

eignete Menge  $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im siedenden Wasserbade längere Zeit erwärmt. Das blaßgrüne Salz wurde abfiltriert und im  $\text{CO}_2$ -gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

$\text{FeBr}_2$ , 2 aq. Ber. Fe 21.8, Br 62.8. Gef. Fe 21.7, Br 62.5.

Die Kurvenabschnitte B C geben demnach die Gleichgewichte der wäßrigen Lösungen mit dem Enneahydrat, C D diejenigen mit dem Hexahydrat, D E die mit dem Tetrahydrat und endlich F F die mit dem Dihydrat des Eisenbromürs als Bodenkörper wieder. Der kryohydratische Punkt der Lösung wurde durch graphische Interpolation bei  $t = -43.6^\circ$  und 42.25%  $\text{FeBr}_2$  ermittelt, der Umwandlungspunkt C des Enneahydrates in das Hexahydrat liegt bei  $29.3^\circ$ , der Umwandlungspunkt D des Hexahydrats in das Tetrahydrat bei  $+49.0^\circ$  und endlich der Umwandlungspunkt E des Tetrahydrates in das Dihydrat bei  $+83^\circ$ . Die gesättigte Lösung siedet bei  $132^\circ$  und enthält dann 70.2%  $\text{FeBr}_2$ .

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß alle Hydratations-Stufen des Eisenbromürs von rein grüner Farbe sind. Das im Handel als „rötliches, hygroskopisches Pulver“ befindliche Ferrum bromatum verdankt seine Farbe einem mehr oder minder beträchtlichen Ferri-Gehalt.

#### 145. A. Hantzsch: Über Ester der Amino-azobenzol-sulfonsäuren, $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ .

(Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Die bisher unbekanntenen Helianthin-ester darzustellen, war deshalb von theoretischem Interesse, weil sie die einzigen konstitutiv und daher auch optisch unveränderlichen Derivate dieser Indicatoren sind, so daß sie durch Vergleich ihrer Absorptionsspektren mit denen der freien Indicatoren und ihrer Salze mit Basen und Säuren wichtige Aufschlüsse über deren z. T. noch umstrittene Konstitution ergeben konnten. Von diesen Helianthin-estern konnten wenigstens die Methylester, freilich nur in sehr schlechter Ausbeute, sowohl aus den freien Säuren durch Behandlung mit Diazomethan als auch aus ihren Alkalisalzen durch Dimethylsulfat erhalten werden. Untersucht wurden von den im festen Zustand gelben Helianthinen die einfache Amino-azobenzol-sulfonsäure und die Dimethyl-*o*-toluidinazo-benzol-sulfonsäure; von den roten Helianthinen Mono-, Dimethyl- und Diäthylamino-azobenzol-sulfonsäure.

Alle reagieren mit sehr verschiedener Geschwindigkeit und mehr oder minder glatt, am schlechtesten das Dimethyl-Derivat. Und da wohl die früheren Versuche nur mit diesem wichtigsten Indicator, dem roten Dimethyl-helianthin angestellt wurden, ist es erklärlich, daß diese Ester bisher noch nicht erhalten worden sind. Relativ am besten läßt sich das Diäthyl-helianthin esterifizieren, weshalb diese Versuche zuerst besprochen werden mögen.

Diäthyl-helianthin-methylester,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ : 0.4 g Diäthyl-helianthin wurde in einem mit Bunsen-Ventil verschlossenen Kölbchen mit einer aus 1 ccm Nitroso-methyl-urethan bereiteten Lösung von Diazomethan in etwa 30 ccm Äther übergossen.

und unter öfterem Umschütteln etwa 36 Stdn. stehen gelassen. Obgleich eine Stickstoff-Entwicklung wegen der sehr langsamen Reaktion und großen Verdünnung nicht zu bemerken war, gab sich doch die Bildung des Esters — bei der Unlöslichkeit des freien Helianthins in Äther — daran zu erkennen, daß die Lösung sich rot gefärbt hatte. Sie wurde abgegossen und der Rückstand nochmals mit derselben Menge Diazo-methan-Lösung digeriert, wobei der Äther sich nochmals, aber schwächer rot färbte. Beim Verdunsten der vereinigten ätherischen Lösungen hinterblieben ca. 0.1 g rote Kryställchen, die beim Umkrystallisieren, am besten aus heißem Ligroin in ziegelroten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 125° erhalten wurden.

Der reine Ester ist ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol und Benzol und mit gelber Farbe löslich, nicht aber in Wasser. Chemisch verhält er sich wie alle Sulfonsäure-ester; er wird durch Natronlauge in der Kälte nicht und beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, aber durch Salzsäure sehr leicht zu violettrottem Diäthyl-helianthin verseift. Wegen des quantitativen Verlaufs dieses Prozesses diente er durch Bestimmung des Gewichtsverlustes zugleich zur Analyse und zum Nachweis, daß der Ester rein war.

Gewichtsverlust ber. für  $\text{CH}_2$ : 4.0%, gef. 3.9%.

Dimethyl-helianthin-methylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , wurde auf dieselbe Weise, jedoch in so geringer Menge erhalten, daß er nur dadurch als solcher erwiesen werden konnte, daß seine Löslichkeit und sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren sich von dem Ester des Diäthyl-helianthins nicht merklich unterschieden. Nur schmolz er beim Erhitzen nicht, sondern zersetzte sich erst gegen 280°.

Monomethyl-helianthin-methylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , vom Zersetzungspunkt 113° und Dimethyl-*o*-toluidin-azobenzol-sulfonsäure-methylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , vom Schmp. 77—78° entstehen in etwa gleicher Menge und verhalten sich auch ganz ähnlich wie der Ester des Diäthyl-helianthins. Dagegen bildet sich aus der gelben Amino-azobenzol-sulfonsäure und Diazo-methan nicht deren Methylester, sondern unter sehr lebhafter Stickstoff-Entwicklung als Hauptprodukt violettes Helianthin und nur spurenweise dessen Methylester, der durch seinen Zers.-Pkt. von 280° identifiziert wurde. Hiernach ist also fast nur die Aminogruppe dimethyliert, der Sulfonsäure-Rest aber kaum methyliert worden. Auffallend ist nur, daß das Monomethyl-helianthin durch Diazo-methan nicht merklich in das Dimethyl-Derivat übergeht.

Gelbe und rote Helianthine unterscheiden sich aber in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazo-methan nicht prinzipiell, da das rote Monomethyl-Derivat und das gelbe Dimethyl-*o*-toluidin-Derivat fast gleich schnell reagieren, während das rote Dimethyl-helianthin sich viel langsamer und unvollständiger als diese und besonders als das gleichfalls rote Diäthyl-Derivat esterifiziert.

Die Methylester der beiden letzteren wurden durch Reaktion ihrer Natriumsalze mit Dimethylsulfat folgendermaßen erhalten: 1.0 g Diäthyl-helianthin und 1.0 g = 3 Mol. vollkommen neutrales, mit Pottasche getrocknetes und dann im Vakuum destilliertes Dimethylsulfat wurden mit 10 ccm Toluol unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht, die Flüssigkeit dann in viel verd. Ammoniak gegossen, bis zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats

erwärmt und hierauf das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Alsdann wurde der gegen Ammoniak unempfindliche Ester nach dem Abfiltrieren aus Petroläther von demselben Schmp.  $125^{\circ}$  wie der aus Diazo-methan gewonnene Ester in einer Ausbeute von  $0.15 \text{ g} = 15\%$  erhalten.

Dimethyl-helianthin wurde durch Dimethylsulfat unter gleichen Bedingungen ebenso, wie durch Diazo-methan, nur spurenweise esterifiziert; doch schmolz auch sein mittels Dimethylsulfats gewonnener Methyl-ester bei  $280^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Absorptionsspektren dieser Ester sollen erst im Vergleich mit denen der freien Helianthine und ihrer Salze in der folgenden Arbeit behandelt werden.

Die obigen Versuche sind gemeinsam mit Hrn. Dr. Fritz Müller ausgeführt worden, dem hierfür bestens gedankt sei.

### 146. A. Hantzsch und W. Voigt: Über Amino-azobenzole und ihre Salze.

(Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Wie schon vor 20 Jahren mit Dr. Hilscher<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, bilden die Amino-azobenzole zwei verschiedenfarbige — gelbe und rote — Salze, von denen die ersteren als azoide und die letzteren als chinoide Salze formuliert worden sind:



Die gelben Salze können als die instabilen Isomeren bisweilen sogar durch Druck in die roten verwandelt werden.

Diese Auffassung bleibt als Grundlage der chemischen Theorie der Azo-Indicatoren — wonach das gelbe Dimethylamino-azobenzol (Dimethylgelb) beim Ansäuern in das rote chinoide Salz übergeht — in vollem Umfange bestehen; denn da die gelben Salze gleich den konstitutiv eindeutigen trimethylierten Salzen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}$  wegen deren großen optischen Ähnlichkeit mit Azobenzol auch nur azobenzol-ähnlich konstituiert sein können, können die „chromoisomeren“ roten Salze nur durch Verschiebung des einzig beweglichen Wasserstoffatoms der Säure entstanden sein und damit der obigen, chinoiden Strukturformel entsprechen. Dies ist deshalb nochmals zu betonen, weil nach Vorländer<sup>2)</sup> die von ihm aufgefundene Tatsache, daß das tetramethylierte Diamino-azobenzol (sog. Tetramethylgelb) ein blaues Monohydrochlorid, aber ein rotes, hellerfarbiges Dihydrochlorid erzeugt, mit der chinoiden Theorie deshalb unvereinbar sei, weil der bei Addition des zweiten Säure-Moleküls eingetretene Farbwechsel nur durch die Annahme einer weiteren chinoiden Umlagerung erklärt werden müßte, wofür jedoch die Strukturformel keine Möglichkeit mehr böte.

Allein derartige Farbaufhellungen, die auch bei vielen Farbstoffsalzen besonders der Triphenyl-methan-Reihe auftreten, sind allerdings nicht strukturchemisch, wohl aber komplexchemisch erklärt und formuliert worden: Die einfach-sauren Salze eines chinoiden Diamins enthalten merichinoide oder „konjugiert“-chinoide Kationen, in denen beide Aminoreste mit dem

<sup>1)</sup> B. 41, 1171 [1908].

<sup>2)</sup> B. 56, 1229 [1923].