

darán die Bemerkung, es gehe aus seinen Versuchen hervor, daß wir die Existenz chromoisomerer Acridin-Salze ohne Grund angezweifelt hätten.

Dieser Auffassung müssen wir widersprechen.

Die Ähnlichkeit der farbigen Jodide und Sulfite der einfachen Azonium- und Acridin-Derivate ist bisweilen so groß, daß Hr. Hantzsch¹⁾ vor einiger Zeit den Beweis geliefert zu haben glaubte, daß die farbigen Jodide des Methyl-phenazoniums einen Fall von Chromoisomerie darstellten, und daß es unserer gemeinsamen, eingehenden Untersuchung dieser Jodide bedurft hat, um ihn von seinem Irrtum, den er jetzt, allerdings nicht direkt, zugibt, zu überzeugen.

Da sich also Hr. Hantzsch erwiesenermaßen mit seiner Annahme von Chromoisomerie bei den Jodiden des Methyl-phenazoniums getäuscht hat, so konnte und kann schon deswegen, eben mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit der Erscheinungen bei beiden Verbindungsreihen, ein ähnlicher Irrtum²⁾ seinerseits bei den Acridin-Salzen a priori nicht als undenkbar angesehen werden.

Wie es in Wirklichkeit mit der Chromoisomerie gewisser Acridin-Salze bestellt ist, darüber werden wir nach Abschluß unserer diesbezüglichen Versuche hoffentlich Gelegenheit haben, zu berichten.

Lausanne, 4. Oktober 1915. Org. Laborat. der Universität.

229. F. Kehrman: Konstitution und Farbe. IV³⁾:

Über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze.

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

Die optische Untersuchung der farbigen Salze der Azine und Azoniumbasen hat ergeben, daß jedes Stickstoffatom des Moleküls, gleichgültig, ob es dem Azinring oder substituierenden Aminogruppen angehört, bei der Salzbildung einen ganz bestimmten, genau kontrollierbaren Einfluß auf die Farbe ausübt.

Insbesondere bestätigt sich durchweg die Regel, daß, wenn Salzbildung durch Addition am Chromophor stattfindet, eine Farbvertiefung

¹⁾ B. 46, 1925 [1913].

²⁾ Von den drei, früher von Hantzsch beschriebenen, chromoisomeren Sulfaten des Phenyl-acridins ist inzwischen eines bereits vom Autor selbst als nicht existierend erkannt worden. B. 48, 1339 [1915] unten.

³⁾ Vergl. B. 41, 2340, 3396 [1908]; 46, 3036 [1913].

die Folge ist, während Salzbildung an Aminogruppen in der Regel von Farberhöhung begleitet ist.

Nun teilen die Azokörper mit den Azinen die Eigenschaft, daß ihr Chromophor $\cdot N:N \cdot$ ähnlich dem Azinstickstoff zur Addition von Säuren und ähnlichen Komplexen befähigt ist und daß hierbei charakteristische Farbenerscheinungen auftreten. R. Nietzki hat in seinem Buche an verschiedenen Stellen hierauf nachdrücklich hingewiesen und einige wichtige Gesichtspunkte in meiner Ansicht nach vollkommen zutreffender Weise hervorgehoben. Die Gelegenheit wird sich bieten, hierauf zurückzukommen.

Die infolge des Studiums der Azine gemachten Erfahrungen gestatten nun für die Azokörper a priori gewisse Schlußfolgerungen abzuleiten, und es muß verlockend erscheinen, zu prüfen, inwieweit die Tatsachen damit harmonisieren.

Berücksichtigt man, daß die Azogruppe doppelt ungesättigt ist und daß jedes der beiden Stickstoffatome unabhängig von seinem Nachbarn durch Addition in den 5-wertigen Zustand übergehen kann, so folgt hieraus, daß alle einfachen Azokörper zwei Salzreihen mit starken Säuren geben müßten.

Zur Prüfung eignet sich wohl am besten das Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure, da diese in beliebiger Stärke zur Verwendung kommen kann und man unerwünschte Nebenerscheinungen nicht so leicht zu befürchten hat.

Es scheint nun nicht, daß hierher gehörige Beobachtungen bereits vorliegen, obwohl sie in theoretischer Hinsicht von grundlegender Bedeutung sein müßten.

Ich habe zunächst einige einfache Azokörper in gedachter Hinsicht geprüft und die Voraussetzungen bestätigt gefunden.

I. Azobenzol und Schwefelsäure¹⁾.

Die Lösung in gewöhnlicher konzentrierter Säure ist sehr intensiv goldgelb, auch in dicker Schicht ohne deutlichen Rotstich, dagegen diejenige in Säure von 25 % Schwefelsäureanhydrid-Gehalt in dicker Schicht tiefrot, in dünner grünstichig gelb. Letztere Farbe ist nur während einiger Minuten haltbar, da schnell Sulfierung eintritt, wobei die Farbe mit derjenigen des Azobenzols in gewöhnlicher konzentrierter Säure identisch wird.

¹⁾ Es ist wohl kaum notwendig zu betonen, daß ein hoher Grad von Reinheit der Azokörper erforderlich ist, da schon Spuren von Verunreinigungen sehr störend wirken.

Verdünnt man die goldgelbe Lösung des Azobenzols in konzentrierter Säure stufenweise mit Wasser, so wird die Farbe zunächst ohne Änderung des Tones heller und verschwindet schließlich unter Ausscheidung der freien Azoverbindung, während die Lösung der Sulfosäure bei dieser Behandlung schließlich sehr wenig intensiv hellorange gelb wird, indem auch hier das Sulfat durch Hydrolyse zerfällt, so daß die schwach farbige, wäßrige Lösung der freien Sulfosäure resultiert.

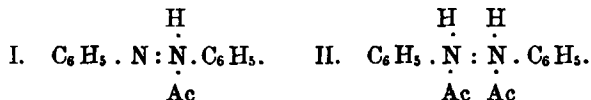
II. *p*-Amino-azobenzol und Schwefelsäure.

Die Lösung in Säure von 25 % Anhydridgehalt stimmt optisch überein mit der entsprechenden Lösung des Azobenzols (rot), ebenso diejenige in gewöhnlicher konzentrierter Säure (goldgelb). Verdünnt man letztere in Anteilen mit Wasser, so tritt in einem bestimmten Moment eine blaurote Farbe auf, welche erst nach Zusatz von viel Wasser verblaßt, unter Ausscheidung des freien Aminoazobenzols, welches bekanntlich intensiv orange gelb gefärbt ist.

III. Chrysoidin und Schwefelsäure.

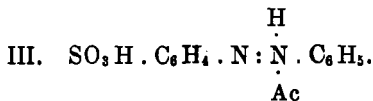
Die Farben der Lösungen dieser Base in rauchender und in 98-proz. konzentrierter Schwefelsäure sind sehr wenig von einander verschieden; sie sind beide goldgelb. Verdünnt man mit wenig Wasser, so erscheint bald die gleiche blaurote Farbe, wie beim Aminoazobenzol, welche durch viel Wasser in die orange gelbe Farbe des Aminoazobenzols umschlägt. Neutralisiert man mit Ammoniak, so erscheint die etwas hellere Farbe der freien Chrysoidinbase.

Man kann die beschriebenen Erscheinungen wie folgt erklären. Azobenzol ist orange gelb, jedoch wenig intensiv; es bildet mit konzentrierter Schwefelsäure zwar nicht unter eigentlicher Farbvertiefung, aber unter sehr starker Zunahme der Farhintensität ein goldgelbes einsäuriges Salz, indem das eine Stickstoffatom addiert; mit rauchender Säure hingegen, diesmal unter deutlicher Farbvertiefung, geht auch das andere Stickstoffatom in den Salzzustand über (Formeln I und II).



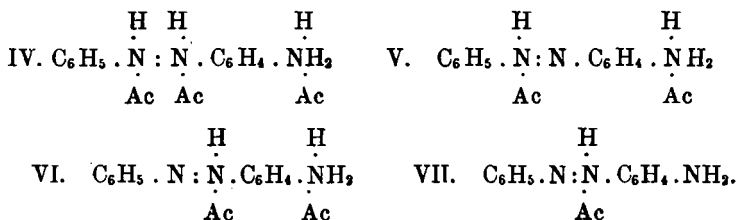
Nach Eintritt einer Sulfogruppe in den einen Benzolkern verliert der mit diesem direkt verbundene Azostickstoff seine Additionsfähigkeit für Schwefelsäure und das entstehende einsäurige Salz, welches

die Farbe des einsäurigen Azobenzolsulfats zeigt, entspricht der folgenden Formel III.



Die beim Amino-azobenzol beobachteten Erscheinungen beweisen die Existenz dreier Salzreihen.

Da nun das dreisäurige rote und zweisäurige goldgelbe optisch mit dem zweisäurigen roten und dem einsäurigen goldgelben des Azobenzols übereinstimmen, so erscheint die auxochrome Wirkung der Aminogruppe maskiert, was sich am einfachsten durch deren Salzbildung in beiden Salzen erklärt. Für das dreisäurige Aminoazobenzol ergibt sich also die Formel IV, während für das zweisäurige zunächst die Wahl zwischen V und VI zu treffen ist. Macht man die sehr wahrscheinliche Voraussetzung, daß hier die Gegenwart der Aminogruppe in dem einen Benzolkern die Additionsfähigkeit des mit ihm direkt verbundenen Azostickstoffs für Schwefelsäure herabsetzt, weil die Aminogruppe im Zustande des sauren Sulfats wie eine Sulfogruppe wirken wird, so resultiert für das zweisäurige Salz die Formel V. In dem blauroten einsäurigen Salze ist die Aminogruppe in freiem Zustande und wirkt infolgedessen stark farbvertiefend und zugleich vielleicht verstärkend auf die Anlagerungsfähigkeit des benachbarten Azostickstoffs. Hieraus, und aus dem kurz vorher gesagten, ergibt sich für dieses Salz die Formel VII.



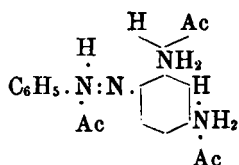
Denselben Schluß, nämlich, daß im einsäurigen Salz des Amino-azobenzols die Aminogruppe in Freiheit ist, kann man auch aus dem Vergleich desselben mit Aminoazobenzol selbst ziehen. Dieser ziemlich intensiv orangegelbe Körper müßte, falls bei der Bildung des einsäurigen Salzes die Aminogruppe in Anspruch genommen würde, ein Salz von der ungefähren Farbe des Azobenzols liefern. Die in Wirklichkeit hierbei auftretende Farbvertiefung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß die Salzbildung am Chromophor,

also am Azostickstoff stattfindet. Die Annahme einer Umlagerung in eine *para*-chinoide Form ist unnötig¹⁾.

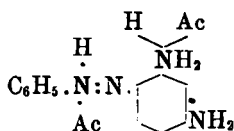
Außerst interessant ist das Verhalten des Chrysoidins bei der Salzbildung.

Ein viersäuriges Salz scheint nicht darstellbar, da man auch mit dem stärksten Oleum anscheinend die Farbe des zweisäurigen Azobenzols und dreisäurigen Aminoazobenzols nicht hervorrufen kann.

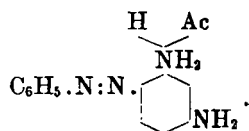
Für das goldgelbe dreisäurige Salz, welches in der Nuance völlig mit dem einsäurigen Azobenzol und zweisäurigen Aminoazobenzol übereinstimmt, kommt die Formel VIII in Betracht, während



VIII.



IX.



X.

für das blaurote zweisäurige die Formel IX abzuleiten ist. Im Falle des dreisäurigen, Vernichtung der auxochromen Wirkung bei der Aminogruppe durch Salzbildung, dagegen positive Farbverstärkung im Vergleich mit Azobenzol durch Addition an den einen Azostickstoff, hingegen im Falle des zweisäurigen, starke auxochrome Wirkung der einen freien Aminogruppe, während die andere infolge Salzbildung indifferent bleibt. Die Übereinstimmung der Farbe mit derjenigen des einsäurigen *p*-Aminoazobenzols im letzteren Falle beweist, daß die *p*-Aminogruppe in Freiheit ist.

Im einsäurigen Chrysoidin endlich erscheint die Farbe des freien Aminoazobenzols, da die auxochrome Wirkung der Säureaddition des Azostickstoffs verschwindet, während die auxochrome Wirkung der anderen Aminogruppe durch Salzbildung aufgehoben bleibt (Formel X).

Man kann auch umgekehrt, ausgehend vom freien Chrysoidin, wie folgt schließen:

Das einsäurige Salz kann hier nicht durch Säureaddition am Azostickstoff resultieren, da es alsdann viel tiefer farbig wie die Base sein müßte, was nicht der Fall ist; es muß also eine Aminogruppe sein, die das Säuremolekül bindet. Aus der Übereinstimmung der

¹⁾ Überhaupt möchte ich die chinoide Auffassung der Azokörper nur da gelten lassen, wo sie nicht umgangen werden kann. Die beiden Chlorhydrate des Amino-azobenzols sind nur in der Krystallform verschieden und keine chemischen Isomeren.

Farbe mit derjenigen des freien *p*-Aminoazobenzols folgt, daß es die *o*-Aminogruppe ist.

Das zweisäurige Salz hingegen, welches bei Salzbildung auch der zweiten Aminogruppe die Farbe des freien Azobenzols annehmen müßte, ist rot wie das einsäurige Aminoazobenzol; diese Farbvertiefung wird am einfachsten durch Salzbildung am Azostickstoff erklärt¹⁾.

Die weitere Untersuchung der Azokörper in der durch diese Mitteilung angedeuteten Richtung, insbesondere deren spektrographisches Studium, ist in Angriff genommen.

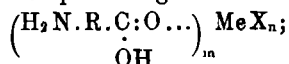
Lausanne, 6. Oktober 1915. Org. Laboratorium der Universität.

230. P. Pfeiffer: Über das Verhalten der Aminosäuren gegen Neutralsalze in wäßriger Lösung.

[Nach Versuchen von J. Würgler und Fr. Wittka.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

In der letzten Arbeit über die Neutralsalz-Verbindungen der Aminosäuren und Polypeptide²⁾ habe ich die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen erörtert. Es konnte gezeigt werden, daß wir es hier mit Molekülverbindungen zu tun haben, bei denen das Metallatom der Metallsalz-Komponente koordinativ an das Carbonylsauerstoffatom der Aminosäure-Komponente gebunden ist, gemäß der Formel:



hinzugefügt wurde, daß sich die negativen Reste X auch in ammoniumsalzartiger Bindung oder auch in zweiter Sphäre, wie bei den Metallammoniaksalzen, befinden können.

Im Folgenden soll die speziell für physiologische Vorgänge wichtige Frage behandelt werden, ob unsere Neutralsalz-Verbindungen nur im festen Zustand existieren, oder auch in wäßriger Lösung, im Gleichgewicht mit ihren Komponenten und Komplex-Ionen.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir die Löslichkeit der Aminosäuren bei Gegenwart von Neutralsalzen untersucht, außerdem auch Drehungsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen in salzhaltigen, wäßrigen Aminosäurelösungen durchgeführt. Alle drei Me-

¹⁾ Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Verhältnisse bei der Salzbildung der Azokörper überall gleich klar hervortreten werden, da vorauszusehen ist, daß in manchen Fällen in den Lösungen Gleichgewichte verschiedener Salze vorkommen werden.

²⁾ P. Pfeiffer und Fr. Wittka, B. 48, 1289 [1915]; siehe auch P. Pfeiffer und J. v. Modelski, H. 81, 331 [1912]; 85, 1 [1913].