

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 Benzopurpurinsäuren nachzuweisen und genau so zu isolieren, wie die beiden Kongosäuren. Die in Wasser und Säure stabile braunviolette Benzopurpurinsäure wird, als das Analogon der blauen Kongosäure, wie diese erhalten und liefert unter denselben Bedingungen eine gleich den braunroten Salzen braunrote Benzopurpurinsäure, 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.

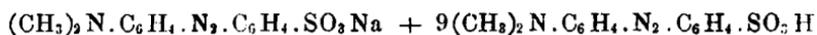
23. A. Hantzsch: Weiteres über die Isomeren der Helianthine und der Amino-azobenzol-Salze.

(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Die vorstehend mitgeteilte Isolierung zweier isomerer Kongosäuren hat mich veranlaßt, meine früheren Versuche¹⁾ 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

¹⁾ B. 46, 1551 [1913].

nun einfacher und sicherer als nach diesem auch wegen der Schwerlöslichkeit der Helianthine umständlichen Verfahren durch Eindampfen alkoholischer Lösungen von Helianthin mit geringen Mengen seines Natriumsalzes in Platin- oder Kiesel-Gefäßen gewonnen; durch Anwendung von Lösungen mit bekannter Konzentration ließ sich der zur Herstellung dieses braungelben Produkts nötige Minimalgehalt an Natriumsalz zu etwa 10 % bestimmen — was reichlich 9 Mol. Helianthin auf 1 Mol. Natriumsalz entspricht. Da nun die Existenz eines so komplizierten, sauren Salzes von der Formel:

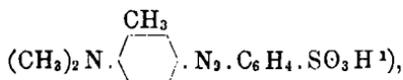


ganz unwahrscheinlich ist, handelt es sich hierbei wohl vielmehr um festes, gelbes Helianthin, das beim Abscheiden aus seinen gelben, alkoholischen Lösungen vor dem sonst stattfindenden Übergang in das in festem Zustande und gegen H-Ion stabile, rote Helianthin durch geringe Mengen des Natriumsalzes dadurch geschützt wird, daß letzteres als starker Elektrolyt die an sich geringe Dissoziation des schwach sauren, freien Helianthins und damit die Konzentration des die rote Form begünstigenden H-Ions in der alkoholischen Lösung praktisch auf Null herabdrückt. Der dunklere (braungelbe, nicht orange) Farbenton des festen Helianthins dürfte wohl, ähnlich wie der braunrote Ton der roten Kongosäure, durch eine sehr kleine Menge des dunkler farbigen Isomeren, also hier des roten Helianthins, hervorgebracht werden.

Das so erhaltene, von etwas Methylorange begleitete gelbe Helianthin löst sich in allen Lösungsmitteln erheblich leichter als rotes Helianthin, und zwar im Unterschiede von dem nach dem zuerst beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkt, ganz glatt, also ohne etwas rotes Helianthin zurückzulassen. Die Lösungen namentlich in Wasser sind braunstichig gelb und hinterlassen den festen Stoff stets als amorphe oder wenigstens nicht makroskopisch krystallinische Masse. Der Zersetzungspunkt liegt unscharf gegen 200°, also etwa 35° tiefer als der des roten Helianthins.

Die anderen, z. T. noch nicht beschriebenen Verwandten des gewöhnlichen oder Dimethyl-helianthins, nämlich Monomethyl-, Monoäthyl-, Monobenzyl- und Monomethoxy-helianthin, sowie Diäthyl- und Äthyl-benzyl-helianthin, endlich auch die im Benzolkern substituierten homologen Kuppelungsprodukte von *o*- und *m*-Toluidin mit Diazobenzolsulfonsäure (*o*- und *m*-Toluidin-azo-benzolsulfonsäure) verhielten sich ähnlich: neben den bisher einzig bekannten roten Formen konnten die gelben höchstens in unreinem Zustande isoliert werden.

Um so bemerkenswerter ist das abweichende Verhalten des in guter Ausbeute erhaltenen Kuppelungsproduktes aus Dimethyl-*o*-toluidin: Die Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzolsulfonsäure,



ist nämlich wie das einfachste Helianthin, die Anilin-azo-benzolsulfonsäure (l. c.) in der gelben Form stabil und in der roten Form labil. Die gelbe oder besser orangegelbe Form krystallisiert aus allen indifferenten, wäßrigen, gelben, und sogar aus angesäuerten, roten Lösungen in sehr schönen, glänzenden, dem gewöhnlichen Methylorange (Natriumsalz des gewöhnlichen Helianthins) zum Verwechseln ähnlichen Blättchen; die dunkelrote Form entsteht aus der gelben nur durch Reiben, ist aber doch viel beständiger, als die analog erzeugte rote Anilin-azo-benzolsulfonsäure, da sie sich nicht wie diese schon beim Anhauchen, sondern erst beim längeren Berühren mit kaltem Wasser, rasch natürlich mit heißem Wasser, in die gelbe Form zurückverwandelt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Ber. S 10.04. Gef. S 10.33, 10.04.

Die folgende Nebeneinanderstellung der festen chromoisomeren Helianthine zeigt deutlich, daß schon sehr geringe konstitutive Änderungen, wie Methylierung, die Stabilitätsverhältnisse der beiden Formen stark beeinflussen und direkt umkehren können.

Helianthin aus	Gelbe Form	Rote Form
Anilin	stabil	labil
Dimethyl-anilin (gewöhnliches Helianthin)	labil (rein unbekannt)	stabil
den meisten anderen Anilinbasen	sehr labil oder unbekannt	stabil
Dimethyl- <i>o</i> toluidin	stabil	labil

Gewisse Helianthine bestehen aber noch in einer dritten chromoisomeren Form. Wie außer den gelben und roten Amino-azo-benzolsalzen bisweilen auch noch fast schwarze, graphitähnliche Salze existieren (l. c. S. 1552), so gibt es nicht nur gelbe und rote, sondern

¹⁾ Obgleich die Helianthine, wie ich nachwies, keine echten Azokörper, sondern wahrscheinlich chinoiden Isomere sind, sollen doch ihre bisher üblichen, vom Azotypus abgeleiteten Formeln und Benennungen der Einfachheit wegen stets beibehalten werden, solange sie nicht in Beziehung zu ihrer Konstitution gebracht werden.

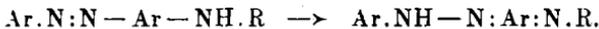
auch graphitähnlich-schwarze Helianthine. Und wie die dunkelfarbigsten Aminoazosalze nur aus solchen Aminoazokörpern entstehen, die noch mindestens ein bewegliches Aminowasserstoffatom enthalten, so lassen sich die fast schwarzen Helianthine analog nur aus den Monoalkyl- und Monobenzyl-helianthinen, nicht aber aus gewöhnlichem (Dimethyl-), Diäthyl- und Äthyl-benzyl-helianthin gewinnen. Die Bedingungen, unter denen sie sicher erhalten werden, lassen sich nicht ganz genau präzisieren. Sie entstehen in der Regel aus den als direkte Kuppelungsprodukte gebildeten roten Formen bei langsamer Ausscheidung aus warmen, schwach angesäuerten Lösungen, bezw. beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Lösungen, während beim raschen Abkühlen meist die ursprünglichen violett-schimmernden, roten Formen wieder auskrystallisieren.

So wurden schwarze Formen erhalten von Monomethyl-, Monoäthyl-, Monoamyl- und Monobenzyl-helianthin.

Analyse des schwarzen Monomethyl-helianthins:
Ber. N 14.43. Gef. N 14.29.

Analyse des schwarzen Monoäthyl-helianthins:
Ber. N 13.77, S 10.52.
Gef. » 13.41, » 10.92, 10.73.

Dadurch, daß nur Helianthine mit einem beweglichen Wasserstoffatom, ähnlich wie die analog konstituierten Amino-azosalze, sich zu fast schwarzen Formen umwandeln können, wird meine für die letzteren (l. c. S. 1553) entwickelte Annahme gestützt, daß diese dunkelfarbigste Reihe durch Wanderung dieses Amin-Wasserstoffes an einen Azo-Stickstoff, also durch Bildung eines Anilino-chinondiimins erzeugt wird; was am einfachsten für die freien Aminoazobenzole folgendermaßen darzustellen ist:



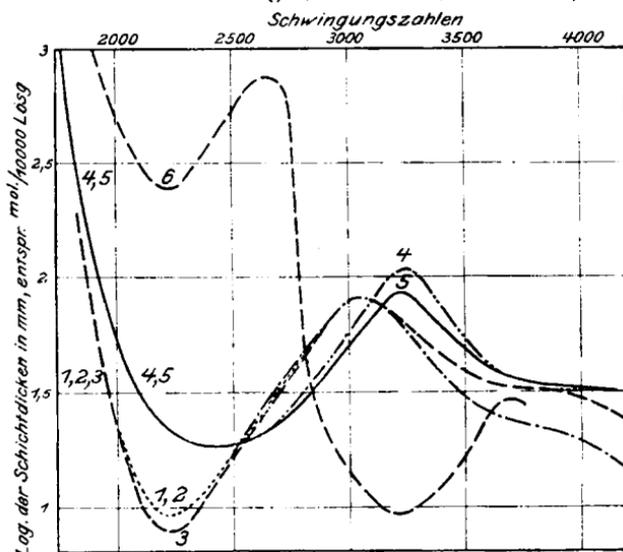
Wird nun bei den Salzen nicht, wie dies l. c. S. 1553 angenommen worden war, die Säure an den Anilinostickstoff, sondern an das benachbarte Stickstoffatom angelagert, was wegen dessen besonders ungesättigten Zustandes wohl wahrscheinlicher ist, so erhalten die graphitähnlichen Aminoazosalze die Formel (1) und die graphitähnlichen Helianthine die analoge Formel (2):



Die graphit-ähnlichen Helianthine können ebensowenig wie die graphitähnlichen Aminoazosalze in Lösung bestehen; sie verwandeln sich hierbei je nach der Natur der Lösungsmittel in die gelben oder roten Formen bezw. in ein Gleichgewicht derselben.

Die optische Untersuchung der homologen Helianthine in ihren gelben und roten Lösungen hat — mit einer bemerkenswerten Ausnahme — ihre große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen (Dimethyl-) Helianthin ergeben. Wegen dieser Ausnahme müssen diese Verhältnisse eingehender behandelt werden.

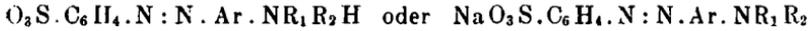
Tafel I.
Gelbe Helianthinlösungen, in Natron (und Alkohol).



- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 1 Helianthin aus Monomethyl-anilin | 4 Hel. aus <i>m</i> -Toluidin |
| 2 » » Monoäthyl-anilin | 5 » » <i>o</i> -Toluidin |
| 3 » » Monobenzyl-anilin | |
- in NaOH; in C₂H₅.OH sehr ähnlich mit unregelmäßigen Abweichungen.
6 C₆H₅.N:N.C₆H₄.N(CH₃)₂X.

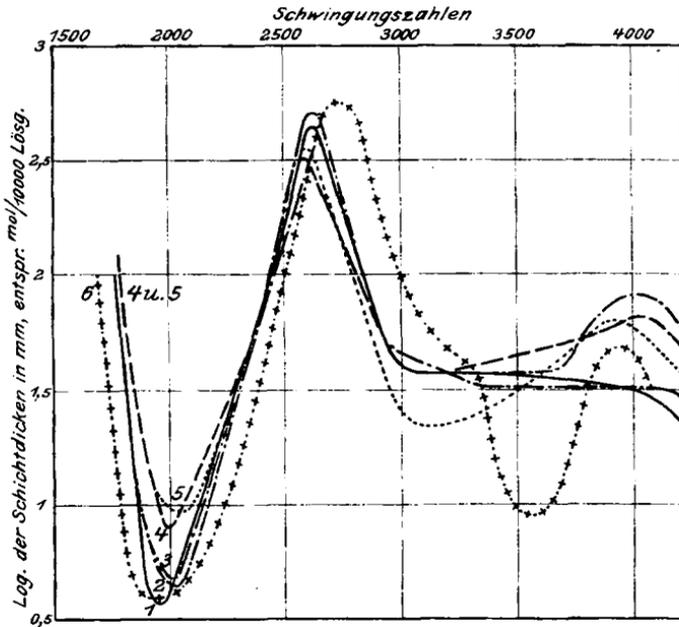
Alle gelben Helianthin-Lösungen sind ohne Ausnahme einander optisch sehr ähnlich; gleich dem gewöhnlichen Helianthin (l. c. S. 1540) absorbieren sie in den gelben alkoholischen und den gelben alkalischen Lösungen nur sehr wenig verschieden. Da einige wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol nicht genügend genau optisch untersucht werden konnten, sind auf Tafel I die Kurven der stets in genügender Konzentration herstellbaren Lösungen der einfachsten Homologen in wässrigem Alkali dargestellt worden. Wie wenig und regellos diese Homologen des gewöhnlichen Methylorange (des Helianthin-Natriums) von den freien, gelben Helianthinen in Alkohol optisch abweichen, geht daraus hervor, daß das Monoäthylhelianthin in alkalischer Lösung etwas schwächer als im freien Zustande absorbiert, sich also optisch gerade umgekehrt wie das isomere gewöhnliche (Dimethyl-)

helianthin (l. c. S. 1540) verhält, und daß das Helianthin aus *o*-Toluidin in beiden Lösungen optisch so gut wie identisch ist — ein neuer Beweis dafür, daß Salzbildung bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung auch keine wesentliche optische Veränderung hervorbringt. Alle diese gelben Helianthinlösungen absorbieren aber völlig verschieden von den gleichfalls gelben, aber optisch azobenzol-ähnlichen Halogenalkylaten des Dimethylamino-azobenzols, den Azobenzol-trimethylammoniumsalzen $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_3X$; sie sind also sicher weder im freien Zustande, noch als Alkalisalze von einfacher, azoider Struktur im Sinne der Formeln:



Die roten Helianthin-Lösungen (in mehr oder minder stark saurer Lösung) sind aber optisch nicht sämtlich einander so ähnlich

Tafel II.
Rote Helianthinlösungen; in verdünnter HCl.



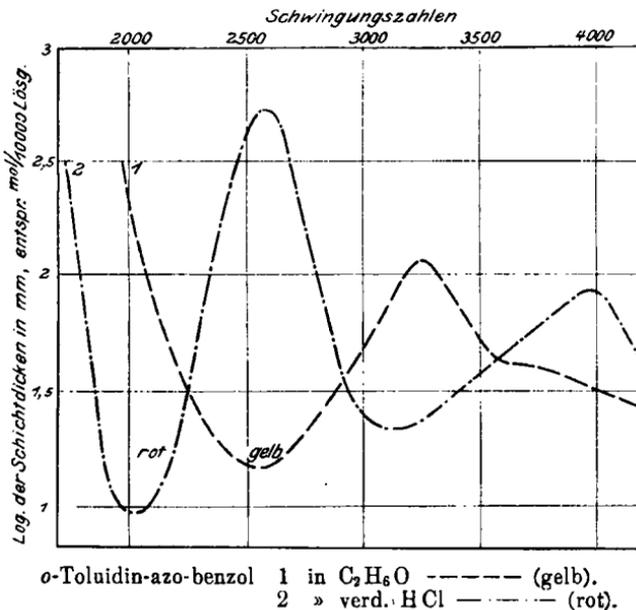
- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1 Helianthin aus Monomethyl-anilin. | 4 Hel. aus <i>m</i> -Toluidin. |
| 2 » » Monoäthyl-anilin. | 5 » » <i>o</i> -Toluidin. |
| 3 » » Monobenzyl-anilin. | 6 Fuchsin. |

wie die gelben. Optisch normal, d. i. sehr ähnlich dem gewöhnlichen Helianthin in verdünnter Säure, sind allerdings die meisten Homologen, wie Tafel II veranschaulicht: sie besitzen das durch seine tiefe Lage

charakteristische, dem des Fuchsin's äußerst ähnliche »Farbband«, und sind danach sicher gleich dem Fuchsin von chinoider Struktur im Sinne der Formel $O_3S.C_6H_4.NH.N:Ar:NR_1R_2$; was wegen der

nachher zu behandelnden Ausnahmen festzustellen nicht überflüssig war. Der Vergleich beider Tafeln zeigt aber auch, daß alle gelben Helianthinlösungen den hier beschriebenen roten Lösungen optisch sehr ähnlich sind. Auch die ersteren besitzen bereits ein für die letzteren charakteristisches, tiefes Farbband; dieses ist nur bei den roten Lösungen natürlich nach dem Rot zu verschoben, außerdem aber noch etwas tiefer, schmaler und spitzer geworden.

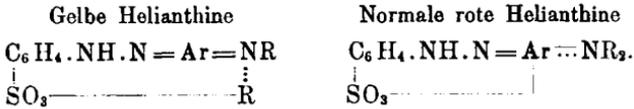
Tafel III.



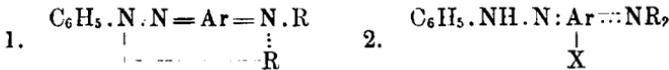
Tafel III bestätigt diese Ähnlichkeit mit Rücksicht auf die alsbald zu behandelnden optisch abnormen Lösungen auch für das gelbe o-Toluidin-azo-benzol und sein rotes Hydrochlorid.

Die Ähnlichkeit der Absorption aller gelben Lösungen mit der der roten Lösungen ist natürlich der Ausdruck der chemischen Ähnlichkeit. Alle gelben Helianthinlösungen enthalten also sicher nicht im Sinne der älteren Auffassungen echte azoide Stoffe; und die gelben Helianthine sind am einfachsten wegen ihrer Ähnlichkeit mit den roten chinoiden Formen bereits selbst als chinoiden innere Salze anzusehen.

Danach sind sie strukturidentisch mit den roten Helianthinen; und die beiden Chromoisomeren wahrscheinlich als valenzisomere innere Ammoniumsalze, also ähnlich den chromoisomeren Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen¹⁾ zu deuten: die obige Strukturformel der inneren chinoiden Sulfonate wird zu den folgenden beiden valenzisomeren Formeln aufgelöst und den beiden Chromoisomeren zugewiesen:



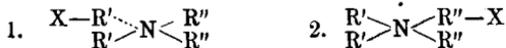
Auch die freien gelben Aminoazobenzole erscheinen danach als Chinoide im Sinne der folgenden Formel (1), ihre roten Salze also als Verbindungen des valenzisomeren Typus im Sinne der Formel (2):



Diese Auffassung, die sich auch darauf stützt, daß die Halogenalkylate des Dimethylamino-azobenzols, die Azobenzol-trimethylammoniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{X}$, tatsächlich echte azoide Salze im Sinne dieser Formel sind, weil sie die Azobenzol-Absorption zeigen, wird nun dadurch bestätigt, daß das Aminoazobenzol und das Helianthin aus Dimethyl-*o*-toluidin sich bei der Bildung roter Formen ganz anders als alle anderen Homologen verhalten und die diesen Salzen entsprechenden azoiden Formen erzeugen.

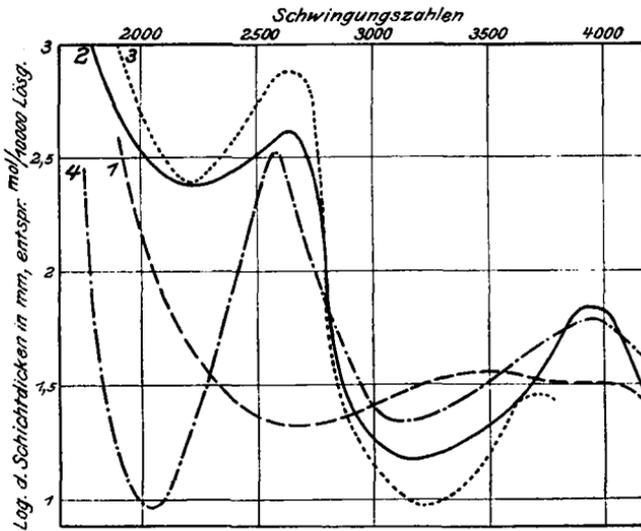
Wir betrachten zunächst das hierher gehörende Helianthin, die sogenannte Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzolsulfonsäure. Dieser Stoff fällt zunächst schon dadurch auf, daß ihm die Indicator-Natur aller übrigen Helianthine abgeht. Denn die gelbe Farbe seiner wäßrig-alkalischen Lösung schlägt beim Ansäuern gar nicht scharf, sondern erst bei sehr großem Überschuß von Säure langsam und allmählich schwach nach Rot um; er ist sodann auch kein Farbstoff von der Art der übrigen Helianthine; denn unter den üblichen Bedingungen, unter denen letztere bekanntlich stark rot bzw. braunrot anfärben, erzeugt das Dimethyl-*o*-toluidin-Derivat nur eine schwach gelbe Farbe.

¹⁾ B. 44, 1783 [1911]; wonach in Weiterentwicklung von A. Werners bekannter Salmiakformel $\text{H}_3 \equiv \text{N} \cdot \text{H} - \text{Cl}$ strukturidentische Ammoniumsalze bei Verschiedenheit der am Stickstoff gebundenen vier Gruppen, z. B. von der Formel $(\text{R}_2' \text{R}_2'') \text{NX}$ in zwei Valenzisomeren existieren können:



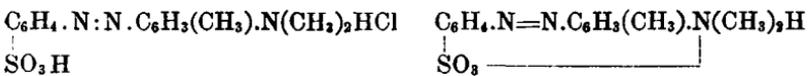
Diese Abnormität wird erklärt und tritt zugleich noch schärfer hervor durch die Absorptionskurven auf Tafel IV. Wie man sieht, ist zwar die freie Sulfonsäure und ihr Natriumsalz den übrigen gelben Helianthinlösungen optisch sehr ähnlich und danach auch analog konstituiert; aber in saurer Lösung wird das Farbband nicht, wie bei allen übrigen Helianthinen und sogar bei der nächst verwandten *o*-Toluidin-azo-benzolsulfonsäure (siehe Tafel III), nach links verschoben und vertieft, sondern, und zwar erst bei starkem Säureüberschuß (in konzentrierter Salzsäure) weit nach oben verschoben und sehr geschwächt.

Tafel IV.



- $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 1 in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ (sehr ähnlich in NaOH).
 „ „ „ 2 in HCl (azoides Salz).
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 3 in H_2O (azoides Salz).
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 4 in HCl (chinoides Salz).

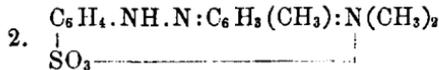
Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzolsulfonsäure in saurer Lösung absorbiert also ganz anders als die roten chinoiden Helianthine, aber ähnlich wie die Azobenzol-trimethylammoniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ und damit auch wie Azobenzol selbst. In den sauren Lösungen dieses Helianthins sind also, trotz ihrer roten Farbe, sicher azoide Formen enthalten, also das den eben erwähnten azoiden Salzen analoge Hydrochlorid (Formel 1a) bzw. das freie Helianthin als entsprechendes inneres azoides Salz (Formel 1b):



1a.

1b.

Die eingangs besprochene Chromoisomerie dieses Helianthins im festen Zustande (Existenz einer labilen roten Form neben der stabilen gelben Form) wird mit Rücksicht hierauf folgendermaßen zu deuten sein: die rote Form wird gleich den roten Lösungen azoid, also das innere Sulfonat der Formel (1b) sein, während die gelbe Form wegen ihrer viel stärkeren und den übrigen gelben Helianthin-Lösungen sehr ähnlichen Absorption die für die gelbe Reihe wahrscheinliche Formel (2) eines inneren chinoiden Salzes erhält:



Ähnlich dem Helianthin aus Dimethyl-*o*-toluidin verhält sich auch der entsprechende Aminoazokörper:

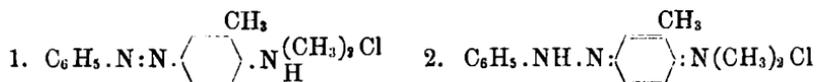
Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
bisher noch nicht beschrieben, wird auf die übliche Weise dargestellt und aus Alkohol in ganz licht gelben Nadelchen vom Schmp. 98° erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.12.

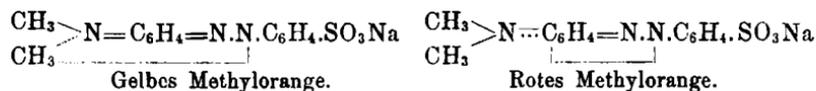
Sein Hydrochlorid, das aus konzentrierter Salzsäure schön kristallisiert, ist zwar auch rot, besitzt aber nicht den charakteristischen Oberflächenschimmer aller übrigen Aminoazosalze und ist vor allem, wie Tafel V zeigt, durch seine Absorption auch von den nicht strukturell nächst verwandten Salzen des Dimethylanilin-azo-benzols und des *o*-Toluidin-azo-benzols prinzipiell verschieden. Gegenüber den fuchsinähnlichen sehr tiefen »Farbbändern« dieser Salze ist sein Farbband nur ganz klein, und liegt so hoch, daß es einer mehr als hundertmal geringeren Farbtintensität entspricht, als das zum Vergleich angeführte Farbband des Hydrochlorids aus Dimethylanilin-azo-benzol. Da letzteres nur eine Methylgruppe im Kern weniger enthält, so ist dieser enorme optische Unterschied zweier homologer Salze natürlich wieder nur chemisch, also durch deren verschiedene Konstitution zu erklären:

Das Hydrochlorid des Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzols besitzt wegen des in ihm nachgewiesenen azobenzol-ähnlichen Bandes die Struktur der gleichfalls azobenzol-ähnlich absorbierenden, konstitutiv unveränderlichen Azobenzol-trimethylammoniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$, also die analoge azoide Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ und ist damit der erste Repräsentant der bisher unbekanntem echten Aminoazosalze. Diese sind übrigens, als echte Anilinsalze, viel stärker hydrolysiert, als die roten chinoiden Aminoazosalze, was die optische Untersuchung gleichfalls erkennen läßt. Denn

sekundär werden sich letztere in die von einer stärkeren Base abzuleitenden (weil weniger hydrolysierten) chinoiden Salze umlagern. Wenn also nur die azoiden Salze des Dimethyl-*o*-toluidinderivats (Formel 1) bestehen, so liegt dies daran, daß die drei dem Aminostickstoff benachbarten Alkyle als Schildwachen dem beweglichen Säure-Wasserstoffatom den Eintritt ins Innere des Moleküls und damit die Bildung der sonst stabileren chinoiden Salze (Formel 2) verwehren.



Bemerkenswert ist endlich auch eine Chromoisomerie des Methylorange, also des Natriumsalzes des gewöhnlichen Helianthins, die einfach durch Reiben erzeugt werden kann. Denn dieses orangefarbene Salz wird alsdann tief rot und ist in dieser roten Form an trockener Luft haltbar, wird aber beim Anhauchen wieder orangefarb. Da ein ähnlicher Farbumschlag bei dem einfachsten »Orange«, dem Natriumsalz der Anilin-azo-benzolsulfonsäure und ebenso beim Amino- und Dimethylamino-azobenzol durch Reiben nicht auftritt, also keine mechanische oder physikalische Ursache haben dürfte, so wird die Existenz zweier farbverschiedener Modifikationen des Methylorange wohl auch auf Chromoisomerie beruhen. Und da das Methylorange wegen seiner großen optischen Ähnlichkeit mit dem in Alkohollösungen vorhandenen gelben Helianthin gleich diesem sicher nicht die einfache azoide Formel $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ besitzt¹⁾, sondern wohl auch chinoid zu formulieren ist, so könnte die Chromoisomerie des Methylorange vielleicht ähnlich der der Helianthine eine Valenzisomerie sein und dann etwa durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Da die Gruppe SO_3Na natürlich für diese Chromoisomerie in jedem Falle unwesentlich ist, so deutet die Existenz von gelbem und rotem Methylorange auf die Möglichkeit hin, daß auch die Aminoazobenzole selbst außer in den bisher einzig bekannten gelben Formen noch in roten Chromoisomeren bestehen könnten, im Sinne der beiden Formeln:



Doch konnten rote Aminoazobenzole bisher noch nicht isoliert werden.

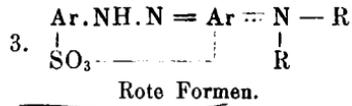
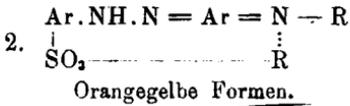
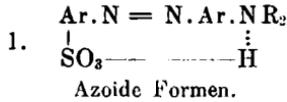
¹⁾ B. 46, 1537 [1913], s. auch die Tafeln I und II.

In kurzer Zusammenfassung lassen sich die etwas komplizierten Isomerie-Verhältnisse der Aminoazobenzole und Helianthine folgendermaßen darstellen:

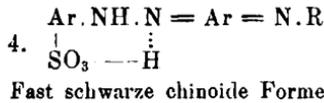
Es gibt im festen Zustande vier und in Lösung drei verschiedene Amino-azobenzolsalze und Helianthine: Erstens eine gelbe bis rote azobenzol-ähnlich absorbierende azoide Reihe (s. unten Formel 1), zu der außer den Azobenzol-trimethylammoniumsalzen bisher nur die Salze aus Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzol und das zugehörige Helianthin in stark saurer Lösung gehören. Zweitens besteht eine gleichfalls gelbe bis orange Reihe, aber von sehr viel stärkerer, den roten chinoiden Salzen ähnlicher Absorption; hierher gehören wohl die meisten festen gelben Amino-azobenzolsalze¹⁾, vor allem sicher das ätherlösliche Dimethylamino-azobenzol-oxalat²⁾ und als innere Sulfonate die gelben Alkohol-lösungen fast aller im festen Zustande roten Helianthine, sowie wohl auch die wenigen im festen Zustande gelben Helianthine. Diese zweite Reihe ist sicher nicht azid konstituiert und erhält, wenn man von komplizierten Nebenvalenz-Formeln absieht, am einfachsten eine chinoider Formel (s. unten Formel 2), der zufolge diese Reihe valenzisomer ist mit den nun folgenden Chromoisomeren. Diese dritte Reihe ist ausnahmslos tief rot, von stärkster, dem Fuchsin sehr ähnlicher Absorption und daher sicher von chinoider Struktur im Sinne der bekannten Formel $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NR}_2 \text{X}$; diese Strukturformel liefert zwei Formeln valenzisomerer Ammoniumsalze (s. unten Formel 2 und 3), von denen also die erstere, wie eben erwähnt, den gelben chinoiden Salzen, und die letztere den roten chinoiden Salzen zuzuteilen sein dürfte. Zu dieser dritten Reihe gehören alle roten Amino-azobenzolsalze und alle roten Helianthine, bzw. deren rote Lösungen, natürlich mit Ausschluß der Derivate des Dimethyl-*o*-toluidins. Viertens existiert, aber nur im festen Zustande, eine fast schwarze, graphitähnliche Reihe von Aminoazosalen und Helianthinen, jedoch nur bei Vorhandensein mindestens eines beweglichen Amin-Wasserstoffatoms. Deshalb wird diese dunkelfarbigste Reihe wahrscheinlich durch Verschiebung dieses Atoms gebildet und könnte danach etwa im Sinne der unteren Formel (4) ebenfalls chinoid, aber den valenzisomeren Reihen (2) und (3) strukturisomer sein. Die Isomeren der Helianthine als innerer Sulfonate können daher analog denen der Aminoazobenzolsalze etwa folgendermaßen formell dargestellt werden, wenn $\text{Ar} = \text{Benzolrest}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff, und Punktierung . . . Nebenvalenzbindung am Ammoniumstickstoff bedeutet:

¹⁾ A. Hantzsch, B. **41**, 1187 [1908].

²⁾ A. Hantzsch, B. **46**, 1543 [1913].



Chinoide Valenzisomere.



Zum Schluß sei darauf aufmerksam gemacht, daß die optische Untersuchung der Aminoazosalze und der Helianthine sehr einleuchtend zeigt, daß alle Schlüsse, die aus dem bloßen Vergleich der sichtbaren Farbe, aber ohne Berücksichtigung der Gesamtabsorption auch jetzt noch bisweilen, namentlich von H. Kauffmann in seinen eigenen Arbeiten und seiner »Valenzlehre« gezogen werden, unsicher sind und sogar unrichtig sein können. So sind die Halogenmethyle aus Dimethylamino-azobenzol (die Azobenzol-trimethylammoniumsalze) und die gelben Säuresalze des Dimethylamino-azobenzols gelb; beide sind aber von völlig verschiedener Absorption und daher auch trotz gleicher Körperfarbe von verschiedener Konstitution. Umgekehrt sind alle Hydrochloride aus Aminoazobenzolen rot, aber ebenfalls nicht alle von gleicher Konstitution; denn die Salze aus Azobenzol-dimethyl-*o*-toluidin sind trotz ihrer roten Farbe optisch den orange-gelben Azobenzol-trimethylammoniumsalzen sehr ähnlich und nur durch eine schwache Verschiebung des Spektrums nach dem Rot zu verschieden, also azoide Salze; während alle übrigen roten Formen völlig verschieden, nun zwar fuchsin-ähnlich absorbieren, und danach sicher chinoide Salze sind. Auch von hypsochromen und bathochromen Einflüssen bei der Salzbildung darf man kaum reden. So ist z. B. der Übergang des orange-gelben Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzols in das rote Hydrochlorid zwar dem Anschein nach ein bathochromer Vorgang; tatsächlich ist aber die Verschiebung der Gesamtabsorption, wie Tafel IV zeigt, nur in ihrem kleinsten, dem sichtbaren Gebiete bathochrom, aber im viel größeren Gebiete des Ultraviolett viel stärker hypsochrom. Auch diese Bezeichnungen sollten also aufgegeben werden, wenn sie nur auf dem Augenschein beruhen.

Meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. K. Schönburg danke ich für seine Mitwirkung bei dieser Arbeit bestens.