

418. A. Hantzsch: Berichtigungen zu Hrn. J. T. Hewitts Arbeit »zur Kenntnis der Aminoazoverbindungen«.

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

In dieser kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ glaubt Hr. Hewitt meine Untersuchung über die Natur und Isomerisation des Helianthins in einem wesentlichen Punkte korrigieren zu können. Diese Kritik ist völlig gegenstandslos.

Nach Hrn. Hewitt sollen die von mir skizzierten »Absorptionsspektren des Helianthins und seines Natriumsalzes einer Revision bedürfen« und erscheinen nach den anschließenden Erörterungen Hewitts sogar direkt als fehlerhaft. Tatsächlich zeigen diese Erörterungen aber nur, daß Hr. Hewitt meine Zeichnungen gerade umgekehrt gedeutet hat, als sie zu verstehen sind, daß er also Absorption und Durchlässigkeit verwechselt hat. Da diese Zeichnungen in der vorangehenden Arbeit über gelbe und violette Salze aus Aminoazobenzolen auf S. 1176 und 1177 ausführlich erläutert sind, so hat sich Hr. Hewitt leider über die Bedeutung der Resultate, die er als unrichtig hinstellt, gar nicht informiert. So brauche ich auch auf die anderen angeblichen Berichtigungen Hrn. Hewitts gar nicht näher einzugehen und will nur hervorheben, daß an Stelle der nach Hewitt vorhandenen Unstimmigkeit tatsächlich völlige Übereinstimmung zwischen meinen qualitativen und Hrn. Hartleys quantitativen Untersuchungen der Absorptionsspektren des Helianthins besteht.

In einem zweiten, aber ganz untergeordneten Punkte hat allerdings Hr. Hewitt recht. Der Schmelzpunkt des Dibrom-amino-azobenzols, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$, liegt bei 168° und nicht, wie von meinem Mitarbeiter Hrn. F. Hilscher angegeben, bei 191° . Dieser letztere Schmelzpunkt ist, wie jetzt festgestellt worden ist, der eines Tribrom-amino-azobenzols, das sich aus Aminoazobenzol durch überschüssiges Brom in Eisessiglösung bei Abwesenheit von Natriumacetat leicht in kleiner Menge neben dem Dibromderivat bildet und sich von diesem fast nur durch geringere Löslichkeit unterscheidet. So bezog sich die von Hilscher ausgeführte Analyse auf das in größerer Menge entstandene Dibromprodukt, und nur der Schmelzpunkt, der erst nach etwa 20-maligem Umkrystallisieren konstant wurde, auf das Tribromderivat, das ersterem so ähnlich ist, daß es mit ihm verwechselt wurde.

Die Analyse des Bromderivats vom Schmp. 191° ergab:

$C_{12}H_8N_3Br_3$. Ber. Br 53.0. Gef. Br 52.5.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1986 [1908].

Unsere Angaben über die Salze aus Dibromaminoazobenzol werden aber dadurch nicht alteriert, da diese Salze, wie sich herausstellte, sofort die Base vom Schmp. 168°, also das reine Dibrom-amino-azobenzol regenerierten.

$C_{12}H_8N_2Br_2$. Ber. Br 45.0. Gef. Br 45.2.

Hr. Hewitt glaubt ferner darauf hinweisen zu sollen, daß nach seiner Ansicht »der Beweis für die Azostruktur des Aminoazobenzols schon von Hewitt und Walker geliefert worden ist« und daß er »selbst vor kurzem genau dieselben Formeln für die sogenannte Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure und ihr Natriumsalz gegeben hat«. Auf diese Veröffentlichungen einzugehen, lag für mich nicht die geringste Veranlassung vor. Denn erstens habe ich nur die Konstitution der Salze aus Aminoazokörpern ermittelt und zweitens sind Hr. Hewitts Helianthinformeln, die außerdem in einer hier fast unbekanntem Zeitschrift¹⁾ veröffentlicht wurden, ebenso wenig neu, wie die meinigen, sondern schon längst von verschiedenen, von mir auch zitierten Fachgenossen diskutiert und auch zum Teil angewandt worden, worauf übrigens Hr. Hewitt selbst Bezug nimmt. Neu, aber auch allein wesentlich, ist nur der durch optische, quantitative Methoden gelieferte Nachweis, daß das violette chinoide feste Helianthin in wäßriger Lösung fast total zur gelben Azoforn isomerisiert wird, daß beim Ansäuern in zunehmender Menge die chinoide Form wiederhergestellt wird, und daß die in allen solchen Lösungen bestehenden Gleichgewichte beider Formen unabhängig vom Dissoziationsgrade bei der Funktion des Helianthins als Indicator durch Alkalisieren fast total auf die Seite der Azoforn, durch Ansäuern weitgehend auf die Seite der chinoiden Form verschoben werden.

Gerade dieser Befund zeigt aber auch, daß die rein chemischen »Beweise« des Hr. Hewitt sowohl für die chinoide Formel des Helianthins, als auch für die (übrigens nie bezweifelte) Azofornformel des Aminoazobenzols an sich nichts weiter aussagen, als daß unter den Reaktionsbedingungen gewisse Mengen dieser Formen vorhanden sind. Die absoluten Mengen bleiben aber dadurch an sich ganz unbestimmt und könnten sogar, wenigstens theoretisch, unbestimmbar klein sein. So wird auch durch die von Hewitt entdeckte, an sich gewiß interessante Spaltung des Helianthins die chinoide Formel desselben ebenso wenig bewiesen, als z. B. durch die Bildung des Enolsalzes aus Acetessigester und Natriumäthylat die Enolformel des Esters bewiesen wird. Nur durch physikochemische Methoden, wie im vorliegenden Falle durch optische Untersuchungen, ist der Zustand und damit die Konstitution auch dieser tautomeren Stoffe zu bestimmen und von mir

¹⁾ The Analyst, March 1908, S. 1.

bestimmt worden. Ferner sei gegenüber der Ansicht Hewitts, wonach »mit Ausnahme der Verschiedenheit des Helianthinspektrums kein Beweis für die Richtigkeit der von Hantzsch vermuteten (!) Umlagerung existiert«, darauf aufmerksam gemacht, daß ein zwar indirekter, aber sehr wichtiger Stützpunkt für diese Auffassung auf der von mir entdeckten Existenz gelber und violetter Salze aus Aminozobenzolen beruht — wovon Hr. Hewitt aber anscheinend nicht Kenntnis genommen hat.

Schließlich möchte ich nur noch dem Bedauern Ausdruck geben, daß ich zu diesen Berichtigungen, die durch privaten Meinungsaustausch hätten vermieden werden können, durch Hrn. Hewitts Veröffentlichung genötigt worden bin, um so mehr, als Hr. Hewitt in seinen übrigen bemerkenswerten Arbeiten, z. B. über die farbigen Salze aus Nitrokörpern, sich ebenfalls zur Umlagerungstheorie der Indicatoren bekennt.

414. Richard Meyer und Kurt Desamari: Über das Tribrom-resochinon.

(Eingeg. am 22. Juni 1908; mitget. in der Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre, durch welche die früher anscheinend erledigte Frage nach der Konstitution der Phthaleinsalze wieder aufgenommen wurde, waren veranlaßt durch die besonderen Verhältnisse des Hydrochinon-phthaleins¹⁾. Wollte man seinen Salzen die damals für die Phenolphthaleinsalze angenommene chinoiden Konstitution zuschreiben, so gelangte man zu einer metachinoiden Formulierung, welche zunächst wenig plausibel erschien. — Inzwischen ist durch die Ergebnisse weiterer Forschungen die chinoiden Natur der Phthaleinsalze wieder wahrscheinlicher geworden²⁾. Andererseits hat Hantzsch im Laufe seiner Untersuchungen über die isomeren Nitrophenoläther die Ansicht ausgesprochen, daß »einfache Metachinone« vielleicht nicht existenzfähig seien, daß dagegen der metachinoide Zustand bei Elektrolyten unter dem Zwang eines positiven Metalles (bezw.

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2950 [1903]; **38**, 1318 [1905].

²⁾ A. G. Green und P. E. King, diese Berichte **39**, 2356 [1906]; R. Meyer und K. Marx, diese Berichte **40**, 1437, 3603 [1907] und die folgende Abhandlung.