

Herrn Prof. Dr. R. CRIEGEE danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Den FARBWERKEN HOECHST AG. bin ich für die Gewährung eines Stipendiums und für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet; Herrn Dr. W. BRUEGEL von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. danke ich herzlich für die Aufnahme des Kernresonanzspektrums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Herstellung des Tetrameren erfolgte nach der Vorschrift von BROWN¹⁾; statt durch Sublimation ließ sich die Substanz leichter durch Chromatographie über Al_2O_3 reinigen; als Lösungsmittel wurde ein Benzin/Benzol-Gemisch (1:1) verwendet; Schmp. 209—210° (korrig.). Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK 2-Spektrometer aufgenommen.

HANS MUSSO und CLAUS RATHJEN

Über Orceinfarbstoffe, X¹⁾

Lichtabsorption und Chromophor des Lackmus

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 2. Februar 1959)

Es wird spektroskopisch nachgewiesen, daß beim Lackmus der Farbumschlag mit Säure und Alkali darauf beruht, daß ein rotes substituiertes 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) I in das blauviolette Anion II übergeht.

Orcein und Lackmus sind zwei bereits sehr lange bekannte Farbstoffe, die beide aus denselben Flechten (*Roccella*-, *Lecanora*-, *Variolaria*-Arten) mit Luft und wäßrigem Ammoniak hergestellt werden, wobei im Falle des Lackmus noch Kalk und Kaliumcarbonat zugegen sein müssen. Obwohl sich seit dem Beginn des vorigen Jahrhunderts viele Chemiker²⁾ um die Aufklärung dieser Farbstoffe bemüht haben, ist die Konstitution des Lackmus bisher unbekannt geblieben. Nach den früheren Versuchen³⁾ handelt es sich in beiden Fällen um sehr ähnliche Verbindungen und um komplizierte Gemische vieler Komponenten, die sich mit den klassischen Trennungsmethoden nicht zerlegen lassen. Über Lackmus hat zuletzt F. HENRICH⁴⁾ gearbeitet, und es ist auf Grund der Farbe und des Farbwechsels in saurer und alkalischer Lösung vermutet worden, daß es sich um Derivate des Indophenols⁴⁾ oder Phenoxazins⁵⁾ handelt.

Durch Verteilungschromatographie und Craig-Verteilung konnte das Orcein vor kurzem in dreizehn reine Farbstoffe zerlegt werden⁶⁾, deren Konstitutionsermittlung daraufhin

¹⁾ IX. Mitteil.: H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Naturwissenschaften **46**, 15 [1959].

²⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung I. c.⁶⁾.

³⁾ V. WARTHA, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 217 [1876]; R. KANE, Liebigs Ann. Chem. **39**, 25 [1841].

⁴⁾ F. HENRICH und W. HEROLD, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2343 [1928].

⁵⁾ F. HENRICH und W. MEYER, Z. Farben- u. Textil-Chemie **1**, 599 [1902]; F. HENRICH und K. DORSCHKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1416 [1904].

⁶⁾ H. MUSSO, Chem. Ber. **89**, 1659 [1956]; H. MUSSO und H. BEECKEN, ebenda **90**, 1908 [1957].

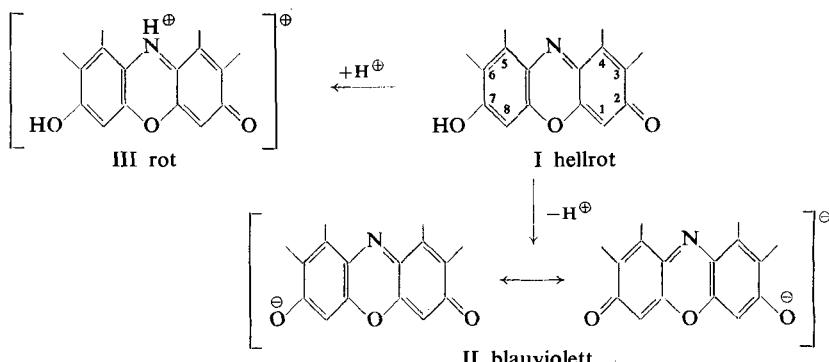
gelang^{7, 8, 9)}. Es wurde nun damit begonnen, den Lackmus mit Hilfe moderner Trennverfahren¹⁰⁾ in seine farbigen Bestandteile zu zerlegen. Dieses Ziel ist noch nicht vollständig erreicht, aber schon jetzt lässt sich der Hauptchromophor im rohen Lackmusextrakt spektroskopisch erkennen, und darüber berichtet diese Mitteilung.

Zieht man die zerkleinerten Lackmuswürfel mit Wasser aus, so zeigt die blauviolette alkalische Lösung nach dem Verdünnen mit Methanol im Absorptionsspektrum bei 585 m μ ein Maximum, das durch verdünnte Mineralsäure nach 523 m μ verschoben wird. Aus der sauren wässrigen Lösung lassen sich mit Butanol nur geringe Mengen roten Farbstoffs ausschütteln. Erwärmt man aber gepulverten Lackmus mit verdünnter Schwefelsäure, so lässt

Tab. 1. Absorptionsbanden und p_K -Werte des Lackmus, der Oxy-orceine und Phenoxazon-derivate

	λ_{max} in m μ (spezif. Extinkt. α)			p_K -Wert ¹¹⁾ Methanol/ Wasser 1:1
	neutral	0.2 n HCl	0.2 n KOH	
Lackmus, roh	487—492	521—525	584—586	7.00
Lackmus-Extrakt	485—490 (7)	522—524 (10.7)	584—586 (13)	6.99
β - und γ -Oxy-orcein ⁹⁾	486 (58)	520—521 (103)	586 (169)	7.16 ¹²⁾
α -Oxy-orcein ⁹⁾	472—476 (63.1)	514 (117)	576 (161)	6.88 ¹²⁾
7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon-(2) ⁷⁾	476—480 (75.5)	508—512 (177)	573 (321.5)	6.47 ¹²⁾
7-Hydroxy-phenoxazon-(2) ⁷⁾	476—480 (47.4)	507—508 (206.5)	574 (405)	6.10 ¹²⁾

sich hinterher die Hauptmenge der roten Verbindung mit Butanol extrahieren und aus der Butanolösung als dunkelrotes Pulver gewinnen. Da dieser Lackmusextrakt im Spektrum und p_K -Wert (Tab. 1) mit dem Rohprodukt übereinstimmt, wird der Chromophor dieser Farbstoffe bei der Säurebehandlung nicht verändert.



⁷⁾ H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. **90**, 1814 [1957].

⁸⁾ H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. **90**, 2190 [1957].

⁹⁾ H. MUSSO und H. KRÄMER, Chem. Ber. **91**, 2001 [1958].

¹⁰⁾ H. MUSSO, Naturwissenschaften **45**, 97 [1958].

¹¹⁾ Die p_K -Werte sind in reinem Wasser um etwa 0.6 p_K -Einheiten kleiner.

¹²⁾ H.-G. MATTHIES, Dissertation, Göttingen 1959.

Die Tabelle enthält ferner die Lage der Absorptionsbanden des 7-Hydroxy-phenoazons-(2), seines 4,5-Dimethyl-Derivates und der Oxy-orceine, die in 3- bzw. 3,6-Stellung noch 4,6-Dihydroxy-*o*-tolyl-Reste tragen⁹⁾. Da das Gemisch der Lackmusfarbstoffe im Spektrum in neutraler, saurer und alkalischer Lösung mit diesen Verbindungen übereinstimmt, müssen die Hauptbestandteile des Lackmus ebenfalls den Chromophor I enthalten, der in alkalischer Lösung in das mesomere Anion II übergeht, und in verdünnter Mineralsäure am Stickstoff ein Proton zum Kation III anlagert. Damit ist gezeigt, welcher Chromophor dem Lackmus die Eigenschaft eines Säure-Alkali-Indikators verleiht.

Nach den Spektren und den p_K -Werten müssen die Hauptkomponenten im Lackmus wie β - und γ -Oxy-orcein am Chromophor I in 3-, 4-, 5- und 6-Stellung Substituenten tragen, die zum Grundgerüst nicht konjugiert sind. Die bisherigen Trennungsversuche haben ergeben, daß im Lackmusextrakt in geringer Menge drei Verbindungen enthalten sind, die im Verteilungschromatogramm an Cellulosepulver mit α -, β - und γ -Oxy-orcein⁹⁾ übereinstimmen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Versuche.