

188. A. Hantzsch: Über die Natur der gelben und roten  
Helianthin-Lösungen und die Chromoisomerie der Amino-  
azosalze.

(Eingegangen am 10. April 1913.)

Wie ich vor einiger Zeit gefunden habe<sup>1)</sup>, leiten sich von den Aminoazobenzolen zwei chromoisomere Salzreihen ab: außer den längst bekannten dunkelroten, violettschimmernden Salzen gibt es noch gelbe Salze und bisweilen auch von ein und demselben Salze eine dunkelfarbige und eine gelbe Form. Auch bei den inneren Sulfonaten, den Helianthinen,  $\text{HR}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{N.C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ , sind zwei Chromoisomere möglich<sup>2)</sup>; dies wird auch dadurch angedeutet, daß zwar die Anilin-azobenzolsulfonsäure gelb ist, aber alle ihre Homologen rot sind, also nicht nur ihr Dimethyllderivat, das gewöhnliche Helianthin, und das Diäthylhelianthin, die Diäthylanilin-azo-benzolsulfonsäure<sup>3)</sup>, sondern auch bereits das bisher noch unbekannte Monomethyl-derivat, das auf übliche Weise in violettschimmernden Nadeln erhalten wurde. Zahlreiche, hier nicht angeführte Versuche zur Isolierung der gelben Alkylanilin-azo-benzolsulfonsäuren blieben erfolglos; doch gab sich wenigstens die Existenz der roten Anilin-azo-benzolsulfonsäure dadurch zu erkennen, daß die gelbe Form, im Gegensatz zu ihren stets gelb bleibenden Salzen, beim Zerreiben auf einem Tonteller, also durch Druck deutlich rot wird, um freilich beim längeren Stehen wieder gelb zu werden — eine Eigentümlichkeit, die daran erinnert, daß z. B. auch das gelbe bzw. fleischfarbene Nitrat und Oxalat des Amino-azobenzols durch Reiben in die violetten Isomeren übergehen (l. c. S. 1179). Indirekt ist aber auch die Chromoisomerie der Alkyl-helianthine dadurch nachweisbar, daß diese dunkelroten Stoffe mit Alkoholen und Aceton rein gelbe Lösungen ergeben. Hierbei hat man nur, um Täuschungen (anscheinende Ausscheidung von festem gelben Helianthin aus diesen Lösungen) zu vermeiden, ganz reine Indikatoren und Lösungsmittel, sowie beste ausgedämpfte Glasgefäß(e (eventuell Platingefäß(e) zu verwenden. Ohnedem erhält man nämlich

<sup>1)</sup> B. 41, 1172 [1908]. Diese Arbeit, sowie die unmittelbar folgende (l. c. S. 1187) über den »Nachweis der Umlagerungstheorie der Indikatoren an Methylorange und Helianthin« wird von H. T. Tizard in seiner Arbeit »The colour changes of methylorange and methylread in acid solution« (Soc. 87, 2477 [1910]) bei der Erklärung des Farbenwechsels nicht zitiert, sondern allein die spätere von E. Hewitt, die sich nur meiner chemischen Auffassung der Indikatoren-Funktion anschließt.

<sup>2)</sup> Vergl. B. 41, 1187 [1908].

<sup>3)</sup> l. c. S. 1194.

in der Lösung bzw. beim Abdampfen leicht gelbe Calcium- oder Ammoniumsalze, zumal da man zur Herstellung der Lösungen die schwer löslichen Helianthine mit großen Flüssigkeitsmengen längere Zeit kochen muß. Reine Helianthine werden am besten erhalten durch Vermittlung ihrer Pyridinsalze,  $R_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot C_5H_5N$ , die aus ihren konzentrierten Pyridinlösungen als gelborange Blättchen auskristallisieren oder durch Ligroin gefällt werden und bei 100° unter Verlust des Pyridins die reinen, roten Helianthine zurücklassen.

Für Py-Salz des gewöhnl. Helianthins ber. Py 20.6%, gef. Py 21.1%.

Auch die Lösungsmittel (Alkohole und Aceton) wurden sorgfältig »neutral« gemacht; der Alkohol z. B. erst über Kalk und dann über Metaphosphorsäure destilliert, da sich in den nicht auf diese Weise gereinigten (häufig etwas alkalischen) Medien die Helianthine viel leichter (unter partieller Bildung gelber Salze) lösen. So wird auch Helianthin beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in gewöhnlichen Glasgefäßen meist nicht wieder in roten, sondern in rotbraunen Krystallchen erhalten, und zwar zufolge von Verunreinigung durch Calciumsalze, die sich unter dem Mikroskop als gelbe, kalkhaltige Blättchen zu erkennen gaben. Gelb sind aber auch die Lösungen von Methyl- und Äthyl-helianthin in reinen Alkoholen und Aceton; sie sind sogar viel reiner gelb als die Lösungen in wässrigem Alkali, die als »Methylorange« auch bei gleichgroßer Verdünnung orangestrichig bleiben. Die canariengelben Lösungen in reinem Äthylalkohol und Aceton werden beim Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser deutlich orange, bleiben aber sogar nach Zusatz von wenig absolutem Eisessig gelb und werden erst bei starkem Essigsäure-Überschuß orangestrichig, aber durch Verdünnen mit Wasser natürlich intensiv rot.

Übrigens sind rein gelbe Helianthin-Lösungen schon von Waddell<sup>1)</sup> und von Scholz<sup>2)</sup> beobachtet, aber nicht systematisch untersucht und auch nicht richtig gedeutet worden.

Aus diesen Phänomenen ergibt sich folgendes über die Indicator-Funktion des Helianthins: Der Farbenumschlag von rot in gelb ist nicht, wie bisher allgemein angenommen, bedingt durch den Übergang einer sauren Lösung in eine alkalische Lösung, da ja auch nicht alkalische, neutrale, ja sogar eisessighaltige gelbe Helianthin-Lösungen bestehen. Vielmehr liegt die Sache so: Das rote Helianthin bleibt zwar die säurestabile Form, die mit zunehmender Konzentration von Wasserstoffion in dem Gleichgewicht gelbes Helianthin  $\rightleftharpoons$  rotes Helianthin zunimmt. Dagegen ist das orangegelbe Helianthin nicht mehr als die »alkalistabile« Form zu bezeichnen, obgleich es nur in der Form des Natriumsalzes »Methylorange« isoliert werden kann. Der

<sup>1)</sup> Chem. N. 77, 131 [1898].

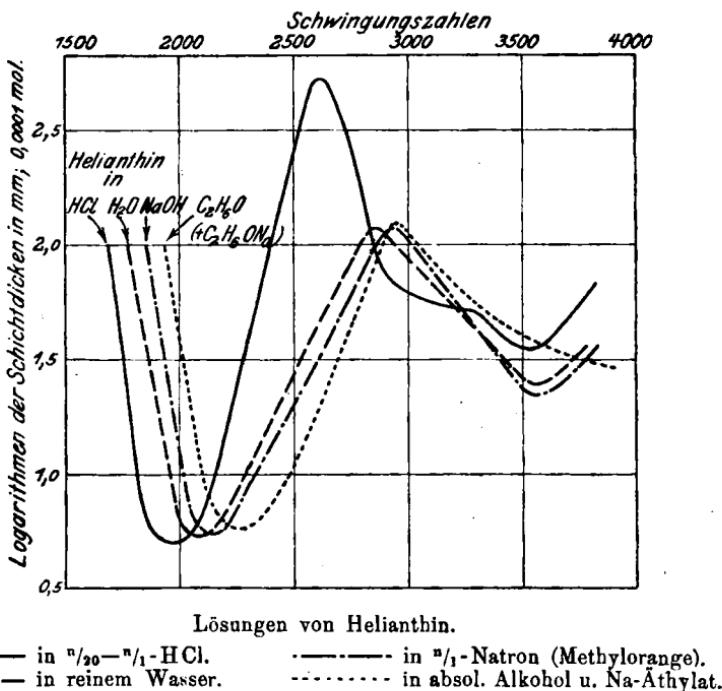
<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 10, 549 [1904].

Farbenumschlag in Lösung beruht also nicht auf dem Übergang: *sauer*  $\rightleftharpoons$  *alkalisch*, oder die Existenz des gelben Helianthins wird nicht positiv bedingt durch die Anwesenheit von Hydroxylion, sondern negativ durch die Abwesenheit von Wasserstoffion, und damit in erster Linie durch die Natur der Lösungsmittel. Gelbes Helianthin bedarf also zu seiner Existenz in Lösung gar nicht der Anwesenheit von Alkali, sondern nur solcher indifferenter Lösungsmittel, die kein Wasserstoffion bilden, und besteht daher selbst in einer wasserfreien, essigsauren Alkohol-Lösung, da diese fast nur »potentielles«, aber nur spurenweise reelle Wasserstoffionen enthält. Und die in der orangen wäßrigen Lösung vorhandene, der sauren Reaktion entsprechende geringe Menge von rotem Helianthin wird demnach beim Zusatz von Alkali nicht durch die hinzugefügten Hydroxylionen, sondern nur durch die Beseitigung der vorhandenen Wasserstoffionen zu gelbem Helianthin. Allerdings ließ sich aus den gelben Helianthin-Lösungen das den gelben Aminoazosalzen entsprechende feste gelbe Helianthin leider weder durch das Eindunsten noch durch Ausfällen (auch nicht bei  $-80^\circ$ ) und trotz aller Prophylaxe gegen Wasserstoffion isolieren; man erhielt stets das rote Helianthin. Diese Tatsache ist aber insofern von Bedeutung, als sie auch für diesen Indicator bestätigt, daß die Existenz bezw. das Gleichgewicht zwischen gelbem und rotem Helianthin nicht im Sinne der Ionentheorie der Indikatoren gedeutet werden darf, daß Helianthin an sich gelb sei, aber rote Ionen bilde — denn das undissozierte feste Helianthin ist eben auch rot. Vielmehr handelt es sich bei den Helianthinen wie in allen analogen Fällen um zwei verschiedene, bei anderen Aminoazosalzen auch gesondert existierende rote und gelbe Formen, von denen hier die stärker farbige auch die stärker basische ist, die deshalb in Lösung durch Säuren bezw. Wasserstoffionen hergestellt wird. Die Unabhängigkeit der Farbe vom Dissoziationsgrade zeigt sich auch in alkalischer Lösung, also beim Natriumsalz; denn die Farbe bleibt konstant, auch wenn sich die Dissoziation durch Verdünnung oder Überschuß von Alkali sehr stark ändert. Wohl ist aber auch bei den Alkalosalzen des Helianthins der Einfluß der Lösungsmittel auf die Farbe zu beobachten. So sind Lösungen von Methylorange in Alkohol viel reiner gelb als die orangestichigen gleichkonzentrierten Lösungen in Wasser; so wird auch die Farbe rein gelber Alkohollösung von Helianthin durch Zusatz von Natriumäthylat nicht vertieft — wieder ein Zeichen für die Richtigkeit meines schon mehrfach bestätigten Satzes, daß nicht nur die Ionisation, sondern auch die Salzbildung mit Alkalien bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung optisch keinen nachweisbaren Effekt hervorruft.

So bleiben also die rein gelben alkoholischen Lösungen von Helianthin rein gelb sowohl nach Zusatz von Eisessig wie von Natriumäthylat; es bleibt in ihnen also das gelbe Helianthin erhalten, das als inneres Sulfonat (freies Helianthin) und als sulfonsaures Salz (Methylorange) demselben, konstitutiv nicht veränderten Typus entspricht.

Diese Verhältnisse und die optischen Beziehungen zwischen gelbem und rotem Helianthin werden durch die bisher noch unbekannten Absorptionsspektren von Helianthin und Methylorange unter verschiedenen Bedingungen bestätigt und sehr anschaulich illustriert.

Tafel I.



Tafel I zeigt zunächst, daß freies Helianthin in Alkohol entsprechend seiner rein gelben Farbe im ganzen Spektralgebiet merklich schwächer absorbiert als die orangestichige Lösung in wäßrigem Alkali, also als wäßriges Methylorange. Aber auch Methylorange in Alkohol, d. i. Helianthin in Natriumäthylat-Lösung absorbiert genau so, wie ohne Alkali — ein Zeichen dafür, daß nicht das Alkali, sondern das Lösungsmittel die optische Veränderung bewirkt, und daß diese Kurve, weil sie durch Alkali nicht noch weiter nach rechts verschoben werden kann, wirklich die Absorption des reinen gelben

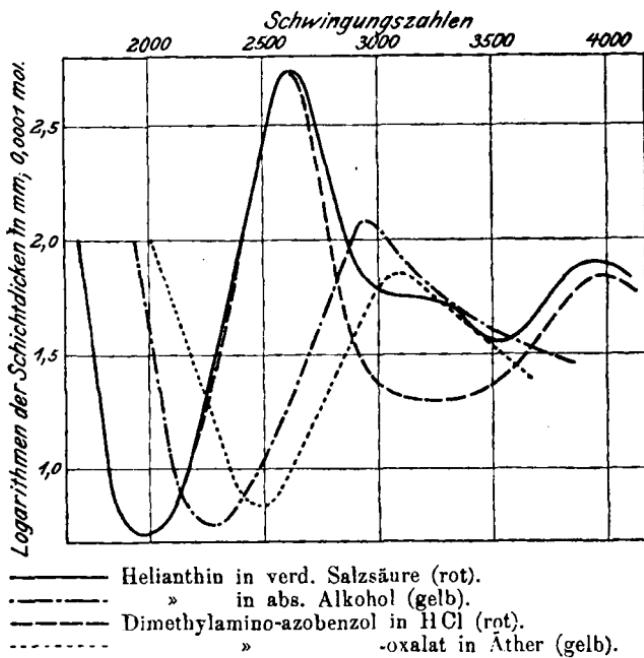
Helianthins und nicht etwa eines Gleichgewichts darstellt. Auch die entsprechenden Lösungen des Diäthyl-helianthins absorbieren kaum merklich stärker, also fast identisch und sind daher in das Netz nicht eingezeichnet worden. Dagegen nähern sich die wäßrigen orangefarbenen Helianthin-Lösungen bereits merklich den stark angesäuerten roten Lösungen, die bei noch stärkerem Säure-Überschuß in Wasser und Alkohol optisch identisch werden und dann ebenso konstant bleiben, wie die orangegelben alkalisierten Lösungen bei stärkerem Alkali-Überschuß. In ersteren ist danach also nur rotes freies Helianthin, in letzteren nur orangegelbes Methylorange, unabhängig vom Dissoziationsgrad, enthalten; in der wäßrigen Lösung besteht ein Lösungsgleichgewicht zwischen gelbem und rotem Helianthin, das indessen sehr stark zugunsten der gelben Form verschoben ist. Die Kurve von Methylorange in reinem Wasser oder die von Helianthin in 1 Mol. Natron liegt sehr nahe der Kurve von Helianthin in reinem Wasser und ist deshalb ebenfalls nicht eingezeichnet worden; sie ist aber doch gerade noch merklich verschoben — wie auch schon der etwas gelbere Stich der Lösung andeutet. So sind Helianthin und Methylorange in rein wäßriger Lösung optisch zwar äußerst ähnlich, aber doch nicht völlig identisch —, und die aus F. Hilschers Extinktionsmessungen gefolgerte optische Identität beider Stoffe (l. c. S. 1190) ist also nicht ganz richtig. Es muß dahingestellt bleiben, ob bei diesen Extinktionen (die wegen der starken Absorption nur in sehr verdünnten ( $1/50000 \cdot n$ ) Lösungen und nur mit der wenig günstigen blauen Quecksilber-Linie ermittelt werden konnten und selbst dann noch die sehr hohen Mol.-Extinktionen von rund 20000 ergaben) die Fehlergrenzen der Extinktionsmethode überschritten worden sind, oder ob die beiden Lösungen speziell für die blaue Quecksilber-Linie doch fast identisch absorbieren, ob also die Absorptionsmethode hier weniger genau ist.

Endlich sei bei diesem Anlaß noch kurz erwähnt, daß die Ansicht Wo. Ostwalds<sup>1)</sup>, wonach die Farbumschläge von Indicatoren durch Änderung des Dispersionsgrades bedingt oder wenigstens mitbedingt werden sollen, für Helianthin und Methylorange schon deshalb nicht in Betracht kommt, weil die Lösungen dieser Indicatoren in reinem Zustande optisch leer sind. Daß auch die übrigen Farbumschläge der chemisch gut definierten Indicatoren nichts mit der Änderung des Dispersionsgrades bezw. mit ihrer bisweilen nachgewiesenen kolloidalen Beschaffenheit zu tun haben, wird demnächst in der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide gezeigt werden.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 10, 97—146.

Aber auch die Frage nach der konstitutiven Änderung beim Farbenumschlag von gelbem zu rotem Helianthin und speziell die Frage nach der Konstitution der gelben Form ist infolge der spektroskopischen Untersuchung von neuem zu diskutieren, und zwar im Zusammenhang mit der Chromoisomerie der gelben und roten Amino-azobenzol-Salze, da diesen letzteren die gelben und roten Formen der Helianthine als chromoisomere innere Sulfonate entsprechen. Daß dem so ist, zeigt Tafel II. Danach ist rotes Helianthin im sichtbaren Spektralgebiet fast isospektrisch mit rotem Dimethylamino-azo-benzol-hydrochlorid (oder mit dem Sulfat) in genügend saurer Lösung<sup>1)</sup>.

Tafel II.

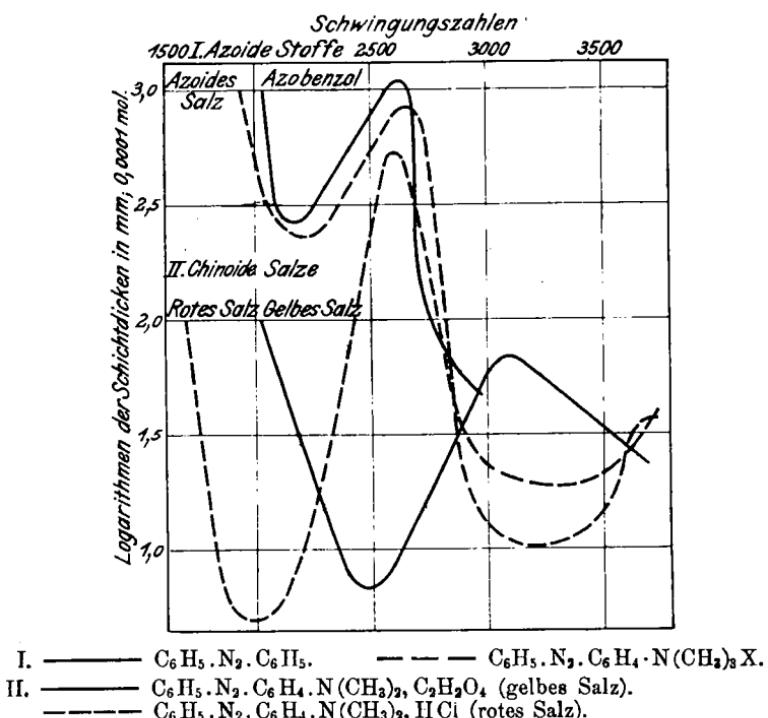


Danach war auch zu erwarten, daß gelbes Helianthin (in Alkohol oder Natron) optisch sehr ähnlich sein werde mit den gelben Säuresalzen des Dimethylamino-azo-benzols. Diese Salze waren bisher allerdings noch nicht optisch genauer untersucht worden, weil sie sich in den

<sup>1)</sup> Die Absorption dieses Stoffes sowie sämtlicher übrigen Aminoazoderivate ist neu aufgenommen worden, da die z. T. schon früher von mir (B. 42, 2132 [1909]) publizierten Kurven, als Erstlingsresultate einer mir damals neuen Methode, noch nicht exakt genug ermittelt worden waren und deshalb durch die hier mitgeteilten genauen Kurven bisweilen etwas korrigiert werden mußten.

üblichen Lösungsmitteln nur unter Übergang in die roten Salze lösen. Doch wurde schließlich ein geeignetes Versuchsstoff in dem gelben Oxalat des Dimethylamino-azo-benzols,  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2.C_2O_4H_2$ , gefunden, das sich in absolutem Äther ebenfalls rein gelb löst und daher in dieser Lösung optisch untersucht werden konnte. Dies geschah, zur Vermeidung der Spaltung in Base und Säure, bei Anwesenheit überschüssiger Oxalsäure, deren sehr schwache Eigenabsorption vernachlässigt werden durfte. In praxi wurde daher einfach eine abgewogene geringe Menge Dimethylamino-azo-benzol in überschüssiger ätherischer Oxalsäure gelöst, zunächst ebullioskopisch durch Konstantbleiben des Siedepunktes vor und nach Lösung der Base deren totale Salzbildung bestätigt und sodann die Lösung optisch untersucht. Wie das Resultat auf Tafel II zeigt, sind diese gelben Salze tatsächlich dem gelben Helianthin fast ebenso ähnlich, wie die roten Salze dem roten Helianthin.

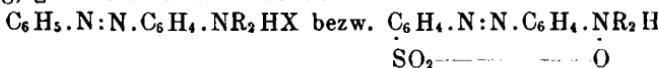
Tafel III.



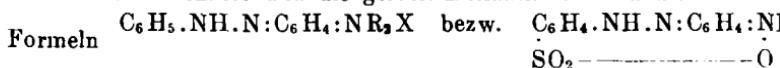
Aus diesem Ergebnis folgt eine weitere, ebenso unerwartete als wichtige Tatsache, die auf Tafel III veranschaulicht wird. Die gelben Säure-Salze und das gelbe Helianthin sind nach diesem optischen Be-

funde nicht, wie ich bei der Entdeckung der gelben und roten Aminoazosalze nach dem Augenschein, aber ohne exakte optische Untersuchung der gelben Salze annehmen zu dürfen glaubte, die optischen und somit auch die chemischen Analoga der gleichfalls gelben Halogenalkylate  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,  $CH_3X$ . Diese letzteren sind zwar, wie bereits festgestellt wurde<sup>1)</sup>, wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit dem Azobenzol (vergl. die Kurven der Tafel III) sicher echte azoide Salze von der Strukturformel  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot X$ ; wären nun aber die gelben Säuresalze, entsprechend meiner ursprünglichen, einfachsten Annahme ebenfalls echte azoide Salze von der analogen Strukturformel  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2H \cdot X$ , so müßten sie bei dem minimalen optischen Unterschied zwischen H und  $CH_3$  fast dasselbe azobenzol-ähnliche Spektrum besitzen. Sie absorbieren aber ganz anders, und zwar sehr viel stärker; sie sind also sicher nicht echte azoide Salze, sondern besitzen eine andere Konstitution. Mit anderen Worten: es existieren drei optisch und konstitutiv verschiedene Salzreihen von Aminoazo-körpern auch in Lösung: 1. die gelben azobenzol-ähnlichen Halogenalkylate, 2. die gelben sehr viel stärker absorbierenden Säuresalze, einschließlich des gelben Helianthins, 3. die roten Salze, einschließlich des roten Helianthins.

Hieraus folgt wieder: Der Farbenumschlag zwischen gelbem und rotem Helianthin und den verwandten Azo-Indicatoren kann nicht auf einem Übergang der azoiden in die chinoide Form beruhen; denn gelbe Aminoazosalze und gelbes Helianthin sind eben, entgegen der herrschenden, bisher auch von mir geteilten Auffassung, gar nicht echte azoide Salze von den Strukturformeln



Welche Konstitution besitzen dann aber die gelben Säuresalze der Aminoazo-benzole und die gelben Helianthine? Da die chinoiden

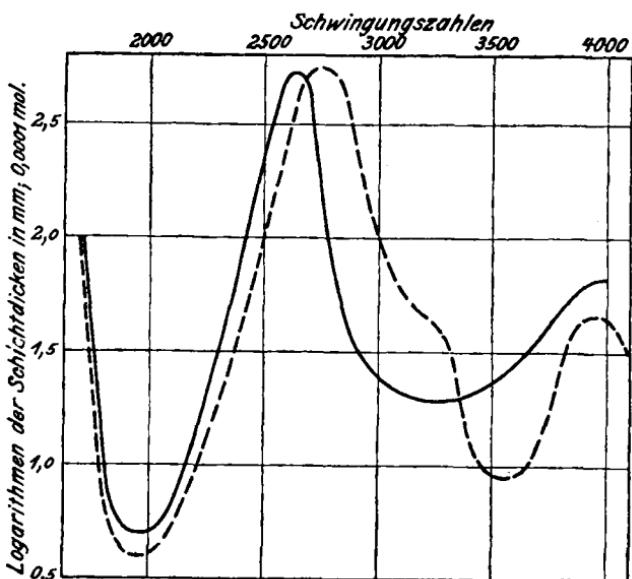


bereits für die roten Salze bzw. für rotes Helianthin allgemein angenommen sind und auch durch deren überraschend große optische Ähnlichkeit mit den chinoiden Fuchsinfarbstoff-Salzen, wie Tafel IV zeigt, optisch direkt bewiesen werden, so scheint dieselbe Strukturformel für die gelbe Salzreihe ausgeschlossen zu sein und danach nur noch die Strukturformel  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$  in Betracht zu kommen.  
HX

<sup>1)</sup> B. 41, 2133 [1908].

Auch wird das gegen dieselbe zu erhebende Bedenken, daß danach die Azogruppe stärker säurebindend wirkt als die Aminogruppe, im Sinne der Annahme meines Freundes A. Werner durch die folgende Be-

Tafel IV.



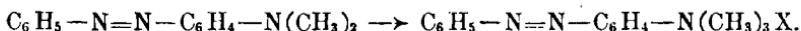
— Dimethylamino-azobenzol in verd. HCl;  $C_6H_5\text{NH}_2\text{N:C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ .  
 - - - Fuchsin in verd. HCl;  $(\text{H}_2\text{N}, \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C:C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl}$ .

trachtung gemildert: Wie in Anilin optisch die auxochrome Wirkung der Aminogruppe und ihre chemische Schwächung bekanntlich durch die Nebenvalenzformel  $C_6\text{H}_5\text{—NR}_2$ , annähernd ausgedrückt werden kann, so können sich diese beiden Effekte im Aminoazobenzol durch Hinzutreten einer neuen analogen Beziehung zwischen dem Benzolrest und einem Azostickstoff-Atom steigern, etwa im Sinne der nunmehr bereits »hemichinoiden« Formel  $C_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—NR}_2$ . Dadurch würde die Aminogruppe noch gesättigter, also noch weniger geneigt zur Salzbildung, der zweite Azostickstoff aber noch ungesättigter werden, so daß sich die addierte Säure auch an ihn und nicht an die Aminogruppe binden könnte. Dieser Vorgang würde also für die gelben

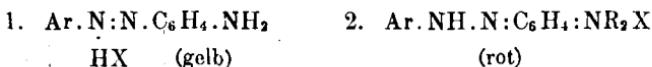
Salze die »hemichinoiden« Nebenvalenz-Formel  $C_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—NR}_2$   
 $\text{HX}$

ergeben. Die roten Salze würden dann aus den gelben durch Wan-

derung des Säureradikals an die Aminogruppe hervorgehen und im Sinne ihrer üblichen Formel  $C_6H_5.NH-N=C_6H_4=NR_2X$  »holochinoid« sein. Hiernach würde auch die Azobenzol-Ähnlichkeit der gelben Halogenalkylate befriedigend erklärt werden können. Denn diese Salze würden durch Salzbildung am Aminostickstoff aus demselben Grunde azobenzol-ähnlich werden, wie die des Anilins wieder benzol-ähnlich werden. Der Stickstoff der Aminogruppe würde in beiden Fällen durch Salzbildung seine ungesättigte Beschaffenheit und damit seine Nebenvalenz-Beziehung zum Benzolrest verlieren:



Dennoch sind gegen diese Auffassung verschiedene Bedenken zu erheben. Erstens, daß homologe Dialkylaminoazo-Körper, die doch gleichen Sättigungsgrad besitzen und als Basen nicht wesentlich verschieden stark sein können, doch mit ein und derselben Säure verschiedenfarbige Salze erzeugen können; so gibt z. B. Dimethylamino-azobenzol stets nur ein rotes Hydrochlorid, Diäthylamino-azobenzol aber primär ein gelbes Hydrochlorid<sup>1)</sup>. Ferner sollte der großen chemischen Verschiedenheit der danach strukturisomeren Salze



wohl eine größere optische Verschiedenheit entsprechen, wie sie ja auch gegenüber den azoiden gelben Trialkylsalzen Ar.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NR<sub>2</sub>X besteht. Tatsächlich sind aber die gelben und roten Säuresalze, wie Tafel III zeigt, einander sehr ähnlich.

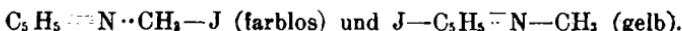
Nach alledem ist noch eine andere Auffassung der gelben Aminoazosalze und ihrer Chromoisomerie zu diskutieren: daß auch die gelben Salze echte chinoide Salze, und mit den roten Salzen strukturidentisch sind im Sinne der Formel  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$  und daß diese Chromoisomerie auf Valenzisomerie zurückzuführen ist.

Die Annahme, daß auch die gelben Salze holochinoid sind, wird dadurch wahrscheinlich, daß ihr Farbband im sichtbaren Spektralgebiet dem der roten chinoiden Salze überaus ähnlich ist und namentlich

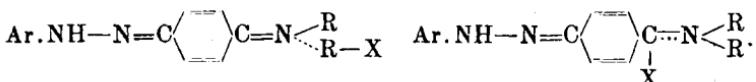
<sup>1)</sup> Diese Verschiedenheit kann man am deutlichsten und einfachsten folgendermaßen nachweisen: Man löst Dimethyl- und Diäthylamino-azobenzol in Aceton und leitet dann Chlorwasserstoffgas ein. Die Lösung des Dimethyl-derivats wird sofort tief blutrot und scheidet alsdann das rote Hydrochlorid ab; die des Diäthyl-derivats bleibt gelb, wird nur ein wenig dunkler und scheidet dann orangefarbene oder fleischfarbene Hydrochloride ab.

auch fast genau so tief liegt. Denn diese hierdurch graphisch dargestellte, enorm starke Absorption im sichtbaren Spektralgebiet ist, wie später publiziert werden wird, für alle echten chinoiden Stoffe, aber auch nur für diese, charakteristisch. Man vergleiche z. B. auf Tafel IV Fuchsin und Helianthin. Die weitere Annahme, daß dieser Chromoisomerie eine Valenzisomerie zugrunde liege, wird erstens chemisch dadurch gestützt, daß die genetischen Beziehungen zwischen gelben und roten Aminoazosalzen, die Bildung von Lösungsgleichgewichten u. a. im Prinzip dieselben sind, wie zwischen vielen anderen Chromoisomeren, die nur als Valenzisomere gedeutet werden können, z. B. zwischen farblosen und gelben Pyridoniumsalzen, gelben und roten Nitrophenol- und Oxyazobenzol-Salzen, polychromen Violuraten usw. Zweitens wird diese Annahme auch optisch dadurch gestützt, daß valenzisomere Salze in verschiedenen Medien Lösungsgleichgewichte bilden, und daß diese sich wie gelbes und rotes Helianthin bei sonstiger großer optischer Ähnlichkeit im wesentlichen nur durch Verschiebung ihrer »Farbbänder« unterscheiden<sup>1</sup>).

Valenzisomerie bei Ammoniumsalzen basiert, wie ich gezeigt habe<sup>2</sup>), auf A. Werners wohlgegründeter Annahme, daß der Stickstoff in den Ammoniumsalzen nicht fünfwertig ist, sondern die addierte Säure mit einer Nebenvalenz bindet, gemäß der Formel  $R_3N \cdots HX$ . Dies führt zu der Existenzmöglichkeit von Valenzisomerie bei Ammoniumsalzen vom Typus  $(NA_3B)X$  im Sinne der Nebenvalenzformeln  $A_3 \equiv N \cdots B - X$  und  $A_2B \equiv N \cdots A - X$ . So sind z. B. die chromoisomeren Alkylpyridoniumjodide Valenzisomere von den Formeln



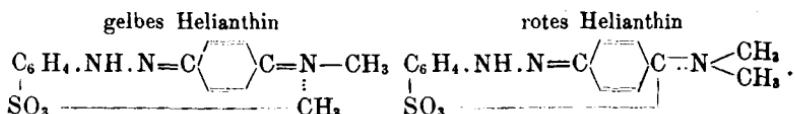
Analog läßt sich nun auch die chinoide Strukturformel der Aminoazosalze,  $C_5H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:NR_2X$  in zwei Nebenvalenzformeln auflösen, je nachdem das Säureradikal in direkter Bindung mit R (Methyl bzw. Wasserstoff) oder mit dem Benzolrest steht:



Damit erhält man die wahrscheinlichsten Formeln der beiden chromoisomeren Aminoazosalze. Beide Reihen sind danach echte chinoide Salze und dementsprechend einander auch optisch viel ähnlicher als die valenzisomeren Pyridoniumsalze, da von diesen nur die Salze  $C_5H_5 \equiv N \cdots CH_3 X$  den normalen, die Salze  $X - C_5H_5 \equiv N - CH_3$  aber einen chinoid veränderten Pyridinkern besitzen, und deshalb sehr viel stärker absorbieren. Aber wie in den schwächer absorbierenden

<sup>1</sup>) B. 43, 65, 66, 79, 109 [1910] u. a. a. O. <sup>2</sup>) Ebenda 44, 1803 [1911].

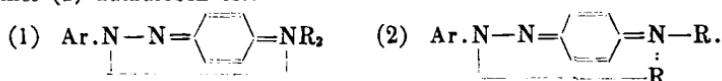
Pyridoniumsalzen das Säureion an das gesättigtere Radikal R (H oder  $\text{CH}_3$ ) und in den stärker absorbierenden Salzen an den ungesättigten Sechsring gebunden ist, so dürfte auch für die zwei valenzisomeren Aminoazosalze dasselbe gelten, also den gelben Salzen die erstere, den roten Salzen die letztere der obigen Formeln zuzuschreiben sein. Danach wird man auch gelbes und rotes Helianthin als valenzisomere innere Sulfonate aufzufassen und formell folgendermaßen darzustellen haben:



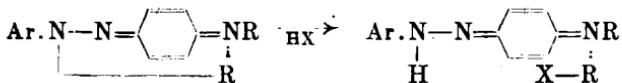
Der Indicator-Umschlag beruht danach also sicher nicht auf einer Umlagerung zwischen azoiden und chinoiden Formen, sondern, da gelbes Helianthin wohl bereits als chinoid anzusehen ist, wahrscheinlich auf einer Umlagerung zwischen zwei valenzisomeren Salzen: ein inneres Ammoniumsalz der gelben Reihe geht in ein solches der roten Reihe über. Unerklärt muß es freilich noch bleiben, warum Wasserstoffionen gerade das rote Valenzisomere begünstigen; indes ist dies doch deshalb eine untergeordnete Frage, weil die Wasserstoffionen nur für die Existenz des roten Helianthins in Lösung, nicht aber für den festen Zustand notwendig sind, denn festes, rotes Helianthin existiert eben auch bei Abwesenheit von Wasserstoffion. Auch wird sich in saurer Lösung wenigstens zum Teil das rote chinoide Hydrochlorid  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2\text{X}$  bilden; und schließlich kann man noch daran erinnern, daß überhaupt die Existenzgebiete und damit die Umwandlung chromoisomerer Salze meist schon von sehr subtilen Veränderungen beeinflußt werden.

Von dieser neuen Auffassung von gelben und roten Aminoazosalzen als chinoide, valenzisomerer Ammoniumsalze wird auch die Formel der freien Aminoazokörper berührt.

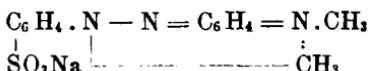
Dimethylamino-azobenzol (und ebenso gewöhnliches Aminoazobenzol) ist nämlich, merkwürdigerweise mit seinen gelben Säuresalzen optisch identisch, besitzt also bereits das tiefe Farbband der chinoiden Farbstoffe. Seine Absorption entspricht also der Punktkurve auf Tafel II. Daher werden auch die freien Aminoazobenzole wahrscheinlich bereits gar keine echten Azokörper, sondern chinoide Stoffe sein, und zwar innere Salze von der betainähnlichen Strukturformel (1), die natürlich in die den gelben Salzen entsprechende Nebervalenzformel (2) aufzulösen ist:



Bei der Salzbildung werden danach zuerst die gelben Salze, ohne Änderung ihres chinoiden Charakters und damit auch ohne Änderung der Absorption gebildet werden:

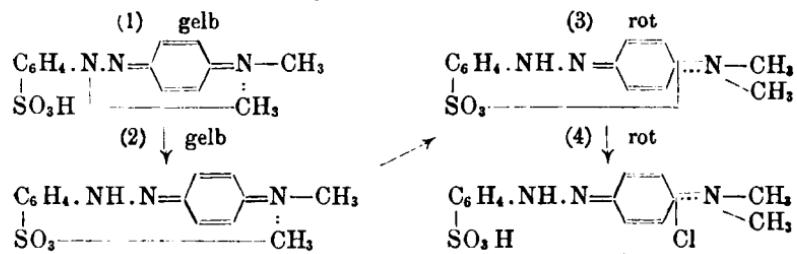


und aus diesen die roten Salze erst sekundär durch eine Wanderung des Anions von der Seitenkette zum chinoiden Benzolring hervorgehen. Dasselbe gilt natürlich auch für das Methylorange, dessen übliche Azoformel  $\text{NaO}_3\text{S.C}_6\text{H}_4\text{.N:C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3\text{)}_2$  danach auch in die chinoide Nebenvalenzformel



zu verwandeln ist.

Der wechselseitige Übergang: gelbes Methylorange  $\rightleftharpoons$  rotes Helianthin ist also danach in knappster Form etwa folgendermaßen darzustellen: Das in alkalischer Lösung vorhandene gelbe Natriumsalz würde beim Abstumpfen des Alkalis wohl zuerst die ihm analogen freie gelbe Säure (1) ergeben, die sich aber sofort durch Wanderung des Wasserstoffs zum gelben inneren Salze (2) umlagert; aus diesem gelben Helianthin entsteht dann beim Ansäuern das rote Valenzisomere (3) und beim sehr starken Säureüberschuß schließlich wohl auch das ihm konstitutiv analoge rote Hydrochlorid (4):



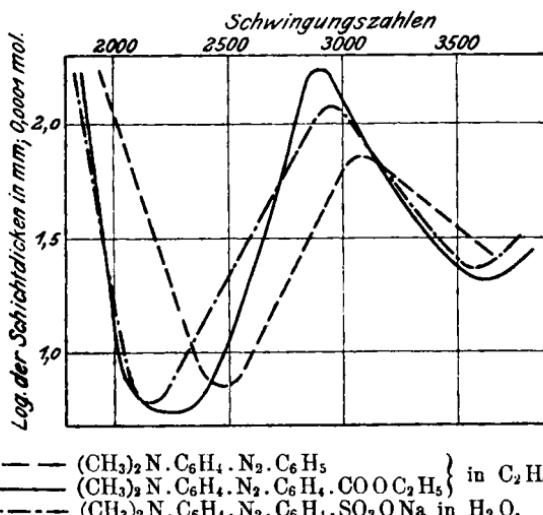
Zur Stütze der vielleicht anfangs etwas befremdenden Auffassung, daß der Farbenumschlag des Helianthins hiernach im wesentlichen auf einer Umlagerung zwischen zwei Valenzisomeren Typen beruht, sei daran erinnert, daß ähnliche Erscheinungen unter ähnlichen Bedingungen öfters beobachtet worden sind. Wie nach Obigem aus dem in neutraler Lösung stabilen inneren Ammoniumsalz der gelben Reihe (2) in saurer Lösung das Valenzisomere der roten Reihe (3) gebildet wird, und beide sich im wesentlichen nur durch eine Verschiebung des Farbbandes unterscheiden, so gilt ganz Ähnliches vom Farbenumschlag des *p*-Nitrophenols; das säurestabile, benzoide, konjugierte *aci*-Nitrophenol

geht in das ebenfalls konjugierte, allerdings chinoide *aci*-Nitrosalz über, ebenfalls unter Horizontalverschiebung des »Farbbandes«<sup>1)</sup>.



Schließlich ist noch eine untergeordnete Frage zu erledigen. Wie schon Tafel I zeigt, ist die Kurve des Methylorange in Alkali trotz seiner noch gelben Farbe doch stärker nach Rot verschoben als die des Dimethylamino-azobenzols. Daß dieser Effekt nicht etwa mit der Salzbildung der Sulfonsäuregruppe im Methylorange, sondern nur mit einer auxochromen Wirkung des negativen, ungesättigten Radikals  $\text{SO}_2\text{.OR}$  auf den Benzolring zusammenhängt, zeigt das Verhalten des Dimethyl-anilin-azo-benzoësäureesters,  $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.COOC}_2\text{H}_5$ , der aus Dimethylanilin und *p*-Amino-benzoësäureester in wäßrig-alkoholischer Salzsäure durch Natriumnitrit entsteht, beim Alkalisieren aussäßt und aus Alkohol in roten goldschimmernden Blättchen vom Schmp.  $160^\circ$  krystallisiert. (Ber. N 14.2. Gef. N 14.5.) Dieser neutrale Azokörper absorbiert nach Tafel V ebenfalls stärker als Dimethylamino-azobenzol, aber ganz ähnlich wie Methylorange; die Gruppen  $\text{SO}_2\text{Na}$  und  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  wirken also hier fast gleich stark auxochrom, wohl indem die Gruppen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}$  durch Restaffinitäten ihrer Sauerstoffatome mit dem Benzolrest in Beziehung treten.

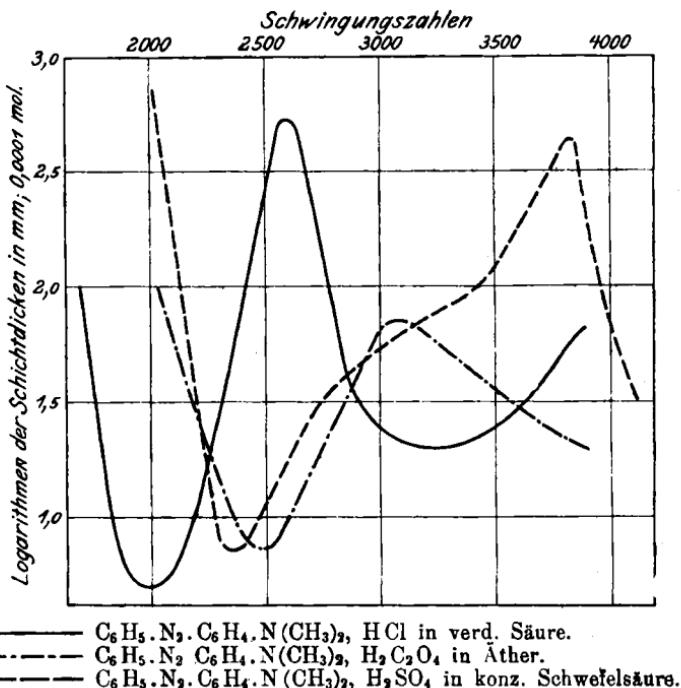
Tafel V.



<sup>1)</sup> Hantzsch und K. Voigt, B. 45, 85 [1912].

Ubrigens gibt es außer den gelben Säuresalzen noch andere gelbe Derivate der Aminoazokörper, die ersteren auch optisch nahe stehen. So sind die Lösungen der Amino-azobenzole in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure nicht wie die in verdünnten Säuren rot, sondern gelb; ihre Absorption ist auch im Sichtbaren<sup>1)</sup>), wie man auf Tafel VI sieht, der der gelben Salzreihe ganz ähnlich, und nur

Tabelle VI.



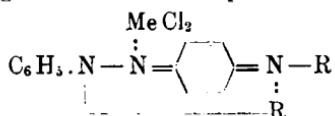
im Ultraviolet (erst hinter der Schwingungszahl 3000) stark verschieden. Somit ist in konzentrierten Säuren ein gelbes Salz vorhanden, dessen schwächere Ultraviolet-Absorption wohl dadurch hervorgerufen wird, daß noch 1 Mol. Säure hinzutritt, etwa im Sinne der Formel:



Durch diese Salzbildung des Aniliurestes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$  wird die Ultraviolet-Absorption aus demselben Grunde wie die des Anilins bei der Salzbildung stark verringert werden.

<sup>1)</sup> Vergl. A. Hantzsch, B. 42, 2132 [1909].

Auch die Additionsprodukte von Aminoazokörpern mit Metallchloriden gehören der gelben Reihe an; so z. B. das bereits beschriebene Mercurichlorid-Aminoazobenzol<sup>1)</sup> und die neu hergestellte Zinkchlorid-Verbindung des Amino-azobenzols und seines Dimethylderivates. Auch diese Doppelverbindungen sind, wie die Aufnahme des Mercurisalzes in ätherischer Lösung (und zwar zur Verhinderung des Zerfalls in seine Komponenten bei Überschuß von Sublimat) ergab, optisch fast identisch mit den freien Amino-azobenzolen, und dürften danach wohl der folgenden Formel entsprechen:



Zu den gelben und roten chromoisomeren Säuresalzen aus Amino-azobenzolen kommt beim einfachen Amino-azobenzol noch eine dritte chromoisomere Salzreihe hinzu. Diese »Trichromie« zeigen am deutlichsten die Hydrochloride, von denen man zufolge der Untersuchung im Polarisationsapparat zu unterscheiden hat:

1. Die gewöhnliche, stabilste Form, anscheinend violettrot, aber im durchgehenden Lichte dunkelgelb bis braun mit deutlichem Dichroismus; dünne Blättchen mit schiefer Auslösung und den Kantenwinkeln von  $78^\circ$  bzw.  $102^\circ$ .

2. Die fleischfarbene, von J. Thiele<sup>2)</sup> entdeckte Form; aus ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff und auch durch Acetylchlorid ausfallend; selbst bei 1200-facher Vergrößerung nicht krystallinisch erscheinend und nur diffuse Doppelbrechung zeigend, also wahrscheinlich amorph.

3. Die bisher noch unbekannte, fast schwarze graphitähnliche Form; aus der vorigen bei Stehen unter der Fällungsflüssigkeit hervorgehend; deutliche, anscheinend rhomboedrische Nadelchen; im durchfallenden Lichte wie das gewöhnliche Salz gelbbraun, aber von ihm krystallographisch durch seine andere (ebenfalls schiefe) Auslösung verschieden; die Kantenwinkel betragen  $65^\circ$  bzw.  $115^\circ$ . Das einmal isolierte graphitartige Salz ist an sich so beständig wie das gewöhnliche rote; aber doch insofern labiler, als es durch Umkristallisieren, z. B. aus Alkohol in letzteres übergeht. Die Analyse bestätigte, daß es ebenfalls ein Monohydrochlorid ist.

HCl. Ber. 15.6. Gef. 15.9, 15.7.

Das Aminoazobenzol-hydrobromid konnte nur in zwei Formen erhalten werden, deren Darstellung und Eigenschaften den beiden erst-

<sup>1)</sup> Hantzsch und Mollwo Perkin, B. 30, 1415 [1897].

<sup>2)</sup> B. 36, 3965 [1903].

genannten des Hydrochlorids analog sind. Die gleichfarbene Form wandelte sich aber unter keinen Bedingungen in die graphitähnliche um.

Die stabile rote Form (1) dieser Aminoazosalze entspricht sicher dem gleichfarbigen Salz des Dimethylderivats, also wohl der Formel  $C_6H_5 \cdot NH - N = C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdots NH_2$ ; die labile fleischfarbene Form gehört zur gelben Salzreihe und ist danach wohl das valenzisomere Salz,  $C_6H_5 \cdot NH - N = C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C = N <^H_{HX}$ ; denn der fleischfarbene Ton wird nur durch Anfärbung des gelben Salzes durch Spuren des roten Salzes hervorgebracht, wie bereits früher für ähnliche gelbe Salze gefunden wurde und auch für Lösungen dadurch bestätigt wird, daß die gelbe wäßrige Lösung von Dimethylamino-azobenzol bei sehr vorsichtigem Ansäuern (etwa bei einer Konzentration des Wasserstoffions von  $1 \times 10^{-4}$ ) erst fleischfarben wird, ehe sie die rote Farbe in der stärkeren sauren Lösung annimmt.

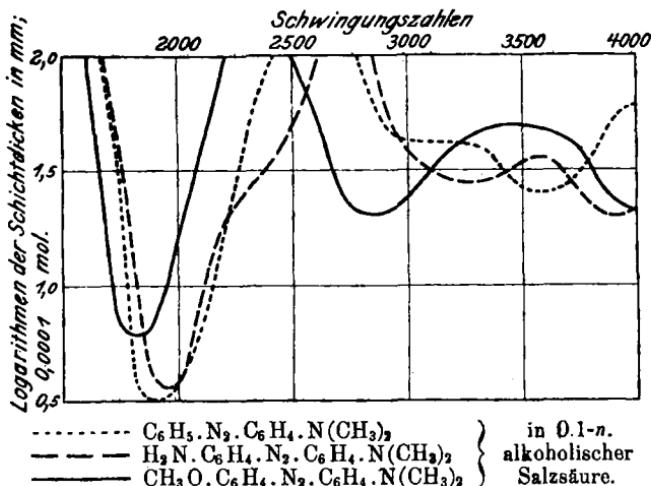
Für die neue, fast schwarz erscheinende graphitähnliche Form wird die Formel  $C_6H_5 \cdot NH(HCl) \cdot N : C_6H_4 : NH$  deshalb wahrscheinlich, weil sich Salze von diesem dunkelsten Typus niemals aus den nicht isomerisierbaren Dialkylamino-azobenzolen, sondern nur bisweilen aus Aminoazokörpern mit einer in Imid umwandelbaren Aminogruppe erhalten ließen. So wird aus der Chloroformlösung des Anilin-azodimethylanilins,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , durch Chlorwasserstoff ein fast schwarzes Salz gefällt; und Chrysoidin bildet, wie längst bekannt, außer dem roten Hydrochlorid noch ein anthrazitschwarzes, in Oktaedern krystallisierendes Salz — also auch zwei »chromoisomere« Salze. — Umgekehrt waren aber alle Salze aus Dimethyl- und Diäthyl-aminoazobenzol zwar wohl bisweilen in einer gelborangen und einer roten Form, nie aber in einer graphitähnlichen Form zu isolieren. Selbst die Hydrojodide, bei denen man letztere Reihe wegen der auxochromen Wirkung des Jods vielleicht am ehesten hätte erwarten dürfen, fielen nur als rote Formen aus.

In Lösung verschwindet natürlich auch hier die Chromoisomerie; in wäßriger und alkoholischer Lösung existieren praktisch nur die roten chinoiden Salze. Auffallend ist nur, wie Tafel VII<sup>1)</sup> zeigt, die Regellosigkeit der sogenannten auxochromen Wirkungen; denn die Einführung einer zweiten »auxochromen« Aminogruppe bringt, gegen

<sup>1)</sup> Durch Versehen sind auf Tafel VII die Böden der Farbbänder nicht ganz richtig gezeichnet worden, was indeß für den Nachweis, daß durch Methoxyl die stärkste Verschiebung nach dem Rot bewirkt wird, nicht in Betracht kommt.

die Erwartung, überbaupt keine auxochrome, sondern eher eine gegen- teilige Wirkung hervor, während Methoxyl die Absorption des Salzes sehr verstärkt.

Tafel VII.



Schließlich noch ein Wort über die wahre Farbe der chinoiden dunkelfarbigen Aminoazosalze. Diese scheinen zwar bei oberflächlicher Betrachtung meist violett bis blau und bisweilen sogar schwarz zu sein; indes sind diese dunklen Töne ähnlich dem metallisch schimmernden Grün vieler Anilinfarbstoffe nur durch Reflexion hervorgerufene Oberflächenfarben, was bereits von meinem früheren Privatassistenten Dr. H. Gorke vor längerer Zeit festgestellt und von Dr. Chr. Hansen durch Untersuchung im Polarisationsmikroskop bestätigt worden ist. Die wahre Körperfarbe dieser Salze im durchfallenden Licht ist vielmehr im allgemeinen als rot, manchmal auch dunkelorange oder braun zu bezeichnen. So erscheint selbst das tiefblau metallisch glänzende Salz,  $\text{CH}_3\text{O}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ , allerdings nur in sehr dünnen Schichten, gelbgrün und das bereits erwähnte fast schwarze Salz,  $\text{H}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ , unter gleichen Bedingungen dunkel gelbgrün. Oft lässt auch der stets vorhandene Dichroismus die Kräställchen je nach ihrer Stellung im Polarisationsmikroskop verschiedenfarbig erscheinen. Festes Helianthin ist übrigens auch danach ein inneres chinoides Salz der roten Reihe; da es den roten Aminosalzen krystalloptisch sehr ähnlich ist. Makrokristallinisch scheint es wie diese im auffallenden Lichte violett zu sein, ist aber fein pulverisiert rot und im durchfallenden Lichte rosa bis rubinrot,

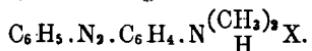
je nach der Stellung der stark dichroitischen Kryställchen im Polarisationsmikroskop.

Derartige Phänomene scheinen überhaupt für alle chinoiden Farbstoffe charakteristisch zu sein; denn auch das von Pummerer<sup>1)</sup> entdeckte, oberflächlich blaue Hydrochlorid aus Isatin-*p*-dimethylaminoanil, das vom Autor mit Recht als das chinoide Chromoisomere des gelben Salzes aufgefaßt wird, ist den dunkelfarbigen chinoiden Aminoazosalzen durch seine starke Oberflächenfarbe und auch dadurch ähnlich, daß es, wie eine vom Entdecker mir freundlichst übersandte Probe erkennen ließ, in der Durchsicht braungelb erscheint, wie das Salz aus Anilin-azo-dimethylanilin.

### Zusammenfassung.

Das feste rote Helianthin wird nicht nur durch Alkalien, sondern durch alle indifferenten Medien als gelbes Helianthin gelöst. Rote Helianthin-Lösungen werden nur durch Wasserstoffion gebildet. Gelbe Helianthin-Lösungen bestehen also schon bei Abwesenheit von Wasserstoffion, nicht nur bei Anwesenheit von Hydroxylion.

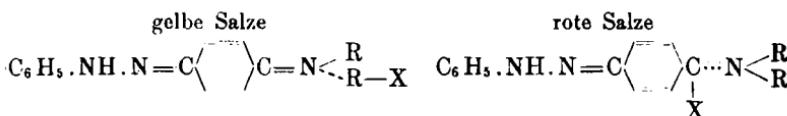
Gelbe Helianthine (im festen Zustande als Anilin-azo-benzolsulfinsäure stabil) und rote Helianthine (im festen Zustande als Mono- und Dialkyl-anilin-azo-benzolsulfinsäuren stabil) sind als innere Sulfonate den gelben und roten chromoisomeren Salzen von Amino-azobenzolen mit Säuren auch optisch überaus ähnlich. Die meist sehr unbeständigen gelben Säuresalze sind, entgegen der früheren Annahme, von den gelben, azobenzol-ähnlich absorbierenden Halogenalkylaten,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 X$ , optisch völlig verschieden, also sicher nicht, wie früher angenommen, die analogen azoiden Salze,



Sie könnten daher, da die bekannte chinoide Struktur der roten Salze,  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NR_2 X$ , durch deren fuchsin-ähnliche Absorption bestätigt wird, bei Annahme von Strukturisomerie nur der Formel  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$  entsprechen. Wahrscheinlicher sind aber die

HX

gelben Salze, weil sie ein den roten Salzen und damit den Anilinfarbstoffen sehr ähnliches »chinoides Farbband« besitzen, selbst bereits chinoid und danach als Valenzisomere der roten Salze aufzufassen:



<sup>1)</sup> B. 42, 4269 [1909].

Diese Auffassung führt allerdings, da die gelben Säuresalze (fast) isospektrisch sind mit den zugehörigen freien Amino-azobenzolen, auch für diese zu einer chinoiden Formel  $C_6H_5.N.N:C_6H_5:NR_2$ . Für die Helianthine und für den Farbenumschlag dieser Indikatoren gilt danach ganz analog:

Der Farbenumschlag gelb  $\rightleftharpoons$  rot beruht sicher nicht, wie bisher angenommen, auf dem Übergang von azoidem Helianthin in chinoides Helianthin, sondern wahrscheinlich auf dem Übergang des gelben inneren Sulfonats in das valenzisomere rote Sulfonat oder in das rote Hydrochlorid.

Während hiernach die nicht umlagerungsfähigen Dialkylamino-azobenzole einschließlich der Halogenalkylate drei Salzreihen (eine gelbe azoide, eine gelbe chinoide und eine rote chinoide) liefern können, kommt für die einfachen Amino-azobenzole noch eine vierte, graphitschwarze Salzreihe hinzu, die sich vielleicht von dem durch Umlagerung erzeugten Chinonimin-Typus  $C_6H_5.NH(HX):N:C_6H_4:NH$  ableitet.

Für die Mitwirkung an dieser vielfach unterbrochenen Arbeit habe ich meinen früheren Privatassistenten, den Hrn. Dr. Chr. Hansen und Dr. J. Lifschitz, sowie meinem jetzigen Privatassistenten Dr. K. Voigt bestens zu danken.

#### 189. A. Hantzsch: Über die angebliche Isomerie des Benzol-azo-resorcins.

(Eingegangen am 10. April 1913.)

Nach Willstätters Entdeckung der Isomerie beim Azophenol und nach dem von mir gelieferten Nachweis der optischen Identität oder Homochromisomerie der beiden Azophenole schien auch die nach den Literaturangaben beim Benzol-azo-resorcin vorhandene Isomerie ein gesteigertes Interesse darzubieten, da dieses Strukturisomere des Azophenols vielleicht auch dieselbe Homochromisomerie hätte zeigen können. Diesen Erwartungen ist jedoch nicht entsprochen worden; denn nach den folgenden Versuchen des Hrn. Dr. E. Köppe handelt es sich hier überhaupt nicht um Isomerie.

Nach Will und Pukall<sup>1)</sup> soll das Benzol-azo-resorcin beim raschen Ausfällen aus heißer alkoholischer Lösung durch Wasser in einer dunkelroten Form vom Schmp. 170° und beim langsamen Erkalten wäßrig-alkoholischer Lösungen in einer hellroten Form

<sup>1)</sup> B. 20, 1119 [1887].