

# 8. A. Hantzsch und P. W. Robertson: Gelbe und rote Formen von Salzen und Hydraten der Oxyazokörper.

(Eingegangen am 3. Dezember 1909.)

Die bei der Salzbildung der *p*-Oxyazokörper stattfindenden Farbveränderungen, die bisher nur in Lösung optisch verfolgt worden sind<sup>1)</sup>, haben uns zur systematischen Untersuchung der bisher nur in wenigen Repräsentanten bekannten festen Salze veranlaßt. Das Resultat ist auch für die Salzbildung in Lösung beachtenswert; denn die Salze aus *p*-Oxyazokörpern mit farblosen Metallen existieren in einer gelben und in einer roten Modifikation, die beide noch zu orangefarbenen Mischsalzen zusammentreten können. Diese beiden Formen verhalten sich zu einander ganz ähnlich wie die gelben und roten Salze aus Nitrophenolen oder aus Dinitrokörpern. Wasserfreie Salze ein und desselben Metalls, also Salze von völlig gleicher Zusammensetzung sind nur selten (in Form einiger Silbersalze) zu isolieren; alsdann wandelt sich die eine (labile) Form sehr leicht spontan in die andere (stabile) Form um. Meist unterscheiden sich die gelben und roten Salze durch Verschiedenheit der Alkalimetalle oder durch An- oder Abwesenheit von Krystallflüssigkeit. Besonders häufig sind orangefarbene Mischsalze von der Form  $\text{Ar.N}_2.\text{Ar.O.Me} + \frac{1}{2}(\text{CH}_3.\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}, \text{CH}_3.\text{COO.C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3.\text{CO.CH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N usw.})$ , deren Farbe trotz der Verschiedenheit der addierten Stoffe unverändert bleibt. Sie bestehen zweifellos aus 1 Mol. rotem Salz, 1 Mol. gelbem Salz und 1 Mol. Krystallflüssigkeit und werden durch deren Verlust (je nach der Natur des Metalls) entweder gelb oder rot oder bleiben auch bisweilen orange.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Farbe der Alkali- und Silbersalze von vier verschiedenen *p*-Oxyazobenzolen. Die eben erwähnten Mischsalze sind darin weggelassen, weil sie sämtlich orange sind.

	Benzol- azophenol	<i>p</i> -Chlorbenzol- azophenol	<i>p</i> -Brombenzol- azophenol	Benzolazo- o-dibromphenol
II-Verbindung	gelb	gelb	gelb	orange
Li-Salz . .	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb
Na-Salz . .	orange	orange	orange	gelb
K-Salz . .	rot	hellrot	rot	orange
Rb-Salz . .	dunkelrot	orange	rot	orange
Cs-Salz . .	hellrot	rot	rot	orange
Ag-Salz . .	{ gelb (stabil) rot (labil)	{ gelb (stabil) rot (labil)	{ gelb (stabil) rot (labil)	rot

<sup>1)</sup> Tuck, Journ. Chem. Soc. **1907**, 450; H. Gorke, diese Berichte **41**, 1156 [1907].

Wie man sieht, ändert sich die Farbe der Salze sowohl mit der Natur des Metalls als auch mit der des Oxyazokörpers. Die Lithiumsalze sind am hellsten, und zwar sogar heller als die freien Oxyazokörper; die Farbe vertieft sich über die Natrium- und Kaliumsalze bis zu den Rubidiums Salzen, während die Caesiumsalze meist wieder etwas heller sind. Daß es sich hierbei um zwei farbverschiedene Salzreihen bezw. feste Lösungen derselben handelt, zeigen die Silbersalze, die in gelben und roten Formen bestehen. Ferner begünstigen die Halogene, wenn sie im Benzolring enthalten sind, die roten Alkalisalze, und umgekehrt, wenn sie im Phenolring enthalten sind, die gelben Alkalisalze, während für die Silbersalze das entgegengesetzte gilt. Alle diese Tatsachen zeigen bereits, daß diese Farbveränderungen nicht mit der Auxochromtheorie zu erklären, sondern auf chemische Ursachen, und zwar die Existenz zweier verschiedenfarbiger Salzreihen zurückzuführen sind.

Aber auch die Hydrate der Oxyazobenzole können in gelben, orangen oder ziegelroten und rein roten Formen bestehen, die ebenfalls so unregelmäßig ihre Farbe verändern, daß sie gleich den Salzen nur als Repräsentanten zweier chromoisomerer Reihen aufgefaßt werden können, die durch sehr geringe Veränderungen in einander übergehen. Dies ergibt sich bereits aus den vorhandenen Literaturangaben von Hewitt, Hantzsch und Farmer gemäß der folgenden Tabelle, obgleich diese bemerkenswerte Tatsache bisher noch nicht hervorgehoben worden ist.

Oxyazokörper	Farbe	Hydrat	Farbe
<i>o</i> -Chlorbenzol-azophenol	rot	+ $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	gelb
<i>m</i> - » » »	gelb	» »	rot
<i>p</i> - » » »	gelb	» »	gelbrot
<i>o</i> -Brom » » »	rot	» »	gelb
<i>m</i> - » » »	gelb	» »	rot
<i>p</i> - » » »	gelb	» »	rot
<i>o</i> -Toluol- » » »	gelb	» »	gelb
<i>m</i> - » » »	gelb	» »	gelb
Benzolazo- <i>m</i> -kresol	gelb	1 H <sub>2</sub> O	gelb
<i>m</i> -Cl- » » »	gelb	»	rot
<i>o</i> -Toluolazo- » » »	gelbrot	»	gelbrot
	gelbrot,	»	gelbrot
Benzolazo- <i>o</i> -chlorphenol	labil		
	gelb, stabil		

Wie man sieht, wirkt der Eintritt des Wassers bald anscheinend bathochrom, indem es aus roten Oxyazokörpern gelbe Hydrate erzeugt, bald gar nicht farbverändernd, bald hypsochrom, indem es aus gelben Oxyazokörpern rote Hydrate erzeugt. Wasser verändert also

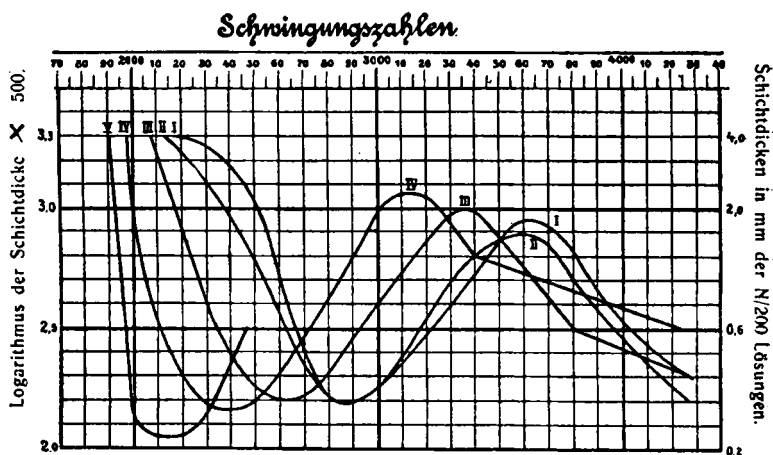
die Farbe direkt überhaupt nicht, sondern nur indirekt, indem es bald die gelbe, bald die rote Modifikation stabilisiert.

Daß die gelben, orangen und roten Formen der Hydrate und Salze von Oxyazokörpern nicht bloße polymorphe oder polymere Modifikationen sind, zeigt das optische Verhalten der nicht dissoziierten Salzlösungen, das durch die Löslichkeit vieler Alkalisalze in indifferenten Medien der Untersuchung zugänglich gemacht wurde. Denn obgleich die Löslichkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen nicht groß genug war, so genügte sie doch für photographische Aufnahmen der Absorptionsspektren und Bestimmung der Molekularextinktionen; und zwar mit folgendem Ergebnis: Auch die Lösungen der Alkalisalze in indifferenten Medien zeigen ähnliche Farbunterschiede wie die festen Salze; so sind in demselben Lösungsmittel die Lösungen der Lithiumsalze am schwächsten und die der Rubidiums- (also auch hier nicht der Caesiumsalze) am stärksten farbig; so sind die Lösungen der Salze des Benzolazodibromphenols,  $C_6H_3.N_2.C_6H_4.Br_2(OH)$ , gleich den festen Salzen heller als die des Brombenzolazophenols,  $BrC_6H_4.N_2.C_6H_4(OH)$ . Zu dieser Beeinflussung der Farbe durch Anion und Kation tritt hier natürlich noch die des Lösungsmittels hinzu, und zwar in demselben Sinne, wie bei den Lösungen von Oximidoketon-salzen: die Farbe vertieft sich mit Zunahme des positiven Charakters der Lösungsmittel, so daß die Pyridinlösungen stets am dunkelsten sind. Auch nimmt die Farbintensität aller Lösungen mit steigender Temperatur mehr oder minder stark, und wenigstens bisweilen (in einigen Pyridinlösungen) auch mit steigender Verdünnung zu, folgt also dem Beerschen Gesetze nicht. Alle diese Erscheinungen können nur so erklärt werden:

Alle Lösungen von Oxyazobenzolsalzen enthalten gelbe und rote Salze in Form von Gleichgewichten, deren Lage ganz wie die der polychromen Lösungen von Violuraten und anderen Oximidoketon-salzen von der Natur des Anions und des Kations, sowie des Lösungsmittels und der Temperatur beeinflusst wird und sich im allgemeinen mit Zunahme der positiven Natur der Kationen und der Lösungsmittel, sowie der Temperatur immer stärker zugunsten der roten Salze verschiebt. Daß in allen Salzlösungen gelbe und rote Salze in chemischer Verbindung mit den verschiedenen Lösungsmitteln vorhanden sein werden, wird dadurch angezeigt, daß aus den Lösungen in Alkohol, Essigester, Pyridin usw. die Salze stets mit  $\frac{1}{2}$  Mol. des betreffenden Lösungsmittels in Form der oben bereits erwähnten orangefarbenen Mischsalze auskrystallisieren, — natürlich wohl deshalb, weil diese Additionsprodukte am wenigsten löslich sind. Die Gleichfarbigkeit aller dieser festen Salze mit »Krystallflüssigkeit« zeigt aber auch wieder, daß das addierte Lösungsmittel in den festen Salzen keinen merklichen Ein-

fluß auf die Farbe ausübt, was deshalb zu betonen ist, weil die in denselben Medien gelösten Salze sich optisch sehr stark unterscheiden. In den festen Salzen sind konstante Verbindungen von 1 Mol. gelbem und 1 Mol. rotem Salz, in den Lösungen bewegliche, durch das Lösungsmittel verschiedenartig verschobene Gleichgewichte gelber und roter Salze vorhanden.

Somit sind die Veränderungen der Farbe bei der Salzbildung von Oxyazokörpern auf chemische Veränderungen zurückzuführen; und auch die Farbvertiefungen in Lösung, die H. Gorko<sup>1)</sup> noch auf auxochrome Wirkungen der Metalle glaubte zurückführen zu können, bedeuten tatsächlich, daß sich das Gleichgewicht beim Übergang der freien Oxyazokörper in die Salze bzw. Ionen zugunsten der stärker absorbierenden roten Reihe verändert. Daß die bloße Salzbildung gar nicht auxochrom wirkt, zeigt sich am deutlichsten wohl daran, daß aus dem orangen Oxyazobenzol ein gelbes Lithiumsalz hervorgeht, daß also bei dieser Salzbildung die Farbe heller wird, und daß die Lösung des Dipropylaminsalzes, wie die folgende Figur zeigt, sich von der des freien Oxyazokörpers optisch nur äußerst wenig unterscheidet<sup>2)</sup>.



- I. Oxyazobenzol in Alkohol.
- II. Dipropylaminsalz in Chloroform.
- III. Lithiumsalz in Äther.
- IV. Rubidiumsatz in Alkohol.
- V. Rubidiumsatz in Pyridin (wegen der Absorption des Pyridins im Ultraviolett nicht weiter zu verfolgen).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1156 [1908].

<sup>2)</sup> Merkwürdig ist es übrigens, daß die Unhaltbarkeit der Auxochrom-Theorie gerade bei Oxyazokörpern nicht schon aus längst bekannten Tatsachen geschlossen worden ist. Denn das rote Azobenzol liefert bekanntlich

Die Absorptionskurven von Oxyazobenzol und seinen Salzen in verschiedenen Lösungen, die im sichtbaren und unsichtbaren Spektralgebiet gesondert aufgenommen, aber in der Figur auf S. 109 zu einem Bilde vereinigt worden sind, bestätigen die eben hervorgehobenen Tatsachen, zeigen aber außerdem noch die wichtige Tatsache, daß alle, selbst die relativ verschiedensten Lösungen, wie die des Lithiumsalzes in Äther und die des Rubidiumsalzes in Pyridin sehr ähnliche Absorptionsverhältnisse aufweisen, und daß sich ihre Kurven wie die von Violurat-Lösungen fast nur durch ihre von den bereits erwähnten Faktoren bedingte Verschiebung unterscheiden.

Auch die Absorptionskurve des Benzolazodibromphenols ist der des ursprünglichen Oxyazobenzols sehr ähnlich; ebenso erinnert die seines Kaliumsalzes in Äther (worin es sich genügend löst) sehr an die des bromfreien Lithiumsalzes. Die Kurven der Dibromderivate unterscheiden sich, abgesehen von einer geringen Verschiebung, von den oben angeführten fast nur dadurch, daß sie in Ultraviolett etwas flacher verlaufen, und brauchen deshalb nicht graphisch dargestellt zu werden.

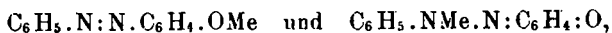
Bemerkt sei noch, daß alle Salzlösungen wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Kohlensäure möglichst bei Luftabschluß und die konzentrierteren, stark absorbierenden Lösungen in der von Dr. C. Schäfer abgeänderten Form des Balyschen Gefäßes untersucht wurden, in dem auch noch sehr dünne Schichtdicken exakt gemessen werden können; endlich, daß die Lösung des Dipropylaminsalzes einen solchen Überschuß dieser sehr starken Base enthielt, daß das Oxyazobenzol praktisch vollständig in das Salz umgewandelt sein mußte.

Zur Konstitution der gelben und roten Oxyazobenzol-Salze.

Die große optische Ähnlichkeit aller Salzlösungen unter einander erinnert an die der polychromen Violuratlösungen; auch darin, daß sich die Absorptionsspektren mit Zunahme der positiven Natur der Metalle und der Lösungsmittel meist regelmäßig vom Ultraviolett nach dem Rot zu verschieben; aber auch das freie Oxyazobenzol schließt sich dem an, ist also im Gegensatz zur Violursäure keine Pseudosäure. Alle Oxyazobenzolderivate sind also konstitutiv einander sehr ähnlich, und insbesondere die beiden chromoisomeren Salzreihen danach nicht, wie dies z. B. für die optisch außerordentlich verschiedenen gelben

trotz Einführung des »auxochromen« Hydroxyls das orange Oxyazobenzol und letzteres trotz Einführung eines auxochrom wirkenden Metalls das schon von Kekulé isolierte gelbe Silbersalz. Daß diese Tatsachen so lange im Sinne der Auxochrom-Theorie geherrscht haben, beweist also nur, wie schwer eingewurzelte Anschauungen trotz wiederholter Nachweise ihrer Unrichtigkeit sich beseitigen lassen.

azoiden und die roten chinoiden Aminoazobenzolsalze angenommen werden muß<sup>1)</sup>, als die analogen strukturisomeren Typen der azoiden Sauerstoffsalze und der chinoiden Stickstoffsalze (Chinonphenylhydrazonsalze) aufzufassen:



denn als echte Strukturisomere von diesen Formeln sollten sich die gelben und roten Salze optisch ähnlich stark von einander unterscheiden, wie der echte Benzoyläther des Oxyazobenzols von seinem Stickstoffäther, dem Benzoyl-chinonphenylhydrazon<sup>2)</sup>.

Da also Strukturisomerie als Ursache der Chromoisomerie abgelehnt werden muß, käme als zweite Möglichkeit Stereoisomerie in Betracht und zwar die Auffassung der beiden Salzreihen als *syn*- und *anti*-Azosalze:



Aber auch diese Erklärung kann kaum zutreffend sein, denn alsdann müßte sich die Konfiguration durch so geringe Ursachen wie die Natur der Alkalimetalle und der Lösungsmittel rückläufig verschieben. Ein solches Isomerie-Gleichgewicht ist aber bei stereoisomeren Stickstoffverbindungen noch niemals beobachtet worden; im Gegenteil streben stets die einen (labilen) Stereoisomeren zur vollständigen Umwandlung in die anderen (stabilen) Formen. Somit bleibt nur eine dritte Möglichkeit übrig; nämlich die Verschiedenheit der beiden Salzreihen vermittelt »Nebenvalenzen« zu erklären, die sich zwischen dem Metall und der ungesättigten Azogruppe betätigen. Nun ist allerdings die einfachste Annahme, daß sich gelbe und rote Salze durch bloße Betätigung oder Nicht-Betätigung von Nebenvalenzen unterscheiden, etwa im Sinne der Formeln



schon deshalb abzulehnen, weil es danach unerklärlich bliebe, warum die verschiedenen Alkalimetalle und bisweilen sogar ein und dasselbe Metall (wie das Silber in den gelben und roten Silbersalzen) bald mit, bald ohne Nebenvalenzen funktionieren. Zur Beseitigung dieses Widerspruches muß eine Kombination von Struktur- und Neben-

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, diese Berichte **42**, 2129 [1909].

<sup>2)</sup> Tuck, Journ. Chem. Soc. **1907**, 450. Ebenda ist auch bereits mitgeteilt worden, daß sich die Absorptionskurve des Oxyazobenzols in alkalischer Lösung nach dem Rot zu verschiebt.

valenz-Isomerie angenommen werden, und zwar dieselbe hierdurch hervorgehende Isomerie, die bereits zur Erklärung der polychromen Violurate und verwandter Oximidoketone gedient hat. Auch hierbei kann man von denselben Betrachtungen ausgehen. Wie die Oximidoketone und die verwandten Chinonoxime (Nitrosophenole), so besitzen auch die Oxyazobenzole zwei negative Atome oder Atomgruppen, an welche das positive Metall fixiert werden könnte, nämlich den Phenolsauerstoff und den Azostickstoff:



Die Metalle können daher mit ihren Hauptvalenzen sowohl die zweifellos stabileren Sauerstoffsalze oder echten Oxyazobenzolsalze, als auch die sicher labileren Stickstoffsalze oder Chinonhydrazonsalze bilden. Alsdann wird sich aber in beiden Fällen die Restaffinität der noch unverbundenen negativen Gruppe, d. i. des Stickstoffs oder des Sauerstoffs, geltend machen und mit den Nebenvalenzen der Metalle zusammentreten; also zwei nur durch verschiedene Bindung von Haupt- und Nebenvalenzen verschiedene Salzreihen erzeugen:



Der ersten Formel würden dann die den gelben Oxyazobenzoläthern  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  nächststehenden gelben Salze, der zweiten Formel die roten Salze entsprechen.

Nach dieser zurzeit wahrscheinlichsten, wenn auch nicht bewiesenen Auffassung sind danach beide Chromoisomere als Valenz-Isomere aufzufassen; sie unterscheiden sich nur durch Bindungswechsel, nicht aber (wie Tautomere) außerdem noch durch Platzwechsel der Atome im Molekül; gelbe und rote Salze erscheinen als ringförmige Gebilde, bei denen die Metalle in denselben Ring eingefügt sind, dessen Farbverschiedenheit primär durch Veränderung von Haupt- und Nebenvalenzen und sekundär natürlich auch strukturell durch Übergang des azoiden in den chinoiden Typus bedingt wird.

Die große Ähnlichkeit beider Salzreihen, ihre leichten Übergänge und namentlich die Neigung zur Ausbildung eines Isomerie-Gleichgewichts in festen und flüssigen Lösungen ist durch obige Formeln sehr einfach zu erklären.

Die gelben und roten Hydrate sind danach natürlich als den Metallsalzen analoge, valenzisomere Wasserstoffverbindungen zu formulieren:



Das angelagerte Wasser könnte sich noch mit dem Wasserstoff zu Hydroxonium oder Hydronium vereinigt haben:  $H + H_2O \rightarrow H_3O$ , wonach dann die gelben und roten Hydrate valenzisomere Oxoniumsalze wären.

Auch die in der vorhergehenden Arbeit bestimmten Molekularrefractionen der Oxyazokörper weisen auf derartige Veränderungen hin; so die abnorm große Zunahme der Molekularrefraction beim Übergang von Azobenzol in Oxyazobenzol und deren starke Veränderlichkeit mit der Natur der Lösungsmittel; ferner die noch größere Zunahme dieser Werte bei der Salzbildung. Denn danach nimmt die Molekularrefraction bei dieser Körperklasse um so mehr zu, je mehr sich ihre Konstitution durch Betätigung von Nebenvalenzen und Auftreten von Valenzisomerie von der des konstitutiv unveränderlichen Azobenzols entfernt. Freilich muß man alsdann auch den Oxyazobenzoläthern eine den freien Oxyazokörpern entsprechende Neben-

valenzformel  $C_6H_4 \begin{matrix} N=N.C_6H_5 \\ \swarrow \\ O-(CH_3) \end{matrix}$  zuschreiben, da diese Alkylderivate den

für echte Homologe charakteristischen Zuwachs der Molekularrefraction aufweisen.

Will man diese Schwierigkeit, dem Alkyl Nebenvalenzen zuzuschreiben, umgehen und zugleich die Chinonhydrazon-Formeln für die roten Salze vermeiden, so bliebe wohl nur übrig, die gelbe Reihe einschließlich der Äther für konstitutiv völlig unveränderte Oxyazokörper zu halten, und in der roten Reihe ein durch Nebenvalenzbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff konstitutiv verändertes Anion anzunehmen, das durch den Einfluß stark positiver Kationen negativer

geworden ist — was durch die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} N=N.C_6H_5 \\ \swarrow \\ O.Me \end{matrix}$  ausgedrückt werden könnte.

### Experimentelles.

#### A. Darstellung und Eigenschaften der Oxyazobenzol-Salze.

##### 1. Salze aus gewöhnlichem Oxy-azobenzol.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Salze von Oxyazokörpern. Kekulé hat das gelbe Silbersalz, R. C. Farmer ein gelbes Trihydrat des Natriumsalzes beschrieben, das beim Entwässern braun wurde; endlich H. Gorke ein nicht analysiertes Ammoniumsalz, auf das an anderer Stelle zurückgekommen werden wird.

Als Ausgangsmaterial diente »optisch reines« Oxyazobenzol, das aus alkoholischer Lösung durch Kochen mit Tierkohle so lange um-



kristallisiert wurde, bis seine Molekularextinktionen für verschiedene Spektrallinien konstant blieben. Die sehr leicht löslichen und gegen Kohlensäure empfindlichen Salze wurden stets folgendermaßen rein dargestellt: 2—3 g Oxyazobenzol wurden mit der äquivalenten Menge Alkali in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und dann noch bei 100° etwa eine Stunde lang getrocknet. Die gepulverte Masse haben wir zunächst mit trockenem Benzol gewaschen, um Spuren von freiem Oxyazobenzol zu entfernen, dann wieder mit Benzol übergossen und nach Zusatz einiger Tropfen Methyl- oder Äthylalkohol gelinde erwärmt, wobei das Salz bis auf Spuren von Verunreinigungen (Carbonat) allmählich in Lösung ging. Das gelbe Filtrat wurde im Exsiccator bei etwa 50° verdunstet und ergab nach einiger Zeit die betreffenden Salze als orange, krystallinische Massen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallalkohol. Nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisiert, waren sie auch optisch vollkommen rein, d. i. sie zeigten konstante Molekularextinktionen. Bei vorsichtigem Operieren kann man sie meist in einer Ausbeute von 75 % erhalten, mit Ausnahme der Lithiumsalze, deren Schwerlöslichkeit in Alkohol die Ausbeute etwas verringerte. Die so erhaltenen hellorange Salze mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Alkohol verändern sich selbst an feuchter Luft kaum; dagegen absorbieren die durch Erhitzen auf 100° erhaltenen, wasserfreien, dunkelorange Salze an der Luft so rasch Wasser, daß man dies bereits nach einigen Minuten durch Aufhellung der Farbe erkennen kann.

In reinem Chloroform, Benzol und den übrigen Kohlenwasserstoffen sind die Salze unlöslich. Sie lösen sich aber außerordentlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Amylalkohol, Aceton, Essigester, Pyridin.

Das Thalliumsalz wurde stets orange aus den Alkalisalzen gefällt und ließ sich aus viel Alkohol oder Wasser ohne Änderung der Farbe umkrystallisieren. In derselben Weise dargestellt, wurde das Silber-  
salz fast immer zuerst in einer roten Modifikation erhalten, die aber so labil war, daß sie sich schon unter der Lösung in die gelbe Form verwandelte, also nicht isoliert werden konnte.

Lithiumsalz. Das reine (alkoholfreie) Salz ist hellgelb und zwar auffallend viel heller als Oxyazobenzol selbst; ferner ist es im Unterschied von den anderen Salzen in Äther löslich, jedoch nicht in einer zur Molekulargewichtsbestimmung genügenden Menge.

$C_{12}H_{11}ON_2Li$ . Ber. Li 3.43. Gef. Li 3.20, 3.33.

Das Salz mit Krystallalkohol ist orangegelb.

$C_{12}H_{11}ON_2Li, \frac{1}{2}C_2H_5.OH$ . Ber.  $C_2H_5.OH$  10.1. Gef.  $C_2H_5.OH$  9.8.

Natriumsalz. Das reine Natriumsalz ist dunkelorange.

$C_{12}H_{11}ON_2Na$ . Ber. Na 10.4. Gef. Na 10.7.

Aus den Lösungen krystallisieren orangefarbene Salze mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystalllösungsmittel.

$C_{12}H_{11}ON_2Na$ ,  $\frac{1}{2}C_2H_5.OH$ . Ber.  $C_2H_5.OH$  9.5. Gef.  $C_2H_5.OH$  9.7.

Das reine Kaliumsalz ist rot, etwa von der Nuance des Azobenzols.

$C_{12}H_{11}ON_2K$ . Ber. K 16.5. Gef. K 16.7.

Die Salze mit Krystallflüssigkeit sind, unabhängig von der Natur des Krystalllösungsmittels, stets orange, und binden zufolge zahlreicher Analysen stets  $\frac{1}{2}$  Mol. desselben, das sie bei  $100^\circ$  verlieren.

a) Salz mit Krystall-Alkohol.

$C_{12}H_{11}ON_2K$ ,  $\frac{1}{2}C_2H_5.OH$ . Ber.  $C_2H_5.OH$  8.9. Gef.  $C_2H_5.OH$  9.8.

b) Salz mit Krystall-Aceton.

$C_{12}H_{11}ON_2K$ ,  $\frac{1}{2}C_3H_6O$ . Ber.  $C_3H_6O$  11.0. Gef.  $C_3H_6O$  11.6.

c) Salz mit Krystall-Äthylacetat.

$C_{12}H_{11}ON_2K$ ,  $\frac{1}{2}C_4H_8O_2$ . Ber.  $C_4H_8O_2$  15.7. Gef.  $C_4H_8O_2$  15.5.

d) Salz mit Krystall-Pyridin.

$C_{12}H_{11}ON_2K$ ,  $\frac{1}{2}C_5H_5N$ . Ber.  $C_5H_5N$  14.4. Gef.  $C_5H_5N$  14.3.

Das reine Rubidiumsals ist dunkelrot, also intensiver farbig als das Kaliumsalz.

$C_{12}H_{11}ON_2Rb$ . Ber. Rb 30.2. Gef. Rb 29.5.

Die Verbindungen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. organischem Lösungsmittel sind auch hier stets orange; analysiert wurden die aus Methylalkohol und Pyridin erhaltenen Salze.

a) Salz mit Methylalkohol.

$C_{12}H_{11}ON_2Rb$ ,  $\frac{1}{2}CH_4O$ . Ber.  $CH_4O$  5.3. Gef.  $CH_4O$  6.0.

b) Salz mit Pyridin.

$C_{12}H_{11}ON_2Rb$ ,  $\frac{1}{2}C_5H_5N$ . Ber.  $C_5H_5N$  12.3. Gef.  $C_5H_5N$  12.4.

Das reine Caesiumsalz ist ziegelrot. Die orangen methylalkohol- und pyridin-haltigen Salze wurden analysiert.

a) Salz mit Methylalkohol.

$C_{12}H_{11}ON_2Cs$ ,  $\frac{1}{2}CH_4O$ . Ber.  $Cs$  38.4,  $CH_3O$  4.7.  
Gef. » 38.2, » 4.8.

b) Salz mit Pyridin.

$C_{12}H_{11}ON_2Cs$ ,  $\frac{1}{2}C_5H_5N$ . Ber.  $C_5H_5N$  10.7. Gef.  $C_5H_5N$  11.0.

## 2. *p*-Chlor- und *p*-Brombenzol-azophenol und deren Salze.

Obleich die beiden freien Halogen-Oxyazokörper nach Angabe von Hewitt und Pope<sup>1)</sup>, sowie von Farmer<sup>2)</sup> nicht die von Hewitt bei vielen Oxyazokörpern entdeckten Hydrate geben sollen, gelingt es doch, beim vorsichtigen Ansäuern der auf  $0^\circ$  gekühlten ammoniakalischen Lösung auch hier die Hydrate auszufällen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2975 [1893]; 28, 799 [1895].

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss., Würzburg.

*p*-Chlorbenzol-azophenol-Hydrat entsteht so als hellroter Niederschlag, der sich zuweilen schon in der Lösung plötzlich in die gelbe, wasserfreie Modifikation umwandelt und an der Luft sehr rasch Wasser verliert.

Die rasch ausgeführte Analyse machte das Vorhandensein von  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser wahrscheinlich.

$C_{12}H_{11}ON_2Cl, \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.7. Gef.  $H_2O$  3.3.

*p*-Brombenzol-azophenol-Hydrat ist dunkelrot und so stabil, daß es wochenlang aufbewahrt werden kann, ohne Wasser zu verlieren.

$C_{12}H_{11}ON_2Br, \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.2. Gef.  $H_2O$  3.1.

Die Salze wurden genau wie die des Oxyazobenzols dargestellt. Die Farbunterschiede zwischen ersteren und letzteren sind, wie die Tabelle auf S. 106 zeigt, unbedeutend. Auch aus Lösungen werden sie stets mit dem charakteristischen halben Mol. Krystalllösungsmittel erhalten, das sie bei  $100^\circ$  verlieren. Analysiert wurden folgende:

Kaliumsalz des *p*-Bromoxyazobenzols mit Methylalkohol.

$C_{12}H_{10}ON_2BrK, \frac{1}{2}CH_4O$ . Ber.  $CH_4O$  4.9. Gef.  $CH_4O$  5.4.

Kaliumsalz des *p*-Bromoxyazobenzols mit Pyridin.

$C_{12}H_{10}ON_2BrK, \frac{1}{2}C_5H_5N$ . Ber.  $C_5H_5N$  11.1. Gef.  $C_5H_5N$  11.2.

### 3. Salze aus Benzolazo-dibromphenol.

Die auf die übliche Weise dargestellten Alkalisalze konnten stets nur gelb, dagegen das Silbersalz stets nur rot, also nicht in einer gelben Modifikation erhalten werden. Folgende Salze wurden nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  analysiert:

Natriumsalz.  $C_{12}H_9ON_2Br_2Na$ . Ber. Na 6.1. Gef. Na 6.3.

Kaliumsalz.  $C_{12}H_9ON_2Br_2K$ . Ber. K 9.9. Gef. K 9.6.

Rubidiumsals.  $C_{12}H_9ON_2Br_2Rb$ . Ber. Rb 19.4. Gef. Rb 19.7.

Caesiumsalz.  $C_{12}H_9ON_2Br_2Cs$ . Ber. Cs 27.3. Gef. Cs 27.1.

Die Salze mit Krystallflüssigkeit treten hier nicht immer auf; so krystallisiert das Caesiumsalz ohne Methylalkohol. Doch existieren nach Folgendem auch orange Mischsalze mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Lösungsmittel.

Kaliumsalz mit Pyridin.

$C_{12}H_9ON_2Br_2K, \frac{1}{2}C_5H_5N$ . Ber.  $C_5H_5N$  9.1. Gef.  $C_5H_5N$  9.3.

Rubidiumsals mit Methylalkohol.

$C_{12}H_9ON_2Br_2Rb, \frac{1}{2}CH_4O$ . Ber.  $CH_4O$  3.9. Gef.  $CH_4O$  3.9.

Die Salze aus Tribrombenzol-azophenol,  $Br_3C_6H_2N_2C_6H_4.OH$ , waren sehr schwer rein zu gewinnen und wurden wegen ihrer Unbeständigkeit nicht genauer untersucht.

### B. Optische Untersuchungen der Lösungen durch Molekular-Extinktionen

wurden mit Martens-Grünbaums Spektralphotomotor und zwar fast stets mit der grünen Hg-Linie  $\lambda = 546$  einer Quecksilberbogen-

lampe ausgeführt. Diese Linie ist zum Vergleich deshalb am geeignetsten, erstens weil in dieser Spektralregion die Absorption relativ schwach ist, so daß mit ihrer Hilfe größere Konzentrationsgebiete untersucht werden konnten; zweitens, weil das Grün für alle Lösungen (s. die Figur auf S. 109) zwischen den Gebieten der maximalen und der minimalen Absorption liegt, so daß die Zunahme der Molekularextinktionen für die grüne Quecksilberlinie ein ziemlich genaues Maß für die Verschiebung der Absorption nach dem roten Ende des Spektrums bildet, während die Messungen im gelben und blauen Spektralgebiet, wie die Figur ebenfalls zeigt, bisweilen nicht vergleichbare Werte ergeben würden.

Die zu den folgenden Bestimmungen verwandten Lösungen wurden aus optisch reinen Salzen bereitet, die so lange umkrystallisiert oder ausgefällt worden waren, bis sie konstante Molekularextinktionen aufwiesen; alkoholische Lösungen wurden bisweilen auch direkt aus Oxyazobenzol und Alkalialkoholat bereitet.

Die folgenden Molekularextinktionen des Natriumsalzes in wäßrigen Lösungen bei geringem und großem Alkaliüberschuß zeigen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, während die große Zunahme der Farbintensität mit der Temperatur (4.3% pro Grad) darauf hinweist, daß die Gleichgewichte zwischen gelben und roten Formen in wäßriger Lösung zwar nicht mit der Verdünnung und der Alkalimenge, wohl aber mit der Temperatur außerordentlich stark zugunsten der roten Modifikation verschoben werden.

Tabelle I.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) des Natriumsalzes in wäßriger Lösung.  
(Mittelwerte aus zwei unabhängigen, gut übereinstimmenden Versuchsreihen.)

v	2 Mol. NaOH t = 15°	100 Mol. NaOH t = 15°	100 Mol. NaOH t = 80°
50	31	34	92
500	32	32	90

In der nächsten Tabelle ist außer der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in Äthylalkohol und Äthylacetat wieder der abnorm große Temperaturkoeffizient zu beobachten.

Tabelle II.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) des Kaliumsalzes.

In $C_2H_5.OH + \frac{1}{n}KO C_2H_5$			In Äthylacetat		
v	15°	65°	v	15°	95°
50	36	73	40	43	79
500	38	76	500	41	79

In den orangeroten Pyridinlösungen sind die Gleichgewichte so weit zugunsten der roten Modifikation verschoben, daß die Molekularextinktionen für die grüne Linie sehr groß werden, wie Tabelle III zeigt. Auch ist danach in Pyridinlösung das Beersche Gesetz nicht mehr gültig; die Farbintensität nimmt mit der Verdünnung zu. Dagegen ist der Temperaturkoeffizient hier bedeutend kleiner und nimmt bei verschiedenen Verdünnungen mit der Größe der Molekularextinktion ab. Denn aus den folgenden Bestimmungen berechnet sich der Temperaturkoeffizient bei  $V = 40$  zu 2.0%, bei  $V = 1000$  zu 1.5%.

Tabelle III.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) des Kaliumsalzes in Pyridin  
(Mittelwerte aus zwei Versuchsreihen).

V	t = 15°	t = 95°
40	440	760
1000	670	910

Diese optischen Anomalien, die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes in Pyridinlösung, die starke Veränderlichkeit der Lichtabsorption in verschiedenen Lösungsmitteln und die großen Temperaturkoeffizienten weisen darauf hin, daß Lösungen der Oxyazobenzolsalze Gleichgewichte zweier Formen, also der im festen Zustande isolierbaren gelben und roten Salze enthalten, die durch Lösungsmittel, Temperatur und Verdünnung verschoben werden.

Der optische Vergleich der fünf Alkalisalze des Oxyazobenzols,  $C_6H_5.N_2.C_6H_4O$  (Li, Na, K, Rb, Cs) in nicht oder kaum dissoziierenden Medien zeigt nach der folgenden Tabelle IV die bemerkenswerte Tatsache, daß das Maximum der Absorption in jedem Lösungsmittel — allerdings mit Ausnahme des ganz abnorm stark auxochrom wirkenden Pyridins — von den Lösungen des Rubidiums Salzes (und nicht des Caesiumsalzes) erreicht wird, genau wie das Farbenmaximum der festen Salze.

Tabelle IV.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) von Oxyazobenzolsalz-Lösungen.  $V = 200$ ,  $t = 15^\circ$ .  
(Meist Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen.)

Lösungsmittel	Li	Na	K	Rb	Cs
Äther . . . . .	12	—	—	—	—
Amylalkohol . . . . .	—	33	36	43	23
Äthylalkohol . . . . .	33	32	35	43	24
Äthylacetat . . . . .	15	40	43	81	53
Pyridin . . . . .	190	410	500	510	530

Die trotz der großen Verdünnung rötlichen, sehr stark absorbierenden Pyridin-Lösungen der Alkalisalze zeigen so große Molekularextinktionen, daß in ihnen ganz überwiegend die roten Salze gelöst sind, während umgekehrt die gelben Lösungen des Lithiumsalzes in Äthylalkohol und Äthylacetat fast nur gelbe Salze enthalten dürften. Bemerkenswert ist noch, daß Äthyl- und Amylalkohol-Lösungen optisch identisch sind, obgleich die Salze in ersterem bekanntlich noch erheblich, in letzterem kaum ionisiert sind. In reinen Kohlenwasserstoffen (Benzol und Hexan) sind die Alkalisalze nicht, in Äther ist nur das Lithiumsalz löslich. Daß diese indifferentesten Medien das Lösungsgleichgewicht noch mehr auf die Seite der gelben Salze verschieben, zeigt die optische Untersuchung der Salze in benzol- und hexanhaltigen Lösungsgemischen, die bisweilen fast 90 % dieser Kohlenwasserstoffe enthalten können, ohne festes Salz abzuscheiden.

Bereits der Augenschein lehrt, daß die rötlichen Pyridinlösungen durch Zusatz von Benzol gelb werden. Genauer zeigt die folgende kleine Tabelle, wonach z. B. die geringe Molekularextinktion in Äthylacetat ebenso wie die sehr große in Pyridinlösung durch Benzol fast auf denselben sehr kleinen Wert herabgedrückt wird.

Tabelle V.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) des Kaliumsalzes.  $V = 200$ ,  $t = 15^\circ$ .

In Äthylacetat + Benzol.

(Mittelwerte aus zwei Versuchsreihen.)

% Benzol	0 %	60 %	80 %
M. E.	45	35	24

In Pyridin + Benzol

% Benzol	0 %	80 %	92 %
M. E.	500	52	28

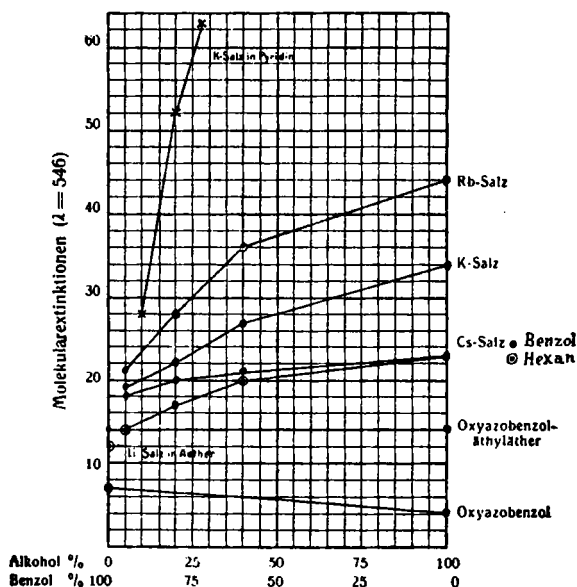
Äthylalkoholische Salzlösungen können so benzolreich gemacht werden, daß sie schließlich nur noch 4 % Alkohol enthalten. Die Wirkung ist auch hier dieselbe; die darin untersuchten drei Alkalisalze zeigen nach Tabelle VI alsdann sogar fast identische Minima der Molekularextinktionen.

Tabelle VI.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) in Alkohol + (Benzol oder Hexan). V = 200, t = 15°.

	Benzol			Hexan
	K-Salz	Rb-Salz	Cs-Salz	Cs-Salz
100-prozentiger Alkohol . . . .	34	43	23	23
40- » » . . . .	27	36	21	20
20- » » . . . .	22	28	20	18
4- » » . . . .	19	21	18	14

Die graphische Darstellung dieser Verschiebung des Gleichgewichts in den Lösungen des Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzes durch indifferente Lösungsmittel nach der »gelben« Seite gibt das folgende, sehr instruktive Bild, das durch die Einfügung von freiem Oxyazobenzol und Oxyazobenzoläthyläther vervollständigt wird.



Man erkennt zunächst den Unterschied zwischen den Salzen und dem freien Oxyazobenzol bzw. seinem Äther. Die Farbintensität der letzteren wird durch Lösungsmittel nur sehr wenig, die der ersteren sehr stark beeinflusst.

Sodann sieht man, daß alle Salzkurven, die im absoluten Alkohol je nach der Natur der Alkalimetalle sehr verschieden hoch be-

ginnen, mit Zunahme des Benzolgehaltes fallen und sich einander so sehr nähern, daß sie in reinem Benzol in der Nähe der sehr kleinen Werte der Benzollösung des Oxyazobenzoläthers oder des Li-Salzes in absolutem Äther fast zusammentreffen würden, wenn sich solche Salzlösungen in reinem Benzol herstellen und untersuchen ließen. Als Ersatz für diese nicht herstellbaren Alkalisalzlösungen lassen sich aber wenigstens Benzol- und sogar Hexanlösungen mit organischen Basen herstellen, die bei Anwendung eines großen Überschusses (100 Mol.) des starken Dipropylamins sicher praktisch alles Oxyazobenzol als Dipropylammoniumsalz enthalten.

Wie die folgende Tabelle VII zeigt, ist die Molekularextinktion dieser Salzlösung (M. E. = 9) nur noch ganz wenig größer als die des freien Oxyazobenzols (M. E. = 7). Außerdem zeigt auch diese Tabelle die große optische Veränderlichkeit der Salzlösungen durch Lösungsmittel.

Tabelle VII.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) von Oxyazobenzol-Salzen und freiem Oxyazobenzol in verschiedenen Medien.  $V = 200$ ,  $t = 15^\circ$ .

	Mol.-Ext.		Mol.-Ext.
Rb-Salz in Pyridin . . . .	510	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH-Salz + 100 Mol.	
» » » Äthylacetat . . . .	81	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH in Benzol . .	9
» » » Alkohol . . . . .	44	Oxyazobenzol in Kohlenstoff-	
Cs-Salz » » . . . . .	24	tetrachlorid . . . . .	8
» » » Benzol mit 4%		Oxyazobenzol in Chloroform	7
Alkohol . . . . .	18	» » Pyridin . . . .	7
Cs-Salz in Hexan mit 4%		» » Benzol . . . .	7
Alkohol . . . . .	14	» » Alkohol . . . .	4
Li-Salz in Äther . . . . .	12		

Die Alkalisalze des Benzolazo-2.6-dibromphenols, die durch eine allmähliche Farbzunahme vom gelben Li-Salz bis zum orangen Cs-Salz charakterisiert sind, lösen sich sämtlich in Äther. Ihre Molekularextinktionen sind nach Tabelle VIII in Alkohol einer-

Tabelle VIII.

M. E. ( $\lambda = 546$ ) der Dibromoxyazobenzol-Salze.  $V = 400$ ,  $t = 15^\circ$ .

Lösungsmittel	Li	Na	K	Rb	Cs
Äther . . . . .	15	17	18	18	—
Äthylalkohol . . . . .	39	37	35	35	36
Pyridin . . . . .	140	179	180	210	220

seits und Äther andererseits fast konstant und sehr klein — ein Zeichen dafür, daß im Gegensatz zu den in Alkohollösungen optisch stark



variablen Alkalisalzen des gewöhnlichen Oxyazobenzols die Gleichgewichte der Dibromsalze auch in verschiedenen Medien sich viel schwieriger von der Seite der hier sehr stabilen gelben Salze nach der der roten verschieben lassen. Nur das am stärksten auxochrome Pyridin wirkt auch hier entschieden in diesem Sinne.

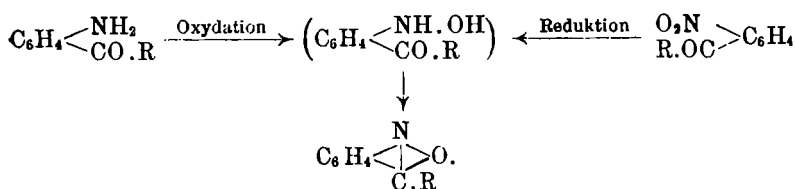
Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also, daß die Lösungen von Oxyazobenzolsalzen in allen Medien je nach der Natur der Metalle und der Lösungsmittel optisch sehr stark variieren; sie enthalten Isomerie-Gleichgewichte der in festem Zustand häufig gesondert isolierbaren gelben und roten Salze; in indifferenten Lösungen sind fast nur die gelben Salze, in Alkohol und Wasser merkliche Mengen und in Pyridinlösungen wohl überwiegend die roten Salze vorhanden, deren Menge auch in anderen Medien mit steigender Temperatur auf Kosten der gelben Salze wächst.

## 9. Eug. Bamberger und Sven Lindberg: Beziehungen der Anthroxansäure (*Iz*-Anthranil-carbonsäure) zum Anthranil.

[16. Mitteilung von E. Bamberger über Anthranil]<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

*o*-Aminierte und *o*-nitrierte aromatische Aldehyde und Ketone lassen sich bekanntlich durch gelinde Oxydation bezw. Reduktion in Anthranile (Benz- $\beta$ ,  $\gamma$ -isoxazole) überführen<sup>2)</sup>:



Auf diesem Wege sind Anthranil-, *Iz*-Methylantranil und *Iz*-Phenylantranil auf je zweierlei Art dargestellt worden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> 15. Mitteilung: Diese Berichte **42**, 1723 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 3646 [1903]; Nomenklatur *ibid.* **42**, 1673 [1909].

<sup>3)</sup> Friedländer und Henriques, diese Berichte **15**, 2105 [1882]; Bamberger und Demuth, diese Berichte **36**, 829 [1903]; Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 1611 und 3645 [1903]; Bamberger, *ibid.* **36**, 2043 [1903]; Bamberger und Lindberg, *ibid.* **42**, 1723 [1909].