

399. A. Hantzsch: Chromoisomerie und Homochromisomerie beim Azophenol.

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie ich kürzlich zeigte, bestehen einige Nitraniline nicht nur in optisch stark verschiedenen (gelben und roten) »Chromoisomeren«, sondern außerdem noch in optisch identischen »Homochromisomeren«¹⁾. Ganz Ähnliches gilt zufolge der vorliegenden kleinen, mit freundlicher Zustimmung des Hrn. R. Willstätter ausgeführten Arbeit für die von ihm entdeckten isomeren Azophenole²⁾.

α -Azophenol, das direkte Reduktionsprodukt des *p*-Nitrophenols, ist im wasserfreien Zustande grün; β -Azophenol, das Reduktionsprodukt des Chinonazins (das aus α -Azophenol durch Oxydation erhalten wird), ist im wasserfreien Zustande dunkelrot. Beide Azophenole bilden sehr beständige Hydrate, die einander bereits viel ähnlicher sind; denn α -Azophenol-hydrat ist gelb, β -Azophenol-hydrat in der einen Modifikation gelb, in der anderen ziegelrot. Im übrigen sind die beiden Azophenole, gleich den chromoisomeren Nitranilinen, einander physikalisch und auch chemisch außerordentlich ähnlich; nach meinen Beobachtungen sogar noch etwas mehr, als nach denen von Willstätter. So verhielten sich beide Isomere beim Erhitzen ganz gleich; sie schmolzen unter Verkohlungen zwischen 216–218° (korr.), während nach Willstätter die α -Form bei 215°, die β -Form bei 212° (unkorr.) unter Zersetzung schmilzt.

Auch die auf meine Veranlassung von Dr. Ph. Robertson untersuchten Salze aus α - und β -Azophenol sind einander sehr ähnlich. Wie das Oxy-azobenzol gelbe und rote chromoisomere Alkalisalze und orange Mischsalze bildet³⁾, so leiten sich auch von jedem Dioxy-azobenzol (Azophenol) verschiedenfarbige Alkalisalze ab, die bisweilen Farbveränderungen (Chromotropie) aufweisen, aber stets wieder das ursprüngliche Azophenol regenerieren, also als gesonderte α - und β -Salze bestehen.

Noch wesentlich ist, daß die Salze aus α - und β -Azophenol fast die gleiche Farbe und die gleichen Chromotropien zeigen, also optisch einander sehr ähnlich sind. Und wenn bisweilen kleine Farbunterschiede bei den festen Salzen bestehen bleiben, so rührt dies wohl nur davon her, daß chromoisomere Salze auch von anderen Säuren, z. B. von Nitrophenolen und Violursäuren, unter anscheinend gleichen Bedingungen bisweilen von etwas verschiedener Farbnuance erhalten werden; denn da sich ganz gleiche Bedingungen

¹⁾ Diese Berichte 43, 1662 [1910].

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 39, 3492 [1906]; Willstätter und Benz, diese Berichte 40, 1578 [1907].

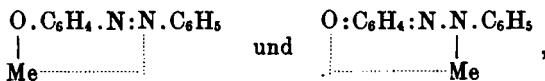
³⁾ A. Hantzsch und Ph. Robertson, diese Berichte 43, 106 [1910].

selbst bei der Fällung kaum herstellen lassen, so können dadurch auch Mischsalze von etwas anderer Zusammensetzung und Farbe erzeugt werden. Schon das Verhalten der alkoholischen Azophenollösungen gegen Natrium- und Kaliumäthylat zeigt dies an. Hierdurch werden aus der α - und aus der β -Form nach der bei den Oxyazobenzolsalzen bereits beschriebenen Methode bald gelborange, bald rote bis braunrote Salze erzeugt, die nicht nur wegen ihrer wechselnden Farbe, sondern auch wegen ihres analytisch nachgewiesenen wechselnden Alkohol-Gehaltes Gemische oder Mischsalze von chromoisomeren Formen sind. Während der Entfernung des Alkohols, sogar bei niedriger Temperatur im Vakuum, verändern sie meist ihre Farbe, wie die folgende tabellarische Zusammenstellung der im trocknen Zustande analysierten Salze zeigt.

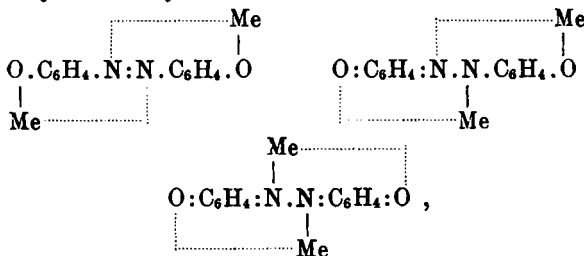
Alkalisalze aus α - und β -Azophenol.

Lithiumsalze		Natriumsalze			Kaliumsalze	
wasserfrei	Alkoholat	wasserfrei	+ x Alkohol	+ y Alkohol	wasserfrei	+ l Alkohol
olivgrün bis gelbgrün	gelb bis rot	rot bis braunrot	gelb-orange	rot bis rotbraun	rot bis braunrot	gelb-orange

Diese verschiedenfarbigen Salze, zu denen noch grüne Hydrate hinzukommen, die aus den wasserfreien Salzen an der Luft entstehen, wechseln ihre Farbe manchmal schon bei geringer Änderung der äußeren Bedingungen; so ist die Natriumalkoholat-Fällung meist zuerst gelb, wird aber häufig schon auf dem Filter tief orange und dann sogar manchmal wieder gelb. Es handelt sich hierbei also zweifellos um chromoisomere Salze mit ausgesprochener Chromotropie. Für ihre Konstitution dürfte Folgendes gelten: Wie die beiden (gelben und roten) Salzreihen aus Oxy-azobenzol wahrscheinlich als Valenzisomere zu deuten sind:

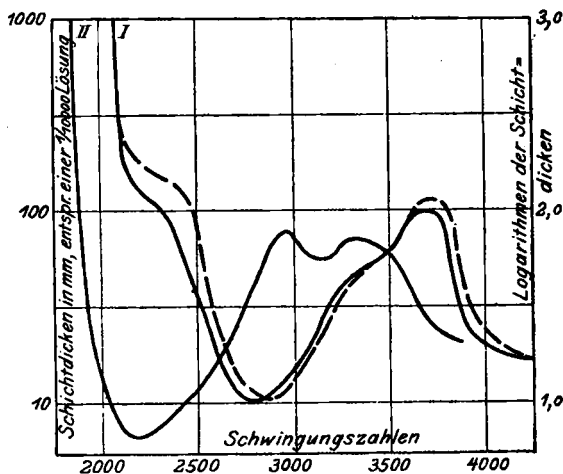


so sind von jedem Dioxy-azobenzol drei valenzisomere Salze ableitbar:



denen also drei chromoisomere Formen entsprechen würden. In der Tat kann man gelbe, rote und grüne Salze als einheitliche Typen unterscheiden; diese würden dunkelorange, braunrote, gelbgrüne und ähnlich mischfarbige Mischsalze bilden. Da die beiden Azophenole in Form ihrer Salze ihre Isomerie beibehalten und Chromoisomere von gleicher Farbe erzeugen, so werden insgesamt sechs chromoisomere Azophenolsalze bestehen. Allein da mit der Zahl der Chromoisomeren auch die der Mischsalze steigt, so ist es erklärlich, daß die Azophenolsalze in einheitlichen Chromoisomeren noch schwieriger zu isolieren sind, als die Oxyazobenzolsalze.

Auch die Farbverschiedenheit der freien Azophenole (α -Form grün, β -Form dunkelrot) und die des β -Azophenol-hydrats (das in einer gelben und einer roten Form besteht) dürfte danach als Valenzisomerie zu deuten und durch ähnliche Nebenvalenzformeln darzustellen sein.



Azophenol-Hydrat (α_1 , β_1 und β_2) in Alkohol I —————
 » » » in Äther - - - - -
 Azophenol-Natrium (α_1 und β_1) in Alkohol II —————
 + 100 Na-Äthylat

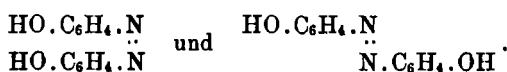
Sehr bemerkenswert ist das Ergebnis der Untersuchung der Absorptionsspektren, nämlich die völlige optische Identität von α - und β -Azophenol einerseits und von α - und β -Azophenolsalzen andererseits in allen Lösungen, wie dies die nebenstehende Tafel dartut.

Dieser optischen Identität schien allerdings die Angabe Willstät-

ters zu widersprechen (l. c. S. 3500), daß sich das β -Derivat mehr orangestichig in Äther löse, als das α -Derivat, was auch für ein mir freundlichst zugesandtes Präparat bestätigt wurde. Allein diese kleine Abnormität konnte auf Spuren von (durch Oxydation teilweise gebräunt) Phenylhydrazin zurückgeführt werden, das dem β -Derivat von seiner Darstellung her (Reduktion des Chinonazins durch Phenylhydrazin) leicht anhaftet, und das sich auch beim Alkalisieren durch den Geruch zu erkennen gab. Reines β -Azophenol wurde durch

Ausfällen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Dieses Präparat gab nicht nur eine rein gelbe ätherische Lösung, sondern auch in dieser durch Untersuchung mit Königs Spektralphotometer genau dieselbe Molekularextinktion, wie die gleich konzentrierte Lösung des α -Derivats. Die Tafel läßt ferner erkennen, daß die Absorption durch verschiedene Medien nur sehr wenig, aber wieder bei beiden Isomeren gleichartig verändert wird. Durch Salzbildung wird sie fast genau so verstärkt und so weit nach dem Rot hin verschoben, wie die des gewöhnlichen Oxy-azobenzols, aber wieder bei beiden Isomeren genau um den gleichen Betrag. Nur tritt bei den Salzen der Azophenole noch ein neues Band im Ultraviolett auf, das zwar nur sehr klein und flach, aber nach den übereinstimmenden Befunden von Dr. Ph. Robertson und Dr. Chr. Hansen sicher vorhanden ist, obgleich es sich in Tucks Photographie¹⁾ der Salzlösungen des gewöhnlichen (α -) Azophenols nicht findet.

Die chromoisomeren Azophenole, sowie die verschiedenen, von jedem sich ableitenden, chromoisomeren Salze werden also in Lösung zu Homochromisomeren und erinnern durch diese Eigentümlichkeit an die chromoisomeren Nitraniline, die ebenfalls optisch identische Lösungen von Homochromisomeren erzeugen. Da nun, wie ich in meiner Arbeit über Homochromisomerie²⁾ gezeigt habe, bisher nur Stereoisomere (stereoisomere Chinonoxime, Benzaldoxime, Benziloxime) an sich und in Form ihrer Salze optisch identische oder doch einander sehr ähnliche Lösungen erzeugen, so wird Homochromie wohl auch hier auf Stereoisomerie zurückzuführen sein; α - und β -Azophenol erscheinen danach entsprechend Willstätters Vermutung als *syn*- und *anti*-Azokörper im Sinne der Formeln:



Hiermit stimmen auch die Resultate einer nahezu abgeschlossenen optischen Untersuchung über stereoisomere *syn*- und *anti*-Diazokörper überein.

Nur ist diese Auffassung zu erweitern: Die Existenz von Chromoisomeren im festen Zustand (z. B. die eines roten und eines grünen wasserfreien Azophenols) nötigt zu der Annahme, daß sich aus den optisch identischen Stereoisomeren durch verschiedene, von der Konfiguration beeinflusste Betätigung von Nebervalenzen im festen Zustand Valenzisomere von verschiedener Stabilität bilden; diese erzeugen ver-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 1816 [1909].

²⁾ Diese Berichte 43, 1651 [1910].

schiedene Farbe — und damit die verschiedenen Chromoisomeren. Unter dem Einfluß der Lösungsmittel werden aber die Nebenvalenzbindungen in beiden stereoisomeren Reihen wieder gleichartig und dadurch Lösungsgleichgewichte von Stereoisomeren mit identischer Nebenvalenzbindung, also von Homochromisomeren, gebildet.

400. A. Hantzsch:

Berichtigungen zu meiner Arbeit über isomere Nitraniline.

(Eingegangen am 5. August 1910.)

In meiner kürzlich veröffentlichten Arbeit über chromoisomere und homochromisomere Nitraniline¹⁾ finden sich einige Versehen und Druckfehler, die hiermit berichtigt werden sollen.

Erstens ist das von mir auf S. 1673 als neu angeführte symmetrische Nitro-phenylendiamin bereits von B. Flürsheim²⁾ beschrieben worden, worauf mich der Autor freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Zweitens sind folgende Druckfehler zu korrigieren: S. 1666 Zeile 24 von oben ist statt (»labiles Gelb?«) zu setzen »sowie labiles Gelb«; S. 1675 Zeile 14 von unten sollte heißen: bei 120° (nicht 129°) werden die Krystalle dunkler und schmelzen bei 128—129° (nicht bei 128—120°); auf S. 1679 sind die Pfeile im Diagramm folgendermaßen zu vertauschen: Stabiles Gelb \rightleftharpoons Stabiles Orange; was schon aus dem Text hervorgeht; S. 1683 vorletzte Zeile sollte stehen 2,4-Dinitro-diphenylamin statt 2,4-Trinitro-diphenylamin. Sodann sei zu der Bemerkung von M. Busch³⁾ hinzugefügt, daß ich an der Arbeit von ihm und Pungs nur »gerügt« habe, einige neue verschiedenfarbige Modifikationen von Nitranilinen im Titel einer Abhandlung als Isomere zu bezeichnen, ohne die Isomerie zu diskutieren, geschweige denn nachzuweisen. Schließlich konnte auch der erst von mir gelieferte Beweis überhaupt nicht, wie es in der zitierten Notiz dargestellt wird, durch die sehr einfachen Molekulargewichtsbestimmungen, sondern nur durch den recht schwierigen Nachweis der gesonderten Existenz verschiedener Formen in Lösung erbracht werden.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 1662—1685 [1910].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **71**, 539.

³⁾ Diese Berichte **43**, 2070 [1910].