

Erfahrungen berücksichtigt<sup>1)</sup>. In einer späteren Mitteilung werden wir den Beweis bringen, daß nur ein Resorcin-benzein existiert, wenn man mit diesem Namen das Oxy-phenylfluoron bezeichnet. Die von v. Liebig beschriebenen  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Resorcin-benzeine existieren entweder nicht, oder sind Körper wesentlich anderer Konstitution.

Lausanne, 28. Juli 1913, Organ. Laboratorium der Universität.

### 397. F. Kehrman: Konstitution und Farbe. III.<sup>2)</sup>

(Bingegangen am 30. August 1913.)

Meine erste Mitteilung, welche diesen Titel trägt, enthält, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, einige Stellen, die infolge allzu großer Kürze an Klarheit zu wünschen übrig lassen.

In erster Linie hat es sich als notwendig erwiesen, einiges von dem, was dort unter B »Farbänderung verbunden mit Änderung der Konstitution des Chromophors« nur angedeutet werden konnte, mit Beziehung auf die Artikelserie von mir, Havas und Grandmougin<sup>3)</sup>, die vor einiger Zeit zu erscheinen begonnen hat, etwas näher auszuführen.

Es interessieren besonders diejenigen Farbänderungen, welche die Addition von Säuren oder elektronegativen Metallhalogeniden usw. an farbige Substanzen, meistens basischen Charakters, begleiten in den Fällen, in denen man anzunehmen pflegt, daß die chromophore Gruppe selbst der Träger der Addition ist, oder noch allgemeiner, in denjenigen Fällen, in welchen mit der Salzbildung eine Änderung der Natur dieses Chromophors verbunden ist.

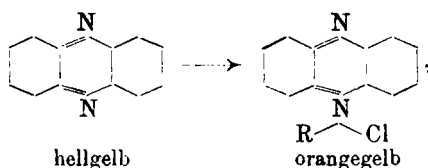
Unter Änderung der Natur verstehe ich im besondern Änderung des Sättigungszustandes durch Übergang dreiwertigen Stickstoffs in fünfwertigen, zweiwertigen Sauerstoffs oder Schwefels in den vierwertigen Zustand usw. Ferner Umwandlung einer *ortho*-chinoiden in *para*-chinoide Gruppierung oder umgekehrt, Öffnung und Schließung von Ringen und Ähnliches, wie es beispielsweise v. Baeyer für die Alkalisalze des Hydrochinon-phthaleins annimmt.

Man kann im allgemeinen beobachten, daß in allen denjenigen Fällen mit der Addition bzw. Salzbildung eine Farbvertiefung

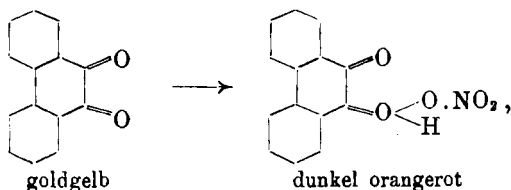
<sup>1)</sup> v. Liebig übersieht ferner, daß ich die farblose Lacton-Form des Eosins schon vor ihm (A. 372, 312 [1910]) beobachtet habe.

<sup>2)</sup> I und II: B. 41, 2340, 3396 [1908].     <sup>3)</sup> B. 46, 2131, 2802 [1913].

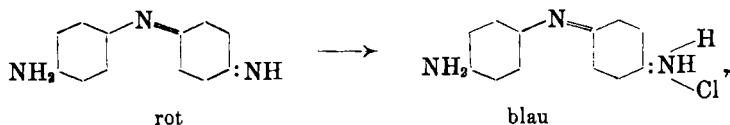
verbunden ist, in welchen diese Addition am Chromophor selbst unter bloßer Erhöhung des Sättigungsgrades, mit Ausschluß sonstiger Änderungen stattfindet. Beispiele sind die Addition von Säuren, Halogenalkylen und Salzen an Phenazin:



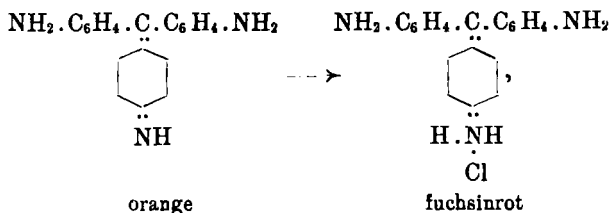
die Überführung von Phenanthrenchinon in Nitrat usw.:



die Umwandlung des Indamins in sein Chlorhydrat:



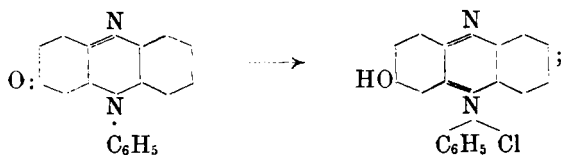
von Diamino-fuchsonimin in Fuchsinchlorid:



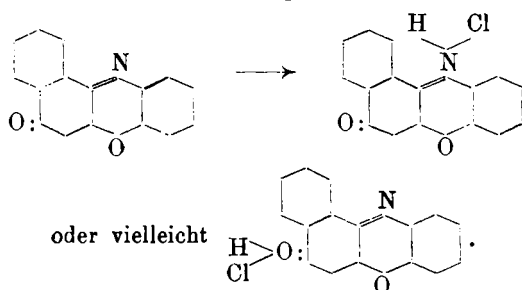
um aus der Fülle des bekannten Materials einiges Typische anzuführen. Wenn demnach, was ebenfalls nicht selten vorkommt, farbige Substanzen mit ungesättigten Chromophoren, beispielsweise chinoiden, Additionsprodukte mit Säuren usw. unter Farberhöhung bilden<sup>1)</sup>, so wird es wahrscheinlich, daß gleichzeitig mit der Addition noch eine andre Veränderung der Natur des Chromophors stattfindet, z. B. Verwandlung von *ortho*-Chinoiden in *para*-Chinoide oder umgekehrt, Ringöffnung oder Schließung und Sonstiges.

<sup>1)</sup> Es ist hier abzusehen von der Farberhöhung in Folge von Salzbildung von Amino-Gruppen.

Wenn also das fuchsinrote Aposafraanon oder das granatrote Rosindon mit Säuren orangegelbe Salze, also unter Farberhöhung bilden, so erklärt sich dieses durch die Annahme, daß hier gleichzeitig mit der Salzbildung eine Umwandlung von *para*-chinoid in *ortho*-chinoid<sup>1)</sup> stattfindet:



wenn hingegen das gelbe Pheno-naphthoxazon<sup>2)</sup> rote Salze bildet, so wird es wahrscheinlich, daß hierbei die anfänglich *para*-chinoide Konstitution auch bei der Salzbildung erhalten bleibt, z. B.:



Mit dieser Erkenntnis verschwinden, wie später gezeigt werden soll, mit einem Schlage eine Anzahl Widersprüche. Man versteht jetzt, warum die Farbe und Reaktionen der Azoxazin-, Thiazin- und Safranin-Farbstoffe in stark sauren Lösungen vielfach diejenigen der *ortho*-chinoiden Azoxonium-, Azthionium- und Azonium-Farbstoffe sind, während in schwächer sauren oder neutralen Lösungen dann Abweichungen stattfinden, sobald durch Gegenwart von Hydroxyl- oder Amino-Gruppen in *para* zum Azinstickstoff die Bildung *para*-chinoider Gruppierungen ermöglicht wird. Sind keine solche Gruppen in *para*-Stellung vorhanden, so bleibt die *ortho*-chinoide Konstitution auch in neutraler Lösung und eventuell bei den Basen erhalten.

<sup>1)</sup> Die Beobachtungen Pummerers und Gaßners über die Umlagerung der Thiazon- und Thiazin-Salze durch konzentrierte Salzsäure sind irrtümlich; die Farbänderungen sind in diesen Fällen, wie ich bald zeigen werde, durch Reduktionsvorgänge und Chinhydron-Bildung hervorgerufen. Damit fällt auch ihr Anspruch, den Beweis der Tautomerie der Thiazinsalze geliefert zu haben.

<sup>2)</sup> Da Phenyl-phenazonium-Salze ebenfalls gelb sind und zwar heller als Aposafraanon-Salze.

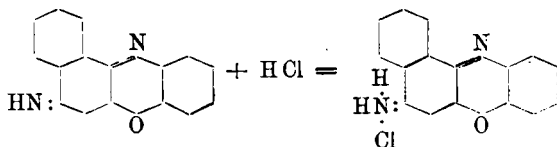
Es zeigt sich also, daß meine vor vielen Jahren aufgestellte Theorie der Tautomerie der Safranine, welche ich längere Zeit hindurch gegen die Einwände andrer Fachgenossen verteidigt habe, im wesentlichen bereits das Richtige getroffen hatte. Wenn ich sie später zugunsten einer mehr ausschließlich *ortho*-chinoiden Auffassung verlassen habe, so geschah dieses unter dem Einfluß der Entdeckung des Phenazoniums, aus der Erkenntnis ihrer Lücken und aus praktischen Rücksichten. Diese, um mich so auszudrücken, zu ausschließlich *ortho*-chinoide Evolution war aber notwendig. Ohne sie wären die Azthionium-, die Azoxonium- und die Carboxoniumkörper nicht entdeckt worden und der Weg zur Wahrheit nicht gefunden worden. Es ist manchmal ganz gut, wenn man ein Problem von verschiedenen Seiten nicht nur betrachtet, sondern auch genauer studiert<sup>1)</sup>.

In zweiter Linie möchte ich heute mit einigen Worten auf eine früher mit den HHrn. Willstätter und Piccard<sup>2)</sup> begonnene Diskussion zurückkommen.

Wie bekannt, vertreten diese Forscher die Auffassung von der merichinoiden Natur der Triphenylmethan-Farbsalze, nachdem sie gefunden hatten, daß zwischen diesen und den Chinhydronsalzen vom Charakter des Wursterschen Salzes in optischer Beziehung Verwandtschaft bestehe.

Ich möchte nun doch die Ursache dieser Verwandtschaft auch heute noch anderswo erkennen. Damals hatte ich bemerkt<sup>3)</sup>, daß die Ursache der tiefen Farbe der Chinhydronsalze dieselbe sei wie diejenige der Farbe der Oxy- und Amino-chinone resp. -Chinonimide, nämlich das gleichzeitige Vorhandensein von Chromophor und auxochromen Gruppen. Das ist und bleibt im allgemeinen richtig.

<sup>1)</sup> Der Farbwechsel bei der Salzbildung des Phenonaphthazoxims:



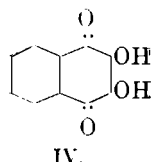
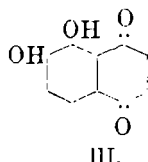
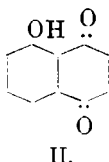
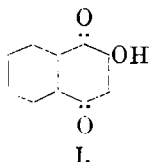
von Hellgelb nach Orangerot und Violett stimmt sehr gut mit der Tatsache, daß es, wie ich bereits vor 6 Jahren<sup>\*)</sup> gefunden habe, unmöglich ist, diesen Körper in saurer Lösung zu diazotieren. Dieser Umstand hat mich schon damals zur *para*-chinoiden Formulierung desselben veranlaßt.

<sup>\*)</sup> B. 40, 2071 [1907].

<sup>2)</sup> B. 41, 2340 [1908].

<sup>3)</sup> l. c. S. 2342.

Piccard betont jedoch demgegenüber<sup>1)</sup>, daß abgesehen von der oft ähnlichen Nuance die Farbintensität der Körper vom Charakter der Wursterschen Salze viel bedeutender sei wie diejenige der einfachen Aminochinone und Aminochinonimide und sich nur mit derjenigen der Triphenylmethan-Farbsalze vergleichen lasse. Das soll nun keineswegs bestritten werden, jedoch möchte ich auf eine gemeinsame konstitutive Eigenschaft der Wursterschen Salze einerseits und der Triphenylmethan-Farbsalze andererseits aufmerksam machen. Beide Körperklassen enthalten die Auxochrome im nicht chinoiden Teil des Moleküls, während die einfachen, zum Vergleich herangezogenen Amino-chinonimid-Salze diese im chinoiden Teil selbst enthalten. Nun zeigt sich, daß allgemein die Wirkung der Auxochrome auf die Farbintensität im ersten Falle größer ist als im zweiten. Man hat nur einige Vergleiche anzustellen, um dieses zu finden, z. B. gewöhnliches Oxy-naphthochinon (I) ist ganz hellgelb und sehr farbschwach, Juglon (II) orangegelb und viel farbstärker, ferner Naphthazarin (III) und 2.3-Dioxy-naphthochinon (IV), von denen ersteres schwarzrot, das zweite orangerot ist.



Die Beispiele könnten beliebig vermehrt werden. Der »teilchinoiden« Charakter der Triphenylmethan-Farbsalze beruht eben auf der gleichartigen Rolle der auxochromen Gruppen wie in den Wursterschen Salzen. Der ganze Unterschied besteht darin, daß die Triphenylmethan-Farbsalze nicht spaltbare »merichinoide« sind, während die Chinhydron-Salze leicht spaltbare Additionsverbindungen sind, d. h. er besteht in der Verschiedenheit der die Moleküle zusammenhaltenden Kräfte. Übrigens glaube ich mit dieser Auffassung auf demselben Boden zu stehen wie Willstätter und Piccard.

Lausanne, 28. August 1913. Organ. Laborator. d. Universität.

<sup>1)</sup> B. 42, 4336 [1909].