsalze und deren Hydrate als *ortho*-chinoide Körper.

Wenn wir jetzt weiter das peralkylierte Produkt, das Tetraäthyl-safranin, studieren, so ergibt sich Folgendes. Mit verdünnter Kalilauge in der Kälte oder mit feuchtem Silberoxyd erhalten wir nur die in Äther unlösliche Azonium-Base, lassen wir aber die Lösung stehen oder arbeiten wir mit konzentrierten Lösungen, so entsteht auch eine in Äther lösliche Imin-Base. Um die Natur dieses Körpers festzustellen, brauchen wir ihn nur mit Wasser auszuschütteln und das Absorptionsspektrum der gebildeten Azonium-Base zu bestimmen. Das Absorptionsband liegt nun bei 570 μ (Diäthyl-safranin = 559, Tetraäthyl-safranin = 580); was wir in den Händen haben, ist also

blaue Farbe an. Dieser Übergang erfolgt in noch größerem Umfang als bei den Azinen; demnach ist in den sonst analogen Verbindungen der vierwertige Schwefel noch stärker basenbildend als der fünfwertige Stickstoff.

Methylenblau verhält sich weiter dem Tetraäthyl-safranin ähnlich, nur erfolgt die Abspaltung der Methylgruppe viel schwieriger. Man kann eine verdünnte alkalische Lösung von Methylenblau in der Kälte tagelang stehen lassen, ohne daß die darüberstehende Ätherschicht stark gefärbt wird. Bei etwas erhöhter Temperatur oder größerer Konzentration bekommen wir aber auch hier die Imidbase, und wenn wir diese wieder in die Thioniumbase verwandeln, so können wir uns leicht davon überzeugen, daß Trimethyl-thionin entstanden ist. Die Absorption liegt nämlich bei 656 $\mu\mu$ und 598 $\mu\mu$, also in der Mitte zwischen Dimethyl-thionin und Methylenblau.

Dieses Trimethyl-thionin, durch alkalische Behandlung des Methylenblaus erhalten, ist unter dem Namen Methylenazur bekannt. Seine Konstitution wurde zuerst irrtümlich aufgefaßt, dann von Kehrman¹⁾ richtiggestellt. Seine Bildung aus Methylenblau erklärt sich nach den vorliegenden Erfahrungen in zwangloser Weise. Gleichzeitig bildet sich in gewisser Menge auch *as.*-Dimethyl-thionin. (F. K. l. c.)

Zusammenfassung.

Fassen wir nun die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich Folgendes: Die Farbstoffe der Safranin- und der Thiazin-Reihe besitzen die ihnen von Kehrman zugeschriebene *ortho*-chinoide Struktur, ebenso wie die ihnen entsprechenden, ziemlich starken, in Äther unlöslichen Azonium- bzw. Thiazoniumbasen. Diese Basen gehen, wenn sie nicht peralkyliert sind, unter Wasserabspaltung leicht in die entsprechenden, ätherlöslichen Iminbasen über, die aber wohl nicht als Anhydride mit *ortho*-chinoider Struktur, sondern als *para*-chinoide Derivate aufzufassen sind²⁾. Durch Wasserzusatz hydratisieren sie sich unter Umlagerung zu den entsprechenden beständigen Azonium- bzw. Thiazoniumbasen. Ebenso erfolgt dieser Übergang bei Säurezusatz zur Iminbase.

Es kann daher der Vorgang des Alkalischemachens der Farbstofflösung, Ausschütteln der Farbbase mit Äther und Rückgewinnung des Farbstoffes durch Säurezusatz ohne Veränderung des Farbstoffes wiederholt durchgeführt werden.

Anders verhalten sich die peralkylierten Verbindungen, bei denen die Azonium- oder Thiazonium-Form sehr beständig ist. Umwandlung in eine

¹⁾ B. 39, 1403 [1906]; vergl. auch Bernthsen, B. 39, 1804 [1906].

²⁾ Hiermit soll nicht ausgeschlossen sein, daß hydroxylhaltige Azin- oder Thiazin-Derivate doch anhydrische *ortho*-chinoide Derivate ergeben können, welche als innere Salze aufzufassen sind.

Iminbase erfolgt nur unter Abspaltung einer Alkylgruppe, so daß die Iminbase des um ein Alkyl ärmeren Farbstoffs entsteht.

Es gelingt bei diesen also nicht, durch die erwähnte Operation des Ausschüttelns der Farbbase aus der alkalischen Lösung den Farbstoff unverändert zurückzuerhalten. Diese Tatsache kann auch für den analytischen Chemiker beim Nachweis dieser Farbstoffe von erheblicher Bedeutung sein.

Weiter ergibt sich die wichtige Tatsache, daß die Kluft, die man zwischen den *ortho*-chinoiden und *para*-chinoiden Formen annahm, tatsächlich nicht besteht; die beiden Formeln stellen gewissermaßen nur die Grenzzustände dar, zwischen denen die Verbindung sich hin und her bewegen kann. Die Verbindung wird unter bestimmten Verhältnissen eben der Form entsprechen, die sich als am günstigsten erweisen wird. Es ist also genau dasselbe Verhalten wie dasjenige anderer tautomerer Verbindungen, deren Form durch die äußeren Bedingungen in weitgehendem Maße beeinflusst wird.

Weitere Konsequenzen, die sich aus der Salzbildung ergeben, insbesondere die Farbvertiefung, die hierbei auftritt, sollen an anderer Stelle erläutert werden. Aber auch diese Phänomene sprechen vollkommen für die von uns vertretene Ansicht über die Konstitution der Farbbasen.

Was nun die dritte Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe, die Oxazine, anbelangt, so sind die Versuche über deren Farbbasen im Gang, und wir hoffen in der Lage zu sein, darüber später zu berichten, sowie die vorliegenden Ausführungen durch weiteres experimentelles Material belegen zu können.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität.

Mülhausen i. Els., Org. Laboratorium der Höher. Chemieschule.

272. M. Scholtz: Das Verhalten des α -Methyl-indols gegen Aldehyde und Ameisensäure. .

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald, pharmazeut. Abteilung.]

(Eingegangen am 17. Juni 1913.)

Das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin entstehende Picolid¹⁾ kondensiert sich in alkalischer Lösung mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde, besitzt aber nur einmal den Atomkomplex $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Die zweite Aldehydmolekel reagiert nach der dem Picolid zugeschriebenen Formel mit einem Methyl, das nicht an ein Carbonyl gebunden ist, sondern an ein Kohlenstoffatom, das an einer Äthylenbindung beteiligt ist. Zu dem Versuche, für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Reaktion weitere Beispiele zu finden,

¹⁾ M. Scholtz, B. 45, 734, 1718 [1912]; M. Scholtz und W. Fraude, B. 46, 1069 [1913].