

der Farbintensität statt. Diese Steigerung ist bei den Acylderivaten gering, bei den Alkylderivaten recht bedeutend.

4. Salzbildung wirkt in Lösung bei Oxyazobenzol ohne Umlagerung farbevertiefend.

212. A. Hantzsch und F. Hilscher:

Gelbe azoide und violette chinoide Salze aus Aminoazokörpern.

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Die Möglichkeit, daß die gelben Aminoazokörper bei der Bildung ihrer violetten Salze sich umlagern, ist seit langem diskutiert worden, besonders seit der Entdeckung J. Thieles¹⁾, daß außer dem normalen dunkelfarbigem Hydrochlorid noch ein hell-fleischfarbiges erhalten werden kann; denn diese beiden »Modifikationen« konnten eventuell chemisch verschieden, also isomer sein. Dennoch ist diese Beobachtung vereinzelt geblieben und nicht weiter verfolgt worden; vielleicht deshalb nicht, weil gerade das Hydrochlorid des Aminoazobenzols wegen der Unbeständigkeit seiner hellen Modifikation ein besonders ungünstiges Versuchsobjekt ist. Wie wir gefunden haben, existieren tatsächlich die Salze aus Aminoazokörpern in zwei Isomeren. Aminoazobenzole erzeugen also mit verschiedenen starken, farblosen Säuren, sehr scharf gesondert, erstens orangegelbe (hellfarbige) und zweitens blauviolette (dunkelfarbige) Salze. Die Farbe der Salze wird in erster Linie von der Natur des Aminoazokörpers, in zweiter aber auch von der Natur der Säure bestimmt. Vorwiegend violette Salze bilden Dimethyl- und Phenyl-aminoazobenzol, *p*-Toluolazodimethylanilin, *p*-Brombenzolazodimethylanilin u. a. Vorwiegend orange Salze bilden Dibromtoluol-azo-dimethylanilin und wohl auch Tribrombenzolazodimethylanilin, während Aminoazobenzol etwa ebenso viel orange als violette Salze liefert. Schon geringe Veränderungen in der Konstitution des Aminoazobenzols können bei den Salzen »Chromotropie«, d. i. einen Farbenwechsel von orange in violett oder umgekehrt veranlassen. So ist z. B. das Hydrochlorid des Formylaminoazobenzols orange, das des Acetylderivats violett; Jodat, Dithionat und Toluolsulfonat des Aminoazobenzols sind orange, dieselben Salze der dimethylierten Base sind violett. Dieser Einfluß der Änderung der Konstitution auf die Änderung der Farbe erscheint vorläufig noch ziemlich regellos; jedenfalls waren bestimmte Beziehungen zwischen der Natur des

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3965 [1903].

Anions und der des Kations, durch deren Zusammenwirken sich entweder die violette oder die gelbe Form der Salze ergeben könnte, nicht aufzufinden.

Viel wesentlicher ist aber, daß sich in vielen Fällen ein und dasselbe Salz in den beiden verschiedenen farbigen Formen erhalten läßt; alsdann wird meist das orange-gelbe labile Salz zuerst gefällt, und dann mehr oder minder leicht in das violette stabile Salz isomerisiert. Man darf daher wohl annehmen, daß an sich jeder Aminoazokörper mit jeder Säure die beiden verschieden farbigen Salze bilden kann, und daß nur die »Existenzgebiete« der einen Form häufig so eng begrenzt sind, daß man sie nicht inne zu halten, also deshalb die labile Form nicht zu isolieren vermag.

Mischsalze, wie sie in der Nitrophenolreihe als orangefarbene Verbindungen (oder feste Lösungen) von gelben und roten Salzen nachgewiesen worden sind, scheinen hier nicht aufzutreten. Schon morphologisch sind die beiden Formen mit bloßem Auge zu unterscheiden: die violetten Salze krystallisieren, soweit bekannt, sämtlich in Nadeln, die orangen Salze meist in sehr dünnen Blättchen. Nun könnten allerdings einige hellfarbige Salze, so z. B. gerade das fleischfarbene Aminazobenzolhydrochlorid, bei oberflächlicher Betrachtung als Mischsalze gedeutet werden, weil ihr Farbton von dem der rein orangen Salze anscheinend abweicht. Doch ist dies zweifellos auf Oberflächenreflexe zurückzuführen. Denn erstens ließen sich solche fleischfarbenen Töne nicht durch Verreiben von orangen mit violetten Salzen herstellen; es entstanden vielmehr die Farbenübergänge rotorange, ziegelrot und rotviolett; zweitens zeigt sich ein ähnlicher fleischfarbener Ton auch beim Azobenzoltrimethylammoniumjodid, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_3J$, von dem gar keine violetten Salze existieren, und endlich erscheinen auch die fleischfarbenen Salze im durchfallenden Lichte orange. Derartige durch Oberflächenerscheinungen scheinbar veränderte Farbtöne treten übrigens auch bei manchen violetten Salzen auf; so zeigt das violette Trichloracetat aus Aminoazobenzol einen grün-bronzefarbenen Reflex, der aber schon beim Benetzen verschwindet.

In der folgenden tabellarischen Übersicht, in der auch die konstitutiv und optisch unveränderlichen Salze des Azobenzoltrimethylammoniums enthalten sind, werden die beiden verschiedenfarbigen Salzreihen deshalb nicht mit orange und violett, sondern mit »hell« und »dunkel« bezeichnet, weil, wie eben erwähnt, das Aussehen der trocknen Salze bisweilen durch Beschaffenheit und Reflexion der Oberfläche etwas variiert, so daß z. B. manche zur »hellen« Reihe gehörenden Salze nicht orange, sondern licht fleischfarben erscheinen. Einklammerung der Adjektiva »hell« oder »dunkel« bedeutet, daß die betr. Modifikation besonders unbeständig ist.

Namen der Basen	Hydrochlorid	Hydrobromid	Hydrojodid	Perchlorat	Jodat	Sulfat	Nitrat	Oxalat	Dithionat	Toluolsulfonat	Benzolsulfinat	Trichloracetat
Azobenzol	hell	hell	hell	hell	hell	hell	hell	hell	hell	hell	hell	hell
trimethylammoniumhydroxyd	(hell) dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	hell	hell (dunkel)	hell (dunkel)	hell (dunkel)	hell	hell	hell (dunkel)	dunkel
Aminoazobenzol	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	(hell) dunkel	dunkel
Dimethylaminoazobenzol	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel
Diäthylaminoazobenzol	hell (dunkel)	hell (dunkel)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Phenylaminoazobenzol	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	hell	—	dunkel
Fornylaminoazobenzol	hell	—	—	—	—	hell u. dunkel	—	—	—	—	—	—
Acetylaminoazobenzol	dunkel	dunkel	—	—	—	hell u. dunkel	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Toluolazo- <i>o</i> -toluidin	dunkel	—	—	—	dunkel	hell u. dunkel	dunkel	hell (dunkel)	hell	hell	hell (dunkel)	—
<i>p</i> -Toluolazo-dimethylanilin	dunkel	dunkel	—	—	dunkel	dunkel	dunkel	—	—	dunkel	dunkel	—
Benzolazo-2,6-dibromanilin	dunkel	dunkel	—	—	—	dunkel	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Brombenzolazo-dimethylanilin	dunkel	dunkel	—	—	—	dunkel	dunkel	—	—	—	—	—
Dibromtoluolazo-dimethylanilin	hell	hell	—	—	hell	dunkel	—	—	—	—	—	—
Tribrombenzolazo-dimethylanilin	hell	hell	—	—	—	hell	—	—	—	—	—	—

Die Konstitution der orangen und violetten Salze läßt sich eindeutig dahin bestimmen, daß die orangen Salze die echten Aminoazosalze, die violetten Salze also die isomerisierten chinoiden Salze sind, die man Chinonhydrazon-Imoniumsalze nennen könnte. Beide sollen kurz bezeichnet werden als



Der Beweis für die Azonatur der orangen Salze braucht kaum erbracht zu werden; er ergibt sich daraus, daß die orangegelben Salze optisch die vollständigen Analoga des Azobenzols und der Azobenzoltrimethylammoniumsalze, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)X$, sind. Letztere enthalten kein bewegliches Wasserstoffatom, sind also von unveränderlichem azoidem Typus und deshalb auch von unveränderlicher Körperfarbe: mag man die farblosen Anionen beliebig variieren, so bleibt dennoch die Farbe der Salze, wie die erste Horizontalreihe der Tabelle zeigt, konstant orangegelb, und ihr Spektrum, das nur allgemeine Absorption aufweist (s. später), konstant azobenzolähnlich. Die orangefarbenen Salze aus Aminoazokörpern besitzen nun fast dieselbe Farbnuance und fast dasselbe Absorptionsspektrum wie die Azobenzoltrimethylammoniumsalze, und zwar, wie durch eine besondere Methode ermittelt werden konnte, auch im festen Zustande. Diese Salze sind also sicher Azoverbindungen.

Konstitution der violetten Salze. Diese Salzreihe konnte eventuell der orangen Reihe polymer sein. Doch gelang es, auch rein violette Lösungen von violetten Salzen herzustellen, und sie darin als monomolekular zu erweisen. Die violetten Salze sind demnach wahre Isomere der orangegelben Salze. Sie können demnach nur chinoide Formen darstellen und zwar nur von dem obigen Typus: $Ar.NH.N:C_6H_4:NR_2.X$; denn die von Auwers²⁾ für die violetten Salze aus monosubstituierten Aminoazobenzolen vorgeschlagenen, sonst ganz ähnlichen chinoiden Formeln $Ar.NH.N:C_6H_4:N.R$, sind auf die violetten



Salze aus Dialkylaminoazobenzolen nicht zu übertragen und daher im obigen Sinne abzuändern.

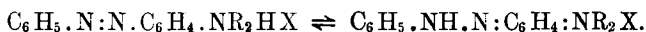
¹⁾ Die chinoiden Formeln werden hier noch von der Diketonformel des Chinons abgeleitet, indeß nur wegen der bequemeren Schreibweise; tatsächlich wird auch durch die folgenden Abhandlungen die Superoxydformel, oder richtiger eine Formel mit Sauerstoffbindung für das Chinon deshalb immer wahrscheinlicher, weil die Farbe sehr vieler chinoider Stoffe tatsächlich durch eine Bindung zweier vorher unverbundener Gruppen zustande kommt.

²⁾ Diese Berichte 33, 1314 [1900].

Die chinoide Natur dieser Salze ließ sich auch optisch erweisen. Alle violetten Salze besitzen ein sehr charakteristisches Bandenspektrum, und zwar ebenfalls nicht nur im gelösten, sondern auch im festen Zustande. Die Versuche, konstitutiv unveränderliche Repräsentanten des chinoiden Typus von der Form $C_6H_5.NR.N:C_6H_4:N(CH_3)_2R$ zu erhalten, waren zwar nicht erfolgreich; jedoch wurde wenigstens vorübergehend aus Methylphenylhydrazin und Chinonimid eine sehr vergängliche violette Base in Lösung erhalten, die nach dieser Synthese wohl nur die chinoide Strukturformel $C_6H_5.N(CH_3)N:C_6H_4:NH$ besitzen kann und die tatsächlich ein den violetten Salzen völlig analoges Absorptionsspektrum zeigte. Daß die violetten Salze aus Dialkylaminoazobenzolen, $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$, durch Alkalien nicht die zugehörige chinoide violette Imoniumbase $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2.OH$ erzeugen, sondern durch Entziehung der addierten Säure oder durch spontane Anhydrierung nur die ursprüngliche orange Aminbase zurückbilden, ist bei der Unbeständigkeit aller ungesättigten echten Ammoniumbasen fast selbstverständlich. Aber auch die violetten, nicht alkylierten Salze, z. B. $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NH_2X$, ergeben nicht, was an sich möglich wäre, das (wohl violette) Phenylhydrazinochinonimid, $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NH$, sondern, infolge einer spontan sehr rasch verlaufenden Isomerisation, sofort das isomere ursprüngliche orange Aminoazobenzol.

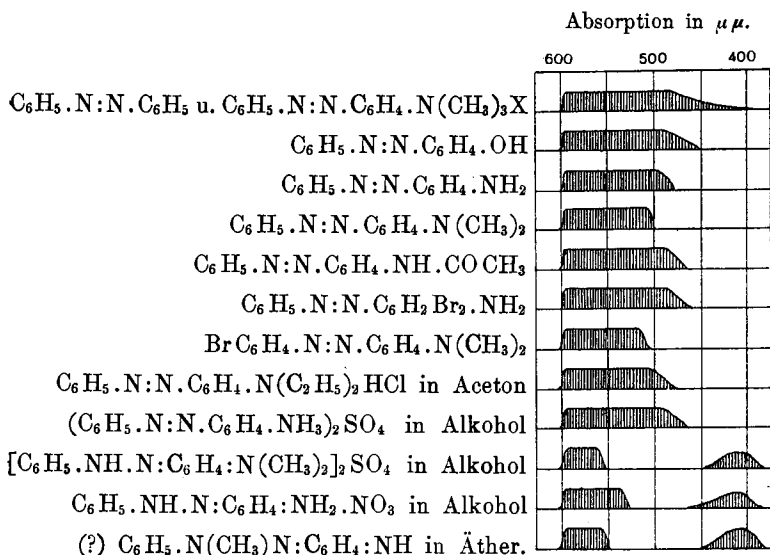
Wechselseitige spontane Übergänge zwischen gelben und violetten Salzen finden, wenn man beide Formen einmal in festem und trockenem Zustand isoliert hat, bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber häufig beim Erwärmen statt. Bisweilen wandeln sich die labilen, d. i. fast stets die gelben Salze, durch Spuren von Säuren, ja sogar manchmal schon durch Reiben in die stabilen violetten Salze um. Man kann also hier bereits durch Druck eine Isomerisation, oder ein Überspringen des beweglichen Wasserstoffs unter Bindungswechsel bewirken. Diese Umwandlung bedeutet natürlich auch, daß die primären (gelben) labilen Salze eine geringere Dichte besitzen, als die sekundär erzeugten stabilen, violetten Salze.

Durch den Übergang in Lösung werden im allgemeinen stets Gleichgewichte beider Isomeren (in dissoziierenden Medien natürlich auch Gleichgewichte der beiden isomeren Ionen) erzeugt:



Die Lage dieser Gleichgewichte hängt von der Natur des Anions und Kations, aber vor allem von der des Lösungsmittels ab, und kann qualitativ natürlich schon durch die Farbe der Lösungen geschätzt werden. Chloroform und indifferente Lösungsmittel bevorzugen bezw. konservieren meist den chinoiden, violetten Typus; Aceton, Äther,

Alkohol meist den azoiden, gelben Typus. In verdünnten, wäßrigen Säuren, durch die die Hydrolyse fast vollständig zurückgedrängt wird, ist das Mengenverhältnis der beiden isomeren Salze bezw. Ionen bisweilen besonders auffallend von der Natur des Aminoazokörpers abhängig. Konzentrierte Schwefelsäure bevorzugt aber fast ausnahmslos den Azotypus; alle Aminoazobenzole lösen sich darin gelb und geben ein azobenzolähnliches Spektrum; erst bei Zusatz von Wasser treten mit zunehmender Verdünnung meist violette Farbtöne und chinoide Bandenspektren auf. Die oben erwähnten Fälle, wonach gewisse gelbe und violette Salze durch gewisse Medien fast ohne Farbveränderung in Lösung gehen, sind daher nur als Grenzfälle zu betrachten, in denen das Gleichgewicht praktisch fast vollständig auf die Seite der gelben oder andererseits der violetten Formen verschoben ist.



Diese Tabelle zeigt folgendes Bild:

Die Absorptionsspektren des Azobenzols, Oxyazobenzols und der verschiedenen Aminoazokörper mit ihren Alkyl- und Acylderivaten, ferner die Azobenzoltrimethylammoniumsalze und die orangenen Salze der Aminoazokörper zeigen durchaus ähnliche Absorptionsverhältnisse. Sie sind alle für gelbes und oranges Licht durchlässig und absorbieren alle den ganzen violetten und mehr oder minder auch den blauen Teil des Spektrums. Die Wirkung der Auxochrome bestätigt meist die bekannten Regeln. Die Hydroxylgruppe wirkt im Azobenzol deutlich, die Aminogruppe stärker, die Dimethyl-, Diäthyl- und Phe-

nylgruppe am stärksten bathochrom, die Acylgruppen schwach hypsochrom. Doch sind diese Wirkungen nicht sehr beträchtlich: Oxyazobenzol absorbiert bis etwa 450 $\mu\mu$, Aminoazobenzol bis etwa 480 $\mu\mu$, die Dialkylaminoazobenzole bis etwa 500 $\mu\mu$; die Acetylgruppe drückt die Absorption von 480 $\mu\mu$ auf 470 $\mu\mu$ herab. Brom wirkt als Substituent im Anilinrest schwach hypsochrom, im Benzolrest schwach bathochrom — wodurch zugleich die Kompliziertheit dieser auxochromen Wirkungen zum Ausdruck kommt. Salzbildung im Aminrest wirkt, worauf schon H. Kauffmann hinwies, sehr schwach hypsochrom; die Absorption wird durchschnittlich um 10—15 $\mu\mu$ geringer.

Absolut verschieden sind die Absorptionsverhältnisse der isomeren violetten Salze schon dadurch, daß sie ein Bandenspektrum zeigen. Das Maximum der Absorption liegt im Blaugrün; im Gelb wird ein schmalerer Streifen Licht als von den orangen Salzen, außerdem noch Blau und Violett durchgelassen. Fast das gleiche eigentümliche Spektrum zeigt das allerdings nur in Lösung anzunehmende Methylphenylhydrazinochinonimid, das demselben chinoiden Typus entspricht.

Wie der Vergleich der Absorptionsspektren ergibt, wird das Spektrum und demnach auch die Farbe infolge von intramolekularen Umlagerungen völlig verändert, während bei Substitution und Salzbildung sich Spektren und Farbentöne nur unwesentlich verändern. So wird durch die gleiche hellorange Farbe der konstitutiv unveränderlichen Azobenzoltrimethylammoniumsalze und der echten Salze aus Aminoazokörpern der Satz bestätigt, daß bei der bloßen additiven Salzbildung einer farbigen Base sich die Körperfarbe nicht wesentlich verändert. Gewisse Änderungen in der Farbennuance und in den Absorptionsspektren sind natürlich hierbei zu erwarten und auch vorhanden — aber die Wirkung solcher Auxochrome ist untergeordnet im Vergleich zu den gewissermaßen radikalen Veränderungen der Farbe und des Spektrums bei Veränderung der Atomgruppierung.

Experimentelles.

Zur Farbe des Amino-azobenzols ist zu bemerken, daß der blaue Oberflächenschimmer der aus Alkohol umkrystallisierten Präparate durch Krystallisation bei Luftabschluß verschwindet und deshalb vielleicht von Spuren eines Oxydationsproduktes herrühren könnte.

Salze aus Amino-azobenzol.

Die Analyse der Salze mit starken Säuren konnte meist durch Titration wie folgt ausgeführt werden: Man löst das Salz in wenig warmem Alkohol, fügt viel heißes Wasser zu und dann, ohne Rücksicht auf die dabei entstandene

Emulsion von freiem Aminoazokörper, etwas Phenolphthalein, worauf man wie üblich titriert. Der Farbenumschlag ist sehr deutlich.

Das bekannte violette Hydrochlorid braucht ebenso wenig wie die übrigen, bereits dargestellten Salze charakterisiert zu werden.

Das nach J. Thiele¹⁾ dargestellte, fleischfarbene Hydrochlorid fällt auch beim Eintropfen von ätherischer Aminoazobenzollösung in mit Äther verdünntes, überschüssiges Acetylchlorid aus. Es muß wie alle übrigen, aus Äther gefällten Salze bei Ausschluß von Feuchtigkeit filtriert werden.

Ber. HCl 15.2. Gef. HCl 15.0, 15.2.

Das nach letzterer Methode hergestellte Salz war zwar im übrigen mit Thieles Salz identisch, aber im Gegensatz zu diesem, das sich langsam in violettes Salz umwandelt, im Exsiccator beliebig lange unverändert haltbar; wahrscheinlich enthält das nach Thiele durch Chlorwasserstoff hergestellte Salz Spuren oder Keime von violetterm Salz, das die Umwandlung hervorruft oder beschleunigt.

Das Hydrobromid wurde auch nach den Methoden, die das hellfarbige Hydrochlorid lieferten, nur als violettes Salz erhalten.

Ber. HBr 29.14. Gef. HBr 29.32.

Dasselbe gilt vom Hydrojodid.

Die Einwirkung von Acetylchlorid, -bromid und -jodid auf Aminoazokörper führt übrigens nur dann überwiegend zu dem Haloidsalz der Base, wenn man die Aminoazobenzollösung in einen großen Überschuß von Säurehaloid eingießt. Bringt man umgekehrt das letztere in die ätherische Lösung von überschüssiger Base, so entstehen überwiegend durch Addition die halogenwasserstoffsäuren Salze des Acetylaminoazobenzols. Außerdem ist das Additionsvermögen beim Acetylchlorid am geringsten, beim Acetyljodid am größten.

Die Salze nicht ätherlöslicher Säuren wurden, wenn nichts anderes bemerkt, durch Eintragen einer Eisessig- oder Alkohollösung des Aminoazokörpers in überschüssige, wäßrige Säure dargestellt, wobei sie meist sofort rein ausfielen. So wurden erhalten:

Das Perchlorat als violettes und das Jodat als blaß orange-gelbes Pulver.

Das Nitrat, auf dieselbe Weise dargestellt, fällt durch Zusatz von alkoholischer Base zu verdünnter, warmer Salpetersäure beim Abkühlen in fleischfarbenen Blättchen aus.

Ber. HNO₃ 24.2. Gef. HNO₃ 24.6, 24.5.

Auch aus ätherischer Lösung fällt dasselbe neutrale, fleischfarbene Nitrat als Pulver nieder.

Gef. HNO₃ 24.6.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3965 [1903].

Das Nitrat läßt sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht wie das Hydrochlorid durch Erwärmen in das violette Salz umlagern; wohl aber wandelt sich das frisch dargestellte pulvrige Salz beim Reiben vollkommen in das violette chinoide Salz um.

Gehalt des ursprünglich fleischfarbenen Salzes an HNO_3 24.62; Gehalt des umgelagerten violetten Salzes an HNO_3 24.70.

Beide Salze regenerierten durch Alkalien reines Aminoazobenzol.

Sulfate. Das aus ätherischen Lösungen von 2 Mol. Base und 1 Mol. Säure ausfallende Sulfat ist zufolge der Analyse ein Gemisch aus saurem und neutralem Sulfat. Das neutrale Sulfat erhält man durch Kochen dieser Fällung mit einer alkoholischen Lösung von Base oder auch durch Fällern derselben mit unterschüssiger Schwefelsäure. Es bildet ein feines, rein gelbes Pulver.

Ber. SO_4H_2 19.92. Gef. SO_4H_2 19.8, 19.8.

Dieses Salz ist wohl das beständigste Azosalz. Es geht erst beim Reiben und nur schwierig in das violette Salz über.

Das saure Sulfat wird aus ätherischer Lösung von Schwefelsäure durch Zusatz einer ebenfalls ätherischen Lösung von Base sofort violett gefällt. Sein Säuregehalt übertraf noch den des sauren Sulfats.

Ber. SO_4H_2 33.22. Gef. SO_4H_2 39.1.

Das neutrale, gelbe Oxalat ist ähnlich stabil wie das neutrale Sulfat; es krystallisiert aus heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung von 15 g Oxalsäure beim Versetzen mit heiß gesättigter, alkoholischer Lösung von 4 g Base beim Abkühlen in gelben Blättchen und fällt aus ätherischen Lösungen der Komponenten pulvrig nieder. Die Oxalsäure wurde als Calciumsalz gefällt.

Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 18.92. Gef. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 18.76.

Das violette Oxalat erhält man am besten durch Erhitzen des gelben Salzes unter Paraffinöl auf ca. 100° in schönen Nadeln. Es entsteht auch durch Reiben und beim Erwärmen an der Luft auf etwa 100° , jedoch verflüchtigt sich hierbei etwas Oxalsäure.

Das Dithionat krystallisiert aus wäßriger Säure und alkoholischer Base beim Abkühlen als neutrales Salz in fleischfarbenen Blättchen. Die Dithionsäure wurde durch Oxydation als Schwefelsäure bestimmt.

Ber. $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ 29.14. Gef. $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ 29.0.

Toluolsulfonat und benzolsulfinsaures Salz wurden beide aus ätherischer Lösung der Komponenten als gelbe, mikrokrystallinische Pulver erhalten.

Das Trichloracetat, aus konzentrierter, wäßrig-alkoholischer Lösung der Säure durch Zusatz von alkoholischer Lösung der Base violett ausfallend, zeigt im auffallenden Lichte metallisch grünen Oberflächenschimmer. Aus dem Chlorgehalt ergab sich:

Ber. $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ 45.35. Gef. $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ 45.60.

Phosphate konnten auf die von Raikow und Scharbanow¹⁾ angegebene Weise nicht erhalten werden. Das primäre Phosphat soll cochenillerot, das sekundäre Salz aber farblos sein, eine Angabe, die sicher nicht richtig sein kann.

Monomethylaminoazobenzol ließ sich nach verschiedenen Methoden so schwierig rein darstellen, daß seine Salze nicht untersucht wurden.

Salze aus Dimethylamino-azobenzol.

Das Hydrochlorid konnte nie als gelbes Azosalz, sondern nur als violettes Salz erhalten werden, gleichviel, ob es aus wäßrig-alkoholischer oder ätherischer Lösung, auch bei tiefer Temperatur oder vermittels Acetylchlorid dargestellt wurde.

Ber. HCl 13.90. Gef. HCl 14.05.

Für Hydrobromid und Hydrojodid gilt dasselbe.

Violette Sulfate krystallisieren aus ätherischen und alkoholischen Lösungen. Jedoch konnte das neutrale Salz im reinen Zustande nicht erhalten werden. Selbst bei großem Überschuß von Base (0.3 g Säure auf 2 g Base) fällt fast nur saures Salz aus.

Ber. SO_4H_2 für neutrales Salz 18.21, für saures Salz 30.34. Gef. SO_4H_2 28.24.

Mit steigender Menge der Säure erhält man zwar das ziemlich reine saure Salz, allein dieses bindet bei steigendem Überschuß auch steigende Mengen von Schwefelsäure zu zweifachsaurem Salz. So ergaben die in alkoholischer Lösung erhaltenen Sulfate aus

(2 g Base + 0.4 g Säure) 32.0 % SO_4H_2 ; (2 g Base + 0.9 g Säure) 34 % SO_4H_2 .
(2 g » + 0.5 g ») 32.1 » » (2 g » + 2 g ») 40 » »

Das Perchlorat ist auch violett. Ebenso das Nitrat, das aus ätherischer Lösung bei Anwesenheit etwas überschüssiger Base pulverig, aus alkoholischer Lösung in schönen Nadeln zu erhalten ist.

Ber. NO_3H 21.8. Gef. NO_3H 22.4.

Oxalate. Das violette Salz wird analog dem des Aminoazobenzols in langen, dünnen Nadeln erhalten, besteht alsdann aber nicht aus neutralem, sondern im wesentlichen aus vierfachsaurem Salz (1 Mol. Base + 2 Mol. Säure).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Ber. 44.44. Gef. 43.04.

Dasselbe Salz fällt auch aus benzolischer Lösung der Base durch ätherische Oxalsäurelösung als violettes Pulver nieder.

Ber. 44.44. Gef. 45.0, 45.2.

Gelbes Oxalat kann man nur in Lösung bei möglichstem Aus-schluß der Feuchtigkeit nachweisen. Es ist im Filtrat des aus äthe-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 25, 279.

rischen Lösungen ausgeschiedenen violetten Salzes enthalten; denn dasselbe ist rein gelb, färbt sich jedoch durch Spuren von Feuchtigkeit (Luft) rot und scheidet dann noch violettes Salz aus. Daß diese gelbe Lösung ein gelbes Oxalat enthält, welches erst durch Wasser sofort in das violette, schwerer lösliche Isomere umgelagert wird, wurde durch folgende Versuche bewiesen:

Absolut trocknes Dimethylaminoazobenzol und wasserfreie Oxalsäure geben, in absolut-ätherischer Lösung vermischt, eine gelbe Lösung, aus der nur bei großer Konzentration oder durch Zusatz von Benzol das in Äther ganz unlösliche violette Salz ausfällt. Die Annahme, daß in der gelben Ätherlösung überhaupt kein Salz gebildet sei, wurde durch Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode widerlegt. Denn eine absolut-ätherische Oxalsäurelösung änderte beim vorsichtigen Eintragen trocknen Dimethylaminoazobenzols (in kleinen Portionen, da sich sonst durch lokale Übersättigung violettes unlösliches Salz abscheidet), den Siedepunkt nur wenig; also ist die eingeführte Base zum größten Teil an die Oxalsäure addiert worden. Die gelbe Lösung enthält danach tatsächlich gelbes azoides Oxalat.

Aus ätherischer Lösung der Komponenten wird das Trichloracetat und das Toluolsulfonat als violette, das Benzolsulfinat aber als schmutziggelbe, erst beim Anhauchen violett werdende Fällung erhalten.

Salze aus Diäthylamino-azobenzol.

Diese bisher auffallenderweise noch nicht beschriebene Base wurde analog dem Dimethylaminoazobenzol durch Umsetzen von Diazoniumsalzlösung mit Diäthylanilin dargestellt und durch öfteres Umkrystallisieren in goldgelben Krystallen vom Schmp. 95° erhalten. Sie zeigt eine erheblich größere Tendenz zur Bildung der gelben Azosalze als das Dimethylderivat und selbst als freies Aminoazobenzol. Denn Hydrochlorid und -bromid, die beim Dimethylkörper nur violett bestehen, konnten hier als stabile gelbe Salze isoliert werden.

Das orangegelbe Hydrochlorid scheidet sich krystallinisch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der Base aus. Durch Druck geht es in das schlecht charakterisierte violette Salz über.

Ber. HCl 13.52. Gef. HCl 13.55.

Das Hydrobromid verhält sich ebenso.

Die übrigen Salze krystallisieren schlecht und wurden daher nicht näher untersucht.

Salze aus Phenylamino-azobenzol.

Die freie Base wurde nach Witt¹⁾, jedoch mit Ersatz des Trimethylamins durch Ammoniak, dargestellt und ergab in ätherischer Lösung durch trockne Säuren nur violette Salze, nämlich das Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydrojodid, Sulfat, Nitrat und Toluolsulfonat. Auch aus wäßrig-alkoholischer oder Eisessiglösung wurden Perchlorat, Trichloracetat, Dithionat und Jodat nur violett gefällt.

Salze aus Formylamino- und Acetylamino-azobenzol.

Formylamino-azobenzol gibt in Ätherlösung ein hellfleischfarbenes Hydrochlorid und ein gelbes Sulfat; ersteres wird schon beim Stehen unter ätherischer Salzsäure violett.

Acetylamino-azobenzol liefert unter ähnlichen Bedingungen ein carminrotes Hydrochlorid, das leicht Salzsäure verliert.

Ber. HCl 13.26. Gef. HCl 13.12, 13.52.

Acetylchlorid gibt mit der ätherischen Lösung der Base keine Fällung; dagegen erhält man durch Acetylbromid das Hydrobromid als ein trocken carminrotes, ätherfeucht violettes Pulver.

Ber. HBr 25.0. Gef. HBr 25.5.

Aus Ätherlösung wird durch Bromwasserstoff dasselbe Hydrobromid gefällt.

Ber. HBr 25.0. Gef. HBr 25.0, 24.5,

und durch konzentrierte Schwefelsäure ein hellfleischfarbenes Sulfat, das freie Schwefelsäure enthält und sich beim Trocknen violett färbt. Das reine neutrale Sulfat wurde durch Erwärmen von 1.2 g Acetylaminoozobenzol mit 0.3 g durch Alkohol verdünnter Säure bis zur Lösung erhalten; es schied sich beim Abkühlen in orangefarbenen Nadelchen ab.

Ber. SO₄H₂ 17.0. Gef. SO₄H₂ 17.4.

Dieses Salz wird beim Reiben violett.

Salze aus *p*-Toluolazo-*o*-toluidin.

Das Hydrochlorid fällt aus Äther als carminrotes Pulver aus,

Ber. HCl 14.0. Gef. HCl 13.4,

und kristallisiert aus warmer wäßriger Salzsäure in violetten Nadeln.

Das violette Sulfat, ebenfalls aus Äther durch überschüssige Säure gefällt, ist ein Gemisch von saurem und neutralem Salz.

Ber. H₂SO₄ für neutrales Salz 17.9. Gef. H₂SO₄ 20.7.

¹⁾ Diese Berichte 12, 259 [1879].

Das orangefarbene neutrale Sulfat fällt bei Basenüberschuß aus.

Ber. SO_4H_2 17.9. Gef. SO_4H_2 18.2, 18.0.

Stark saure, violette Nitrate fallen beim Eingießen von alkoholischen Lösungen der Base in heiße, verdünnte Salpetersäure in Nadeln aus. Ihre Zusammensetzung ist verschieden, je nach der Menge der Base und Säure.

Das Oxalat wird aus wäßrig-alkoholischer Lösung in orangefarbenen Nadeln gefällt, während beide Komponenten in absolut-ätherischer Lösung eine gelbe Lösung und durch Benzol ein gelbbraunes Pulver geben. Dieses azoide Oxalat wird schon durch gelindes Reiben in das chinoide, violette Salz verwandelt.

Das Dithionat wird wie das des Aminoazobenzols fleischfarben erhalten.

Das Toluolsulfonat ist ebenfalls fleischfarben: das Jodat, aus wäßriger Jodsäure und essigsaurer Lösung von Base erhalten, ist trocken carminrot, aber im feuchten Zustand violett, zeigt also ebenfalls Oberflächenschimmer.

Das benzolsulfinsäure Salz fällt aus Äther in hellorangenen Nadeln nieder; es wird schon durch schwachen Druck violett, aber merkwürdigerweise, wenn es nicht zu stark gedrückt worden ist, nach einiger Zeit von selbst wieder hell.

Salze aus Toluolazo-dimethylanilin.

Das Hydrochlorid, wie üblich dargestellt, ist violett.

Ber. HCl 13.25. Gef. HCl 13.0.

Aus benzolischer Lösung fällt durch überschüssiges Bromwasserstoffgas ein violettes, saures Hydrobromid aus, welches erst durch eintägiges Stehen im Vakuum über Kali in das ebenfalls violette, neutrale Bromid übergeht.

Ber. HBr 25.3. Gef. HBr 25.8.

Einfach saures Sulfat entstand aus 1.2 g Base und 0.6 g konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in schönen, violetten Nadeln.

Ber. SO_4H_2 29.1. Gef. SO_4H_2 29.3.

Bei anderen Mengenverhältnissen entstanden Sulfate von höherem oder niederem Säuregehalt, die aber auch stets violett waren. Das analog dargestellte Nitrat ist ebenfalls violett,

Ber. NO_3H 20.8. Gef. NO_3H 21.1,

desgleichen Jodat und Toluolsulfonat.

Das benzolsulfinsäure Salz fällt auch hier aus Äther erst braun aus färbt sich aber sehr rasch violett.

Salze aus Benzolazo-2.6-dibromanilin.

Die Base wurde aus Alkohol-Benzol rein in hellgelben Nadeln vom Schmp. 191° erhalten. Da sie nach Berju¹⁾ schon bei 152° schmelzen soll, wurde die Reinheit durch Analyse bestätigt.

Ber. Br 45.07. Gef. Br 44.8, 44.7.

Diese Base ist wegen der Nachbarstellung der zwei Bromatome zur Aminogruppe so schwach, daß das aus Äther violett ausfallende Hydrochlorid

¹⁾ Diese Berichte **17**, 1402 [1884].

im Exsiccator rasch fast die gesamte Säure wieder verliert. Das analog erhaltene, ebenfalls violette Hydrobromid läßt sich dagegen im Exsiccator trocknen, ohne viel Bromwasserstoff zu verlieren.

Ber. HBr 18.5. Gef. HBr 16.5.

Auch das Sulfat ist violett.

Salze aus *p*-Brombenzolazo-dimethylanilin.

Hydrochlorid violett.

Ber. HCl 10.7. Gef. HCl 10.5.

Das Hydrobromid, ebenfalls violett, hält hartnäckig überschüssiges Bromwasserstoffgas zurück. Auch die Sulfate sind violett. Bei Überschuß von Säure krystallisiert aus Alkohol ein von etwas Neutralsalz begleitetes ures Sulfat.

Ber. SO_4H_2 24.0. Gef. SO_4H_2 22.7.

Auch das Nitrat wurde nur violett erhalten.

Salze aus Dibromtoluolazo-dimethylanilin.

Die bisher noch nicht dargestellte Base wurde durch Eintragen von Dibromtoluoldiazoniumchlorid in die ätherische Lösung von Dimethylanilin erhalten und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in orangen Nadeln vom Schmp. 156° gewonnen.

Ber. Br 40.3. Gef. Br 40.3.

Hydrochlorid aus Ätherlösung orangefarben.

Ber. HCl 8.2. Gef. HCl 8.5.

Hydrobromid völlig analog.

Ber. HBr 17.0. Gef. HBr 17.4.

Violette Salze konnten aus den Haloidsalzen nicht erhalten werden, ebenso wenig aus dem gelben Sulfat, Jodat und Toluolsulfonat.

Salze aus Tribrombenzolazo-dimethylanilin.

Hydrochlorid: hellorange.

Ber. HCl 7.3. Gef. HCl 7.1.

Desgleichen das Hydrobromid. Violette Salze waren auch hier nicht zu erhalten.

o-Amino-azobenzol darzustellen gelang nicht, so daß dessen Salze nicht untersucht werden konnten.

Lösungen der orangen und violetten Salze.

Von reinem Wasser werden alle Salze wegen weitgehender Hydrolyse zersetzt. In allen anderen Lösungsmitteln, auch in den entsprechenden wäßrigen Säuren, sind, wie schon aus der Farbe der Lösungen hervorgeht, wechselnde Gleichgewichte von hell- und dunkelfarbigem Salzen bzw. Ionen vorhanden, die von der Natur des Salzes und Lösungsmittels abhängen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Farbe einiger Lösungen der Salze in zwei besonders stark verschieden wirkenden Lösungsmitteln: Aceton und Chloroform.

	Formel des Salzes	Chloroform- Lösung	Aceton- Lösung
orangegelbe azoide Salze	$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2, HCl$	violett	gelb
	$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2, HNO_3$	gelb	rotorange
	$(C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2, H_2SO_4$	unlöslich	gelb
	$(C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2, C_2H_2O_4$	gelb	gelb
	$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2, H_2O_2S \cdot C_6H_5$	unlöslich	rot
	$(C_7H_7 \cdot N:N \cdot C_7H_6 \cdot NH_2)_2, H_2SO_4$	orange	orange
	$C_7H_7 \cdot N:N \cdot C_7H_6 \cdot NH_2, HO_2S \cdot C_6H_5$	unlöslich	rot
	$Br_2 C_7H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, HCl$	gelborange	unlöslich
	$Br_2 C_7H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, HBr$	hellrot	—
	$Br_3 C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, HCl$	gelborange	—
violette chinoiden Salze	$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:NH_2 \cdot Cl$	unlöslich	braunrot
	$C_7H_7 \cdot NH \cdot N:C_7H_6:NH_2 \cdot NO_3$	dunkelrot	—
	$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2 \cdot NO_3$	violett	rot
	$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$	violett	—
	$C_7H_7 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2 \cdot Br$	violett	carmin
	$[C_7H_7 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2]_2 SO_4$	violett	rot
	$C_7H_7 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2 \cdot NO_3$	violett	—
	$[Br C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2]_2 SO_4$	violett	—
	$Br C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2 \cdot Cl$	violett	—
	$[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2]_2 SO_4$	hellrot	—

Aus dieser Übersicht ist besonders hervorzuheben, daß das orange salzsaure Diäthylaminoazobenzol in Aceton gelb, aber in Chloroform violett gelöst wird. Trotzdem wird aus der violetten Chloroformlösung durch Äther wieder das orange Salz ausgefällt, während beim Abdunsten sich zugleich eine geringe Menge violetten Salzes ausscheidet.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des violetten Toluolazodimethylanilin-hydrobromids in der gleichfalls violetten Nitrobenzollösung bestätigte, daß die violetten Salze monomolekular sind. Die Werte stimmten jedoch erst dann gut, nachdem im Nitrobenzol etwas Bromwasserstoffgas gelöst und dadurch die Spaltung in Säure und Base vermieden worden war.

Nitrobenzol (+ etwas HBr) Mol.-Erniedrigung = 7.

Lösungsmittel	Substanz	Δ^0	Mol.-Gew.:	Ber.
20.8 g	0.0309 g	0.032	324	320
		0.034	305	

In reinem Nitrobenzol wurde wegen partieller Spaltung in HBr und Aminoazokörper das Molekulargewicht zu 245 und 237, also zu niedrig, gefunden.

Von den zahlreichen erfolglosen Versuchen zur Darstellung der diesen violetten Salzen entsprechenden Chinonimidhydrazone $C_6H_5 \cdot NR \cdot N : C_6H_4 : NR$ sei nur ein einziger erwähnt, der wenigstens die intermediäre Bildung eines solchen Körpers anzeigt. Methyl-phenylhydrazin und Chinon-monimid in ätherischer Lösung zusammengebracht, geben sofort eine tief violette Lösung, welche vermutlich das nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2 + O : C_6H_4 : NH = H_2O + C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_4 : NH$$

gebildete Methylphenylhydrazinochinonimid enthält. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung auf S. 1176 zeigt deren große optische Ähnlichkeit mit der der violetten Salze aus Aminoazobenzolen. Doch verändert sich die Lösung so rasch, daß der Farbstoff nicht isoliert werden konnte.

Diphenylhydrazin und Benzoylphenylhydrazin an Stelle von Methylphenylhydrazin gaben keine Kondensationsprodukte; ebenso wenig Chinonphenylimid an Stelle von Chinonimid.

Die oben angeführten Absorptionsspektren wurden durch Photographie in einer von H. W. Vogel angegebenen Kamera erhalten. Als Lichtquelle diente Gasglühlicht bei peinlichster Konstanthaltung des Gasdruckes; als Platten wurden die bekannten »Agfa-Chromo«-Platten verwendet.

Zur Bestimmung der Absorptionsspektren fester Substanzen wurde eine neue Methode verwendet, welche wenigstens für die hier zu untersuchenden Salze den anderen bereits vorhandenen Methoden, z. B. der Untersuchung gepulverter Substanzen zwischen Glasplatten, vorzuziehen ist. Sie beruht darauf, daß man die Substanz auf die unten angegebenen 3 Arten auf einem gehärteten Filter fixiert und so spektralanalytisch untersucht.

1. Für Untersuchung löslicher Substanzen (Basen und einige Salze, Methylorange usw.) taucht man das Filter in die Lösung der Substanz in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel und läßt, nachdem sich das Papier vollgesogen hat, das Lösungsmittel rasch, um Bildung größerer Krystalle zu vermeiden, verdunsten.

2. Für Untersuchung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Hydrojodiden bringt man ein auf die vorige Art hergestelltes Filter in die Dämpfe der flüchtigen Säure, wodurch sich das Salz auf dem Filter bildet.

3. Für Untersuchung kaum löslicher Substanzen (die meisten Sulfate, Helianthin u. a.) verreibt man die Substanz mit einer leicht-

flüchtigen Flüssigkeit, worin sie unlöslich ist, schlämmt und pinselt den feinsten Schlamm gleichmäßig auf das Filter.

Die beiden ersten Methoden kann man auch durch Anwendung von Lösungen von bestimmter Konzentration, mit denen man das Filter völlig tränkt, annähernd quantitativ ausführen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte gezeigt werden, daß auch im festen Zustande die Absorption der hellfarbigen Salze denen der Basen entsprach, während die violetten Salze das Bandenspektrum gaben.

213. A. Hantzsch: Nachweis der Umlagerungstheorie der Indicatoren an Methylorange und Helianthin.

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie bei der Bildung orange-gelber und dunkelvioletter Salze aus freien Aminoazobenzolen nachgewiesen worden sind, bestehen auch bei den Aminoazobenzolsulfonsäuren. Aus der genauen optischen Untersuchung des Dimethylamido-derivates, des Helianthins, und seines Natriumsalzes, des Methyloranges, sowie dem Verhalten beider gegen Säuren läßt sich ein direkter Beweis für die von einigen Gegnern der chemischen Theorie der Indicatoren immer noch nicht unbedingt anerkannte Tatsache herleiten, daß der Farbenumschlag von Indicatoren chemischer Natur ist, und nicht auf dem Vorhandensein oder Fehlen des Ionenzustandes beruht¹⁾. Die sogenannten freien Aminoazobenzolsulfonsäuren, die bekanntlich, wenigstens in fester Form, innere sulfonsaure Salze sind, bestehen ebenso wie die echten Salze aus Aminoazobenzolen in zwei scharf gesonderten orangen und violetten Formen. Die folgende Tabelle gibt diese Verhältnisse bei den Sulfonsäuren und auch den Carbonsäuren wieder. Zum Vergleich sind auch einige Repräsentanten der Aminoazobenzolreihe hinzugefügt.

Orange Reihe.

Violette Reihe.

A. Amino-azobenzol-Derivate.

Alle freien Aminoazobenzole. —

Einige Salze derselben, besonders Aminoazobenzol-Benzolsulfonat. Die meisten Salze derselben, besonders Dimethylaminoazobenzol-Benzolsulfonat.

¹⁾ Einen ähnlichen Standpunkt wie ich vertreten unter anderen auch Kremann, Ztschr. für anorgan. Chem. **33**, 87; Bredig, Ztschr. für anorgan. Chem. **34**, 202; Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112 und Veley, Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 148.