

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 Farbumschlag dieser Indicatoren gilt danach ganz analog:

Der Farbumschlag 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 chinoid und eine rote chinoid) 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 Pukall¹⁾ 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

¹⁾ B. 20, 1119 [1887].

vom Schmp. 161° erhalten werden. Nach Hewitts Entdeckung von Oxyazobenzol-hydraten glaubten Orndorff und Thébaud¹⁾ für beide Formen die Abwesenheit von Hydratwasser erwiesen zu haben und ihre Verschiedenheit als Stereoisomerie deuten zu dürfen, obgleich die aus beiden Formen dargestellten Alkyl- und Acylderivate nur minimale Unterschiede aufwiesen.

Die tiefer schmelzende Form ist jedoch tatsächlich ein Hydrat, das freilich nur $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthält und dieses nur schwierig abgibt. Denn während die höher schmelzende Form bei mehrstündigem Erhitzen bis schließlich auf 120° nur einen sehr geringen, durch Flüchtigkeit bedingten Gewichtsverlust von höchstens 0.4% ergab, hatten 0.3250 g der tieferschmelzenden Substanz unter gleichen Bedingungen 0.0088 g = 2.7% verloren, genau dem für $\frac{1}{2}$ H_2O berechneten Wassergehalt entsprechend. Als dann war auch der ursprüngliche Schmelzpunkt von 161° auf 169 – 170° gestiegen. Auch das sonstige Verhalten und die gegenseitigen Übergänge der beiden Körper sind nur mit der Auffassung zu vereinen, daß die bei 161° schmelzende Substanz ein Hydrat ist. Beide liefern beim Umkrystallisieren aus wasserfreien Medien die wasserfreie Form vom Schmp. 170° und durch Einleiten von Ammoniakgas in diese Lösungen dasselbe rötlichgelbe Ammoniumsalz, das beim Erhitzen wieder den wasserfreien Azokörper ergab, während aus der wäßrig-alkalischen Lösung beider beim Ansäuern das Hydrat ausfiel. Hierbei entsteht übrigens primär ein sehr unbeständiges Monohydrat; denn die gekühlte alkalische Lösung ergab durch Essigsäure zuerst eine gelbrote Fällung, die rasch abgepreßt, fast 7% H_2O enthielt, während sich für Monohydrat 7.8% berechnen.

Die Angabe von der Isomerie des Benzol-azo-resorcins ist also zu streichen und dahin zu berichtigen, daß das eine angebliche Isomere nur ein relativ sehr beständiges Drittel-Hydrat ist.

Bei diesem Anlaß seien noch zwei Berichtigungen zu der Arbeit von K. Meisenburg und mir²⁾ über die Molekularrefraktion von Oxyazobenzol-Derivaten angefügt.

Auf Seite 101, Zeile 9 und 10 von unten steht statt »Acetat in Propylbutyrat« versehentlich »Propionat in Äthylalkohol«. Ferner ist auf Seite 102, Zeile 8 von oben als Molrefraktion von Oxyazobenzol in Alkohol (70.45) irrtümlich die Refraktion in Propylbutyrat (65.96) eingesetzt worden, wodurch der darauf folgende Satz, daß sich Oxyazobenzol vom Azobenzol in Alkohol refraktometrisch um die Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs (1.51) unterscheidet, dahin zu berichtigen ist, daß dies nur annähernd für die Propylbutyrat-Lösung gilt; denn für dieses Medium ist die Differenz Oxyazobenzol (65.96) — Azobenzol (63.79) = 2.1.

¹⁾ Am. 26, 161 [1901].

²⁾ B. 43, 95 [1910].