

um. Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 134°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Benzin.

0.2677 g Sbst.: 0.3896 g CO<sub>2</sub>, 0.0793 g H<sub>2</sub>O. — 0.2624 g Sbst.: 0.4692 g AgCl. — 0.2602 g Sbst.; 14 ccm N (12°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>NO. Ber. C 39.92, H 3.35, Cl 44.24, N 5.84.  
Gef. » 39.69, » 3.31, » 44.21, » 6.29.

Die Acetylverbindung des Oxims krystallisirt aus verdünntem Eiswasser in feinen Nadelchen vom Schmp. 85—86°; in Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich.

0.2161 g Sbst.: 0.3300 g AgCl.

Ber. Cl 37.76. Gef. Cl 37.66.

Phenylhydrazinderivat (Formel V). Man löst das Keton in Eisessig und fügt Phenylhydrazin zu; es tritt sofort Abscheidung von gelben Kryställchen ein, welche durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Benzin gereinigt werden.

Gelbe flache Nadeln; bei 95° fangen sie an, sich dunkel zu färben und schmelzen gegen 130° unter Zersetzung zu einem rothen Oel. Auch in Lösung tritt beim Erwärmen Zersetzung ein. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Hydrazon schön orangegelb, ohne es zu zersetzen.

0.2810 g Sbst.: 0.3824 g AgCl. — 0.3292 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cl 33.71, N 8.90.  
Gef. » 33.65, » 8.87.

#### 669. A. Hantzsch und W. H. Glover:

#### Ueber Veränderung der Farbe bei constitutiv unveränderlichen Stoffen.

(Eingegangen am 20. November 1906.)

In gewissem Gegensatz zu den farbigen, meist salzartigen Stoffen, die aus farblosen Verbindungen (Pseudosäuren oder Pseudobasen) durch intramolekulare Umlagerung hervorgehen, stehen die mit Körperfarbe begabten Stoffe, die nach der auch von uns getheilten Anschauung »Chromophore« enthalten. Bei den Ersteren, die entweder Elektrolyte sind oder Elektrolyte zu bilden vermögen, wird durch scheinbar einfache Substitutionen, z. B. von Wasserstoff durch Metalle, entsprechend der dadurch plötzlich eintretenden intramolekularen Umlagerung, auch die Körperfarbe plötzlich verändert; sie erscheint oder verschwindet discontinuirlich, wie z. B. bei den Indicatoren. Bei den Letzteren, den farbigen organischen Nicht-

elektrolyten, z. B. den Azokörpern, Chinonen, Chinoiden, den farbigen Diketonen u. a. wird die Körperfarbe ohne nachweisbare intramolekulare Umlagerungen je nach der Beschaffenheit der mit dem chromophoren Molekül verbundenen Gruppen geradezu kontinuierlich gesteigert oder gemindert und besonders augenfällig durch sogen. Auxochrome vertieft. — Diese qualitativ sehr bekannten Erscheinungen sind jedoch noch sehr wenig quantitativ systematisch verfolgt worden, zum Theil jedenfalls deshalb, weil die Genauigkeit colorimetrischer Untersuchungen meist viel zu wünschen übrig lässt. Im Anschluss an die Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Constitution bei umlagerungsfähigen Stoffen haben wir auch die Farbe und Farbintensität verschiedener »indifferenten« organischer Verbindungen auf ihre Veränderung durch chemisch indifferente Substituenten und durch den Einfluss verschiedener Lösungsmittel colorimetrisch möglichst genau verglichen und zwar mit dem König'schen Spectralphotometer in seiner von Martens und Grünbaum ausgeführten vortrefflichen Neuconstruction<sup>1)</sup>, das uns relativ sehr genaue und gut übereinstimmende Resultate ergeben hat. Bei der Schwierigkeit, die Körperfarbe von Stoffen im festen Zustande zu vergleichen, haben wir diese colorimetrischen Versuche in Lösungen ausgeführt und zwar zuerst mit Körpern, bei denen intramolekulare Umlagerungen absolut ausgeschlossen waren. Wir haben deshalb mit Graebe's rothem Kohlenwasserstoff, dem *Bis*-Diphenyläthylen, begonnen und sodann das Azobenzol untersucht; hierauf, zum Studium des Einflusses von Substituenten, verschiedene Azobenzolderivate und endlich einige Chinone und Chinondiozyme mit ihren Derivaten colorimetrisch verglichen. Um den Einfluss der Lösungsmittel auf die Körperfarbe der gelösten Stoffe festzustellen, wurden auch erstere sehr variirt. Die oben angeführten Stoffe wurden verglichen in Lösungen von absolutem Alkohol (bisweilen auch von Wasser-Alkohol-Gemischen), von Aether, Chloroform, Benzol und reinem (von ungesättigten Kohlenstoffen befreitem) Ligroin oder von Hexan; bisweilen auch in Lösungen von Eisessig und Aceton und endlich bei den wenigen sauren Stoffen, wie Oxyazobenzol, auch von Natronlauge.

Apparatives: Zum Vergleich der Farbintensität der meist gelben bis orangerothen Lösungen erwies sich eine grüne Lichtquelle am geeignetsten, zumal das Auge gegen Grün viel empfindlicher ist als gegen Gelb, blaue Lichtquellen aber aus verschiedenen Quellen versagten<sup>2)</sup>. Auch war es schon nicht ganz leicht, ein genügend helles

<sup>1)</sup> Ann. d Physik 12, 984 [1903].

<sup>2)</sup> Die Quecksilber-Bogenlampe war bei Beginn unserer Versuche noch nicht bekannt.

und gleichmässig ruhiges grünes Licht herzustellen. Zuerst wurde ein Auer-Brenner mit einem grünen Lichtfilter (aus einer 2 cm dicken Schicht Kupferchlorid- und einer 2 cm dicken Schicht Kaliumchromat-Lösung bestehend) benutzt; doch erwies sich das so erhaltene Licht als zu inhomogen. Sodann wurde eine Thalliumflamme nach der von Martens und Grünbaum angegebenen Methode erzeugt; doch war diese Lichtquelle noch zu schwach. Nach vielen Versuchen wurde endlich ein genügend starkes Thalliumlicht dadurch gewonnen, dass ein Asbestschiffchen mit Thalliumsulfat in der Flamme eines Bunsen-Brenners erhitzt wurde, wobei allerdings die Thalliumdämpfe wegen ihrer Giftigkeit direkt in den Abzug geleitet werden mussten. Ein solches Asbestschiffchen hielt längere Zeit; dagegen wurde ein Platinschiffchen sehr rasch angegriffen und unbrauchbar. An Stelle der von Grünbaum und Martens angegebenen, zwar sehr genauen aber etwas mühsamen Methode, die Winkel in allen vier Quadranten abzulesen, wurden sie mit völlig genügender Genauigkeit nur im ersten Quadranten zwischen  $0-90^\circ$  abgelesen. Meist wurden fünf Ablesungen mit der Lösung links, zehn mit der Lösung rechts und dann wieder fünf mit der Lösung links genommen, wodurch Verschiedenheiten in der Beleuchtungsintensität während des Experimentes ausgeglichen wurden. Der Werth des Extinctionscoefficienten  $E^1$ ) wurde aus etwa dreissig Ablesungen ermittelt.

Lösungen mit fast identischer Farbintensität müssen unter möglichst gleichen Umständen gemessen werden, also bei derselben Spaltbreite, in demselben Spectralgebiet und in gleich langen Röhren. Theoretisch sollten freilich die Extinctionscoefficienten unabhängig von der Länge der Röhren sein; praktisch findet man aber die Werthe von  $E$  für dieselbe Lösung bei der Anwendung von verschiedenen Röhren doch etwas verschieden. Ferner empfiehlt es sich, beim Vergleich der Lösungen von verschiedener Verdünnung Röhren zu benutzen, deren Länge ungefähr proportional der Concentration der Lösung ist, so z. B. für eine  $\frac{1}{100}$ -Lösung ein 1 cm langes Rohr, dagegen für eine  $\frac{1}{20}$ -Lösung ein 2 cm langes Rohr anzuwenden.

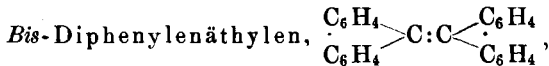
Zuletzt muss betont werden, dass alle Körper vor der Untersuchung sorgfältig, meist durch Behandlung mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren so lange gereinigt wurden, bis sich ihre gleichconcentrirten Lösungen als optisch identisch erwiesen.

Die erste Aufgabe musste bestehen in dem Nachweis der Bestätigung des Beer'schen Gesetzes:  $\frac{C}{E} = A$ , wonach also für die

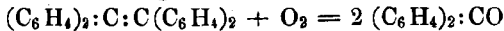
<sup>1)</sup> Reciproker Werth derjenigen Schichtendicke, die eine Substanz haben muss, um das durch sie fallende Licht bis auf  $\frac{1}{10}$  der Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abzuschwächen.

zu untersuchenden Stoffe das Absorptionsverhältniss A oder das Verhältniss der Concentration C eines gelösten Stoffes zum Extinctionscoëfficienten E (s. oben) constant, also die Farbintensität eines gelösten Stoffes direct proportional seiner Concentration ist.

Als besonders geeignete Stoffe von grosser Indifferenz und genügend starker Farbe wurden *Bis*-Diphenylenäthylen und Azobenzol gewählt. Beide wurden gleichzeitig in möglichst verschiedenen indifferenten Medien untersucht, um den Einfluss der Lösungsmittel gerade an diesen chemisch »indifferenten« Körpern zu studiren, bei welchen intramolekulare Umlagerungen ausgeschlossen sind.



wurde durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Chloroform völlig rein in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 184° erhalten. Die orangerothenen Lösungen in Benzol und Chloroform sind ganz unveränderlich; ätherische und alkoholische Lösungen werden aber beim Stehen an der Luft lichter und hinterlassen nach einigen Tagen beim Abdunsten gelbe Krystalle, die sich durch ihren Schmp. 84° sowie durch Ueberführung in das Oxim als Fluorenon erwiesen. Dibiphenylenäthylen oxydirt sich also merkwürdiger Weise in ätherischer und alkoholischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff wie folgt:



und zeigt damit, dass seine Aethylenbindung besonders leicht gesprengt werden kann.

Deshalb müssen ätherische und auch alkoholische Lösungen sofort nach ihrer Bereitung im Spectralphotometer untersucht werden. Die Tabellen enthalten die Mittelwerthe von zwei recht gut übereinstimmenden Versuchsreihen, von denen die zweite bei der constanten Temperatur 20° ausgeführt wurde.

*Bis*-Diphenylenäthylen in Benzol.

Verdünnung V	Gehalt in g pro 1 ccm C	Mittel- werthe von E	Absorptions- verhältniss C E = A
400	0.00082	1.1530	0.000711
800	0.00041	0.5832	0.000702
1 600	0.000205	0.2897	0.000708
3 200	0.000103	0.1452	0.000709
6 400	0.000051	0.0724	0.000708
25 600	0.000013	0.0181	0.000718
51 200	0.000006	0.0091	0.000705
102 400	0.000003	0.0045	0.000712

*Bis-Diphenylenäthylen in Chloroform.*

V	C	E (Mittel)	A
800	0.000410	0.4997	0.000817
1 600	0.000205	0.2496	0.000821
3 200	0.000103	0.1258	0.000815
6 400	0.000052	0.0627	0.000816
12 800	0.000026	0.0324	0.000792
25 600	0.000013	0.0155	0.000827

*Bis-Diphenylenäthylen in Alkohol.*

V	C	E (Mittel)	A
400	0.000820	0.5857	0.00139
800	0.000410	0.2968	0.00138
1 600	0.000205	0.1529	0.00134
3 200	0.000103	0.0767	0.00133
6 400	0.000052	0.0378	0.00135
25 600	0.000013	0.00972	0.00132
51 200	0.000006	0.00481	0.00133
102 400	0.000003	0.00268	0.00120

*Bis-Diphenylenäthylen in Aether.*

V	C	E (Mittel)	A
800	0.004100	0.2839	0.00144
1 600	0.000205	0.1433	0.00143
3 200	0.000103	0.0710	0.00144
6 400	0.000051	0.0351	0.00146
12 800	0.000026	0.0165	0.00155

Azobenzol wurde in 10 verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

*Azobenzol in Benzol bei 19°.*

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
100	0.001820	1	0.2904	0.00626
200	0.000910	1	0.1441	0.00631
400	0.000455	2	0.0724	0.00628
800	0.000228	4	0.0363	0.00626
1000	0.000182	5	0.0288	0.00633
2000	0.000091	12	0.0144	0.00632

## Azobenzol in Ligroin (Sdp. 75—95°) bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
100	0.001820	1	0.2743	0.00663
200	0.000910	1	0.1367	0.00665
400	0.000455	2	0.0681	0.00667
800	0.000228	4	0.0342	0.00664
1000	0.000182	5	0.0276	0.00659
2000	0.000091	12	0.0138	0.00660

## Azobenzol in Hexan bei 19°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
200	0.000910	1	0.1365	0.00667
400	0.000455	2	0.0682	0.00667
800	0.000228	4	0.0344	0.00662

## Azobenzol in Chloroform bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
100	0.001820	1	0.2537	0.00717
200	0.000910	1	0.1261	0.00722
400	0.000455	2	0.0638	0.00713
800	0.000228	4	0.0316	0.00723
1000	0.000182	5	0.0254	0.00717
2000	0.000091	12	0.0216	0.00725

## Azobenzol in Aether bei 19°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
100	0.001820	1	0.2448	0.00743
200	0.000910	1	0.1244	0.00731
400	0.000455	2	0.0625	0.00728
800	0.000228	4	0.0304	0.00747
1000	0.000182	5	0.0274	0.00736
2000	0.000091	12	0.0123	0.00736

## Azobenzol in Aceton bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
200	0.000910	1	0.1091	0.00834
400	0.000455	2	0.0554	0.00821
800	0.000228	4	0.0276	0.00824

## Azobenzol in Alkohol bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
100	0.001820	1	0.2194	0.00829
200	0.000910	1	0.1095	0.00831
400	0.000455	2	0.0546	0.00832
800	0.000228	4	0.0275	0.00827
1000	0.000182	5	0.0220	0.00826
2000	0.000091	12	0.0109	0.00832

## Azobenzol in Eisessig bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
200	0.000910	1	0.1063	0.00855
400	0.000455	2	0.0538	0.00845
800	0.000228	4	0.0269	0.00844

## Azobenzol in 50 pCt. Eisessig + 50 pCt. Wasser bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
400	0.000455	2	0.03717	0.01224
800	0.000228	4	0.01935	0.01176

## Azobenzol in 50 pCt. Alkohol + 50 pCt. Wasser bei 20°.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
800	0.000228	4	0.01931	0.01178
1000	0.000182	5	0.01541	0.01182
2000	0.000091	12	0.00712	0.01278

## Azobenzol in 50 pCt. Alkohol + 50 pCt. Normalnatronlauge.

V	C	Rohrlänge cm	E (Mittel)	A
800	0.000288	4	0.01960	0.01160
1000	0.000182	5	0.01620	0.01124

Die vorstehenden Tabellen bestätigen also die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für alle Concentrationen der Lösungen von Nichtelectrolyten, da die Werthe der Absorptionsverhältnisse in ein

und demselben Lösungsmittel nur innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen von einander abweichen. Dass das Gesetz bei Elektrolyten, entsprechend der Dissociationstheorie, nur für verdünnte Lösungen gilt, hat bekanntlich A. Langlet neuerdings wieder bestätigt<sup>1)</sup>. Sehr bemerkenswerth ist aber vor allem wegen der »Indifferenz« des rothen Kohlenwasserstoffs und des Azobenzols der unerwartet grosse Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbintensität der Lösungen, wie die folgende Tabelle der für die Intensitäten charakteristischen Extinctionscoëfficienten zeigt, die im allgemeinen nach sinkenden E-Werthen geordnet ist.

Bis-Diphenyläthylen		Azobenzol	
Lösungsmittel	E bei V 800	Lösungsmittel	E bei V 800
Benzol . . . . .	0.5832	Benzol . . . . .	0.0363
Chloroform . . . . .	0.4997	Ligroin . . . . .	0.0342
Alkohol . . . . .	0.2968	Hexan . . . . .	0.0344
Aether . . . . .	0.2839	Chloroform . . . . .	0.0316
		Aether . . . . .	0.0304
		Aceton . . . . .	0.0226
		Alkohol . . . . .	0.0275
		Eisessig . . . . .	0.0269
		Eisessig + 50 pCt. H <sub>2</sub> O	0.0194
		Alkohol + 50 pCt. H <sub>2</sub> O	0.0193
		Alkohol + Natron . . .	0.0196

Derselbe Einfluss der Lösungsmittel tritt auch bei den constitutiv unveränderlichen Derivaten des Azobenzols und Azotoluols zu Tage, die durch Einführung von OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OCOCH<sub>3</sub> und OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> hervorgehen. Diese Körper wurden meist nur in einer Verdünnung (V 1000) und bei 20° untersucht.

*p*-Oxyazobenzoläthyläther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
bei V = 1000 und 20°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.02138	0.02212	0.02175
Ligroin . . . . .	0.02065	0.02038	0.02051
Chloroform . . . . .	0.02000	0.02010	0.02005
Aether . . . . .	0.01914	0.01970	0.01942
Alkohol . . . . .	0.01669	0.01700	0.01684

*p*-Oxyazobenzolbenzyläther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>,  
bisher noch nicht dargestellt, wurde in üblicher Weise durch Erhitzen von 1 Mol. Oxyazobenzol mit 1½ Mol. Benzylchlorid in alkoholischer

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 56, 643.



Lösung unter Zusatz von reichlich 1 Mol. Natrium in goldgelben Nadeln vom Schmp. 116° gewonnen.

$C_{19}H_{16}ON_2$ . Ber. N 9.72. Gef. N 9.96.

V = 1000. T 21°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.02771	0.02793	0.02782
Ligroin . . . . .	0.02658	0.02661	0.02660
Chloroform . . . . .	0.02539	0.02552	0.02546
Aether . . . . .	0.02565	0.02505	0.02535
Alkohol . . . . .	0.02325	0.02339	0.02332

*p*-Oxyazobenzolacetat,  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.COCH_3$ ,

durch Erhitzen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid gebildet, ist sehr schwer ganz rein zu bekommen. Erst nach 5-maliger Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz es constant bei 88–89°, während Wallach und Kiepenhauer<sup>1)</sup> den Schmp. 84–85° angeben.

V = 1000. T 20°.

Lösungsmittel	Werthe von E			Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	Lösung III	
Benzol . . . . .	0.02376	0.02312	0.02314	0.02344
Ligroin . . . . .	0.02209	0.02231	0.02251	0.02230
Chloroform . . . . .	0.02198	0.02214	—	0.02206
Aether . . . . .	0.02086	0.02134	—	0.02200
Alkohol . . . . .	0.01875	0.01890	0.01869	0.01878

Oxyazobenzolbenzoat,  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.COC_6H_5$ .

V = 1000. T 19°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.02879	0.02894	0.02886
Ligroin . . . . .	0.02859	0.02823	0.02836
Chloroform . . . . .	0.02660	0.02663	0.02661
Aether . . . . .	0.02635	0.02631	0.02633
Alkohol . . . . .	0.02420	0.02364	0.02392

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2617 [1881].

Oxyazobenzol-*N*-benzoyl ester,  $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N:C_6H_4:O$ , wurde als das dem eben behandelten Sauerstoff-Benzoyl ester isomere Chinonderivat ebenfalls untersucht.

V = 1000. T 20°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.08126	0.08253	0.08190
Chloroform . . . . .	0.07997	0.08276	0.08136
Alkohol . . . . .	0.08301	0.08292	0.08296

Das Stickstoffbenzoylderivat unterscheidet sich danach von dem isomeren Sauerstoffderivat erstens dadurch, dass seine gleich verdünnte Lösung in Benzol etwa drei Mal so intensiv ist als die des Letzteren; ferner dadurch, dass die Lösungen des Stickstoffderivates in verschiedenen Lösungsmitteln fast gleich intensiv sind, wogegen die des Sauerstoffderivates sämmtlich verschiedene Farbintensität besitzen.

Es folgen jetzt einige analoge Derivate des *p*-Toluolazophenols.

Toluolazophenoläthyläther,  $C_7H_7.N_2.C_6H_4.OC_2H_5$ ,  
bei V = 1000 und 20°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.02405	—	0.02405
Chloroform . . . . .	0.01943	0.01969	0.10956
Aether . . . . .	0.01906	0.01929	0.01917
Alkohol . . . . .	0.01901	0.01917	0.01909

Toluolazophenolbenzyläther,  $C_7H_7.N_2.C_6H_4.OC_7H_7$ ,  
bei V = 1000 und 21°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.03024	—	0.03024
Chloroform . . . . .	0.02429	0.02389	0.02410
Aether . . . . .	0.02441	0.02453	0.02446
Alkohol . . . . .	0.02229	0.02220	0.02225

Toluolazophenolacetat,  $C_7H_7.N_2.C_6H_4.O.COCH_3$ ,

ist durch Erhitzen von Toluolazophenol mit Essigsäureanhydrid zu gewinnen, aber erst durch sehr häufiges Kochen in alkoholischer Lösung mit Thierkohle

und Umkrystallisiren in orangefarbigen Nadeln vom Schmp. 97—98° (nach Goldschmidt und Brubacher <sup>1)</sup> 95°) rein zu erhalten.

$$V = 1000. \quad T \ 20^{\circ}.$$

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.02505	0.02529	0.02517
Chloroform . . . . .	0.02081	0.02018	0.02049
Aether . . . . .	0.02091	0.02035	0.02062
Alkohol . . . . .	0.02048	0.01994	0.02021

Toluolazophenolbenzoat,  $C_7H_7.N_2.C_6H_4.O.CO C_6H_5$ ,

bisher noch nicht dargestellt, entsteht durch Benzoylirung von Toluolazophenol und wird durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Benzol in orangeröthen Prismen vom Schmp. 158° erhalten.



$$V = 1000. \quad T \ 20^{\circ}.$$

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.03231	0.03234	0.03233
Chloroform . . . . .	0.02713	0.02636	0.02675
Aether . . . . .	0.02591	0.02633	0.02612
Alkohol . . . . .	0.02569	0.02569	0.02569

Die freien *p*-Oxyazokörper verhalten sich hinsichtlich der Körperfarbe und ihres Wechsels in verschiedenen Medien wie Azobenzol-derivate, also nicht wie das Benzoylderivat des Chinonhydrazons. Das zeigen die folgenden Tabellen:

*p*-Oxyazobenzol bei  $V = 400$  und 18—19°.

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.04532	0.04510	0.04521
Aether . . . . .	0.04502	—	0.04502
Chloroform . . . . .	0.04454	—	0.04454
Alkohol . . . . .	0.03448	0.03335	0.03455

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2310 [1891].

*p*-Oxyazobenzol bei  $V = 1000$  und  $18-19^{\circ}$ .

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.01929	0.01905	0.01917
Aether . . . . .	0.01831	—	0.01831
Chloroform . . . . .	0.01893	0.01782	0.01837
Ligroin . . . . .	0.01816	0.01837	0.01812
Alkohol . . . . .	0.01401	—	0.01401
Wasser + 50 pCt. Alkohol .	0.01039	—	0.01039

*p* Toluolazophenol,  $C_7H_7.N:N.C_6H_4.OH$ .

$V = 1000$ .  $T 20-21^{\circ}$ .

Lösungsmittel	Werthe von E		Mittelwerthe von E
	Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	0.02048	0.02048	0.02048
Chloroform . . . . .	0.01737	0.01706	0.01721
Aether . . . . .	0.01763	0.01767	0.01765
Alkohol . . . . .	0.01537	0.01501	0.01519

Alle diese zahlreichen Versuchsreihen zeigen also:

Die Farbintensität der Lösungen ein und desselben Azokörpers ist, obgleich er anscheinend von indifferenten Lösungsmitteln unverändert gelöst wird, von der Materie des Lösungsmittels sehr stark abhängig; derartige gleichmolekulare Lösungen sind also fast stets von mehr oder minder verschiedener Farbintensität, und die sogen. Kundtsche Regel konnte hier ebensowenig wie in verschiedenen anderen Fällen bestätigt werden. Für fast alle Stoffe ist die Reihenfolge der Lösungsmittel im wesentlichen dieselbe; also, nach sinkender Farbintensität angeordnet, die folgende:

Benzol — aliphatische Kohlenwasserstoffe (Hexan, Chloroform<sup>1)</sup>, Ligroin) und wenig verschieden hiervon Aether; dann, meist in grösserem Abstand, Alkohol bezw. Alkohol + Wasser. Diese Erscheinung beruht zweifellos darauf, dass die gelösten Stoffe mit dem Lösungsmittel zu lockeren Molekularverbindungen zusammentreten, die ähnlich den Lösungen von Jod in Aether, Alkohol und Wasser, eine

<sup>1)</sup> Die Extinctionscoëfficienten in Chloroformlösung sind wahrscheinlich ein wenig zu gross, weil dieses Lösungsmittel leicht Spuren von Salzsäure enthält, die mit den Azokörpern dunkelfarbige Additionsproducte erzeugt. Doch können die etwa hierdurch bedingten Fehler für den vorliegenden Zweck der Arbeit sicher vernachlässigt werden.

von der des reinen Stoffes verschiedene Farbe besitzen werden. Alkohol und Wasser wirken also am meisten aufhellend, weil sie auch mit gelösten Azokörpern relativ stabile Additionsproducte von hellerer Farbe erzeugen. Der Einfluss von Substituenten im Molekül des Azobenzols auf die Körperfarbe ist nach den obigen quantitativen Messungen von unerwarteter Einfachheit. Berechnet man für die gleichmolekularen Lösungen aller Oxyazobenzolderivate in dem gleichen Lösungsmittel aus den Extinctionscoefficienten  $E$  das Absorptionsverhältniss  $A = \frac{C}{E}$ , so ist dasselbe auffallender Weise fast constant.

Absorptionsverhältnisse von Oxyazobenzolderivaten bei  $V = 1000$ .

Substanz (1 g im Liter)	Benzol	Ligroin	Chloroform	Aether	Alkohol
Oxyazobenzol . . .	0.0103	0.0109	0.0108	0.0109	0.0140
O.-äthyläther . . .	0.0104	0.0110	0.0112	0.0116	0.0134
O.-acetat . . . . .	0.0102	0.0108	0.0109	0.0109	0.0125
O.-benzylester . . .	0.0103	0.0108	0.0113	0.0113	0.0124
O.-benzoat . . . . .	0.0104	0.0106	0.0113	0.0114	0.0126

Absorptionsverhältnisse von Toluolazophenolderivaten.  $V = 1000$ .

Substanz (1 g im Liter)	Benzol	Aether	Chloroform	Alkohol
Toluolazophenol . . .	0.0103	0.0120	0.0123	0.0139
T.-äthyläther . . . . .	0.0100	0.0125	0.0123	0.0126
T.-acetat . . . . .	0.0101	0.0123	0.0124	0.0126
T.-benzyläther . . . . .	0.0100	0.0123	0.0123	0.0135
T.-benzoat . . . . .	0.0098	0.0121	0.0121	0.0123

Hiernach sind also Lösungen von gleichen Gewichtsmengen dieser verschiedenen Stoffe im gleichen Volum desselben Lösungsmittels von gleicher Intensität. Da nun  $A = \frac{C}{E}$ , und diese Grösse fast constant ist, so muss  $C$  proportional  $E$  sein; nun ist aber  $C$  (der Gehalt an gelöstem Stoff in g pro 1 ccm Lösungsmittel) für  $V$  1000-Lösungen  $= \frac{\text{Mol-Gew.}}{10^6}$ . Daraus folgt: Die Extinctionscoefficienten der

Lösungen von Oxyazobenzolderivaten (in den gleichen indifferenten Lösungsmitteln) sind deren Molekulargewichten proportional. Die folgende Tabelle bestätigt dies; sie zeigt, dass die Extinctionscoefficienten von  $1/1000$ -normal-Lösungen mit zunehmenden Molekulargewichten der gelösten Azobenzolderivate zunehmen und (in

der letzten Colonne), dass auch die Extinctionscoefficienten gleicher Gewichtsmengen (1 g in 1 L Benzol) nahezu gleich sind.

Substanz	Mol.-Gewicht	Extinctionscoefficienten E in Benzol	
		für $\frac{\text{normal}}{1000}$ -Lösungen	für 1 g im Liter
Oxyazobenzol. . . . .	198	0.01917	0.0968
O.-äthyläther . . . . .	226	0.02175	0.0962
O.-acetat . . . . .	240	0.02344	0.0976
O.-benzyläther . . . . .	288	0.02784	0.0966
O.-benzoat. . . . .	302	0.02886	0.0956

Hierbei ist allerdings daran zu erinnern, dass die Werthe der Extinctionscoefficienten, bezw. die Vergleiche der Lichtintensitäten nur für das grüne Thalliumlicht gelten. Aber in jedem Falle ergeben sich aus diesen Daten einige für die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Constitution wichtige Schlüsse.

Die Farbe der Oxyazobenzolderivate wird um so tiefer, d. i. die Lichtabsorption rückt um so weiter vom Violett über das Grün zum Roth, je grösser das Molekulargewicht wird. Die Substituenten im Moleküle des Oxyazobenzols wirken also einfach um so stärker »auxochrom«, je schwerer sie sind; ihre chemische Beschaffenheit tritt dem gegenüber ganz zurück — und die ziemlich verbreitete Annahme, dass Methoxyl und Aethoxyl positive Auxochrome, dagegen Acetyl und Benzoyl negative Auxochrome seien, gilt also für diese typischsten farbigen Stoffe von unveränderlichen Constitutionen ebensowenig als für die Stoffe mit veränderlicher Constitution, wie für Nitrophenole, Aldehydphenole u. a.

Bemerkenswerth ist dem gegenüber allerdings, dass, wie folgende Tabelle zeigt, die Salze des Oxyazobenzols in wässriger Lösung stärker farbig sind, als alle anderen echten Oxyazobenzolderivate, beispielsweise rund sieben Mal so intensiv, als die von freiem Oxyazobenzol (E für  $V_{1000}$  in Alkohol +  $H_2O = 0.0104$ ). Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass die folgenden Messungen für rein wässrig-alkalische Lösungen gelten.

Oxyazobenzolnatrium bei 19°.

Lösungsmittel	Verdünnung	Werthe von E		Mittelwerthe von E
		Lösung I	Lösung II	
2 n.-Natronlauge . . . . .	1000	0.07531	0.07696	0.07613
2 n.-Natronlauge . . . . .	2000	0.03936	—	0.03936
$\frac{n}{2}$ -Natronlauge . . . . .	2000	0.03908	0.03927	0.03917

Bei den Azokörpern, deren Körperfarbe nach Obigem schon durch indifferente Substituenten stark verändert wird, ruft also die Substitution von Alkalimetallen einen besonders starken Effect hervor. Ob die intensivere Farbe dieser Salzlösungen (die zur Vermeidung von Hydrolyse in überschüssiger Natronlauge untersucht wurden) auch mit dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe zusammenhängt, müsste durch eingehendere Versuche festgestellt werden.

Die Farbintensität der Lösungen von Chinonen und *o*-Diketonen variiert ganz ähnlich, je nach der Natur des Lösungsmittels, wie die von Azobenzolderivaten. Dass die schwache Farbe der wässrigen bezw. alkoholischen Lösungen der beiden stark farbigen Körperklassen auf der Bildung von schwach farbigen oder sogar farblosen Hydraten beruht, ist durch die Isolirung farbloser Hydrate und Alkoholate in festem Zustande erwiesen. So ist farblos das Diacetylhydrat  $3C_4H_6O_2 \cdot 2H_2O$  und vom Tetrabrom-*o*-benzochinon ein Hydrat  $2C_6Br_4O_2 \cdot H_2O$ , sowie Alkoholate  $2C_6Br_4O_2 \cdot CH_3OH$  und  $2C_6Br_4O_2 \cdot C_7H_7OH$ . Die Existenz dieser Hydrate wird nun auch in den Lösungen sichtbar angedeutet durch die Veränderlichkeit ihrer Farbintensität. So ist eine wässrige Lösung des Diacetyls nur schwach gelblich, während die Lösungen in Benzol, Chloroform und Aether intensiv gelb sind. Tetrachlor- und Tetrabrom-Diacetyl lösen sich sogar fast völlig farblos in kaltem Wasser und Alkohol, sind also als Hydrate oder Alkoholate gelöst. Diese Lösungen werden aber beim Erwärmen gelb und beim Erkalten wieder farblos; die Hydrate zerfallen in der Wärme also auch im gelösten Zustande in freies Diketon und Wasser, um sich beim Abkühlen wieder zurückzubilden. Leider konnten diese Veränderungen im König'schen Spectralphotometer nicht quantitativ verfolgt werden, da die gelbe Farbe der Diacetylösungen zu schwach war.

Benzil lieferte leider ebenfalls für diesen Zweck nur schwach gelbe Lösungen; doch kann man hier mit blossem Auge wenigstens wahrnehmen, dass die Farbintensität gleichmolekularer Benzillösungen zwar schwach, aber doch noch deutlich erkennbar abnimmt in der folgenden Reihenfolge der Lösungsmittel: Benzol, Ligroin, Aether, Chloroform, Aceton und Alkohol, sodass also die Benzollösung am tiefsten, die Alkohollösung am schwächsten farbige (nur schwach gelblich) ist. Auch durch Erhitzen dieser Benzillösungen wird ihre Farbe verstärkt und ebenso durch Abkühlung geschwächt; dies ist am besten an einer Toluollösung zu erkennen, die bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb, bei  $100^\circ$  stark gelb, aber bei ca.  $-70^\circ$  fast farblos wird. Derselbe Farbenwechsel zeigt sich sogar am ungelösten Benzil; züchtet man grössere Krystalle, so sind sie bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb,

wogegen geschmolzenes Benzil intensiv gelb ist, um beim Abkühlen wieder lichtgelb zu werden.

Intensiver farbig und daher zu quantitativ-colorimetrischen Messungen geeigneter sind bekanntlich die echten Chinone. Von diesen wurden gewöhnliches Chinon und Phenanthrenchinon in verschiedenen Lösungsmitteln vermittelst des König'schen Spectralphotometers untersucht.

#### Benzochinon

wurde durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt und wegen seiner Veränderlichkeit sofort nach dem Trocknen zur Messung benutzt. Da die Lösungen in Wasser und Ligroin wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons einige Zeit geschüttelt werden mussten, sich aber hierbei bekanntlich rasch bräunen, so werden deren Extinctionscoefficienten wohl etwas zu hoch gefunden worden sein. Dies gilt namentlich für die wässrigen Lösungen; eine solche war z. B. nach 4½ Stunden so dunkel geworden, dass ihr Extinctionscoefficient fast vier Mal so gross geworden war, als er bei sofortiger Messung gefunden wurde.

$$V = 40^{\circ}; T = 20^{\circ}.$$

Lösungsmittel	Werthe von E (Lösung I)	Werthe von E (Lösung II)	Mittelwerthe von E
Wasser . . . . .	0.00490	0.00482	0.00486
Alkohol . . . . .	0.00693	0.00667	0.00680
Aether . . . . .	0.00666	0.00664	0.00665
Benzol . . . . .	0.00660	0.00676	0.00668
Ligroin . . . . .	0.00669	0.00714	0.00691

Wie man sieht, sind alle Chinonlösungen mit Ausnahme der wässrigen von fast gleicher Intensität; es wird somit in letzterer ein schwach oder nicht farbiges Chinonhydrat, wenigstens theilweise, vorhanden sein.

#### Phenanthrenchinon.

Lösungsmittel	V	Werthe von E		Mittelwerthe von E
		Lösung I	Lösung II	
Benzol . . . . .	500	0.00662	0.00697	0.00679
Chloroform . . . . .	500	0.00679	0.00668	0.00674
Aceton . . . . .	500	0.00433	0.00453	0.00443
Benzol . . . . .	1000	0.00353	0.00332	0.00342
Alkohol . . . . .	1000	0.00560	0.00571	0.00566

Die Lösungen zeigen kaum eine Regelmässigkeit; denn von den beiden sauerstoffhaltigen Medien — Alkohol und Aceton — bewirkt das Erstere eine Vertiefung, das Letztere eine Aufhellung des Farben-



tons der in Benzol und Chloroform gleich intensiven Lösung. Lösungen in Ligroin und Aether konnten selbst bei V 1000 nicht hergestellt werden.

Der Einfluss der Temperatur auf die Körperfarbe wird durch das eben erwähnte Verhalten für Diacetyl- und Benzil-Lösungen in dem bekannten Sinne qualitativ bestätigt, dass mit steigender Temperatur auch die Farbintensität steigt. Aber auch für gelöste Azokörper gilt dasselbe. Freilich konnten mit dem Spectralphotometer nur einige qualitative Versuche angestellt werden, da der Inhalt des Messrohres nicht bei höherer Temperatur constant erhalten werden kann.

## Azobenzol.

Lösungsmittel	V	Werthe von E		
		20° (vor dem Erwärmen)	45° (50–40°)	20° (nach dem Erwärmen)
Benzol . . . . .	1000	0.02791	0.02887	0.02813
Alkohol . . . . .	800	0.02735	0.03300	0.02769
Alkohol + 50 pCt. Wasser	800	0.02029	0.02409	0.01994

Man sieht also, dass die Lösungen durch Erhitzen sämmtlich deutlich intensiver werden; die Benzollösung allerdings nur wenig, die alkoholische und wässrig-alkoholische Lösung aber sehr beträchtlich.

## C. Körperfarbe von Chinondioximen und ihren Derivaten.

Da Chinonmonoxime wegen ihrer Umwandlungsfähigkeit in Nitrosophenole für die vorliegende, auf nicht tautomere Stoffe beschränkte Untersuchung nicht in Betracht kommen, *p*-Chinondioxime aber nur sehr schwach farbig sind, so wurden die Veränderungen der Körperfarbe bei Veränderung der Constitution nur bei Orthodioximen, nämlich bei *o*-Benzochinondioxim und  $\beta$ -Naphtochinondioxim bezw. ihren Derivaten untersucht. Hierbei seien zunächst einige neue Substanzen und neue Versuche angeführt.

*o*-Benzochinondioxim, nach Zincke und Schwartz<sup>1)</sup> erhalten, wird erst durch oft wiederholtes Ausfällen aus alkoholischer Lösung völlig rein und geruchlos, d. i. frei von dem stark riechenden Benzofurazon erhalten; es reagirt schwach sauer und ist etwa 100 Mal so schwach wie Essigsäure.

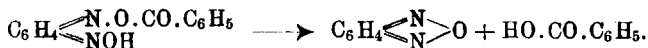
V	"	100 m	100 k = K
512	3.70	0.98	0.000018
1024	4.99	1.31	0.000017

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 307, 34.

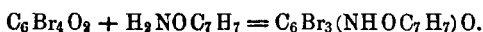
Das in Wasser schwer und mit gelber Farbe lösliche Dioxim giebt nicht nur mit wässrigen Alkalien blutrothe Salzlösungen, sondern auch mit starken Säuren. Man erhält sogar in der absolut ätherischen Lösung ein prächtig rothes, festes Hydrochlorid, das freilich wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirt werden konnte.

Feste Metallsalze, die von Zincke nicht erwähnt werden, entstehen ähnlich in ätherischer Lösung; freilich zersetzt sich das durch ätherisches Kaliummethylat gefällte, blutrothe Kaliumsalz schon beim Trocknen und liefert neben harzigen Producten Benzofurazon, das sich auch aus den wässrigen Salzlösungen als farbloses Oel langsam spontan abscheidet. Etwas beständiger ist das aus der rothen Kaliumsalzlösung fällbare carminrothe Mercurisalz und das braunrothe Bleisalz, während sich das rothe Silbersalz äusserst leicht zersetzt. Bemerkenswerth ist, dass die gelben Lösungen des Dioxims in indifferenten Medien durch trockenes Ammoniak weder gefällt noch roth werden; erst durch Zusatz von Wasser oder Alkohol bildet sich die butrothe Lösung des nicht isolirbaren Ammonsalzes — ein Hinweis darauf, dass diese rothen Salze durch Umlagerung des gelben Chinondioxims entstehen.

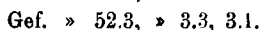
Benzoyl- und Acetyl-Derivate konnten aus den Alkalisalzen durch die Säurechloride nicht gewonnen werden; in allen Fällen entstand Phenylfurazan, wohl durch spontanen Zerfall der Acetylkörper:



Auch Alkylderivate liessen sich aus ähnlichem Grunde nicht erhalten. Ebenso wenig solche des Tetrabrom-*o*-chinondioxims. Wenigstens entstand aus Tetrabrom-*o*-chinon und Benzylhydroxylamin beim Kochen in wässrig alkoholischer Lösung statt des erwarteten Benzyläthers  $\text{C}_6\text{Br}_4(\text{NOC}_7\text{H}_7)_2$  nach der Gleichung:



Benzylhydroxylaminotribrom-*o*-chinon, in orangegelben Nadeln, die bei 170° unter Verkohlung schmelzen.



Somit mussten an Stelle der nicht erhältlichen Aether von *o*-Benzochinondioximen die der Naphtalinreihe untersucht werden. Von diesen letzteren wurden neu dargestellt folgende Verbindungen:

Derivate des  $\beta$ -Naphtochinondioxim- $\alpha$ -Methyläthers,



Das freie Oxim, das in völlig freiem Zustande nicht nach Koreff<sup>1)</sup> bei 158°, sondern bei 161° schmilzt, ist bekanntlich hellgelb; seine alkalischen Lösungen sind intensiv gelb, zersetzen sich jedoch langsam unter Bildung des Dioxim-Anhydrids.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 177 [1886].

Benzoylderivat, aus dem Aether nach Schotten-Baumann dargestellt, wird aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Blättchen vom Schmp. 119° erhalten, die sich nicht farblos darstellen lassen.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.29.

Das Benzoylderivat regenerirt mit concentrirter Schwefelsäure den ursprünglichen Aether; die dabei entstehende rothe Lösung ist für letzteren charakteristisch.

$\beta$ -Naphtochinonmonoxim-Benzyläther,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow NOC_7H_7 \\ \leftarrow O \end{smallmatrix}$ , aus dem Silbersalz des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthols erhalten; goldgelbe Prismen vom Schmp. 101°.

$C_{17}H_{13}O_2O$ . Ber. N 5.32. Gef. N 5.27.

$\beta$ -Naphtochinondioxim-Benzyläther,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow NOC_7H_7 \\ \leftarrow NOH \end{smallmatrix}$ , aus vorrigem durch freies Hydroxylamin in alkoholischer Lösung entstehend und aus einem Gemisch von Aceton und Chloroform in sehr schönen, gelben Prismen vom Schmp. 168° krystallisirend.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 10.07. Gef. N 10.16.

Löst sich kaum in wässrigen Alkalien, aber in alkoholischer Kalilauge mit oranger Farbe und in concentrirten Säuren mit rother Farbe.

Benzoylderivat,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.C_7H_7 \\ \leftarrow N.O.CO C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , in üblicher Weise gewonnen, bildet schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 116°; in den üblichen Medien leicht löslich.

$C_{24}H_{18}O_3N_2$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.44.

Der colorimetrische Vergleich dieser Naphtochinon-Dioximderivate ergab wegen der grossen Lichtschwäche mancher Lösungen mit dem Spectralphotometer keine genügend genauen Resultate; er wurde daher mit dem Colorimeter von Duboscq vorgenommen.

Die so gewonnenen Resultate sind freilich viel weniger genau, zeigen aber fast dieselben Eigenthümlichkeiten, wie sie oben bei den Azobenzolderivaten exact ermittelt wurden. Auch die Farbintensität der gelösten Chinondioximderivate ist stark abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Vergleicht man zunächst die constitutiv unveränderlichen Verbindungen, die also kein substituirtbares Wasserstoffatom mehr enthalten, so sind die Farbintensitäten der  $\frac{1}{100}$ -n Lösungen in verschiedenen Medien auch hier sehr erheblich verschieden. Wenn man zum Vergleich die Intensität der hellsten Lösungen = 1 setzt, so ändert sich die Farbintensität in verschiedenen Lösungsmitteln fast um den gleichen Betrag:

$\frac{1}{100}$ -normal Lösung von	Benzol	Chloroform	Alkohol
$C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.C_7H_7 \\ \leftarrow N.O.CO C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . . . . .	1	2.0	3.1
$C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.CH_3 \\ \leftarrow N.O.CO C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . . . . .	1.2	2.3	3.5

Die Benzollösungen beider Aether sind also am hellsten, Chloroformlösungen rund doppelt, alkoholische Lösungen etwa 3 Mal so intensiv. Nebenbei erscheint der Benzyläther etwas stärker farbig als der Methyläther.

Aehnliches zeigt sich für die nichtbenzoylirten Muttersubstanzen; nur dass hier die alkoholischen Lösungen am schwächsten, Chloroformlösungen am stärksten farbig sind.

$n_{100}$ -Lösungen von	Alkohol	Benzol	Chloroform
$C_{10}H_6 \begin{matrix} \leftarrow N.O.CH_3 \\ \leftarrow N.OH \end{matrix}$ . . . . .	1	2.1	3.6
$C_{10}H_6 \begin{matrix} \leftarrow N.O.C_7H_7 \\ \leftarrow N.OH \end{matrix}$ . . . . .	1	1.8	3.7

Natürlich sind die absoluten Intensitäten der  $n_{100}$ -Lösungen beider Aether in denselben Medien nicht gleich, vielmehr sind, wie unten gezeigt werden wird, die des Benzyläthers intensiver, als die des Methyläthers.

Die Derivate des Naphtochinondioxims sind also, auch wenn sie entsprechend der Formel  $C_{10}H_6(NOR)_2$  kein bewegliches Wasserstoffatom mehr enthalten, farbig wie Chinone und Azobenzole, wenn schon sehr viel schwächer.

Vergleicht man aber den Einfluss, den die Einführung von Wasserstoff und von Alkalimetall auf die Körperfarbe hervorruft, so zeigt er sich in derselben Weise, wie bei farblosen, umlagerungsfähigen Stoffen, z. B. bei Nitrophenolen; die constitutiv unveränderliche Acyl- (und Alkyl-)Verbindung ist von schwächster Farbe, die Wasserstoffverbindung (das freie Oxim) etwas stärker, die Alkaliverbindung (das Salz) ausserordentlich viel intensiver farbig. Dies zeigen die folgenden Tabellen, bei denen die Intensitäten der schwächst farbigen Lösungen (der Benzoylderivate) in verschiedenen Lösungsmitteln wegen des relativen Vergleichs mit den Wasserstoff- und Kalium-Verbindungen als Einheiten angenommen worden sind (obgleich deren Intensitäten nach obigem natürlich auch absolut verschieden sind. Zu bemerken ist nur, dass die Kaliumsalzlösungen zur Vermeidung der Hydrolyse überschüssiges Alkali enthielten und wegen ihrer langsamen Entfärbung durch Zerfall in Naphtofurazon sofort untersucht wurden. Auch musste dem Alkohol so viel Wasser zugesetzt werden, dass sich die Kaliumsalze völlig lösten.

Insensitaten der n <sub>100</sub> Lösungen	$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NOCH}_3 \\ \text{NO (R, H, K)} \end{matrix}$			$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NO C}_7\text{H}_7 \\ \text{NO (R, H, K)} \end{matrix}$		
	Benzoyl- verbindung	freies Oxim	K-Salz	Benzoyl- verbindung	freies Oxim	K-Salz
Alkohol . . . .	1	1.5	54.6	1	2.5	54.8
Chloroform . . .	1	9.0	—	1	14.0	—
Benzol . . . .	1	9.1	—	1	13.8	—

Da also auch hier (ähnlich wie bei Nitrophenolen, Oximido-  
ketonen und anderen Pseudosäuren) die Wasserstoffverbindungen  
(freien Oxime) bei der Salzbildung die Farbintensität gewaltig ver-  
stärken, während sie sie bei der Alkylierung oder Acylierung etwas  
vermindern, wird auch hier die Veränderung der Körperfarbe unter  
Mitwirkung einer chemischen Veränderung erfolgen. Die noch unbe-  
kannte und deshalb structurell noch nicht zu formulierende Atomver-  
schiebung, die den stärker sauren, farbigen Typus erzeugt, ist also in  
den Alkalisalzen wohl ausschliesslich, in den Wasserstoffverbindungen  
untergeordnet, und in den Alkylverbindungen nur spurenweise vor-  
handen. Ganz verschwunden ist dieser Typus aber auch in den Al-  
kylverbindungen wohl deshalb nicht, weil das Dioxim-Anhydrid (das  
Naphthofurazan),  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{O}$  bekanntlich völlig farblos ist. In letz-  
terem ist also der Typus der echten Dioxime fixiert, in den Verbin-  
dungen  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NO (R, H, K)} \\ \text{NOR} \end{matrix}$  wird entsprechend dem Auftreten und  
der continuirlichen Zunahme der Körperfarbe, in zunehmender Menge  
(wohl unter Veränderung der Doppelbindungen) ein farbiger, »chinoi-  
der« Typus erzeugt, der in den Alkalisalzen sein Maximum erreicht.  
So dürften die freien, schwach farbigen Dioxime genau wie die festen,  
schwach farbigen Nitrophenole als feste Lösungen von (geringen  
Mengen) der isomerisirten, farbigen, sogen. chinoiden Formen in den  
unveränderten, farblosen, ketoiden Muttersubstanzen aufzufassen sein.

#### Zusammenfassung.

1. Das Beer'sche Gesetz ist für Lösungen farbiger Nichtelektro-  
lyte innerhalb aller Concentrationsgebiete (auch bis zu sehr starken  
Verdünnungen) gültig. Die bei Elektrolyten, namentlich bei farbigen  
Salzen beobachteten Abweichungen von Beer's Gesetz werden also  
wohl auf chemische Ursachen (Veränderung der Dissociationsverhalt-  
nisse, Hydrolyse u. a.) zurückzuführen sein.

2. Die Farbintensität der Lösungen von farbigen Nichtelektro-  
lyten, nämlich von constitutiv unveränderlichen, oder richtiger, von

nicht tautomeren Azobenzolderivaten, Chinonen und Chinondioximen, ist stark abhängig von der Natur der Lösungsmittel. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel vom Typus des Wassers, namentlich Alkohol und Wasser selbst wirken meist (freilich nicht ausnahmslos) viel stärker »farbaufhellend« als Kohlenwasserstoffe, namentlich Benzol; zweifellos deshalb, weil von den zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel anzunehmenden, lockeren Verbindungen die Alkoholate und Hydrate eine hellere Farbe und relativ grössere Beständigkeit besitzen.

3. Die salzbildenden Oxyazokörper und namentlich die Chinondioxime erzeugen ausserdem Alkalisalze von intensiverer Farbe. Da diese schwach farbigen Wasserstoffverbindungen also ihre Körperfarbe bei der Salzbildung ganz ähnlich verstärken, wie manche Pseudosäuren (z. B. die Nitrophenole), so dürfte auch hier, wenigstens bei den Chinondioximen, die Salzbildung von einer chemischen Veränderung (etwa zwischen den Bindungen der mehrwerthigen Atome) begleitet sein, wonach auch diese Stoffe zu den Pseudosäuren gehören.

4. Durch Alkylierung und Acylierung des *p*-Oxyazobenzols (Benzolazophenols) und des Toluolazophenols wird die Körperfarbe vertieft, und zwar unabhängig von der Natur der Substituenten fast genau proportional dem Molekulargewicht. Alkyle und Acyle wirken also gleichartig »auxochrom«, und die vielfach, namentlich von H. Kauffmann vertretene und von letzteren sogar ziffernmässig durch die Reihenfolge der Auxochrome<sup>1)</sup>,

$\text{OCOCH}_3 - 0.260$ ;  $\text{OCH}_3 + 1.457$ ;  $\text{NHCOCH}_3 + 1.949$ ; etc., ausgedrückte Ansicht, dass zwar Methoxyle farbverstärkend, Acetyl aber farbschwächend als »negatives Auxochrom« wirken sollen, gilt also für die einfachste Farbstoffgruppe der Azokörper ebenso wenig wie für Nitrophenole, Oxybenzaldehyde oder Oxybenzophenone, und kann danach sicher keine irgendwie allgemeinere Bedeutung besitzen.

Dass auch Hrn. H. Kaufmann's »Vertheilungssatz der Auxochrome« sowie dessen Begründung durch die anscheinende Abnormität des Nitrohydrochinondimethyläthers in der von ihm ausgesprochenen Fassung nicht aufrecht zu erhalten ist, werde ich demnächst zeigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1961 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2722 [1906].