

## Mitteilungen.

### 125. F. Kehrmann und Stanislas Hempel<sup>1)</sup>: Konstitution und Farbe. V.

II. Mitteilung über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze<sup>2)</sup>.  
(Eingegangen am 12. April 1917.)

Wir haben uns vereinigt, um einen Teil der früher<sup>2)</sup> angekündigten spektralanalytischen Versuche auszuführen.

Die Untersuchung, die sich auf die folgenden 5 Verbindungen: Azobenzol, *p*-Amino-azobenzol, *p*-Dimethylamino-azobenzol, *p,p'*-Diamino-azobenzol und sein Tetramethyl-Derivat erstreckt, hat einige bemerkenswerte Resultate ergeben, die wir nachstehend mitteilen wollen.

Die angewandte Methode war im wesentlichen die früher beschriebene; wo Abweichungen vorgekommen sind, ist das Nötige bemerkt worden.

Als Lösungsmittel dienten Alkohol, Essigsäure, alkoholische Salzsäure, konzentrierte und rauchende Schwefelsäure.

Wie früher wurde die Absorption im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums untersucht. Vergleiche Tafel I und II.

#### Experimenteller Teil.

##### I. Azobenzol (Tafel I).

In der ersten Mitteilung über den Gegenstand ist aus den Farben-Reaktionen, welche dieser Körper mit konzentrierter und mit rauchender Schwefelsäure gibt, der Schluß gezogen worden, daß er zwei Salzreihen mit Säuren bilde. Die spektroskopische Untersuchung hat dieses bestätigt. Des Vergleiches halber wurde auch die Absorption in indifferenten Lösungsmitteln wie Alkohol usw. studiert.

In alkoholischer Lösung  $\text{H}_2\text{O}/1000$  bis  $\text{H}_2\text{O}/4000$  gibt Azobenzol eine einseitige, ziemlich verschwommene Auslöschung im sichtbaren Violett. Eine genaue Bestimmung der Grenzen war nicht ausführbar, während das photographische Bild des Spektrographen bei Anwendung einer Lösung  $\text{H}_2\text{O}/1000$  ein Maximum ziemlich scharf bei  $\lambda = 450 \mu\mu$  registriert. Diese Bande sei mit « bezeichnet.

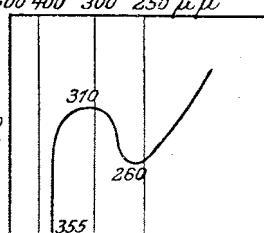
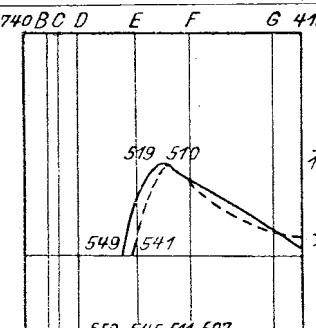
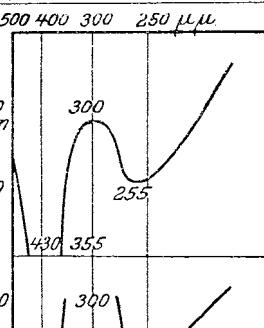
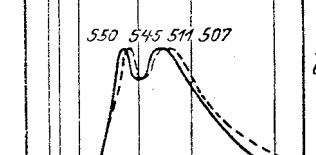
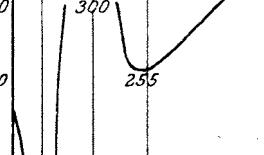
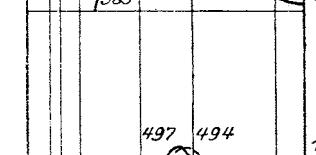
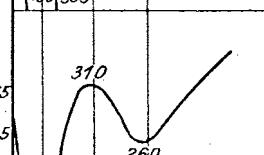
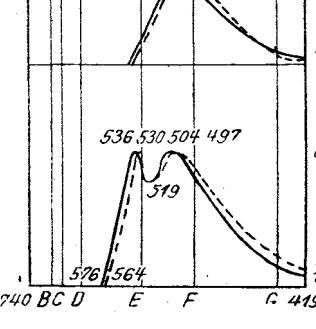
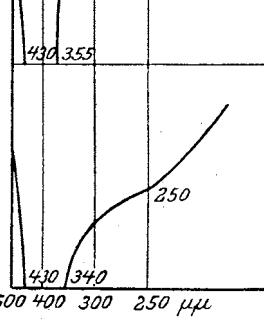
<sup>1)</sup> Vergl. St. Hempel, »Action auxochromique du groupe Amino dans les colorants azoiques. Thèse de Docteur«. Genève 1917.

<sup>2)</sup> Vergl. B. 48, 1933 [1915]. Weitere Versuche über Azokörper sollen demnächst veröffentlicht werden.

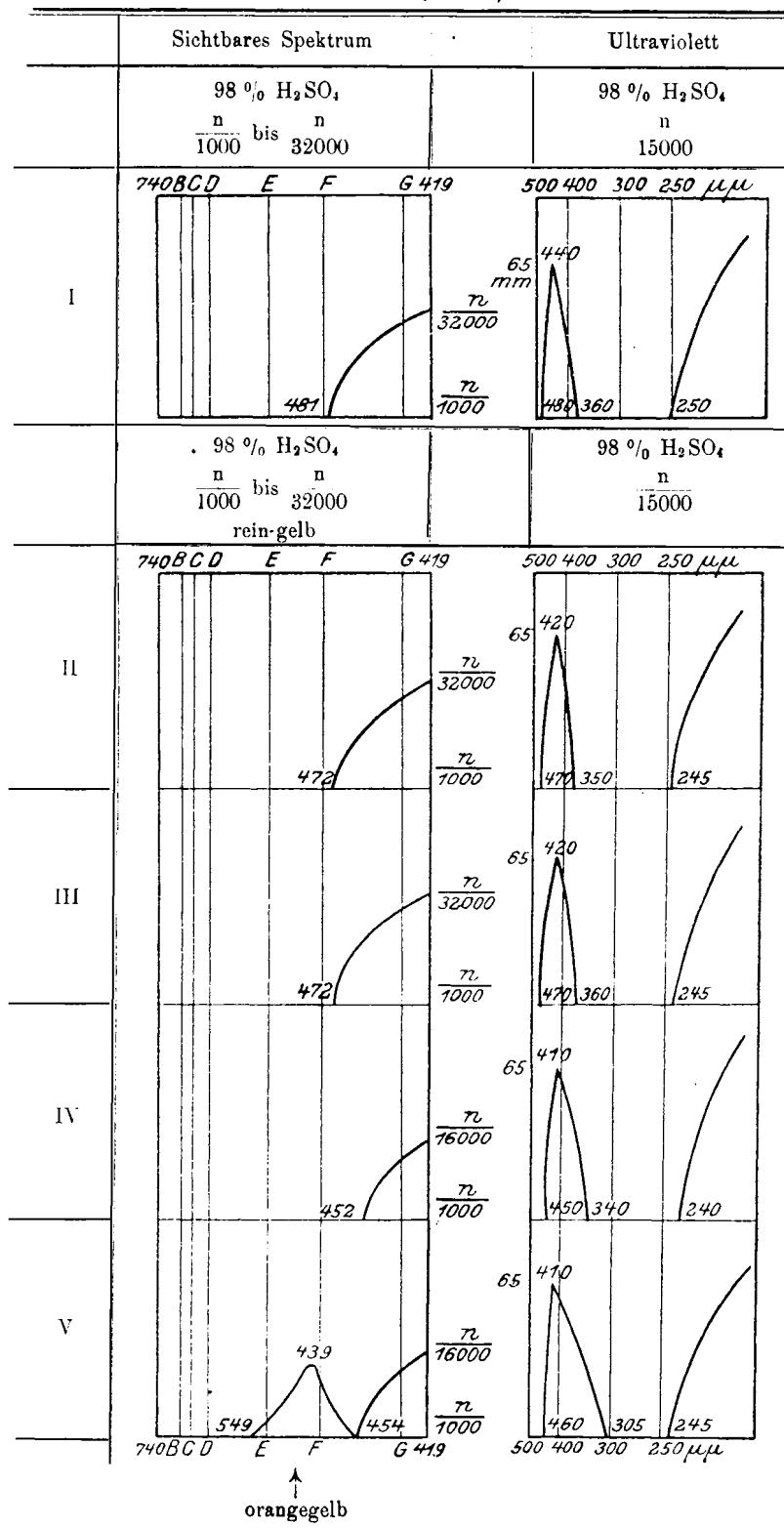
### Tafel I.

	Sichtbares Spektrum						Ultraviolett		
Formel	Alkohol $\frac{n}{1000}$ bis $\frac{n}{4000}$ hell-orangegelb						Alkohol $\frac{n}{1000}$		
Azobenzol I	740	B	C	D	E	F	G	419	500 400 300 250 $\mu\mu$
	Alkohol $\frac{n}{1000}$ bis $\frac{n}{62000}$ orangegelb						Alkohol $\frac{n}{15000}$		
<i>p</i> -Amino-azobenzol II	740	B	C	D	E	F	G	419	500 400 300 250 $\mu\mu$
<i>p</i> -Dimethyl-amino-azobenzol III									
<i>p</i> , <i>p</i> -Diamino-azobenzol IV									
<i>p</i> , <i>p</i> -Tetra-methyl-diamino-azobenzol V									

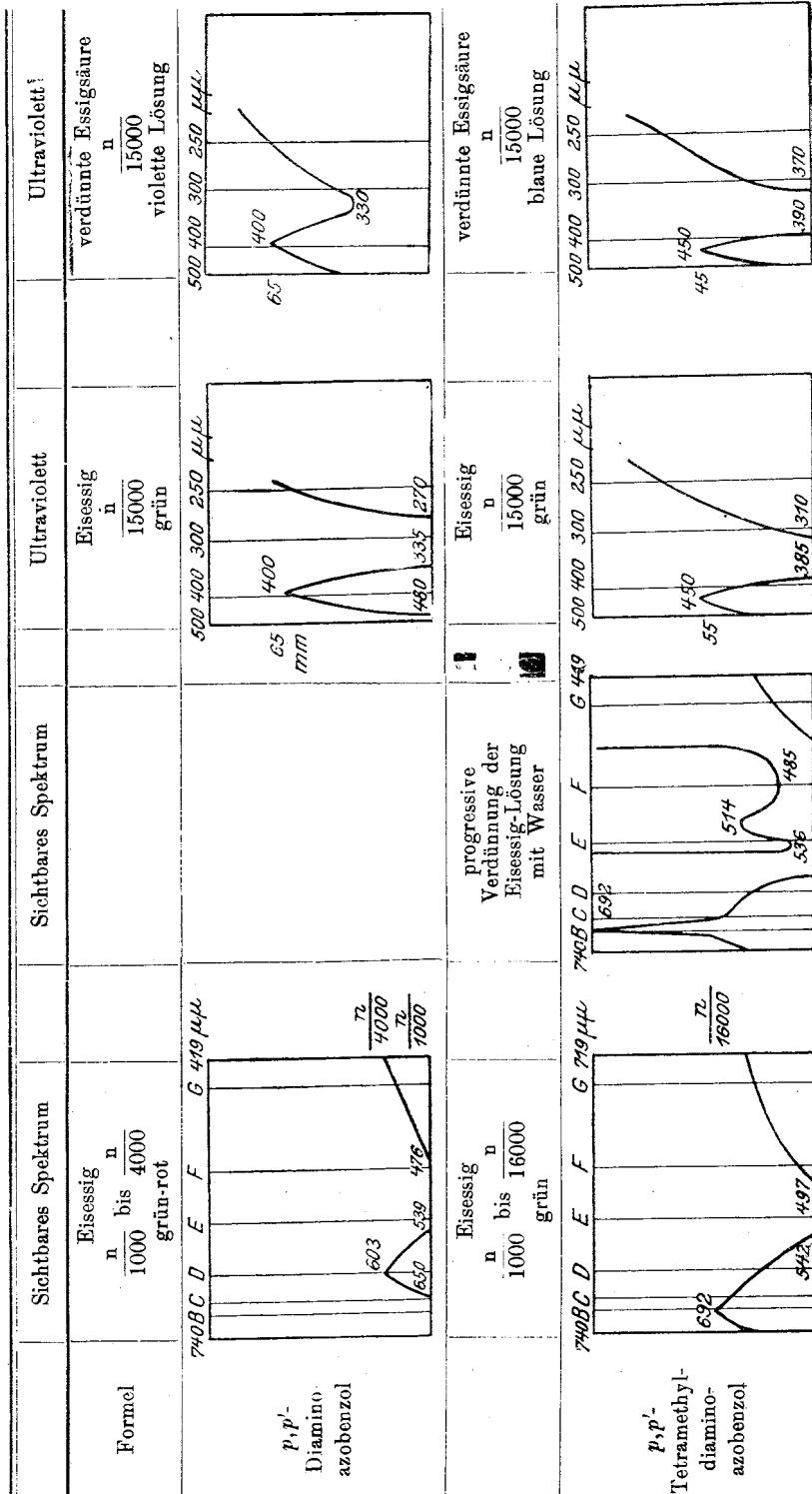
Tafel I. (Fortsetzung.)

	Sichtbares Spektrum		Ultraviolett
			Alkohol $n$ 15000
I.			
	Alkohol 3% HCl $n$ 1000 bis $n$ bläulich-rot		Alkohol 3% HCl $n$ 15000
II.			
III.			
IV.			
V.			

Tafel I. (Schluß.)



Tafel II.



Den weiteren Verlauf im Ultravioletten zu bestimmen, gestattet diese hohe Konzentration nicht, während sich bei der Konzentration  $n/15000$  ein zweites, ganz im Ultravioletten liegendes Band  $\beta$  ergibt, dessen Maximum bei ca.  $\lambda = 310 \mu\mu$ , dessen linke Grenze bei ungefähr  $355 \mu\mu$  liegt. Bei  $260 \mu\mu$  hat die Kurve ein deutliches Minimum, um dann stark nach rechts im äußersten Ultravioletten anzusteigen.

Die Farbe und damit die Auslöschung des Azobenzols in anderen indifferenten Lösungsmitteln ist nicht wesentlich verschieden, auch alkoholische Salzsäure, Eisessig, alkoholische Schwefelsäure, vorausgesetzt, daß der Gehalt an Säuren gewisse Grenzen nicht überschreitet, geben dasselbe Resultat, so lange Salzbildung nicht eintritt. (Die orangegelben Lösungen sind relativ farbschwach.)

Hingegen zeigt die reingelbe, intensiv farbige Lösung in konzentrierter Schwefelsäure (von etwa 75 %  $H_2 SO_4$  an aufwärts bis 100 %) ein ganz neues Spektrum, welches dem einsäurigen Salz entspricht. Die Messungen beziehen sich auf eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure von 98 %  $H_2 SO_4$ . Bei einer Konzentration von  $n/1000$  bis  $n/32000$  ergibt sich eine deutliche Bande im Violett, mit einem durch die photographische Platte registrierten Maximum bei  $\lambda = 440 \mu\mu$ . Die linke Grenze liegt bei  $\lambda = 480 \mu\mu$ , die rechte bei  $360 \mu\mu$  im Ultravioletten ( $n/15000$ ). Ferner ist im äußersten Ultravioletten eine zweite Bande, beginnend bei ca.  $250 \mu\mu$ , deren Maximum nicht mehr bestimmbar ist.

Wie früher mitgeteilt, wird die rote Lösung des zweisäurigen Azobenzols in rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Minuten gelb, weil Sulfierung eintritt. Durch starkes Abkühlen kann diese Reaktion so verlangsamt werden, daß deren Beendigung einige Stunden dauert.

Die Beobachtung des sichtbaren Spektrums geschah bei einer konstant gehaltenen Temperatur von  $-17^\circ$  und ergab eine deutliche Bande im Grün mit Maximum bei ca.  $589 \mu\mu$  bei einer Konzentration von  $n/1000$  bis  $n/32000$ , und zugleich auch die für das einsäurige Salz charakteristische Bande im Violett. Wahrscheinlich befindet sich ein- und zweisäuriges Salz im Gleichgewicht. Die spektroskopische Prüfung bestätigt ganz unzweideutig die Existenz zweier Salzreihen des Azobenzols.

## II. *p*-Amino-azobenzol (Tafel I).

Die orange Lösungsfarbe dieses Körpers in indifferenten Lösungsmitteln ist viel intensiver, wie diejenige des Azobenzols; jedoch ist der Farbton eher etwas gelblicher, womit übereinstimmt, daß die Bande  $\alpha$ , welche im sichtbaren Violett bei etwa  $494 \mu\mu$  ihren linken Rand hat ( $n/1000$  bis  $n/8000$ ), ihr Maximum bei ca.  $395 \mu\mu$  im Ultra-

violett aufweist ( $n_{15000}$ ), also im Vergleich mit Azobenzol nach kürzeren Wellen verschoben erscheint. Bei dieser Konzentration ( $n_{15000}$ ) ergibt sich auf der Platte der rechte Rand bei ca.  $340 \mu\mu$ , während bei circa  $295 \mu\mu$  die Bande  $\beta$  beginnt. Deren Kurve zeigt bei  $250 \mu\mu$  einen deutlichen Knick, in der Lage dem Minimum  $260 \mu\mu$  der  $\beta$ -Bande des Azobenzols ungefähr entsprechend, um von da an stark nach dem äußersten Ultraviolett anzusteigen.

Man könnte danach sagen, daß die *p*-Amino-Gruppe im Azobenzol hypsochrom wirke, wenn nicht andererseits damit eine bedeutende Vergrößerung der Farbintensität verknüpft wäre.

Die Tatsache ist sehr bemerkenswert, daß Eisessig gegenüber *p*-Amino-azobenzol wie ein indifferentes Lösungsmittel, also nicht salzbildend wirkt. Die Lösung ist gelb wie in Alkohol und gibt im Sichtbaren dieselbe Auslöschung. Fügt man tropfenweise Wasser hinzu, so wird die Farbe immer mehr rot und stimmt schließlich sowohl subjektiv wie spektroskopisch völlig mit der Lösung des einsäurigen Salzes, z. B. des Chlorhydrats überein. Zusatz von noch mehr Wasser bewirkt dann Hydrolyse, und die Lösung erscheint wieder gelb durch freies Amino-azobenzol.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist das Verhalten des *p,p'*-Diamino-azobenzols und seines Tetramethyl-Derivates zu Essigsäure noch weit merkwürdiger.

Versetzt man die gelbe alkoholische Lösung des *p*-Amino-azobenzols tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man sofort die rote Lösung des einsäurigen Salzes, in dicken Schichten mehr orangerot, in dünnen violettröt gefärbt. Zusatz von mehr Salzsäure bewirkt keine weitere Änderung.

Im Sichtbaren gibt eine solche Lösung eine breite Bande, deren linker Rand bei ca.  $549 \mu\mu$ , deren schwer bestimmbarer Maximum bei ungefähr  $519 \mu\mu$  liegt, um dann langsam nach dem Violett abzusinken ( $n_{1000}$  bis  $n_{16000}$ ). In 3-prozentiger wäßriger Salzsäure sind diese Zahlen ohne Formänderung der Kurve um etwa  $9 \mu\mu$  nach rechts verschoben ( $541 \mu\mu$  und  $510 \mu\mu$ ), was diesesmal mit der Regel von Kundt übereinstimmt (punktierte Kurven). Wie weiter unten auseinander gesetzt werden soll, ist es nicht ausgeschlossen, daß in Wirklichkeit hier eine doppelte Bande mit zwei nahe beieinanderliegenden Maxima vorliegt. Im Ultraviolett zeigt die photographische Platte den rechten Rand dieser Bande bei ungefähr  $430 \mu\mu$  ( $n_{15000}$ ), ferner eine zweite Bande  $\beta$ , deren Form und Lage fast völlig mit der  $\beta$ -Bande des Azobenzols in indifferenten Lösungsmitteln übereinstimmen (linker Rand bei  $355 \mu\mu$ , Maximum bei  $310$ , Minimum bei  $255 \mu\mu$  und dann Ansteigen gegen das äußerste Ultraviolett). Der Charakter der Auslöschung in 98-prozentiger Schwefelsäure ist derselbe, wiederjenige

des Azobenzols; die Form der Kurven ist in beiden Fällen fast genau gleich, und der Hauptunterschied besteht in einer deutlichen Verschiebung derselben nach kürzeren Wellen (Bildung des zweisäurigen Salzes, welches rein gelb ist).

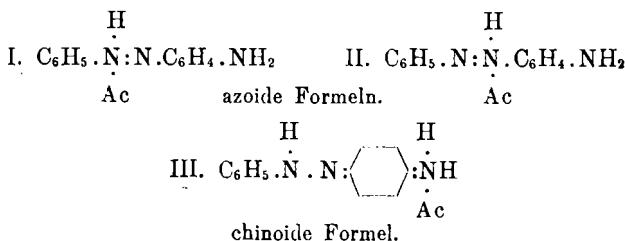
In rauchender Schwefelsäure von 15% Anhydrid gibt auch *p*-Amino-azobenzol eine rote Lösung mit einer Bande im Grün, deren Maximum bei  $556 \mu\mu$  liegt und dann Auslöschung des Violetts (Bildung des dreisäurigen Salzes).

#### Vergleich des Azobenzols mit *p*-Amino-azobenzol.

a) Vergleicht man die Absorption im Sichtbaren des freien Azobenzols mit derjenigen seines *p*-Amino-Derivates, so zeigt sich zwar einerseits eine auch schon in manchen anderen Fällen beobachtete hypsochrome Wirkung der Aminogruppe, welche sich durch gelbstichigere Farbe der Lösungen und eine nicht bedeutende Verschiebung des Maximums im Sichtbaren nach kürzeren Wellen bemerkbar macht, aber andererseits eine recht bedeutende Zunahme der Intensität der Auslöschung. Amino-azobenzol ist, um in der Sprache des Coloristen zu reden, viel farbstärker als Azobenzol.

b) Vergleicht man, ebenfalls im Sichtbaren, das einsäurige Salz des Azobenzols mit dem einsäurigen des Amino-azobenzols, so ergibt sich eine sehr bedeutende bathochrome Wirkung der Aminogruppe, welche sich in einer Veränderung der Farbe von Gelb in Bläulichrot kundgibt, entsprechend einer starken Verschiebung des Maximums der Bande  $\alpha$ , welches aus dem Violett ins Grün wandert.

Diese Änderung kann erstens davon herrühren, daß bei beiden einsäurigen Salzen nur der Azostickstoff Säure bindet und die freie Aminogruppe, wie meistens in solchen Fällen, stark farbvertiefend wirkt; zweitens könnte man, nach dem Vorgange anderer Autoren, annehmen, was jedoch einstweilen unnötig ist, daß den roten Amino-azobenzol-Salzen eine andere, beispielsweise die *para*-chinoide Konstitution zukomme, dem freien Körper jedoch die azoide. Für die azoide Formel des Salzes sind bekanntlich zwei Formeln in Betracht zu ziehen (Formel I und II), so daß im ganzen mindestens drei Formeln zu diskutieren sind (Formel I bis III):

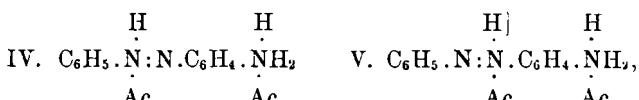


Die dritte, an sich mögliche, azoide Formel,  $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2:HAc$ , ist bekanntlich ausgeschlossen, da ein so konstituiertes Salz ungefähr wie freies Azobenzol absorbieren, jedenfalls aber nicht rot, sondern gelb und schwach farbig sein müßte.

Die Form der Bande im Grün mit dem undeutlichen Maximum bei ca.  $519 \mu\mu$  läßt es, wie weiter unten ausgeführt ist, möglich erscheinen, daß die den beiden azoiden Formeln I und II entsprechenden Salze des *p*-Amino-azobenzols in den sauren Lösungen neben einander existieren (siehe das Kapitel: Dimethylamino-azobenzol).

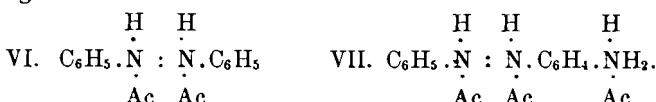
Wäre Hantzsch' Annahme richtig, daß in den roten Lösungen der einsäurigen *p*-Amino-azobenzol-Salze Gleichgewichte von chinoider und azoider Form vorliegen, so müßte eine solche Lösung neben der die blaurote Farbe bedingenden Auslöschung im Grün mit Maximum bei ca.  $519 \mu\mu$  die für freies Azobenzol charakteristische Bande im Violett aufweisen, da das gelbe azoide Salz ungefähr wie freies Azobenzol absorbieren müßte. Letztere Bande ist aber in der mit genügend Salzsäure versetzten roten Lösung nicht nachzuweisen, so daß die Theorie von Hantzsch durch das spektroskopische Verhalten hier nicht gestützt wird.

c) Vergleicht man das einsäurige Salz des Azobenzols mit dem zweisäurigen des Amino-azobenzols, so folgt aus der ganz gleichen Form der Absorptionskurven unbedingt, daß beide Salze denselben Chromophor enthalten, also beide azoid sind. Da die Amino-gruppe hier in der Salzform vorhanden ist, so wirkt sie nicht mehr farbvertiefend, sondern im Gegenteil schwach hypsochrom. Die folgenden beiden azoiden Formeln des zweisäurigen Amino-azobenzols kommen demnach in Betracht (Formel IV und V):



welche möglicherweise ebenfalls in Lösung im Gleichgewicht sind.

d) Vergleicht man endlich das zweisäurige Azobenzol mit dem dreisäurigen *p*-Amino-azobenzol, so ergeben sich auch hier aus der gleichartigen Auslöschung für beide Salze azoide und zwar eindeutige Formeln (VI. und VII.). Die Vergleichung des einsäurigen Azobenzols (gelb) mit dem zweisäurigen (rot) bestätigt von neuem die Gültigkeit der Regel, daß Salzbildung am Chromophor Farbvertiefung zur Folge hat.



Die vorstehenden Schlüsse sind aus der Vergleichung der sichtbaren Absorptionsspektren gezogen. Sie bestätigen vollkommen die früher aus der Beobachtung der subjektiven Farben gezogenen Folgerungen. Berücksichtigt man auch die Resultate im Ultraviolett, so kann man noch etwas weitergehen.

In erster Linie ist bemerkenswert, daß die Bande  $\beta$  des einsäurigen *p*-Amino-azobenzols in Form und Lage fast völlig mit der Bande  $\beta$  des Azobenzols in indifferenten Lösungsmitteln übereinstimmt. Man könnte diesen Umstand offenbar als eine Bestätigung der Annahme der azoiden Formeln des einsäurigen Amino-azobenzols betrachten, jedoch ist dann sehr auffallend, daß das ultraviolette Spektrum des einsäurigen Azobenzols einen total abweichenden Charakter zeigt.

### III. *p*-Dimethylamino-azobenzol (Tafel I).

Das allgemeine Bild der Absorptionsverhältnisse dieses Körpers ist nur wenig verschieden von demjenigen des *p*-Amino-azobenzols.

Die alkoholische Lösung  $n/1000$  bis  $n/32000$  gibt im Sichtbaren eine Bande  $\alpha$  im Violett, welche breiter und höher ist. Ihr linker Rand liegt bei  $499 \mu\mu$ , ihr Maximum bei  $410 \mu\mu$ , registriert durch die photographische Platte ( $n/15000$ ), der rechte Rand bei  $350 \mu\mu$ .

Die beiden Methyle wirken also deutlich bathochrom, sowohl durch Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen, wie durch Verstärkung der Intensität.

Die Bande  $\beta$  im Ultraviolett, bei  $295 \mu\mu$  beginnend, zeigt einen schwachen Knick bei ca.  $250 \mu\mu$ , gerade wie die entsprechende Bande des nicht methylierten Körpers, jedoch ist auch hier die Auslöschung bei  $n/15000$  etwas stärker.

In Eisessig löst sich Dimethylamino-azobenzol mit orangegelber Farbe größtenteils als Base, zum kleinen Teil als Salz. Ganz wenig Wasser gibt violettrotes, einsäuriges Salz, welches auch durch sehr viel Wasser nicht so weitgehend hydrolysiert wird wie das Acetat des *p*-Amino-azobenzols.

Die in dünner Schicht violettrote, in dicker dunkelorangerote Lösung in 3-prozentiger alkoholischer Salzsäure  $n/1000$  bis  $n/64000$  zeigt eine breite Bande, welche im Unterschied von *p*-Amino-azobenzol zwei deutliche Maxima bei  $550$  und  $510 \mu\mu$  aufweisen; ihr linker Rand liegt bei  $585 \mu\mu$ , der rechte, wie die Platte zeigt ( $n/15000$ ), bei  $430 \mu\mu$ . Im Ultraviolett  $n/15000$  zeigt sich die Bande  $\beta$  fast genau wie beim Amino-azobenzol, jedoch ist auch hier die Auslöschung bei gleicher Konzentration weitgehender als bei letzterem. Die punktierte Kurve entspricht der wäßrigen Lösung.

In konzentrierter Schwefelsäure von 98 % sind Farbe und Absorptionskurve so gut wie identisch mit den entsprechenden Fak-

toren des *p*-Aminoazobenzols (z. B. Bande  $\alpha$ : linker Rand 470  $\mu\mu$ , Maximum 420  $\mu\mu$ , rechter Rand 360  $\mu\mu$ ; Bande  $\beta$ : linke Grenze 245  $\mu\mu$ ), welche ja, wie weiter oben betont, von den entsprechenden Daten für Azobenzol nur wenig abweichen. Es handelt sich also um das gelbe zweisäurige Salz.

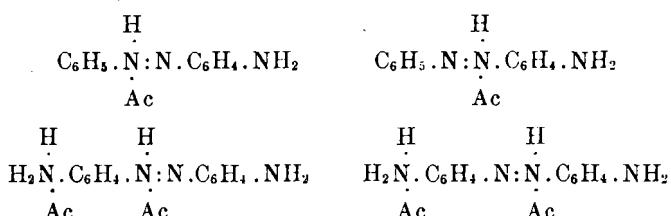
In rauchender Schwefelsäure von 15 % Anhydrid zeigt die rote Lösung des dreisäurigen Salzes eine Bande im Gelbgrün mit dem Maximum etwa 607  $\mu\mu$  und zugleich Auslöschung des Violetts. Hier wirken die Methyle deutlich farbvertiefend.

#### Vergleich des Azobenzols mit *p*-Dimethylamino-azobenzol.

Es ergeben sich dieselben Schlüsse bezüglich der Konstitution der Salze, welche bereits aus der Vergleichung der Stammsubstanz mit ihrem *p*-Amino-Derivat gezogen werden konnten.

Nur ein Punkt bedarf der näheren Besprechung, nämlich die Erscheinung des doppelten Maximums der Bande im Grün des einsäurigen Salzes. Dieselbe Erscheinung findet sich nämlich mehr oder weniger ausgeprägt bei allen blauroten Salzen der Gruppe. Eine Andeutung ist schon vorhanden beim *p*-Amino-azobenzol-Mono-Salz, indem der Kopf der Bande im Grün auffallend breit und verwaschen erscheint; nachweisbar ist die Verdoppelung beim blauroten Di-Salz des *p,p'*-Diamino-azobenzols und sehr deutlich ausgeprägt beim blauroten Mono-Salz des *p*-Dimethyl-amino-azobenzols und blauroten Di-Salz des *p,p'*-Tetramethyldiamino-azobenzols (siehe weiter hinten).

Sie fällt überall zusammen mit der Möglichkeit, ja selbst Wahrscheinlichkeit der Existenz je zweier isomerer Formen der roten azoiden Salze<sup>1)</sup>, nämlich:



und ganz entsprechend bei den Methylderivaten.

<sup>1)</sup> worauf von J. Thiele (B. 36, 3965 [1903]) zuerst aufmerksam gemacht worden ist; jedoch ist die eine Form heller, die andere dunkler rot gefärbt, keine ist gelb. Die dem Azobenzol gleichfarbigen gelben, azoiden Salze

H  
Ac

dieser Reihe, wie z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , sind bisher unbekannt, ausgenommen in der Ammonium-Form.

Nimmt man an, daß überall diese beiden in der Konstitution nur wenig von einander verschiedenen Salze in den blauroten Lösungen im Gleichgewicht koexistieren, so wäre die Verdoppelung der Maxima die Folge einer teilweisen Übereinanderlagerung zweier sehr ähnlicher, nahe bei einander befindlicher Auslöschungen, von welchen jede einem der beiden Salze entsprechen würde.

Hiermit könnte die Tatsache, daß *p*-Amino-azobenzol-Chlorhydrat in zwei deutlich verschiedenen Modifikationen existiert, die beide rot sind, eine ausgezeichnete Erklärung finden, ohne daß es notwendig wird, die *para*-chinoide Formel in Betracht zu ziehen. Die von Hantzsch und seinen Mitarbeitern gemachte Beobachtung der Existenz mehrerer gelber, einsäuriger, azoider Salze vom Typus des hypotbetischen

H  
azoiden *p*-Amino-azobenzol-Chlorhydrats der Formel  $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2$   
Ac

möchten wir einstweilen nur sub beneficio inventarii acceptieren. Für sicher nachgewiesen halten wir bis jetzt nur die azoide Formel des Azobenzoltrimethylammoniums und analoger Verbindungen.

#### IV. *p,p'*-Diamino-azobenzol (Tafel I und II).

Sichtbares und ultraviolettes Spektrum der alkoholischen Lösung unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des *p*-Monamins. Die Bande  $\alpha$  beginnt bei  $489 \mu\mu$  und zeigt auf der Platte  $1/15000$  ein Maximum bei ca.  $400 \mu\mu$  und bei  $370 \mu\mu$  ein Minimum. Die Bande  $\beta$  stimmt überein mit der entsprechenden der übrigen Amine.

Sehr interessant ist das Verhalten des Diamino-azobenzols gegenüber Essigsäure als Lösungsmittel (Tafel II).

In Eisessig erhält man eine eigentlich dichroitische Lösung, welche in dicker Schicht purpurrot, in dünner olivengrün erscheint. Die Farbe röhrt daher, daß, wie die spektroskopische Untersuchung ergab, hier eine Mischung der gelben Base mit dem dunkelvioletten einsäurigen Salz vorliegt. Setzt man nun tropfenweise Wasser hinzu, so wird die Lösung schließlich rein blauviolett; erwärmt man nun, so erscheint von neuem die grüne Farbe, um beim Abkühlen wieder zu verschwinden.

Das einsäurige Salz ist daher nicht grün, wie Nietzki glaubt, sondern violett. Fügt man tropfenweise noch mehr Wasser hinzu, so wird die Lösung schmutzig orange, in dünner Schicht etwas mehr rosa. In diesem Zustande sind, wie das Spektroskop zeigt, in der Lösung drei verschiedene Körper vorhanden, nämlich die gelbe Base, das violette einsäurige und das rote zweisäurige Salz. Durch sehr viel Wasser wird schließlich alles gelb unter völliger Hydrolyse.

Die olivgrüne Lösung in Eisessig  $n/1000$  bis  $n/4000$  zeigt im Sichtbaren zwei Banden, nämlich eine im Gelb mit dem Maximum  $603 \mu\mu$ , linker Rand bei  $650 \mu\mu$ , rechter bei  $539 \mu\mu$  und eine zweite Bande im Violett, welche identisch mit der Bande  $\alpha$  des freien Diaminoazobenzols ist (siehe oben). Ferner erscheint im Ultravioletten ( $1/15000$ ) auch die  $\beta$ -Bande der freien Base.

Bei tropfenweisem Zusatz von Wasser verschwindet die  $\alpha$ -Bande der Base großenteils, aber nicht völlig, und ist dann am schwächsten, wenn der Ton am reinsten violett geworden ist.

Die Bande im Gelb gehört, also zum einsäurigen Salz. Aber auch die maximal violette Lösung gibt im Ultravioletten noch die  $\beta$ -Bande der freien Base, so daß es nicht gelang, das einsäurige Acetat in Lösung ganz rein zu beobachten.

Wir haben die Vorgänge spektroskopisch noch eingehender verfolgt beim Tetramethyl-Derivat (siehe das folgende Kapitel V), wo sie womöglich noch klarer hervortreten.

In 3-prozentiger alkoholischer Salzsäure (Tafel I) löst sich das Diamin mit in dicker Schicht dunkelorangegelber, in dünner violettroter Farbe unter Bildung des zweisäurigen Salzes. Die breite Bande im Grün hat ein undeutliches Maximum bei ungefähr  $497 (n/1000 \text{ bis } n/10000)$ ; beobachtet man unter tropfenweisem Zusatz von Salzsäure, so kann man deutlich erkennen, daß zwei Maxima existieren, von denen eines bei  $506 \mu\mu$  fixiert werden konnte; das weiter rechts gelegene konnte nicht genauer bestimmt werden. Die Platte registriert ( $1/15000$ ) den rechten Rand bei ca.  $430 \mu\mu$  und eine zweite Bande  $\beta$  im Ultravioletten, welche mit der entsprechenden der roten Salze der übrigen Amine nahe zusammenfällt: linker Rand bei ungefähr  $355 \mu\mu$ , Maximum bei  $310 \mu\mu$ , Minimum bei  $260 \mu\mu$  und dann Ansteigen nach dem äußersten Ultravioletten.

*p,p'*-Diamino-azobenzol ist als rotes zweisäuriges Salz etwas gelber als *p*-Monamino-azobenzol. Die zweite Amino-Gruppe wirkt hier deutlich hypsochrom.

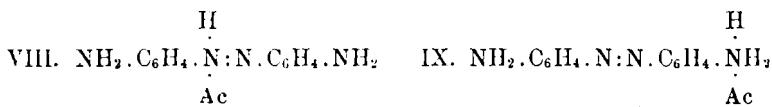
In konzentrierter Schwefelsäure von 98% gibt auch Diamino-azobenzol im großen dasselbe Bild als dreisäuriges gelbes Salz, wie die vorhergehenden. Im Sichtbaren,  $n/1000$  bis  $n/16000$ , eine Bande  $\alpha$  im Violett, deren linker Rand bei ungefähr  $450 \mu\mu$ , deren Maximum bei  $410 \mu\mu$  und deren rechter Rand bei  $340 \mu\mu$  liegen, wie die Platte  $n/15000$  registriert; ferner im Ultravioletten eine Bande  $\beta$ , beginnend bei  $240 \mu\mu$  und ansteigend nach dem äußersten Ultravioletten.

Auch hier sind beide Amino-Gruppen deutlich hypsochrom.

In rauchender Säure endlich von 15% Anhydrid löst sich *p,p'*-Diamino-azobenzol bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber, nur schwach rötlicher Farbe. Die Neigung zur Bildung des Tetrasalzes ist gering, was mit der Häufung der basischen Funktionen zusammenhängt. Auch von Chrysoidin läßt sich, wie früher mitgeteilt, ein einsäuriges Salz nicht sicher beobachten. In anderen Gruppen ist das gleiche Phänomen schon wiederholt beobachtet worden. So entsteht bekanntlich das höchstsäurige (dreisäurige) braunrote Salz des Apo-safranins schon mit 98-prozentiger Schwefelsäure, während man zur Beobachtung des braunroten viersäurigen Phenosafranin-Salzes stark rauchende Säure verwenden muß. In der Klasse der Chinonimid-Farbstoffe sind noch mehrere ähnliche Fälle bekannt.

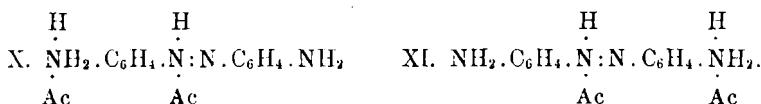
Vergleichung des *p,p'*-Diamino-azobenzols mit Azobenzol und *p*-Monamino-azobenzol.

Berücksichtigt man das gelegentlich der Vergleichung des Azobenzols mit *p*-Amino-azobenzol bereits Gesagte, so ergibt sich für das violette einsäurige Salz des Diamins als wahrscheinlich die Formel VIII. Immerhin darf die andere noch mögliche azoide Formel IX:

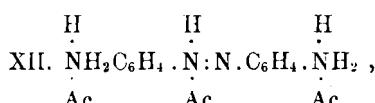


nicht als ausgeschlossen angesehen werden, da man bisher nicht beurteilen kann, welcher Art der Einfluß der Einführung einer freien Amino-Gruppe in den anderen Benzolrest auf die Farbe der noch hypothetischen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HAc}$  sein müßte.

Für das rote zweisäurige Salz kommen, wie bereits ausgeführt wurde, die Formeln X und XI in Betracht:



Das gelbe dreisäurige Salz muß eindeutig der Formel XII entsprechen:



da es in seinen Absorptionsverhältnissen dem ebenfalls gelben zweisäurigen *p*-Amino-azobenzol und dem gelben einsäurigen Azobenzol völlig gleicht.

Eine Diskussion der Formel des viersäurigen Salzes erübrigt sich einstweilen, da dessen Existenz uns nicht ganz sicher erscheint. Vorstehende Schlüsse ergeben sich ganz analog für die Formeln der verschiedenen Salze des

V. *p, p'*-Tetramethyldiamino-azobenzols (Tafel I und II).

In der orangefarbenen alkoholischen Lösung zeigt sich bei  $n_{1000}^{11}$  bis  $n_{62000}^{11}$  die Bande  $\alpha$  des *p*-Diamins stark nach links verschoben; der linke Rand ist bei  $517 \mu\mu$ , das Maximum, registriert durch die Platte bei  $450 \mu\mu$ ,  $n_{15000}^{11}$ , die rechte Grenze bei  $360 \mu\mu$ . Die Bande  $\beta$  ist übereinstimmend mit den übrigen Aminen bei  $295 \mu\mu$  beginnend. Die 4-Methyle wirken also wie gewöhnlich stark bathochrom.

In essigsaurer Lösung zeigen sich wieder sehr interessante Erscheinungen (Tafel II).

Die Eisessiglösung ist grün in dicker, grünlichgelb in dünner Schicht und enthält, wie das Spektroskop zeigte, freie Base neben blauem einsäurigem Salz. Auf tropfenweisen Zusatz von Wasser verschwindet der gelbliche Ton, die Flüssigkeit wird rein grün, dann grünblau und schließlich reinblau. In diesem Moment ist hauptsächlich einsäuriges Salz zugegen. Verdünnt man weiter, so erscheint erst eine violettblaue, dann violette und schließlich violettorange Farbe. Das Spektroskop zeigt, daß die violette Farbe einem Gemisch von einsäurigem und zweisäurigem Salz (blau und rot) mit etwas Base entspricht, während in der Orange-Lösung dasselbe Gemisch, aber mit nur wenig blauem einsäurigem Salz vorhanden ist.

Erhitzt man langsam ansteigend die violettorange gewordene Lösung, so erscheinen dieselben Farben in umgekehrter Reihenfolge, um sich während des Abküблens wieder der Reihe nach in der alten Ordnung einzustellen. Tropenweiser Zusatz von Alkohol zur orange gewordenen verdünnten essigsauren Lösung hat denselben Effekt wie langsames Erhitzen.

Die Erklärung dieser Erscheinungen bier zu geben, ist wohl unnötig, da dieselben auf der Hand liegen. Ehe wir indessen die Resultate des spektroskopischen Studiums derselben wiedergeben, müssen wir zuerst bier die Absorption in alkoholischer Salzsäure besprechen.

In diesem Lösungsmittel, welches das violettstichig rote zweisäurige Salz enthält, beobachtet man im Sichtbaren  $n_{1000}^{11}$  bis  $n_{64000}^{11}$  eine breite Bande im Grün, deren linker Rand bei  $576 \mu\mu$ , deren rechter bei  $430 \mu\mu$  liegt, und welche wahrscheinlich aus zwei teilweise übereinander gelagerten, benachbarten Banden besteht, da man zwei deutliche Maxima bei  $536 \mu\mu$  und  $504 \mu\mu$  unterscheiden kann, was,

wie bereits weiter vorn auseinandergesetzt wurde, mit der sehr wahrscheinlichen Koexistenz zweier isomerer zweiseitigen Salze in der roten Lösung zusammenfällt.

Im Ultraviolettrichtung gibt diese violettrote Lösung des zweiseitigen Salzes auffallenderweise ( $n_{15000}^{\text{D}}$ ) eine von den analogen Salzen der übrigen 4 Körper etwas abweichende Auslöschung, da man eine gegen das äußerste Ultraviolettrichtung ansteigende Bande ohne deutliches Maximum registriert, deren linker Rand bei  $340 \mu\mu$  etwa liegt.

Auch in 98-prozentiger englischer Schwefelsäure zeigte sich eine Abweichung von den übrigen 4 Substanzen insofern, als diese Lösung nicht gelb sondern orangefarben ist. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, daß neben den für das gelbe dreisäurige Salz charakteristischen Banden, welche mit denjenigen der 4 übrigen gelben Salze in konzentrierter Schwefelsäure übereinstimmen, noch die Bande im Grün des roten zweiseitigen Salzes, wenn auch stark abgeschwächt, in Erscheinung tritt<sup>1)</sup>.

Wie bereits gesagt wurde, haben wir die auffallenden Farbenänderungen, die einerseits bei tropfenweisem Wasserzusatz zu der Eisessiglösung, andererseits auch bei tropfenweisem Zusatz alkoholischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Tetramethyl-diamins auftreten, spektroskopisch genau verfolgt (siehe Tafel II).

In Eisessig ergibt die grüne Lösung des Körpers zunächst eine Bande im Orange, deren Maximum bei  $692 \mu\mu$ , deren rechter Rand bei  $542 \mu\mu$  liegt, ferner sämtliche Banden der freien Base. Die Bande im Orange ist für das blaue einsäurige Salz charakteristisch. Verdünnt man nun mit wenig Wasser, bis die blaue Farbe möglichst rein auftritt, so sieht man, daß die Bande im sichtbaren Violett, welche der Base angehört, stark abgeschwächt wird, ohne indessen ganz zu verschwinden, während die Bande in Orange noch charakteristischer wird.

Bei weiterem Zusatz von Wasser bis zur Violettfärbung erscheint bald die Doppel-Bande im Grün des zweiseitigen Salzes, während die im Orange ihrerseits abgeschwächt wird und die Bande im Violett immer deutlich bleibt (gleichzeitige Existenz in derselben Lösung des blauen einsäurigen, des roten zweiseitigen Salzes und der gelben Base).

Verdünnt man nun noch weiter, so tritt, abgesehen von weiterer relativer Schwächung der Bande im Orange, keine charakteristische neue Erscheinung auf. Bei tropfenweisem Zusatz verdünnter alkoh-

<sup>1)</sup> Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß hier Spuren von einer unbekannten Verunreinigung mitspielen, was sich vielleicht später herausstellt.

holischer Salzsäure zur orangegelben alkoholischen Lösung der freien Base erscheint zuerst die grüne Mischfarbe der freien Base und des blauen einsäurigen Salzes mit Banden im Orange und im Violett; dann die blaue Farbe unter Abschwächung der Bande im Violett, hierauf die violette Mischfarbe des einsäurigen blauen und des zweisäurigen violettrotten Salzes unter Abschwächung der Bande im Orange, Auftreten der Bande im Grün und weiterer Schwächung der Bande im Violett; schließlich die einheitliche violettrote Farbe des zweisäurigen Salzes, indem nur die Bande im Grün bestehen bleibt und die beiden anderen verschwinden. Es wird vielleicht etwas Interesse erwecken, wenn wir darauf hinweisen, daß man unter Verwendung von *p, p'*-Tetramethyldiamino-azobenzol, Alkohol, Salzsäure und Schwefelsäure sämtliche Farbtöne des sichtbaren Spektrums hervorrufen kann.

Die Existenz eines viersäurigen Sulfats scheint uns noch unsicher.

Wir glauben, in der vorliegenden Untersuchung den Beweis erbracht zu haben, daß es nicht notwendig ist, zur Erklärung der optischen Eigenschaften der Salze der Amino-azokörper die Chinontheorie heranzuziehen, wie das bisher von einigen Fachgenossen geschehen ist.

Unsere Beweisführung weicht allerdings sehr erheblich von derjenigen ab, welche vor allem von A. Hantzsch<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern im Verlauf ihrer Versuche über die Konstitution der Azokörper und ihrer Salze angewandt worden ist.

Im Zusammenhang damit sind unsere Schlußfolgerungen auch vielfach andere als diejenigen, welche die genannten Autoren gezogen haben.

Die Zukunft muß lehren, welche von beiden der Wahrheit näher zu kommen vermögen. Schon heute in eine Diskussion darüber einzutreten, würden wir für verfrüht halten.

Lausanne, 8. April 1917. Organisches Universitätslaboratorium.

---

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. B. 41, 1171 [1908]; 42, 2129 [1909] u. a. m.