

368. F. Kehrmann, E. Havas und E. Grandmougin:
Zur Kenntnis der Farbsalze der Azin-Farbstoffe. II.

(Eingegangen am 13. August 1913.)

In einer jüngst¹⁾ erschienenen Arbeit haben wir das Verhalten der Azin- und Thiazin-Farbbasen untersucht und auf die Desmotropie, welche hier zwischen *ortho*- und *para*-chinoider Form bestehen kann, hingewiesen. Wir haben am Schluß unserer Arbeit erwähnt, daß wir auch das Verhalten der Salze studiert haben und sehen uns jetzt veranlaßt, die bereits erhaltenen Befunde mitzuteilen, da ähnliche Untersuchungen inzwischen auch von anderer Seite²⁾ ausgeführt worden sind.

Eine eingehende Diskussion des vorliegenden Materials kann wohl erst später erfolgen; heute wollen wir uns damit begnügen, vor allem die in der Azinreihe gemachten Erfahrungen mitzuteilen.

Das Material hierzu stammt aus Arbeiten, welche der eine von uns schon vor Jahren durchgeführt hat³⁾. Durch Einführung der bereits in der letzten Abhandlung erwähnten spektroskopischen Methode ist es möglich geworden, die erhaltenen Farbenumschläge besser zu deuten, als es bis dahin mit den rein chemischen Methoden möglich war.

Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß bei der Salzbildung ein Konstitutionswechsel eintritt, so ist doch nicht notwendigerweise der Farbenumschlag der äußere Ausdruck eines solchen. In vielen Fällen wird nämlich der Farbwechsel nur durch die Änderung der auxochromen Natur der Aminogruppen bewirkt, wenn sie aus dem freien Zustande in die Salzform übergehen. Weiter sei dann bemerkt, daß wir diese Untersuchung deshalb bei den Safraninen ausgeführt haben, weil die Konstitution derselben sicher feststeht. Außerdem ist in dieser Gruppe noch der Vorteil vorhanden, daß eine große Anzahl von einfachen Repräsentanten bekannt ist, die eine genügende experimentelle Basis liefern. Es wurde vorerst nur die Abhängigkeit der einzelnen Farben von der Stellung der Substituenten im Azin- bzw. Phenylphenazonium-Komplex sowie von der Säurekonzentration ermittelt.

Aus den in der nachfolgenden Tabelle (S. 2804 u. 2805) zusammengefaßten Resultaten lassen sich dann die später zu erörternden allgemeinen Gesichtspunkte ableiten.

¹⁾ B. 46, 2131 [1913].

²⁾ Ehrlich und Benda, B. 46, 1931 [1913]. R. Pummerer und S. Gaßner, B. 46, 2310 [1913].

³⁾ Kehrmann und Mitarbeiter, vergl. insbesondere: Zur Kenntnis des Phenazins, von E. Havas, Dissertation (Lausanne 1912).

Leider lassen sich die Bestimmungen der Säurekonzentration nicht mit vollständiger Genauigkeit ausführen, da die Farbenwechsel nicht plötzlich, sondern durch Übergänge miteinander verbunden sind. Im Bereich dieser sind immer Mischfarben vorhanden. Trotzdem lassen sich die eigentlichen Farben von den Mischfarben gut unterscheiden; die ersten bleiben nämlich auch in einem größeren Bereich der Säurekonzentrationen unverändert, letztere ändern sich hingegen beim Zufügen eines jeden Tropfens Säure. So fanden wir z. B., daß die in der Farbenskala des gewöhnlichen Safranins allgemein aufgeführte violette Farbe nur ein Übergang von Rot in Blau ist.

Die einzelnen Farbstoffe werden in je 10 ccm Alkohol aufgelöst¹⁾), dann läßt man aus einer Bürette konzentrierte Schwefelsäure zutropfen und notiert die Säuremengen, die zur Erzielung der verschiedenen Farben notwendig sind. Aus diesen läßt sich dann die Säurekonzentration der einzelnen farbigen Lösungen berechnen; es sind dies die Zahlen, die in Volumprozenten ausgedrückt in der Tabelle angegeben sind. Für die Beurteilung des Verhaltens der Farbstoffe bei den stärksten Säurekonzentrationen diente Monohydrat, 25- und 50-prozentiges Oleum. Die Zahlen sind nicht ganz genau, da sie natürlich subjektiver Art sind, und es dürften Abweichungen von $\pm 5\%$ vorhanden sein. Doch ist diese Annäherung für Vergleichszwecke, worauf es ja in erster Linie ankommt, vollkommen genügend.

Die Herstellungsart der verschiedenen Präparate ist, soweit sie nicht allgemein bekannt ist, aus den beigefügten Fußnoten zu ersehen. Auch die Absorptionsspektren der einzelnen Lösungen wurden jedesmal untersucht; sie gaben in einigen Fällen wertvolle Aufschlüsse über die Zusammengehörigkeit der einzelnen Farben. In anderen Fällen sind sie aber leider so verwaschen, daß eine genaue Bestimmung ausgeschlossen erscheint, und wir haben in diesen Fällen verzichtet, sie anzuführen. Die Absorptionsbanden der gelben und rotbraunen Lösungen liegen hauptsächlich im ultravioletten Teil des Spektrums und sind, wie unsere vorläufigen Experimente gezeigt haben, zum Teil recht scharf. Wir hoffen, auf diese Frage später noch eingehender zurückzukommen.

Betrachtet man nun die gefundenen Zahlen, so fällt in erster Linie auf, daß die Anzahl der Farben (von einer scheinbaren Ausnahme abgesehen, die wir später näher erörtern werden) mit der Zahl der vorhandenen basischen Gruppen übereinstimmt. Die nächstliegende Erklärung ist demnach wohl darin zu suchen, daß die einzelnen basischen Gruppen verschiedene Basizität besitzen, so daß die Salz-

¹⁾ Etwa 1 Molekül in Milligrammen im Liter, beispielsweise 0.180 g Phenazin.

Substanz	Formel	Farbe und Absorptionspektrum ^{a)}					
		I H ₂ SO ₄ %	II Farbe λ H ₂ SO ₄ %	III H ₂ SO ₄ %	IV H ₂ SO ₄ %	Farbe H ₂ SO ₄ %	Farbe H ₂ SO ₄ %
Phenazin							
Methyl-phenazonium-chlorid ¹⁾		0—40	gelb —	45 rot-braun —	—	—	—
Phenyl-phenazonium-chlorid ²⁾							
3-Amino-phenazin ³⁾							
Methyl-aposafranin ⁴⁾		0—20	rot 522	563 35—90	grün 697	633 95	rot-braun —
Aposafranin ⁵⁾							

¹⁾ B. 46, 343 [1913].
²⁾ B. 29, 2316 [1896].
³⁾ B. 46, 347 [1913].
⁴⁾ B. 46, 347 [1913].
⁵⁾ B. 21, 1590 [1888].

^{a)} H₂SO₄ in %, λ in μμ. Vergl. auch J. Formanek und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Bd. I, S. 191—193.

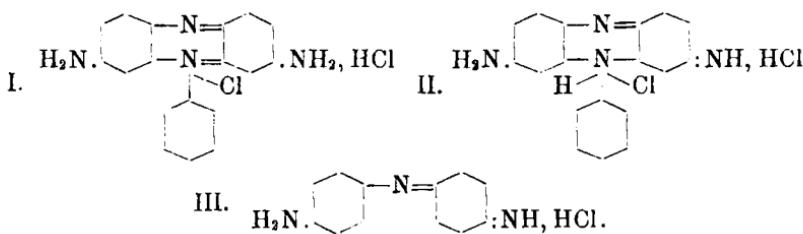
^{b)} H₂SO₄ in %, λ in μμ. Vergl. auch J. Formanek und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Bd. I, S. 191—193.

Substanz	Formel	Farbe und Absorptionspektrum									
		H ₂ SO ₄ %	I Farbe	λ	H ₂ SO ₄ %	II Farbe	λ	H ₂ SO ₄ %	III Farbe	H ₂ SO ₄ %	IV Farbe
1-Amino-phenyl-phenazoniumbromid ¹⁾ .		0—15	blau-grün	—	30—100	gelb	—	25	rot-braun	—	—
Phenoosfranin		0—10	rot	535	20—35	blau	650, 590	50—100	grün	25	rotbraun
1,3-Diamino-phenyl-phenazoniumbromid ²⁾ .		0—10	gelb-grün	485	25—50	rot	567, 530	60—25	gelb	50	rotbraun
3,7-Diamino-phenyl-phenazoniumchlorid ³⁾ .		0	blau-grün	—	Spur—35	rot	567, 530	50—100	grün	25	rotbraun
3,11-Diamino phenyl-phenazoniumchlorid ⁴⁾ .		0	rot schwer löslich	579, 535	Spur—30	rot leicht löslich	565, 525	40—85	grün	Mono-hydrat	rotbraun

¹⁾ B. 44, 2628 [1911]. ²⁾ B. 32, 2608 [1899]. ³⁾ B. 44, 2622 [1911]. ⁴⁾ B. 46, Oktober [1913].

bildung der einzelnen Gruppen nur stufenweise erfolgt. Der Übergang einer basischen Gruppe in die Salzform bewirkt dann den Farbenumschlag und ist der äußere Ausdruck dieser Umwandlung. Darin sehen wir die beste Illustration zur bekannten Tatsache, daß durch die Salzbildung, d. h. durch den Übergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen Zustand, seine auxochrome Wirkung aufgehoben wird¹⁾. Wir können unter Anwendung dieser Erkenntnis dann leicht feststellen, welche von den einzelnen Aminogruppen in die Salzform übergegangen ist, da daraus natürlich folgt, daß das zweite Salz eines Diaminophenyl-phenazoniumsalzes mit dem ersten Salz eines Monoaminokörpers übereinstimmende Farbe zeigen kann²⁾). Dies ist tatsächlich der Fall bei der zweiten Farbe der 1.3- oder 3.7- oder 3.11-Diaminokörper die mit der Aposafranin-Farbe spektroskopisch nahezu identisch ist.

Nur dort, wo von dieser Regel eine Abweichung vorliegt, wird die Annahme einer Umlagerung wahrscheinlich. Dies wäre in erster Linie der Fall beim zweiten Salz des Phenosafranins. Bei normaler *ortho*-chinoider Struktur (I) müßte dieses auch die Farbe des Aposafranins zeigen, wie alle übrigen Diaminoderivate; die blaue Farbe stammt demnach wahrscheinlich von einer Umlagerung in die *para*-chinoiden Form (II), vielleicht hervorgerufen durch die einseitige Belastung des Moleküls durch die Salzbildung. Die Farbe stimmt auch tatsächlich spektroskopisch, mit der Farbe des unzweifelhaft *para*-chinoiden Indamins (III) überein.



Wird durch Zusatz stärkerer Säure auch die zweite Aminogruppe in die Salzform verwandelt, so wird die Asymmetrie wieder aufgehoben, und das Moleköl geht größtenteils wieder in den *ortho*-chinoiden

¹⁾ Über Ausnahmen, vergl. B. 41, 2343 [1908].

²⁾ Die Richtigkeit dieser Aufassung läßt sich auch durch die Diazotierbarkeit prüfen. Eine notwendige Folgerung ist, daß die Aminogruppen nur dann diazotierbar sind, wenn sie nicht frei, sondern in der Salzform vorliegen. Phenosafranin soll sich demnach in der roten Lösung gar nicht diazotieren lassen, in der blauen aber einen Monodiazokörper und in der grünen eine Bis-diazoverbindung ergeben. Vergl. B. 29, 2322 [1896].

Zustand über; die entstehende grüne Farbe ist wahrscheinlich eine Mischung des *ortho*-chinoiden gelben mit dem *para*-chinoiden blauen Körper. Das gleiche tritt bei der zweiten Farbe des Aposafranins auf. Ist aber eine solche *para*-chinoide Form nicht vorhanden, wie z. B. beim 1.3-Diaminoprodukt, so ist die dritte Farbe auch normalerweise gelb.

Doch muß betont werden, daß diese Vernichtung bzw. Veränderung des auxochromen Charakters nur bei der Bildung der Salze der Aminogruppe erfolgt, während die Bildung der Salze des Phenazinstickstoffes von ausgesprochener Farbvertiefung begleitet ist¹⁾.

Die notwendige Konsequenz dieser Verhältnisse ist nun, daß alle amidierten Phenazinderivate in genügend konzentrierter Säure gelöst, nahezu die gleiche rotbraune Farbe des Disalzes der Muttersubstanz zeigen, ein Umstand, welcher bei Konstitutionsbestimmungen eventuell gute Dienste leisten kann.

Eine auffallende Tatsache ist nun weiter die außerordentlich geringe Basizität aller salzbildenden Gruppen, mit Ausnahme der einen, welche die normale Farbe bedingt. Die anders gefärbten Salze existieren nur in ganz starken sauren Lösungen und werden durch Verdünnung sofort hydrolysiert. Besonders tritt dies ein bei den Aminogruppen, die in 3 oder 6 (in *para* zum Azinstickstoff) stehen.

Die Aminogruppe in 2 (in *meta* zum Azinstickstoff) wird weniger beeinflußt; ihre Basizität ist ebenso stark wie diejenige des Anilins, und sie bildet daher schon bei einem geringen Säureüberschuß das zweisäurige Salz. Je mehr basische Gruppen schon in Salzform übergeführt sind, desto schwächer wird die Basizität der übrigen Stickstoffatome, wie aus den Säurekonzentrationen, die zur Bildung des letzten rotbraunen Salzes nötig sind, deutlich zu ersehen ist.

Andererseits ist es bekannt, daß durch Einführung von positiven Gruppen, insbesondere aber von Aminogruppen, die basische Natur des Phenazinstickstoffs außerordentlich erhöht wird, hauptsächlich wenn diese Substitution in *para* zum Azinstickstoff erfolgt. Ein überzeugendes Beispiel dafür ist das verschiedene Verhalten der Salze des Diaminophenazins, des Aminophenazins und des Phenazins selbst bei der Hydrolyse, die in ihrer Beständigkeit vom Diaminophenazin zum Phenazin eine fallende Reihe bilden. Wir kommen daher zur festen Überzeugung, daß in diesem Komplexe eine ganz eigentümliche

¹⁾ Auf diesen Umstand hat auch Kaufmann hingewiesen (Die Auxochrome, Ahrenssche Sammlung S. 9). Wie der eine von uns früher (B. 41, 2343 [1908]) hervorgehoben hat, liegt hier der Fall der Veränderung der Natur des Chromophors durch Salzbildung an ihm selbst vor. Vergl. F. Kehrmann, l. c., »Konstitution und Farbe«.

Zentralisierung der Basizität aller basischen Gruppen stattfindet¹⁾). Nur auf diese Weise kommt die außerordentlich starke Basizität der Safranin- etc. Basen zustande, die anderen quartären aromatischen Basen weit überlegen sind.

Eine besondere Stellung nimmt die Aminogruppe im Phenylkern (11) ein, die der eine von uns schon bei anderer Gelegenheit infolge ihrer Eigentümlichkeit als »externe« Aminogruppe bezeichnet hat. Diese Gruppe hat auf den Komplex sozusagen keinen Einfluß; sie behält ihre normale Basizität bei und bildet bei Zusatz von verdünnter Säure sofort das Salz. Doch ist ihr auxochromer Einfluß, ob sie frei oder in Salzform vorliege, in beiden Fällen verschwindend klein. Auch in Bezug auf die Verstärkung der Basizität spielt diese Gruppe keine Rolle und das 3.11-Diamino-phenyl-phenazoniumchlorid ist auch in dieser Hinsicht dem Monoaminokörper, dem Aposafranin, ähnlich.

Gerade diese Sonderstellung im Molekül berechtigt sie als externe Gruppe zu benennen, im Gegensatz zu den am Phenazinkomplex substituierten Gruppen, die man als interne Gruppen bezeichnen könnte.

Es entsteht nun weiter die Frage, welcher der basischen Gruppen die Rolle zukommt, die positivste Stelle des Moleküls zu werden, und die gesamte basische Energie in sich zu vereinigen. Darauf läßt sich bis jetzt eine entscheidende Antwort nicht geben und die Stellung derselben im allgemeinen nicht im voraus bestimmen. Doch sind Anzeichen dafür vorhanden, daß dies bei symmetrischer Substitution (3 und 6) der Azinstickstoff ist, während bei asymmetrischer Substitution auch eine einseitige, also *para*-chinoide Form in Betracht kommen kann.

Die richtige Erkenntnis dieser Verhältnisse ergibt nun die Möglichkeit, die Anzahl der salzbildenden Gruppen, sowie die Reihenfolge der Salzbildung genau zu verfolgen, und dies kann bei ähnlichen Farbstoffklassen, deren Konstitution noch nicht ganz sicher ist (Azoxine, Thionine, Pyronine, Acridine usw.) wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution ergeben. Wir gedenken, später auf die bei diesen Gruppen herrschenden Verhältnisse zurückzukommen.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität.

Mülhausen i. E., Org. Laboratorium der Höheren Chemie-Schule.

¹⁾ A, 372, 286 [1910].