

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Václav Stučka; Petr Ševěček

Zubereitung und spektrophotometrische Untersuchung der
5-Arylamino-9-Diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumsalze

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 411--428

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120003>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

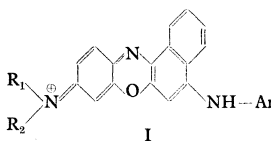
*Katedra analytické chemie přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Ružička, CSc.*

ZUBEREITUNG UND SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER 5-ARYLAMINO-9-DIÄTHYLAMI- NOBENZO(A) PHENOXAZONIUMSALZE

VÁCLAV STUŽKA UND PETR ŠEVĚČEK

(Eingelangt am 4. Juni 1971)

Phenoxazinfarbstoffe vom Typ des Meldola-Blau wurden von vielen verschiedenen Autoren am Ende des vorigen sowie anfangs dieses Jahrhunderts¹⁻⁵ zubereitet. Von diesen Autoren hergestellte Verbindungen weisen der Formel I ähnliche Struktur aus, in der R₁ und R₂ ein einfaches Alkyl, Ar ein Aryl darstellt.



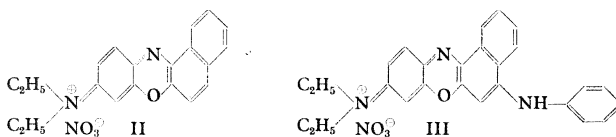
In der letzten Zeit haben sich mit der Herstellung dieser wie auch ähnlicher Verbindungen weitere Autoren⁶⁻⁹ befasst. Diese Autoren haben einerseits chemotherapeutische Wirkungen dieser Substanzen^{6,7} untersucht, andererseits ihre Ausnutzung als acidobasische Indikatoren für wässriges¹⁰ sowie unwässriges¹¹ Medium und als Oxydation-Reduktion Indikatoren. Bei einigen Typen dieser Farbstoffe wurde ausführliches spektrophotometrisches Studium^{13,14} unternommen.

Unsere Arbeiten haben daher auf Zubereitung von Salzen und Basen verschiedener 5-Arylamino-substituierten 9-Diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumderivate sowie auf ihr spektrophotometrisches Studium und Ausnutzung wenigstens einiger Verbindungen als Indikatoren für die im wässrigen Medium durchführenden Titrationen gezielt.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

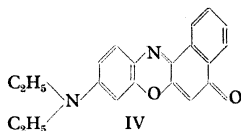
1. Aromatische Amine und Phenole waren Produkte des Betriebes Lachema oder wurden auf übliche Weise in unserem Laboratorium hergestellt.
2. Das 9-Diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumnitrat (II) hat man nach Crossley und Mitarb.⁷ hergestellt.
3. 5-Phenylamino-9-diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumnitrat (III) wurde im Reaktionswege der Substanz II mit zweifachem Molarüberschuss an Anilin

zustande gebracht. Im Äthanolmedium sich befindliches Gemisch dieser Substanzen wurde eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und dann zwecks Kristallisierung bei Zimmertemperatur belassen. Beim Reaktionsverlauf geht die violette Färbung der Lösung nach Grünblau über. Der kristalline Niederschlag wurde nach 24 Stdn. abfiltriert, mit Äthylether durchgewaschen und bei 150° getrocknet. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Auf ähnliche Weise hat man auch das 5-/4-Methoxyphenylamino-9-diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumnitrat hergestellt. (Tab. 1).



4. Zwecks Zubereitung der übrigen substituierten 5-Arylamino-9-diäthylaminobenzo(a)phenoxazone hat man wasserfreies Natriumazetatmedium benutzt. In diesem Medium kommt es zur Bildung von freien Basen mit Ausnahme der 5-N, N-Diphenylaminoderivate. Die Verbindungen wurden unter Aminierung der Substanz II mit zweifachem Arylaminomolarüberschuss hergestellt. Das im Äthanolmedium sich befindliche Gemisch dieser Substanzen wurde zwei Stdn. lang in Gegenwart des wasserfreien Natriumazetats unter Rückfluss gekocht. Der dunkelvioletter Stich geht beim Reaktionsverlauf stufenweise nach Weinrot über. Nach 24 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Äthyläther durchgewaschen und bei 150° C getrocknet. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Toluol umkristallisiert.
5. 5-N, N-Diphenylamino-9-diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumnitrat wurde gleichfalls im wasserfreien Natriumazetatmedium zubereitet. Das Reaktionsgemisch wird ungefähr eine Stunde lang gekocht, bis die violette Färbung nach Dunkelblau übergeht. Die Reaktionsdauer darf nicht unnötig verlängert werden, da sonst es zur Hydrolyse dieses Produkts zum 9-Diäthylamino-5-benzo(a)phenoxazon (IV) kommen würde. Der Bildung einer kleineren Menge nach Formel IV wird nicht verhindert. Die Substanz IV kann man qualitativ unter Durchgessen mit einer Schicht von chromatographischen Silikagel wie auch unter nachstehendem Durchwaschen mit Äzeton vom 5-N, N-Diphenylaminoderivat trennen. Das N, N-Diphenylaminoderivat bleibt dann in einer kleinen Silikagelschicht, von der er dann ins Äthanol ausgelöst wird. Das Eindicken der Lösung wie auch die Kristallisation selbst darf blos in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden (man hat Stickstoffatmosphäre benutzt).
6. 5-Arylamino-9-diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumchloride wurden unter Zugabe eines mässigen konz. HCl - Überschusses zur Lösung der Base im Äthanolmedium hergestellt. Die Salze stellen kristallinische intensiv blaugefärbte Substanzen vor. Sie sind im Äthanol gut, im Wasser blos unbedeutend löslich. Die Äthanollösung weist einen gelbblauen Stich aus. Die entsprechenden Basen bilden in einem festen Zustand dunkelbraune amorphe, im Äthanol, Toluol u. ähnl. gut lössliche Pulver. Ihre Äthanollösung hat einen weinroten Stich. Die Äthanollösung vom 5-N, N-diphenylamino-9-diäthylamino-

benzo(a)phenoxazonium (X) weist eine dunkelblaue Färbung, die Lösung der Pseudobasis (XI) dagegen eine hellbraunrote Färbung auf.



Die Reinheit der hergestellten Substanzen wurde mittels Elementaranalyse auf Stickstoffgehalt wie auch unter Benutzung der Silikageldünnschichtchromatographie im Benzen-Azeton-System 3 : 1 und am Siluphol im Toluol — Azeton 85 : 15 kontrolliert. Ferner hat man auch Papierchromatographie im N-Butanol-Essigsäure-Wasser-System 4 : 1 : 5 verwendet.

Die unter Anwendung der Vorgänge 3 bis 6 zubereiteten Substanzen sind in der Tab. 1 angeführt, in der auch Resultate der Elementaranalyse angeführt sind.

Bei den zubereiteten Substanzen hat man Absorptionskurven konstruiert und den pH-Kurve einer im 50 %-igen Äthanollösungen bei verschiedenen pH werten und konstanter Ionenstärke 0,05 (0,047) konstruierten festgelegt.

Benutzte Apparatur

Spektrophotometrische Messungen wurden auf dem Spektrophotometer Beckman, Modell G 4700 durchgeführt, das gegen der Wasserstofflinie $\lambda = 486$ nm kalibriert wurde. pH-Werte gemessener Lösungen wurden nach Radiometer PHM 4d gemessen, der auf die Kaliumhydrogenphthalat — Standard — Lösung mit pH 4,0 eingestellt wurde.

Bestimmung von Ionisationskonstanten

Die Ausgangslösungen von der Konzentration $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l wurden in 96 %-igem Äthanolmedium dargestellt und nachher auf eine solche Weise verdünnt, damit eine Endzubereitung der zu messenden Lösung 5 ml pipetiert werden kann. Man hat von den 25 ml kalibrierten Messkolben Gebrauch gemacht, sodass es zu 5 ml Farbstoff-Äthanollösung 8 ml 96 %-iges Äthanol zugegeben und mit geeigneter Pufferlösung bis zur Marke ergänzt wurde. Die für Absorptionskurven sowie pH-Kurven vollgebrachte Zubereitung der Lösungen war identisch.

Pufferlösungen wurden unter Umrührung von 0,1 N Ammoniumchlorid-, Eisessig-, Natriumazetat-, Ammoniumhydroxidlösungen hergestellt und unter Zugabe der berechneten Kaliumchloridmenge auf Ionenstärke $\mu = 0,1$ modifiziert.

Die Ionisationskonstante hat man an Hand der Rechnungsmethode nach der Formel

$$pK_a = pH \pm \log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$$

gefunden, wo A_1 und A_2 die Werte von waagrechter Zweigen von pH-Kurven darstellen und A einen im Bereich des Farbumschlags von Substanzen angibt. Von 7 bis 9 pH-Werten sowie einem gemessenen A -Werte wurde eine durchschnittliche Ionisationskonstante und ihr Verlässlichkeitsintervall nach Dean und Dixon¹⁸ bei 96 %-igem Wahrscheinlichkeitsniveau berechnet (Tabelle 2).

Absorptionskurven sowie die pH-Kurven von 1 und 7 Substanzen (Tab. 1 und 2) sind aus den Abbildungen 1–4 ersichtlich. Auf Abbildung 5 sind Absorptionskurven von 5-N, N-Diphenylaminoderivat und einiger nachstehenden Modellverbindungen abgebildet.

Für die Gruppe von dargestellten Substanzen wurde die Gültigkeit der Hammettschen Beziehung¹⁶ auf folgende Weise begläubigt¹⁶:

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho \cdot \sigma$$

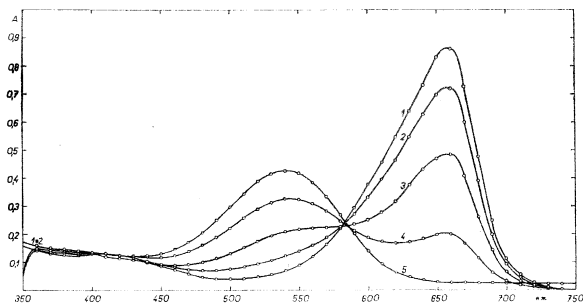


Abb. 1

Absorptionskurven von $3,0 \cdot 10^{-5}$ M 5-Phenylamino-9-diäthylaminobenzo(a) phenoxazoniumchloridlösungen in 50 %igem Äthanol bei veränderlichem pH-Wert 1,00 cm-Küvetten; 20°C ; $\mu = 0,05$. Kurve 1 pH 2,88, 2 pH 6,22, 3 pH 6,57, 5 pH 6,93, 4 pH 10,28

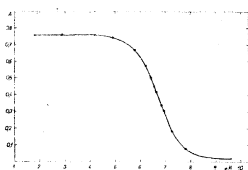


Abb. 2

Kurve der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ für $3,0 \cdot 10^{-5}$ M 5-Phenylamino-9-diäthylaminobenzo(a) phenoxazoniumchloridlösungen in 50 %igem Äthanol 1,00 cm-Küvetten; 20°C ; $\mu = 0,05$; 661 nm.

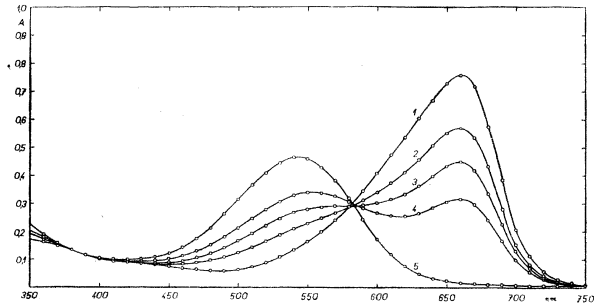


Abb. 3
Absorptionskurven von $2,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ 5-/1-Naphtylamino-9-diäthylaminobenzo(a) phenoxazoniumchloridlösungen in 50 %igem Äthanol bei veränderlichem pH Wert
1,00 cm-Küvetten; 20°C ; $\mu = 0,05$; Kurve 1 pH 2,40, 2 pH 5,46, 3 pH 6,13, 4 pH 6,70, 5 pH 9,83.

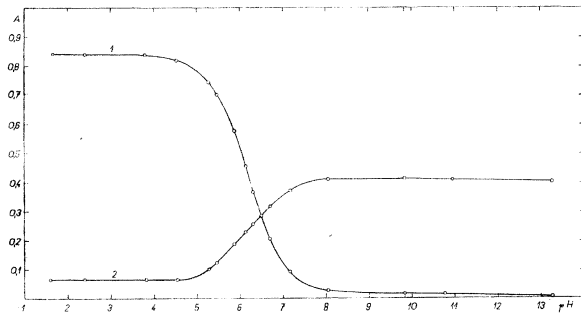


Abb. 4
Kurve der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ für $2,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ 5-/1-Naphtylamino-9-diäthylaminobenzo(a) phenoxazoniumchloridlösungen in 50 %igem Äthanol bei veränderlichem pH Wert
1,00 cm Küvettern; 20°C ; $\mu = 0,05$. Kurve 1 659 nm, 2 524 nm.

wo K eine Ionisierungskonstante substituiertes Phenyl in Position 5 (III) tragende Ionisierungskonstante darstellt, K_0 Ionisierungskonstante einer Substanz mit nichtsubstituiertem Phenyl in Position 5 darstellen, ρ eine lineäre für angegebene Stoffgruppe charakteristische Konstante bezeichnet und σ Substitutionskonstante repräsentiert. σ - Konstanten wurden von Jaffé vorgelegten Arbeiten entnommen¹⁷. Die graphische Abhängigkeit zeigt Abb. 6, auf der aber $\text{p}K_a$ —

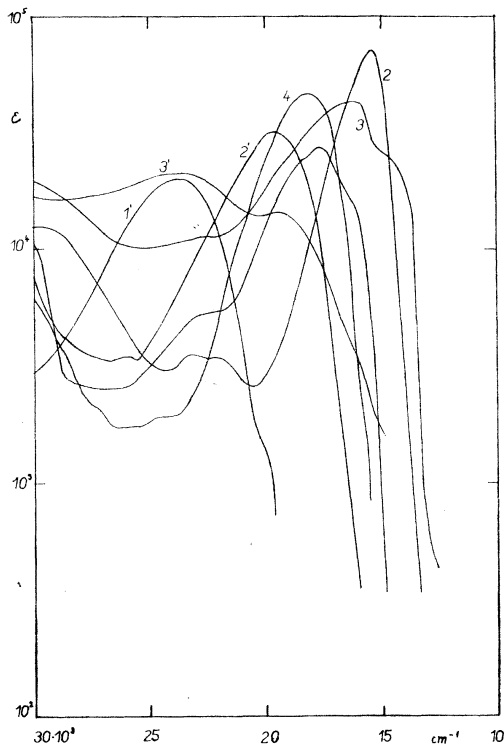


Abb. 5
 Absorptionsspektren einiger Phenoxazinfarbstoffe in 96 %iger Äthanollösung
 Kurve 1 Meldolas Blau, 1'Pseudobase von Meldolas Blau, 2 5-Phenylaminoderivat des Meldolas
 Blau, 2'Base des 5-Phenylaminoderivats von Meldolas Blau, 3 5-N,N-Diphenylamino-9-diäthyl-
 aminobenzo(a)phenoxazoniumchlorids, 3'Pseudobase eines 5-N,N-Diphenylaminoderivats,
 4 9-Diäthylamino-5- benzo(1) phenoxazon.

Werte von Karboxyderivaten nicht aufgenommen werden. Bei diesen Derivaten kommt es zur Ionisierungsüberdeckung der basischen Gruppe mit Karboxyionisation¹⁴ und dadurch kommt es auch nicht zur Korrelation ihrer pK_a -Werte mit den anderen Derivaten. Der Korrelationskoeffizient ist auch vom

statistischen Standpunkt bei 99 %-iger Wahrscheinlichkeitsebene bedeutend. Die ρ -Konstante stellt hier einen Richtungskoeffizient der Regresslinie dar und ihr Wert beträgt 1,56.

Einige untersuchte Substanzen wurden als acidobasische Indikatoren für die im wässrigen Medium durchführenden Titrations appliziert.

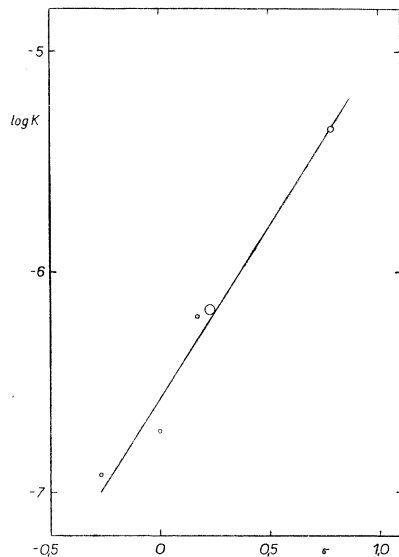


Abb. 6
Korrelationsabhängigkeit der untersuchten Substanzen
Die von links nach rechts verlaufende Punktenfolge:
4-Methoxyphenylamino-, Phenylamino-, 1-Naphthylamino-, 4-Bromphenylamino-, 5-Nitrophenylaminoderivat.

Arbeitsvorgang

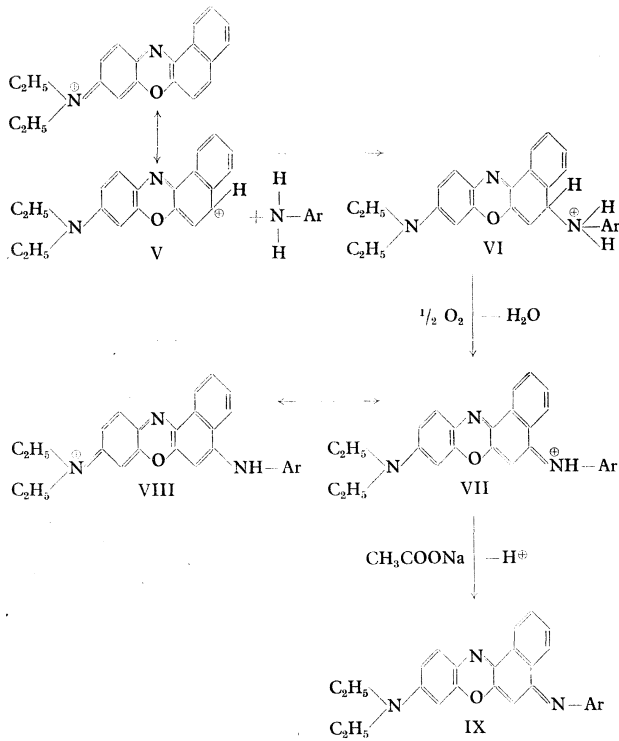
Zu 10 ml der zu titrierten Substanz hat man eine nötige Menge von 0,02 %-iger Indikatorlösung im Äthanol hingefügt. Zur Titration wurde eine automatische Burette mit Einteilung 0,02 ml verwendet. Ammoniakbestimmungen hat man durch indirekte Titration durchgeführt. Die bei visuellen Titrations gewon-

nenen Resultate wurden mit denen bei potentiometrischen Bestimmung erzielten verglichen. Potentiometrische Titrationsen wurden auf dem Laboratoriumkompensations-pH-meter PHK vorgenommen. Als Indikationsselektrode hat man von einer Glaselektrode, als Referenzelektrode von der Referenzkalomelektrode Gebrauch gemacht. Absolute Fehler der visuellen Titrationsen wurden durch Vergleich von den Durchschnittswerten visueller und potentiometrischer Bestimmungen gewonnen. Die bei visuellen Titrationsen erworbenen Resultate wurden als Durchschnittswert 3-5 Bestimmungen angegeben. Potentiometrische Titrationsen hat man immer zweimal durchgeföhrt. Die für einzelne Indikatoren erworbenen Resultate der Bestimmungen sind in Tabellen III und IV enthalten.

Als die für Titration einer starken Säure mit starker Base sowie für die im indirekten Wege durchföhrenden Ammoniakbestimmungen geeigneten Indikatoren können 5-Phenylamino- sowie 5-(1-naphtylamino)-9-diäthylaminobenzo(a)phenoxazoniumnitrat empfohlen werden. Bei diesen Titrationsen kommt es zum Farbumschlag vom Blaugrün nach Rosaviolett.

Diskussion

Sämtliche in der Tabelle 1 angeführten Substanzen hat man unter Aminierung der Substanz II mit entsprechendem aromatischem Amin zubereitet. In meisten Fällen hat man ein wasserfreies Natriumazetatmedium angewendet, wo es zur Bildung einer freien Base kommt und in dem bloss das 5-N, N-Diphenylaminderivat unter Salzform ausgeschieden wird. Die Herstellung dieses Derivates wurde durch Separation eines Reaktionsnebenproduktes 5-benzo(a)phenoxazon (IV) an Hand der Adsorptionschromatographie gelöst. Den ganzen Reaktionsverlauf kann man mit nachstehendem Reaktionsschema erfassen:



Von dem angeführten Schema ist ersichtlich, dass in Moment der Reaktion die mesomere Form V zur Geltung kommt. Vorübergehend kommt es auch zur Bildung der Pseudobase VI, die unter Oxidation zum Salz des entsprechenden Arylaminoderivates VII, VIII verwandelt wird und nachher unter mässiger Alkalisierung mit Natriumsazetat oder Ammoniumhydroxid zu einer Base IX übergeht.

In saurem Medium kommt es nicht zum verläuft Reaktion, weil da ein aromatis Amin protonisiert wird und da ihm für Aufnahme der elektrophilen Reaktion kein erforderliches nichtgebundenes Elektronenpaar zur Verfügung steht. Unter Reaktionsdauer-Verlängerung kommt es zur Hydrolyse des sich gebildeten Produkts zur Substanz IV.

Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen wurden im Wellenlängenbereich von 350–750 nm vermessen. Bei einigen Substanzen erweist sich die basische Form des Farbstoffes als wenig lösliche Form, sodass sie auch nach einer bestimmten Zeit aus der Lösung fällt (Tab. 2, Substanz 2, 6). Absorptionsspektren der vermessenen Substanzen weisen einen sehr ähnlichen Verlauf aus und die bei den Absorptionsmaximen vorkommenden kleinen Verschiebungen sind durch den Einfluss einer Substituentenabänderung herbeigeführt. Absorptionsspektren sind ebenso den analogen Derivaten von Meldolas Blau und Muscarin¹³ sehr ähnlich. Salze dieser untersuchten Substanzen weisen ihre Absorptionsmaximen im Bereich längerer Wellenlängen aus, die Basen dagegen absorbieren in einem kurzwelligeren Bereich. Der Farbumschlag von farbiger Substanzform auf andere verläuft momentan unter Änderung des pH-Wertes der Lösung.

Bei allen zu messenden Substanzen gehen Absorptionskurven einen im Bereich von 580–590 nm liegenden isobestischen Punkt durch, ein weiterer isobestischer Punkt kommt an der Grenze des ultravioletten und sichtbaren Bereichs (von 370–410 nm) in Erscheinung. Vergleicht man die innerhalb einer geforschten Farbreihe vorkommenden Positionen der Absorptionsmaximen, so sieht man, dass mit heranwachsender Elektronegativität eines am Phenyl in Position 5 sich befindlichen Substituenten das Absorptionsmaximum wie auch sein isobestischer Hauptpunkt in der Richtung zu längeren Wellenlängen verschoben werden.

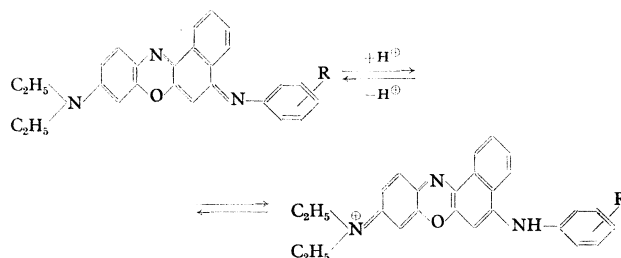
Vergleichen wir die von Crossley und Mitarbeitern⁷ vermessenen Positionswerte der Absorptionsmaximen mit denen von gefundenen, so sehen wir, dass unsere Werte von Absorptionsmaximen nur unbedeutend in der Richtung zum langwelligerem Spektralbereich verschoben sind. Bei den Salzen beträgt diese Verschiebung 1–3 nm, bei den Basen handelt es sich um 3–5 nm. Kleine in vermessenen Werten in Erscheinung tretende Unterschiede sind anscheinend durch einen Lösungsmittelleffekt herbeigeführt.

Durch Vergleich der vermessenen Ionisationskonstanten mit denen bei ähnlichen Derivaten von Meldolas Blau¹³ in Erscheinung tretenden, sehen wir, dass die Substitution einer Dimethylaminogruppe durch Diäthylaminoanalog die Basizitätsverstärkerung eines Moleküls hervorruft und dadurch auch die Erhöhung von pKa-Ionisationskonstanten zu Folge hat, Z. B. bei den 5-Phenylaminoderivaten von 5,59 zu 6,72.

Bei den Substanzen 1 und 7 ist dieser Verlauf der Absorptionsspektren fast identisch, er unterscheidet sich aber wesentlich durch Grösse der Ionisationskonstante. Das am Stickstoff in Position 5 (Substanz 7) gebundene Naphtyl hat eine stärkere Abnahme des nichtgebundenen Elektronenpaares von Stickstoff

zu Folge als es beim Phenyl der Fall ist, was dann durch Basizitätsabnahme beim Stickstoff und dadurch auch durch Abnahme einer Ionisationskonstante um ΔpK_a 0,52 zum Ausdruck kommt (Tab. 2). Bei den übrigen untersuchten Substanzen mit Ausnahme der Substanz 8, wo es sich um scheinbare Dissoziationskonstante handelt, die eine Konstante des tautomeren Gleichgewichtes einschliesst wurden Ionisationskonstanten im Bereich von 5,35 bis 6,94 gefunden.

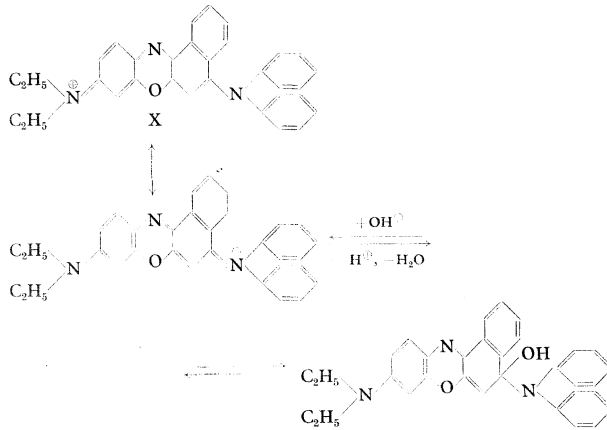
Den bei diesen Substanzen vorkommenden Farbübergang können wir folgend formulieren:



Geht die Substanz vom alkalischen ins Sauermedium über, so kommt es zur Stickstoffprotonisierung in der Position 5. Dieser Umstand wird von Stránský und Stuzka¹⁴ bei den ähnlichen Derivaten von Meldolas Blau auf Grund der gefundenen Grösse der ρ -Konstante Hammettscher Beziehung erklärt. Für Gruppe der untersuchten Substanzen liegt der gefundene ρ Wert 1,56 einem bei den Derivaten von Meldolas Blau ($\rho = 1,64$)¹⁴ gefundenen sehr nahe. Daraus kann man schliessen, dass Protonisations- eventuell Deprotonisationsvorgänge unserer Derivate ganz analog mit denen bei den Derivaten von Meldolas Blau vorkommen, verlaufen werden, das heisst an dem in Position 5 liegenden Stickstoff.

Eine weitere Begläubigung dieser seitens Protonisierung in Position 5 ausgesprochenen Anschauung bietet das Verhalten eines 5-N, N-Diphenylaminoderivates (X) dar. Diese Substanz besitzt kein am Stickstoff in Position 5 gebundenes Wasserstoffatom, das sich als Proton abspalten könnte. In einem basischen Medium kommt es bei dieser Substanz zur schrittweisen Pseudobasbildung XI (Abb. 7). Da die übrigen 5-N-Arylaminderivate einen am Stickstoff in Position 5 liegenden Wasserstoff aufweisen, ist es klar, dass die Ursache ihres Farbübergangs um den pH-Wert 6–7 blos eine Abspaltung dieses Wasserstoffs unter Form eines Protons sein kann.

Die bei 5-N, N-Diphenylaminoderivat stattfindende Pseudobasebildung kann man wie folgt ausdrücken:



Diese Reaktion wird mit dem Farbumschlag vom blauen Stich (X) $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ nach Lichtbraunrot (XI) mit charakteristischem Absorptionsmaximum bei 425 nm begleitet. Die Form des Absorptionsmaximums bei der Substanz X ist einem bei Meldolas Blau sichtbaren Absorptionsmaximum ähnlich. Sie ist aber mässig in der Richtung der längeren Wellenlängen des langwelligen Spektralbereichs verschoben und weist eine grössere Intensität aus (Abb. 5). Absorptionsmaximum der Pseudobase dieser Substanz (XI) hat eine identische Position wie es beim Absorptionsmaximum der Pseudobase von Meldola Blau der Fall ist. Im Verlauf der im alkalischen Medium durchführenden Messungen kam es zur

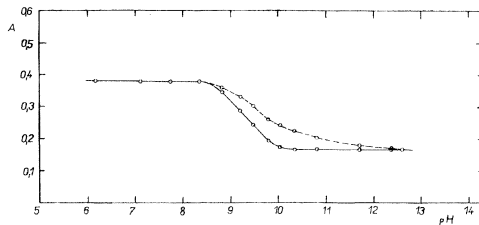


Abb. 7

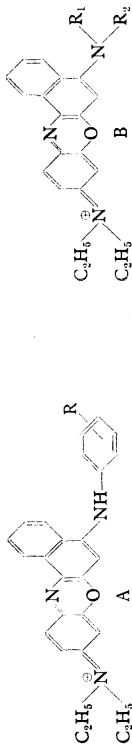
Bildung einer kleinen Menge an 5-Benzo(a)phenoxazon (IV), was sich mit einem kleinen bei 515 nm (Abb. 5) liegenden Maximum geäußert hat.

Das Absorptionsmaximum eines 5-Phenylaminoderivats weist dagegen ein scharfes bei 650 nm vorkommendes Maximum aus, die Base dieser Substanz besitzt ebenfalls ein scharfes bei 550 nm (Abb. 5) hervortretendes Maximum. Beide diese Maximen sind von den bei Salzen und Pseudobase eines 5-N, N-Diphenylaminoderivats vorkommenden bedeutsam unterschiedlich. Seine kleinere Intensität von Salz- und Pseudobase-Maximen im Vergleich mit 5-N-Phenylaminoderivat wird dadurch erklärt, dass konjugierte Molekularsystem zerstört wird.

Die Bildung von Pseudobase XI wurde ferner beim definierten schrittweise erhaltenen pH-Wert der Lösung beobachtet. Bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von Salz der Substanz X wurden Extinktionswerte einerseits gleich nach Vermischung der Lösungen und nachher nach längerem Zeitablauf abgelesen, wenn die Extinktion dieser Lösungen schon konstant blieb (nach 25 Stunden). Graphische Abhängigkeit dieser Beobachtung wird das Abb. 7 veranschaulicht. Von pH-Kurve hat man scheinbare Dissoziationskonstante berechnet, deren Wert $9,30 \pm 0,05$ (bei Meldola Blau $8,75$) beträgt.

Durch Vergleich der Abbildungen von Absorptionsspektren strukturell ähnlicher Substanzen (Abb. 5) und ferner auch auf Grund der beim verschiedenen pH (Abb. 7) wie auch Grund des gemessenen pKa-Wertes, liegt es nahe, dass es im alkalischen Medium zur schrittweisen Pseudobasebildung XI kommt.

Tabella 1. Sostituire 9-Diethylamino-9-phenoxazinone con cloruro di diethylammonio-9-phenoxazinone



Nr.	Typ	R	R ₁	R ₂	Summenformel	Analysen-Stickstoff		Mol.-Gew.
						berechnet	gefunden	
1	A	H	—	—	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₂ O	9,77	9,70	430,0
2	A	4-Br	—	—	C ₁₆ H ₁₁ BrClN ₂ O	8,26	8,30	508,8
3	A	3-CH ₃	—	—	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O	9,13	8,26	460,0
4	A	3-COOH	—	—	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	8,86	8,95	474,0
5	A	4-COOH	—	—	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	8,86	9,00	474,0
6	A	4-NO ₂	—	—	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	11,80	11,72	475,0
7	B	—	1-naphthyl	H	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₂ O	8,75	8,60	480,0
8	B	—	Phenyl	Phenyl	C ₂₉ H ₁₉ N ₂ O	10,52	10,08	532,6

Tab. 2. Ionisationskonstanten von 5-Arylamino-substituierten Derivaten der 9-Diäthylaminobenz(o)phenoxazone

Nr. ^a	pK _s	Salz		isob.	Base		ε _{max} · 10 ³		c · 10 ⁻³ mol/l
		λ _{max} /nm	pH		λ _{max} /nm	pH	Salz	Base	
1	6,72 ± 0,01	661	2,88	582-4	542	10,28	25,3	15,5	3,00
2	6,17 ± 0,05	660	1,72	586-8	540	10,24	14,0	28,5	1,50
3	6,82 ± 0,01	660	1,49	589	548	10,22	11,8	7,6	3,04
4	6,48 ± 0,02	668	1,25	587-9	548	9,64	22,3	21,0	3,00
5	5,35 ± 0,02	675	2,50	—	543	—	60,2	11,0	2,20
6	6,20 ± 0,01	569	2,40	582-4	542	9,83	43,1	21,3	2,00
7	9,30 ± 0,05 ^b	640	6,16	—	—	—	43,2	21,8	1,00

^a Die Reihenfolge der angeführten Substanzen ist mit der Tab. 1 angeführten identisch,

^b scheinbare Ionisationskonstante die Konstante eines automenen Gleichgewichtes von 9-Diäthylaminobenz(o)phenoxazoniumnitrat in sich umfasst.

Tabelle 3 Resultate der acidobasischen Titrationen für den Indikator
5-Phenylamino-9-diäthylaminobenzol-a-phenoxazolumchlorid

Tropfenzahl 10,02 ^o Indik. auf 10 ml Lösung	Farbumschlag	Titr. Substanz	Titr. Reagens	Absol. Fehler ml	Relativ-fehler %
15	blaugrün -- rosaviolett	0,1N-HCl	0,1N-HaOH	-0,03	-0,30
15	blaugrün -- rosaviolett	0,05N-NaOH	0,05N-NaOH	-0,10	-0,10
15	blaugrün -- rosaviolett	0,01N-HCl	0,01N-NaOH	-0,09	-0,90
15	blaugrün -- rosaviolett	0,1N-H ₂ SO ₄	0,1N-NaOH	-0,50	-0,52
12	blaugrün -- blauviolett	0,05N-H ₂ SO ₄	0,05N-NaOH	-0,06	-0,64
12	blaugrün -- blauviolett	0,01N-H ₂ SO ₄	0,01N-NaOH	-0,05	-0,43
15	blaugrün -- rosaviolett*	0,05N-NH ₄ OH	0,05N-NaOH	-0,05	-0,81
15	blaugrün -- rosaviolett*	0,05N-NH ₄ OH	0,05N-NaOH	-0,05	-0,88
15	blaugrün -- rosaviolett*	0,01N-NH ₄ OH	0,01N-NaOH	-0,01	-0,17

* Indirekte Ammoniakbestimmung

Tabella 4. Resultate der acidobasischen Titrationen für den Indikator
5-*l*-Naphthylamino-9-diäthylaminobenzo a phenoxazoninchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10 ml Lösung	Farbumschlag	Titrl. Substanz	Titr. Reagens	Absol. Fehler ml	Relativ. Fehler %
20	blaugrün — rosaviolett	0,1N-HCl	0,1N-NaOH	+0,07	-0,69
20	blaugrün — rosaviolett	0,05N-HCl	0,05N-NaOH	0,00	0,00
20	blaugrün — rosaviolett	0,01N-HCl	0,01N-NaOH	-0,01	-0,10
20	blaugrün — rosaviolett	0,1N-H ₂ SO ₄	0,1N-NaOH	+0,07	+0,87
20	blaugrün — rosaviolett	0,05N-H ₂ SO ₄	0,05N-NaOH	-0,04	-0,43
20	blaugrün — rosaviolett	0,01N-H ₂ SO ₄	0,01N-NaOH	-0,03	-0,31
20	blaugrün — rosaviolett	0,1N-H ₃ PO ₄	0,1N-NaOH	+0,02	+0,25
20	blaugrün — blauviolett	0,05N-H ₃ PO ₄	0,05N-NaOH	-0,01	-0,12
20	blaugrün — blauviolett	0,01N-H ₃ PO ₄	0,01N-NaOH	+0,03	+0,38
30	blaugrün — rosaviolett	0,1N-NH ₄ OH	0,1N-NaOH	-0,06	-0,97
30	blaugrün — rosaviolett	0,05N-NH ₄ OH	0,05N-NaOH	-0,02	-0,33
30	blaugrün — rosaviolett	0,01N-NH ₄ OH	0,01N-NaOH	-0,02	-0,33

* Indirekte Ammoniakbestimmung.

LITERATUR

- [1] *Hirsch R., Kalkhoff F.*: Ber. 23, 2992 (1890).
- [2] *Nietzki R., Bossi A.*: Ber. 25, 2994 (1892).
- [3] *Gnehm R., Rübel E. A.*: J. prakt. Chem. (2) 64, 497 (1902).
- [4] *Witt O. N.*: Ber. 23, 2247 (1890).
- [5] *Schlarb C. Ch.*: Chem. Zeit. 15, 1281, 1317 (1891).
- [6] *Crossley M. L., Dreisbach P. F., Hofmann C. M., Parker R. P.*: J. Amer. Chem. Soc. 74, 573 (1952).
- [7] *Crossley M. L., Turner R. J., Hofmann C. M., Dreisbach P. R., Parker R. P.*: J. Amer. Chem. Soc. 674, 578 (1952).
- [8] *Stužka V., Stránský Z.*: Acta Univ. Pal. Olom. Tom 21, 251 (1966).
- [9] *Stránský Z., Stužka V.*: Mh. Chem. 95, 1555 (1964).
- [10] *Stužka V., Stránský Z.*: Acta Univ. Pal. Olom. Tom. 30, 387 (1969).
- [11] *Stránský Z., Stužka V.*: Chem. Zvesti 22, 424 (1968).
- [12] *Stužka V., Stránský Z.*: Acta Univ. Pal. Olom. Tom 27, 325 (1968).
- [13] *Stužka V., Stránský Z.*: Coll. 32, 3863 (1967).
- [14] *Stránský Z., Stužka V.*: Cool. 33, 1802 (1968).
- [15] *Dean R. B., Dixon W. L.*: Anal. Chem. 23, 363 (1951).
- [16] *Hammet L. P.*: J. Amer. Chem. Soc. 59, 96 (1937).
- [17] *Jaffé H. H.*: Chem. Rev. 53, 191 (1953).

SHRNUTÍ

PŘÍPRAVA A SPEKTROFOTOMETRICKÉ STUDIUM 5-ARYLAMINO-9-DIETHYLAMINO-9H-BENZO (A) FENOXAZONIOVÝCH SOLÍ

VÁCLAV STUŽKA A PETR SEVEČEK

V práci byly připraveny různé deriváty I, kde R_1, R_2 je ethyl a Ar je aryl, substituovaný v para a meta poloze různými substituenty. Byla zhotovena ultrafialová spektra látek a zjištěny ionizační konstanty v 50 % ethanolu a iontové síle 0,05. Pro skupinu studovaných látek byla ověřena platnost Hammettova vztahu a byla vypočtena hodnota $\rho = 1,56$. Z velikosti zjištěné ρ -konstanty a z chování látky X je potvrzováno, že protonisace v oblasti funkce pH nastává na dusíku v poloze 5. Spektrofotometricky je dokazováno, že v alkalickém prostředí dochází u látky X ke vzniku pseudobase XI. Zkoumané látky jsou vhodné acidobasické indikátory pro titrační volumetrické stanovení silných kyselin a silných zásad a pro nepřímé stanovení amoniaku.