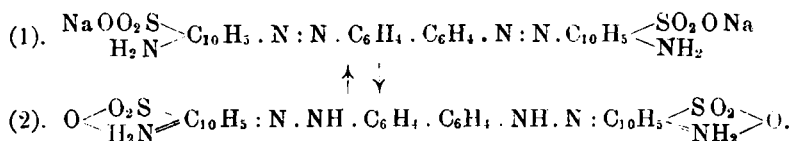


## Mitteilungen.

### 22. A. Hantzsch: Blaue und rote Kongofarbstoffsäure; ein Beitrag zur Theorie der Indicatoren.

(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Der Kongofarbstoff dient bekanntlich als Indicator auf Grund der Tatsache, daß das Kongorot, das Natriumsalz der Benzidin-disazonaphthylamin-sulfonsäure in wäßriger Lösung beim Ansäuern durch Übergang in die freie Kongofarbstoffsäure blau wird. Zur Erklärung dieses Farbumschlages schien, ähnlich wie früher beim Helianthin, die übliche nächstliegende Annahme zu genügen, wonach das Kongorot-Salz ein echter Azokörper von der Formel (1), die blaue Säure dagegen ein chinoider Stoff ist, der in festem Zustand als ein inneres Salz von der Formel (2) besteht:



Diese weitverbreiteten Ansichten über die Azo-Indicatoren sind indessen schon nach meinen Untersuchungen über Helianthin<sup>1)</sup> nicht aufrecht zu erhalten; ihre Unhaltbarkeit läßt sich noch anschaulicher beim Kongofarbstoff auf Grund der folgenden Tatsachen nachweisen: Außer der blauen Kongosäure besteht eine gleich zusammengesetzte, also isomere rote Kongosäure. Diese rote Säure ist auch im festen Zustande, obgleich wahrscheinlich durch etwas isomere blaue Säure verunreinigt, zu isolieren; sie ist in reinem Zustande in den bereits bekannten roten Lösungen der blauen Säure in Alkohol<sup>2)</sup> oder Aceton enthalten, wie sich aus dem Nachweis der optischen Identität dieser roten Säurelösung mit der roten Natriumsalzlösung ergibt.

Aber auch die üblichen Annahmen über die Bedingungen des Farbumschlages und die Ursache der Empfindlichkeit von Indicatoren sind nach den folgenden Beobachtungen sehr wesentlich zu modifizieren. Während die wäßrige Lösung des Kongorots schon durch Kohlensäure nach blau umschlägt, bleibt die alkoholische Lösung auch nach Zusatz von überschüssiger Mineralsäure noch lange rot und wird erst bei relativ starkem Ansäuern durch braune Zwischenfarbtöne rein blau; ebenso wird, was noch frappanter wirkt, eine

<sup>1)</sup> B. 46, 1537 [1913].

<sup>2)</sup> Scholz, Z. El. Ch. 10, 549 [1904].

durch Mineralsäure gebläute wäßrige Kongofarbstofflösung durch Zusatz genügender Mengen von Alkohol oder Aceton wieder rot. Der Kongofarbstoff ist also in alkoholischer Lösung, ja schon in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Alkohol überhaupt kein Indicator für Säure oder Alkali bezw. H- oder OH-Ion. Unter gewissen später zu präzisierenden Bedingungen verläuft sogar der Farbumschlag rot → blau in derartig angesäuerten wäßrig-alkoholischen Lösungen wie ein Zeitphänomen nach Art der intramolekularen Umlagerungen.

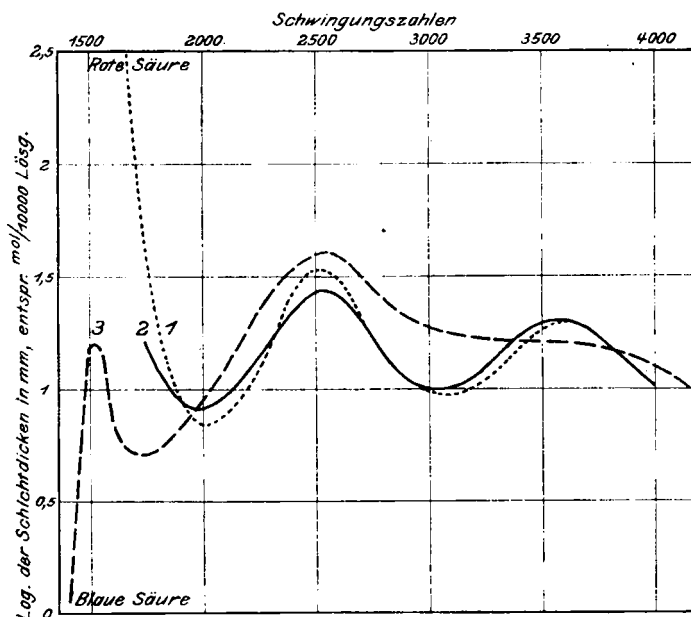
Schon hieraus, und vor allem aus der bereits oben erwähnten optischen Identität des weitgehend ionisierten Natriumsalzes mit der in Alkohol kaum ionisierten, in ihm wohl überwiegend als inneres Sulfonat gelösten Säure bestätigen sich die schon aus meinen früheren optischen Untersuchungen hervorgehenden Sätze auch bei einem Indicator: daß sowohl die Dissoziation als auch die Salzbildung bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung optisch indifferente Vorgänge sind — oder mit anderen Worten, daß Säure, Alkalisalze und Ionen von völlig gleicher Konstitution auch optisch identisch sind.

Alle diese Lösungen lassen sich aber auch, wenigstens unter gewissen Bedingungen, zufolge ihrer ultramikroskopischen Untersuchung optisch leer, also moldispers und nicht kolloid erhalten; sie verändern ferner beim Übergang in den kolloidalen Zustand ihre Farbe nicht nach Art des Indicator-Farbumschlags; denn die Farbe wird hierbei höchstens graduell schwach nuanciert, und zwar zweifellos durch die starke Oberflächenreflexion der grobdispersen Teilchen, die auch der festen Kongosäure eigentümlich ist. Aus diesen Tatsachen folgt: die Farbumschläge der Indicatoren können nicht, wie dies noch jetzt in einigen und zwar gerade in sonst modernen Lehrbüchern geschieht, physikochemisch auf Veränderungen des Dissoziationsgrades oder, wie das neuerdings versucht worden ist<sup>1)</sup>, kolloidchemisch auf Veränderungen des Dispersitätsgrades, sondern nur rein chemisch auf Veränderung der Konstitution, also auf Isomerie zurückgeführt werden. Isomere Indicatoren sind also in Form der roten und blauen Kongosäure auch isoliert worden; sie bilden, ähnlich den zahlreichen chromoisomeren Salzen, aber auch ähnlich den Keto-Enol-Isomeren, in Lösung Gleichgewichte, deren Lage in erster Linie durch die spezifische Natur der Lösungsmittel, und erst in zweiter Linie durch die Anwesenheit von Säure oder Alkali, d. i. die Konzentration von H- oder OH-Ion, bedingt wird. Denn auch bei Abwesenheit von Säure

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Z. f. Kolloidchem. 10, 97 [1912]: vergl. hierzu A. Hantzsch, ebenda 15, 79 [1914].

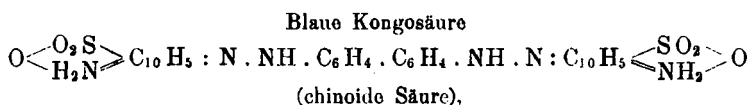
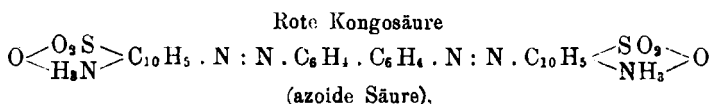
oder Alkali lassen sich je nach der Natur der Medien von der Kongofarbstoffsäure die zwei farbverschiedenen (blauen und roten) Lösungen herstellen, deren eine die Farbe bzw. Lichtabsorption des Indicators in wäßrigem Alkali, und deren andere die Farbe des Indicators in wäßriger Säure besitzt. Die Anwendung derartiger Chromoisomere (wie Kongo und Helianthin) als Indicators, ist also auf wäßrige Lösungen beschränkt und beruht dann darauf, daß in rein wäßriger Lösung, aber nur in dieser, das eine Chromoisomere »alkalisch stabil« und das andere »säure stabil« ist. Die bekannte Unempfindlichkeit vieler Indicators bei Anwesenheit von Alkohol beruht also nicht, wie bisher meist angenommen, auf Veränderungen des Dissoziationsgrades in wäßrigen alkoholischen Lösungen, sondern darauf, daß in diesen die Lösungsgleichgewichte der beiden Chromoisomeren sich durch H- bzw. OH'-Ionen nicht so schnell einseitig zugunsten eines der beiden Isomeren verschieben.

Tafel.



- 1 { Kongorot = Na-Salz (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.ONa) in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH.
  - { Rote Kongosäure = Na-Salz + n SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> » » .
  - 2   »        = Na-Salz + 3 n SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> »   » .
  - 3 Blaue Kongosäure = Na-Salz + n - 3 n SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O.
- (n — empirische Menge SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, welche die rote Na-Salz-Lösung in H<sub>2</sub>O blau färbt).

Über die Art der Isomerie zwischen roter und blauer Kongosäure gibt der optische Vergleich eine andere Auskunft als über die Isomerie zwischen gelbem und rotem Helianthin. Während die zwei Heliantbine einander optisch sehr ähnlich, aber von den echten azobenzol-ähnlichen Salzen,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 X$  wesentlich verschieden sind und am einfachsten beide als chinoide Formen, und zwar als valenzisomere chinoide Ammonium-Salze aufgefaßt werden können (s. auch die folgende Arbeit), sind rote und blaue Kongosäurelösungen, wie die obige Tafel zeigt, zwar im Ultraviolett sehr ähnlich, aber im sichtbaren Spektralgebiet prinzipiell verschieden: die Kurve der roten Säure steigt stark nach oben, die der blauen Säure sinkt so stark, wie bisher überhaupt noch nicht beobachtet, nach unten. Man wird danach eine weitgehende konstitutive Verschiedenheit dieser beiden »Chromoisomeren« anzunehmen haben und kann daher die übliche Auffassung von der azoiden Natur des roten Salzes und der chinoiden Natur der blauen Säure auch auf die Isomerie der mit dem Salze optisch identischen roten Säure und der blauen Säure übertragen im Sinne der Formeln:



wobei natürlich der dissoziierte Anteil sich nicht von den inneren Salzen, sondern gleich dem Natriumsalz von den freien Amino-Sulfonsäuren ableitet. Vielleicht ist der optische und chemische Unterschied der beiden Azo-Indicatoren Helianthin und Kongo darauf zurückzuführen, daß Helianthin parachinoide, Kongo orthochinoide Formen liefert.

Wie die obige Tafel ferner zeigt, wird die Absorption des Kongo-rots in Alkohol selbst durch starken Überschuß von Schwefelsäure nur sehr wenig verändert: die rote Kongosäure geht also in Alkohol-lösung durch starke Säuren nur sehr langsam in die blaue Säure über.

Spezielles über rote und blaue Kongo-Lösungen und ihre wechselseitigen Übergänge.

Alle alkalischen Lösungen, also die der Salze, sind rot, werden jedoch von der Natur des Lösungsmittels ein wenig beeinflusst. So sind die Lösungen des Dinatriumsalzes auch bei Anwesenheit von viel

Alkali, also bei völligem Ausschluß von Hydrolyse, zwar in Alkohol rein rot, in Wasser bezw. verdünntem Alkali aber bräunlichrot. Doch ist die Absorptionskurve dieser Lösung von der auf der obigen Tafel angeführten so wenig verschieden, daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Auch durch Überschuß von Alkali bis zur beginnenden Ausflockung wird die Farbe nicht verändert. Sehr stark sind aber Farbe und Absorption der Kongosäure-Lösungen von der Natur der Lösungsmittel, etwas auch von der Temperatur abhängig; man erhält dann bisweilen Lösungsgleichgewichte, die sich durch Mischfarben (braunstichig bis dunkelbraun) anzeigen. Schon die durch möglichst genaue Neutralisation von 1 Mol. des reinen Dinatriumsalzes mit 2 Mol. Salzsäure (mindestens in der molekularen Verdünnung  $v = 4000$ ) erhaltenen wäßrigen Lösungen sind rotstichig blau, enthalten also noch etwas rote Säure und nehmen erst durch weiteren geringen Säureüberschuß die violettblaue Farbe an, die bei der Anwendung des Kongos als Indicator sich stets herstellt und auch bei weiterem Säureüberschuß bestehen bleibt. Die aus der frisch gefällten festen Kongosäure erhaltlichen, gleichfalls violett-blauen Kongosäure-Lösungen sind natürlich frei von Salzen, aber immer mehr oder minder kolloid. Optisch leere, salzfreie, blaue Lösungen erhält man nur, wenn man aus der frisch abgepreßten, festen, blauen Säure zuerst möglichst konzentrierte rote Aceton- oder Alkohollösungen bereitet und diese dann mit Wasser solange verdünnt, bis sie über rotbraun schließlich violettblau werden und bei weiterem Wasserzusatz optisch konstant bleiben.

Rote Kongosäure-Lösungen entstehen, wie erwähnt, aus der festen, blauen Säure durch Digerieren mit Methyl- oder Äthylalkohol und mit Aceton, in welchem letzterem sich die Säure leichter und auch noch mit etwas reiner roten Farbe löst, als in den Alkoholen; nur ist zu beachten, daß die schon an sich schwer lösliche, frisch gefällte und abgepreßte blaue Säure allmählich, wohl in Folge von Schrumpfung und Übergang in den krystallinischen Zustand, immer schwerer löslich wird. Aber auch nicht zu verdünnte, aus 1 Mol. Dinatriumsalz und reichlich 2 Mol. Salzsäure bereitete, wäßrige Lösungen werden durch fortgesetzten Zusatz von viel Alkohol erst braunrot und schließlich rein rot und bleiben dann optisch konstant. Wie sehr die Wirkung von Säuren auf den sogenannten typischen Indicatorumschlag rot  $\rightarrow$  blau gegenüber der Wirkung der Lösungsmittel zurücktritt, zeigen am deutlichsten folgende zwei Parallelversuche mit je 30 ccm einer mol./ $_{4000}$ -Lösung des Natriumsalzes in Wasser. Werden 30 ccm der Lösung mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, so schlagen sie schon durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zu-

satz von 6 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -alkoholischen Salzsäure in blau um; werden dagegen 30 ccm derselben Lösung mit Alkohol auf 250 ccm verdünnt, so bleibt die Flüssigkeit selbst nach Zusatz von 15 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -alkoholischen Salz- oder Schwefelsäure noch rein rot.

Zeitphänomene bei dem Übergang von roter in blaue Kongosäure lassen sich in wäßrig-alkoholischen, angesäuerten Natriumsalzlösungen beobachten. Beispiel: 30 ccm einer mol./4000-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes werden mit Alkohol auf 250 ccm verdünnt und dann mit 10—15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure versetzt; alsdann wird die anfangs noch rein rote Lösung rasch braunviolett, aber erst nach 3—5 Minuten rein blau. Nach längerem Stehen beginnt dann blaue Säure auszuflocken. Dieser letztere Umstand könnte allerdings vielleicht ein Zeitphänomen dadurch vortäuschen, daß die Ausflockung schon vor dem Sichtbarwerden einsetzt, die Lösung inhomogen macht und so das in ihr vorhandene Gleichgewicht (rote Säure  $\rightleftharpoons$  blaue Säure) durch Ausfallen der blauen Komponente nur scheinbar langsam zu ihren Gunsten verschiebt. Merkwürdig ist es auch, daß schwach angesäuerte, wäßrige, also blaue Lösungen durch Zusatz von viel Alkohol erst rasch rot, dann aber langsam wieder blau werden. Diese Erscheinung kann wohl nur so gedeutet werden, daß auch in den rot gewordenen Lösungen noch etwas blaue Kongosäure gelöst ist, aber durch die Mineralsäure langsam kolloidal gefällt, dadurch dem Lösungsgleichgewicht entzogen und wieder nachgebildet wird, so daß schließlich die Gesamtmenge in die grobdisperse blaue Säure übergeht.

Der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung der zwei Isomeren werde dadurch illustriert, daß wäßrig-alkoholische Lösungen, die zuerst durch Anwesenheit von etwas freier Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur von rot in blau übergegangen waren, beim Erhitzen wieder rot werden — was vielleicht allerdings auch dadurch geschehen sein könnte, daß die kolloidal suspendierte blaue Säure sich beim Erwärmen wieder als rote Säure löst.

Auch die aus frisch gefällter fester Kongosäure erhältlichen, äußerst verdünnten, blauen, wäßrigen Lösungen werden beim Erhitzen in Platin- oder Quarzgefäßen bisweilen (aber nicht immer) rot und beim Erkalten wieder blau<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In gewöhnlichen Glasgefäßen werden sehr verdünnte blaue Lösungen beim Kochen auch rot, bleiben alsdann aber auch beim Erkalten rot, weil sie durch Alkaliaufnahme in das Natriumsalz übergegangen sind — ein Vorgang, der sich übrigens als Vorlesungsversuch zur Demonstration der bekannten Eigenschaften des Glases eignet.

Spezielles über echte und kolloidale Kongolösungen sowie über Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad.

Obgleich der Kongofarbstoff auf Grund älterer ultramikroskopischer Untersuchungen als ein typisches Kolloid bezeichnet wird, ist doch das reine Natriumsalz schon vor einiger Zeit<sup>1)</sup> als Nicht-Kolloid erkannt worden, was mit Bezug auf eine kürzlich gemachte Bemerkung Wedekinds<sup>2)</sup> hervorgehoben werde. Und ebenso lassen sich nicht nur rote, sondern auch blaue Kongosäure-Lösungen optisch leer herstellen, wenn man von reinsten Präparaten, namentlich von wiederholt aus Alkohol umkrystallisiertem Natriumsalz ausgeht.

Die Lösungen des Natriumsalzes bleiben bei beliebig langem Stehen optisch leer, sowie, wenigstens anfangs, auch nach Zusatz von reinem Natron, flocken dann aber allmählich, und zwar um so rascher, je alkalreicher sie sind, das feste rote Salz aus. Nur sehr verdünnte Lösungen erscheinen bei großem Alkaliüberschuß (mol./20000-Lösungen in *n*-Natron) gelbstichiger als in Wasser, während schon mol./10000-Lösungen in *n*-Natron noch rot erscheinen. Diese geringen Veränderungen des Farbentons sind zweifellos auf solche des Dispersitätsgrades zurückzuführen, ebenso die schwache Abnahme der Persistenz des Farbbandes in stark alkalischen Lösungen. Die blauen und roten Lösungen der Kongosäure verhalten sich im Ultramikroskop verschieden. Die roten Alkohol- oder Aceton-Lösungen sind optisch leer, also moldispers, und bleiben es auch nach beliebig langer Zeit. Die blauen, nach obiger Vorschrift bereiteten, also einen minimalen Überschuß von Mineralsäure enthaltenden wäßrigen ca. mol./10000- bis mol./4000-Lösungen sind frisch hergestellt, ebenfalls nicht kolloid, zeigen aber nach kurzer Zeit das Tyndall-Phänomen, und zwar um so rascher, je mehr sie überschüssige Säure enthalten, und werden endlich, wie bekannt, vollkommen ausgeflockt. Auch diese starken Veränderungen des Dispersionsgrades rufen aber nicht eine Veränderung der Qualität, sondern nur bei Zunahme der festen suspendierten Partikelchen eine Veränderung der Intensität der Farbe und Lichtabsorption hervor — in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen von Pihlblad und The Svedberg<sup>3)</sup>: Das tiefe Absorptionsband rückt allmählich nach oben. Nach längerem Stehen werden diese anfangs violettblauen wäßrigen Lösungen der Kongosäure vor dem Ausflocken anscheinend grünblau und fluoreszierend und zeigen dann im Ultramikroskop einen intensiven grünlichgelben Lichtkegel. Diese optische Veränderung wird wahrscheinlich durch den

<sup>1)</sup> Donnan und C. Harries, Soc. 99, 1554; Bayliss, Proc. 81, 269.

<sup>2)</sup> B. 47, 2142 [1914].

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 81, 417 [1912].

stark grünen Oberflächenschimmer der in großen Partikeln suspendierten Kongosäure hervorgerufen, da der isolierten blauen (wie übrigens auch der roten) Säure dieselbe Eigenschaft zukommt.

Echte Lösungen der blauen Kongosäure von völliger optischer Konstanz sind die in konzentrierter Schwefelsäure; sie sind aus der festen Säure, aber auch aus dem roten Salze zu erhalten, unterscheiden sich ultramikroskopisch in keiner Weise von der konzentrierten Schwefelsäure und werden auch nach beliebig langer Zeit nicht kolloidal. Daß diese Lösungen wirklich die blaue Kongosäure enthalten, zeigt sich nicht nur durch deren Ausfällbarkeit auf Zusatz von Wasser, sondern noch deutlicher optisch dadurch, daß sie fast identisch mit den blauen wäßrigen Lösungen sind und nur zwischen 2500—3500  $\mu\mu$  ein wenig schwächer absorbieren — eine geringe Differenz, die vielleicht einer Salzbildung des Azostickstoffs mit der Schwefelsäure zuzuschreiben ist.

Aus alledem ergibt sich: Farbe und Lichtabsorption roter und blauer Kongolösungen werden durch Veränderung des Dispersitätsgrades nicht, oder wenigstens nicht wesentlich beeinflusst.

#### Blau und rote Kongosäure im festen Zustand.

Die feste blaue Säure, die aus den blauen wäßrigen Lösungen bekanntlich meist kolloidal ausflockt, kann, wie Schaposchnikoff und Bohojawlenki<sup>1)</sup> gezeigt haben, auch krystallisiert erhalten werden. Noch nicht bekannt ist, daß auch aus den roten Alkohol- oder Acetonlösungen durch reinen absoluten Äther die blaue Säure ausgefällt wird.

Auf die Existenz der festen roten Kongosäure deutet bereits eine Beobachtung der beiden soeben genannten Autoren hin, wonach durch die aus der frisch gefällten und vollkommen ausgewaschenen blauen Säure erhaltene blaue wäßrige Lösung (sowie auch durch die rote Alkohol- oder Acetonlösung) Filtrierpapier rot angefärbt wird, auch beim Trocknen rot bleibt und erst beim Betupfen mit Säure blau wird. Isoliert wurde die rote Säure zuerst auf Grund der Überlegung, daß man bei ihrer Darstellung Wasserstoffionen, also auch die von der Säure selbst erzeugten, möglichst ausschließen muß. Dies gelingt mit Hilfe des Pyridinsalzes, das man aus der Lösung der festen Säure in Pyridin leicht als rote mikrokristallinische Masse erhält. Beim Erhitzen auf 120—130° verliert es das gesamte Pyridin und hinterläßt einen der ursprünglichen blauen Säure gleiche Menge Rückstand, der wenigstens überwiegend aus der roten Säure besteht.

<sup>1)</sup> Z. Farbenindustrie 11, 303 und C. 1913, I 812.



0.1606 g blaue Säure in Pyridin gelöst; nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad und Erhitzen auf ca. 125° bis zur Gewichtskonstanz wurden wiedererhalten 0.1603 g rote Säure.

Hiermit ist zugleich schärfer als durch eine Analyse nachgewiesen, daß es sich um eine isomere Säure handelt, und nicht etwa um eine in den roten Lösungen enthaltene Alkohol- oder Acetonverbindung. Bequemer und einfacher, aber wegen der Schwerlöslichkeit der Kongosäure nur in kleiner Menge, erhält man die rote Form beim Eindunsten der säurefreien roten Alkohol- oder Aceton-Lösungen im Exsiccator.

Die nach beiden Methoden gewonnene Säure ist allerdings nie von der rein roten Farbe ihrer Lösungen und der des festen Natriumsalzes zu erhalten; sie ist immer dunkler, und zwar in dünnen Schichten etwa braunrot, in kompakten Massen dunkelbraun-violett. Diese dunklere Farbe ist zweifellos, wie dies für die braunroten Lösungen nachgewiesen worden ist, durch die Anwesenheit von etwas blauer Kongosäure bedingt. Daß aber diese braune Mischfarbe schon durch sehr geringe Mengen der blauen Form bedingt wird (die sich aus den roten Lösungen und auch beim Erhitzen durch partielle Isomerisation bildet), läßt sich dadurch nachweisen, daß rote Kongosäure-Lösungen schon durch Zusatz sehr geringer Mengen von blauer Kongosäure-Lösung braun werden. Sehr überzeugend wird dies auch für die feste Säure durch den folgenden einfachen Versuch veranschaulicht:

Man verdunstet etwas von der roten Alkohollösung in einer Porzellanschale und betupft den so in sehr dünner Schicht erhaltenen braunroten Rückstand mit Salzsäure, wodurch er sofort tief blau wird. Auch diese Rückverwandlung der roten in die blaue Säure findet, wie zu erwarten, ohne Gewichtsveränderung statt, ist also wirklich eine Isomerisation.

Die rote Säure bildet natürlich mit Alkoholen und Aceton nur rote Lösungen; in diesen Medien ist sie auch, namentlich wenn sie in der Kälte durch Abdunsten erhalten worden war, merklich leichter löslich, als die blaue Säure. Daß die durch Erhitzen des Pyridinsalzes gewonnene Säure schwerer löslich ist, dürfte wohl mit einer durch das Erhitzen hervorgerufenen Oberflächen-Schrumpfung zusammenhängen. Bemerkenswert ist endlich, daß sich die kalt bereitete rote Säure auch in reinem Wasser etwas, und zwar nicht mit blauer, sondern mit braunroter Farbe löst und daß dieses Lösungs-gleichgewicht von viel roter und wenig blauer Säure ebenfalls erst beim Ansäuern blau wird.

Das dem Kongofarbstoff homologe Kupplungsprodukt aus Tolidin, das Benzopurpurin, ist bekanntlich als Natriumsalz und in wäßrig-

alkalischer Lösung braunrot, schlägt aber beim Ansäuern nicht wie der Kongofarbstoff in Blau, sondern nur in Braunviolett um, und ist wegen dieser viel weniger ins Auge fallenden Farbdifferenz als Indicator nicht brauchbar. Aber auch hier sind die beiden Benzopurpursäuren nachzuweisen und genau so zu isolieren, wie die beiden Kongosäuren. Die in Wasser und Säure stabile braunviolette Benzopurpursäure wird, als das Analogon der blauen Kongosäure, wie diese erhalten und liefert unter denselben Bedingungen eine gleich den braunroten Salzen braunrote Benzopurpursäure, die also der roten Kongosäure entspricht. Doch wurden diese Versuche wegen des geringeren Farbunterschiedes der beiden Isomeren nicht weiter ausgedehnt.

Meinen früheren Privatassistenten, den HHrn. Dr. Kurt Voigt und Dr. Kurt Schönburg, statue ich für ihre wertvolle Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

### **23. A. Hantzsch: Weiteres über die Isomeren der Helianthine und der Amino-azobenzol-Salze.**

(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Die vorstehend mitgeteilte Isolierung zweier isomerer Kongosäuren hat mich veranlaßt, meine früheren Versuche<sup>1)</sup> zur Isolierung zweier isomerer Helianthine, also der gelben und roten Formen im festen Zustande wieder aufzunehmen. Wie ich gezeigt habe, wird das rote gewöhnliche oder »Dimethyl«-Helianthin zwar in allen nicht sauren Medien zu dem in den Alkalisalzen fixierten gelben Helianthin gelöst, ließ sich aber aus keiner dieser Lösungen im festen Zustande isolieren. Immerhin wird durch folgende Versuche die Existenz des gelben Helianthins mindestens sehr wahrscheinlich, allerdings nur bei Anwesenheit geringer Mengen von gelben Helianthinsalzen, z. B. Methylorange und vielleicht auch von noch geringeren Mengen des roten Helianthins. Hierbei wurde von der l. c. bereits erwähnten Beobachtung ausgegangen, daß beim Eindampfen der gelben, alkoholischen oder Aceton-Lösungen von Helianthin in Glasgefäßen bisweilen ein amorpher, braungelber Rückstand erhalten wird, aber nur dann, wenn durch die Glasmasse geringe Mengen von Natrium- und Calciumsalz des Helianthins gebildet worden waren. Derartige Produkte werden

<sup>1)</sup> B. 46, 1551 [1913].