

erwärmt und hierauf das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Alsdann wurde der gegen Ammoniak unempfindliche Ester nach dem Abfiltrieren aus Petroläther von demselben Schmp. 125° 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° 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. Hilscher¹⁾ 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.

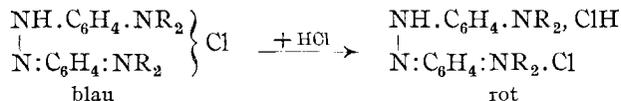
Diese Auffassung bleibt als Grundlage der chemischen Theorie der Azo-Indicatoren — wonach das gelbe Dimethylamino-azobenzol (Dimethylgelb) beim Ansäuern in das rote chinoide Salz übergeht — in vollem Umfange bestehen; denn da die gelben Salze gleich den konstitutiv eindeutigen trimethylierten Salzen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}$ 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 Vorländer²⁾ 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

¹⁾ B. 41, 1171 [1908].

²⁾ B. 56, 1229 [1923].

Anion in Beziehung stehen, während in den zweifach-sauren Salzen diese Konjunktion gelöst wird und so einfach-chinoide Salze unter Farbaufhellung entstehen. Wie z. B. aus dem grünen Malachitgrün-Monohydrochlorid das gelbe Dihydrochlorid, so entsteht analog aus dem konjugiert-chinoiden blauen Chlorid des Tetramethylgelbs das einfach-chinoide rote Chlorid nach folgender Formulierung:



Diese Erklärung der anscheinend optischen Anomalie ist auch deshalb vorzuziehen, weil sie auf verwandte Erscheinungen übertragen werden kann, z. B. auf die Tatsache, daß die farblosen Mononitrosalze $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO}_2\text{K}$ durch Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in die farbigen und viel stärker absorbierenden „konjugierten“ Dinitrosalze $\text{R} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$ übergehen, indem das Metall von beiden Nitrogruppen gebunden wird — während dies durch die Annahme Vorländers von „Addukten“ nicht erklärt werden kann.

Dagegen ist die Annahme des einen von uns³⁾, daß außer den gelben azoiden Amino-azosalzen noch viel stärker absorbierende — und deshalb auch für chinoid gehaltene — Salze existieren, wie schon A. Thiel⁴⁾ nachweis, nicht haltbar. Denn die nur sehr verdünnt herstellbare ätherische Lösung des violetten Dimethylgelb-Oxalates enthält nicht, wie angenommen wurde, ein gelbes Oxalat, sondern ist zufolge der Extinktionsmessungen Thiels fast vollständig in Amino-azobenzol und freie Säure gespalten.

Wir haben dies auch für konzentriertere ätherische Lösungen an den violetten, aber viel leichter löslichen Salzen der Tri- und Monochlor-essigsäure durch Molekulargewichts-Bestimmungen festgestellt:

Dimethylgelb-Trichlor-acetat.					
Äther:	Sbst.:	Δ :	M.-G. gef.:	M.-G. ber.:	Spaltung in %:
	0.3426 g	0.180 ⁰	225.15		72.5
17.8370 g	0.4281 g	0.220 ⁰	230.2	388.5	69.0
	0.4853 g	0.248 ⁰	231.2		68.0

Dimethylgelb-Monochlor-acetat.					
Äther:	Sbst.:	Δ :	M.-G. gef.:	M.-G. ber.:	Spaltung in %:
	0.1884 g	0.215 ⁰	161.1		98.2
19.4735 g	0.2325 g	0.265 ⁰	162.2	319.5	97.0
	0.2907 g	0.331 ⁰	162.4		96.7

Das Salz der schwachen Monochlor-essigsäure ist also selbst in konz. ätherischer Lösung so gut wie total und das der stärkeren Trichlor-essigsäure weitgehend in seine Komponenten gespalten. Hiernach besteht also, was vor 15 Jahren noch nicht bekannt war, eine der Hydrolyse analoge „Ätherolyse“, da durch Äther die Säuren nicht als solche in Freiheit gesetzt werden, sondern in Ätherate $\text{R} \cdot \text{COOH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ übergehen und zugleich als solche „inaktiviert“ werden. Dasselbe gilt damit natürlich für die viel verdünntere ätherische Lösung des Oxalates, wie auch optisch bestätigt wurde.

³⁾ B. 46, 1542 [1913].

⁴⁾ Fortschr. d. Chem., Phys. u. physikal. Chem. 18, 112 [1924].

Danach existieren also gelbe chinoide Salze nicht, und damit ist auch meine hieraus gefolgerte Annahme, daß das freie Amino-azobenzol eine den Chinonen ähnliche Konstitution haben könnte, erledigt.

Aber wie der Äther eine „Ätherolyse“ durch Spaltung dieser Salze in die Ätherate von Säuren und auch in die Ätherate der Amino-azobenzole erzeugt (wie unten nachgewiesen werden wird), so bewirkt auch der Alkohol eine Alkoholyse der roten Salze. Hieraus ergeben sich Schlüsse auf deren verschiedene Stabilität und damit auch auf ihre Brauchbarkeit als Indikatoren, was vor allem für Amino-azobenzol und Dimethylamino-azobenzol wichtig ist.

Wie die Figuren 1 und 2 zeigen, sind die Hydrochloride beider Basen in n_{10000} absolut-alkohol. Lösung optisch den freien Basen sehr ähnlich, also weitgehend gespalten. Erst durch überschüssige Säure werden sie schließlich

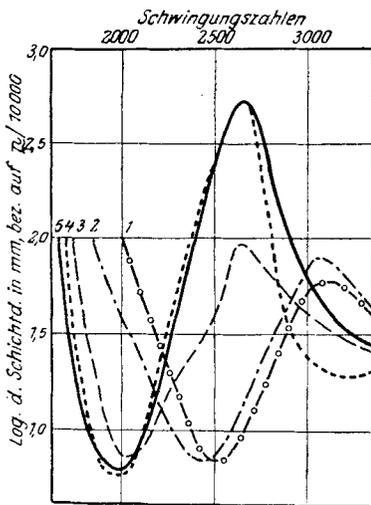


Fig. 1.

Amino-azobenzol

- Kurve 1 in Alkohol
- Kurve 2 „ 0,3-n. alkohol. Salzsäure
- Kurve 3 „ 0,5-n. „ „
- Kurve 4 „ 10,0-n. „ „
- Kurve 5 „ 16,0-n. „ „

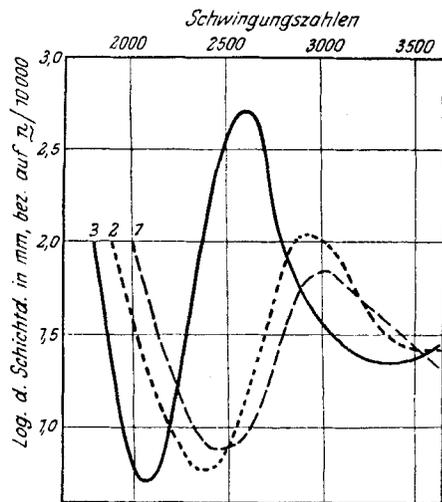


Fig. 2.

Dimethylamino-azobenzol

- Kurve 1 in Alkohol
- Kurve 2 „ n_{100} alkohol. Salzsäure
- Kurve 3 „ n_{10} „ „

optisch konstant und sind dann völlig als rote Salze gelöst. Allein das Dimethylgelb geht schon durch etwa n_{10} -Salzsäure total in das rote chinoide Salz über, Aminogelb dagegen erst durch 16-n. Salzsäure. Dieser Unterschied kann aber nur zum Teil davon herrühren, daß das Dimethylderivat eine stärkere Base ist. Die Dissoziationskonstante des Dimethylgelbs, $9,3 \times 10^{-11}$, ist zwar 10-mal so groß wie die des Aminogelbs, $9,5 \times 10^{-12}$ ⁵⁾, jedoch dürfte dieser Unterschied, der bei der Größenordnung beider Dissoziationskonstanten noch als gering bezeichnet werden muß, nicht den scheinbaren Basizitätsunterschied erklären, der in den Fig. 1 und 2 zum Ausdruck kommt.

⁵⁾ Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

Merkwürdigerweise ändert sich auch die Farbe der festen Aminosalze und insbesondere die Tendenz der gelben Salze zur Umlagerung in die roten Salze mit zunehmender Größe der Alkyle nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft — also ähnlich wie die Acidität der Alkan-carbonsäuren. So ist das Diäthyl-derivat wegen seiner geringen Tendenz zur Bildung der roten Salze wieder ein schlechterer Indicator als das Dimethylgelb, und wird damit ähnlicher dem Aminogelb, während das Dipropylderivat wieder dem Dimethylgelb ähnlicher ist, da es schon bei geringerer Säure-Konzentration rote Salze bildet. Am deutlichsten zeigt sich diese Eigentümlichkeit, wenn die betr. Amino-azobenzole aus ätherischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz starker Säuren (z. B. Salzsäure) als Salze gefällt werden. So liefert hierbei Amino-azobenzol primär stets gelbe Salze, Dimethylamino-azobenzol rote Salze, Diäthylamino-azobenzol gelbe Salze und Dipropylamino-azobenzol rote Salze. Letzteres, das Propylgelb, war noch nicht bekannt und wurde in analoger Weise aus Diazoniumchlorid-Lösung und Dipropyl-anilin vom Schmp. 86° erhalten.

Wie zu erwarten, wirkt Wasser auf die roten Salze wegen der sehr geringen Löslichkeit der freien Amino-azobenzole in Wasser weitgehend hydrolysierend. Unter Ausscheidung der freien Base rötet sich die wäßrige Lösung nur sehr schwach.

Aber auch sog. indifferente Lösungsmittel spalten die roten Salze durch „Solvolyse“ mehr oder minder weitgehend, wie dies Fig. 3 für Chloroform-Lösungen zeigt. Danach ist das Dimethylgelb-Hydrochlorid in $n/10000$ -Lösung sehr weitgehend zersetzt (Kurve 2), und erst in $n/10$ -chloroformischer Salzsäure nahezu unzersetzt gelöst (Kurve 5). Auch das in festem Zustande rote Acetat ist in Eisessig selbst bei großem Überschuß des letzteren merklich solvolysiert (Kurve 3).

Wie schon oben bemerkt wurde, bilden auch die freien Amino-azobenzole mit indifferenten Lösungsmitteln Solvate. Diese für ihre Verwendung als Indicatoren nicht zu vernachlässigende Tatsache ist schon direkt wahrzunehmen. So ist eine Lösung von Dimethylgelb in Benzol viel intensiver gelb als eine gleich konzentrierte Lösung in Ligroin. $n/200$ -Lösungen haben nach colorimetrischen Bestimmungen gleiche Farbintensität bei den folgenden Schichtdicken:

in Benzol	7.3,	Aceton....	8.5,	Alkohol	9.8,
„ Äther	11.6,	Chloroform	11.8,	Ligroin	12.4,

wonach also das Benzol-Solvat mehr als $1\frac{1}{2}$ -mal so intensiv gelb ist wie das in Ligroin gelöste (und darin vielleicht kaum solvatisierte) Dimethylgelb.

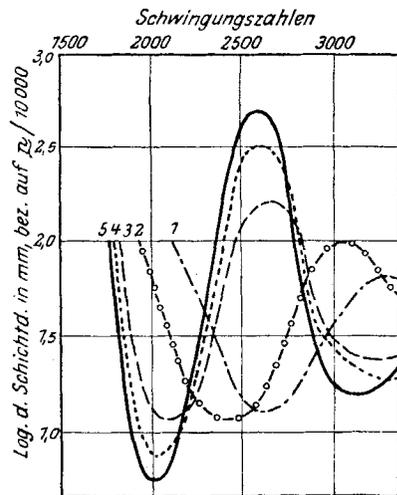


Fig. 3.

- Kurve 1. Dimethylgelb in Äther (zum Vergleich, gelb).
 Kurve 2. Dimethylgelb-Hydrochlorid in Chloroform (rosa).
 Kurve 3. Dimethylgelb in Eisessig (rot-orange).
 Kurve 4. Dimethylgelb-Hydrochlorid in 0.1-n. wäßriger Salzsäure (rot).
 Kurve 5. Dimethylgelb-Hydrochlorid in 0.1-n. chloroformischer Salzsäure (rot).

Noch deutlicher kommt diese Beeinflussung der Absorption durch Solvat-Bildung in Fig. 4 zum Ausdruck. Hiernach wird also bei jeder Spaltung der Salze nicht nur die Säure, sondern auch die Base als Solvat (z. B. in

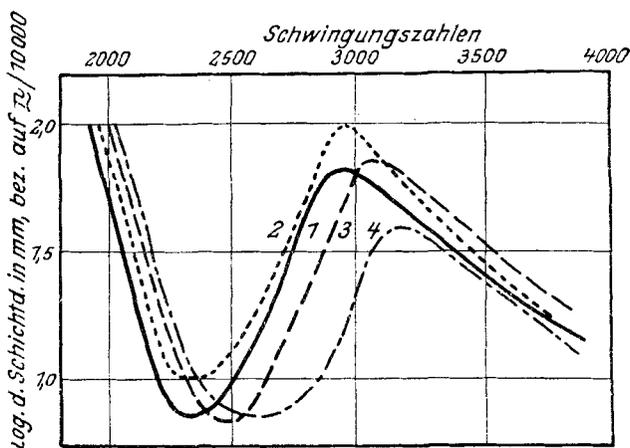


Fig. 4.

- Kurve 1. Dimethylamino-azobenzol in Alkohol.
 Kurve 2. „ „ „ Chloroform.
 Kurve 3. „ „ „ Äther.
 Kurve 4. „ „ „ Petroläther.

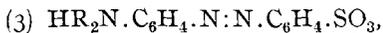
ätherischer Lösung als Ätherat) durch eine chemische Wirkung des Lösungsmittels in Freiheit gesetzt, was natürlich auch für die Hydrolyse gilt.

Daß im vorliegenden Falle die Lösungsmittel überwiegend von der ungesättigten Aminogruppe addiert werden, geht daraus hervor, daß sowohl Azobenzol als auch das azoide Salz $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_3.J$, in welchem die Aminogruppe durch Salzbildung abgesättigt ist, in denselben Lösungsmitteln zufolge der unter gleichen Bedingungen angestellten colorimetrischen Messungen innerhalb der Versuchsfehler optisch fast identisch sind:

n_{200} in	Alkohol	Äther	Chloroform	Ligroin
$C_6H_5.N_2.C_6H_5$	8.8	9.4	10.0	9.6
$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NR_3.J$	8.5	9.4	10.1	9.8

Aus alledem ergibt sich: Die Verschiedenheit der Farbe der gelben und roten Azo-Indicatorsalze ist zwar chemisch durch die Verschiedenheit ihrer entweder azoiden oder chinoiden Konstitution bedingt und natürlich abhängig von der Natur des Azokörpers und der Säure, zeigt aber untergeordnet sowohl bei den Salzen als auch bei den freien Amino-azobenzolen auch durch Solvat-Bildung mit Lösungsmitteln verschiedene „Nuancen“.

Die Amino-azobenzol-sulfonsäuren oder Helianthine sind, wie bereits früher dargetan, als innere Salze den gewöhnlichen Salzen der zugehörigen Amino-azobenzole analog. Deshalb sind die gelben Helianthine innere azoide Salze (3) und die roten Helianthine analog den roten Amino-azosalzen innere chinoide Salze (4):



Die den ersteren von mir früher zugeschriebenen chinon-ähnlichen Formeln kommen also aus den bei den Amino-azobenzol-Salzen oben angeführten Gründen auch hier in Wegfall.

Diese hierdurch vereinfachten Verhältnisse werden noch klarer durch die Isolierung und optische Untersuchung der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Helianthin-ester, $R_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_2.OCH_3$, da deren azoide Strukturformel im Gegensatz zu der der freien Helianthine unveränderlich ist.

Wie aus den Absorptionskurven in Fig. 5 ersichtlich, ist der Ester des Diäthyl-helianthins, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_2.OCH_3$, dem gelben

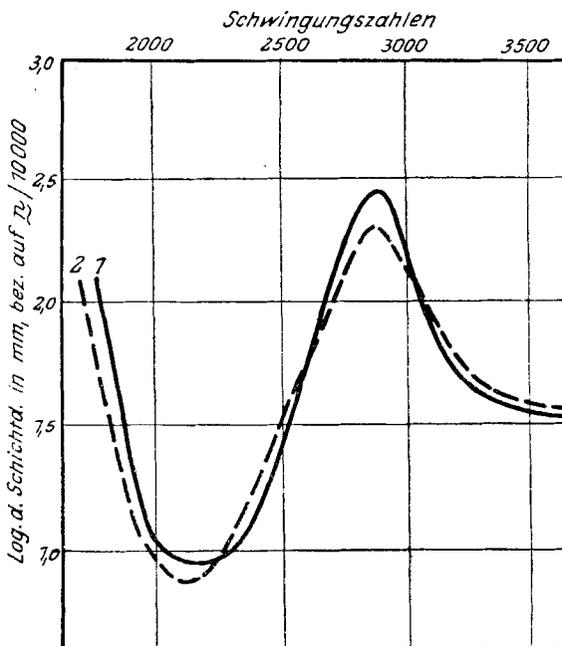


Fig. 5.

Kurve 1. Diäthyl-helianthin-methylester in Alkohol.

Kurve 2. Diäthyl-helianthin in Natronlauge.

azoiden Natriumsalz $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3Na$ optisch sehr ähnlich und wohl nur dadurch etwas verschieden, daß das Methyl im Ester an ein einziges Sauerstoffatom, dagegen das Metall im Salz ionogen an alle drei Sauerstoffatome gebunden ist. Aber auch das einfachste, nicht-methylierte, im festen Zustande gelbe Helianthin absorbiert nach Fig. 6 in Alkohol wie Amino-azobenzol. Hiernach kann es also nicht unverändert als inneres Salz gelöst sein, da es dann die viel schwächere azobenzol-ähnliche Absorption des Salzes J. $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ besitzen müßte, sondern ist, wenigstens ganz überwiegend, als offene Amino-azobenzol-sulfonsäure oder, genauer, als deren Äthyloxoniumsalz $H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3[H_2.OC_2H_5]$ gelöst.

Das bereits bekannte, ganz andere Verhalten der Dimethyl-*o*-toluidinazo-benzol-sulfonsäure⁶⁾, des *o*-methylierten Dimethylgelbs, kann

⁶⁾ B. 48, 175 [1915].

nunmehr auch zwanglos erklärt werden. Dieses gelbe Helianthin ist als inneres azoides Salz $H(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3$ in Alkohol auch gelb und zwar unverändert gelöst, weil es darin azobenzol-ähnlich absorbiert.

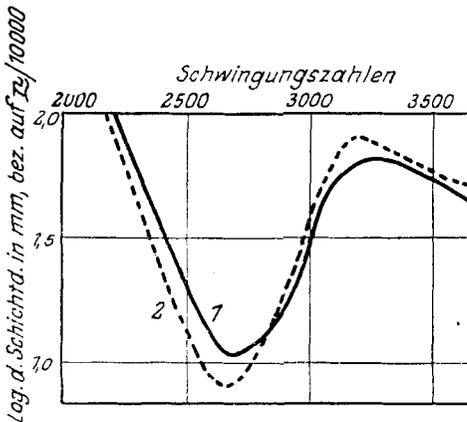


Fig. 6.

- Kurve 1. Amino-azobenzol
Amino-azobenzol-Hydro- } in Chloro-
chlorid } form
- Kurve 2. Amino-azobenzol-sulfonsäure in Al-
kohol.

Es liefert sogar in saurer Lösung nicht wie die gelbe Amino-azobenzol-sulfonsäure rote chinoide Salze, sondern bleibt in diesen Lösungen gelb und ist nur partiell in die offenen benzoiden Salze $X[H(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H]$ aufgespalten. Da sogar das rote chinoide Dimethylhelianthin wie das rote Monomethyl- und Diäthylhelianthin in Alkohol als gelbes azoides Salz gelöst ist, so kann die absolute Stabilität des *o*-Toluidin-Helianthins nur davon herrühren, daß die Einführung eines *o*-ständigen Methyls dem beweglichen Wasserstoffatom der Säure den Eintritt in das Innere des Moleküls versperrt.

Es läßt sich aber auch chemisch nachweisen, daß die gelben und roten Helianthine wirklich als gelbe azoide und rote chinoide innere Salze konstitutiv verschieden sind; denn sie reagieren gegenüber Diazo-essigester merklich verschieden. Da die gelben Amino-azobenzol-Salze die instabilen Isomeren sind, weil sie sich aus Säure und Base primär bilden und oft durch Erwärmen und sogar durch Druck in die roten Isomeren übergehen, war zu erwarten, daß die gelben Helianthine reaktionsfähiger sein würden, als die roten, also auch leichter unter Übergang der inneren Salze in offene Amino-säuren mit Diazo-essigester unter Stickstoff-Entwicklung reagieren würden. Dies ist in der Tat der Fall.

Nur die gelben Helianthine, d. i. die Amino-azobenzol-sulfonsäure und die Dimethyl-*o*-toluidinazo-benzol-sulfonsäure, entwickeln aus Diazo-essigester Stickstoff, während die roten Helianthine, d. i. die Monomethyl-, Dimethyl- und Diäthylamino-azobenzol-sulfonsäuren, mit Diazo-essigester nicht oder nur mit außerordentlich viel geringerer Geschwindigkeit reagieren.

Gegenüber dem chemisch aktiveren Diazo-methan reagieren die gelben und roten Helianthine deshalb nicht merklich verschieden, weil es energisch methylierend wirkt.

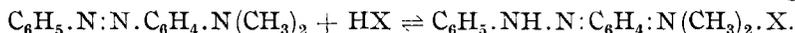
Der naheliegende Einwand, daß bei diesen Reaktionen in heterogenen Systemen die größere Löslichkeit der gelben Helianthine in Diazo-essigester deren größere Reaktionsfähigkeit veranlassen könnte, erledigt sich dadurch, daß gerade die in allen Medien am schwersten lösliche, einfache Amino-azobenzol-sulfonsäure am raschesten reagiert. Daß die Geschwindigkeit der Stickstoff-Entwicklung mit der Zeit beträchtlich, bis fast auf das Hundertfache, steigt, wird wohl davon herrühren, daß die Löslichkeit und damit die

Umwandlung der inneren Salze in die offenen Amino-säuren um so mehr zunimmt, je mehr das Lösungsmittel, d. i. der ursprünglich homogene Diazotessigester, aufgebraucht wird und statt dessen der durch Umsetzung mit dem untersuchten Helianthin substituierte Essigester entsteht.

147. A. Hantzsch und W. Voigt:
Bestimmung der Acidität undissoziierter Säuren durch Dimethyl-
amino-azobenzol als Indicator.

(Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Nach den Untersuchungen des einen¹⁾ von uns kann die Stärke oder der Aciditätsgrad der Säuren nicht rein physikalisch nach der klassischen Dissoziations-Theorie aus ihrer Leitfähigkeit in wäßriger Lösung, also nicht durch ihre verschiedene Tendenz zur Dissoziation, berechnet werden; denn in wäßriger Lösung gehen sie in Hydroxoniumsalze über, und zwar um so leichter und vollständiger, je stärker die betreffenden Säuren sind. Ihre wahre Acidität kann nur chemisch auf Grund ihrer verschiedenen Tendenz zur Salzbildung²⁾ ermittelt werden, oder, was im Prinzip dasselbe, aber in praxi bequemer ist, durch die verschiedene Stabilität ihrer Salze, die nach dem einfachen Schema des Zerfalls von Ammoniumsalzen $X[HNR_3] \rightarrow XH + NR_3$ sich in Säure und ein Amin bzw. ein Basen-anhydrid spalten. Experimentell am einfachsten nachzuweisen und zu verfolgen ist dieser Zerfall dann, wenn er sich optisch dadurch ermitteln läßt, daß bei der Bildung und natürlich auch beim Zerfall solcher Salze sich die Farbe derartiger Systeme infolge einer intramolekularen Umlagerung verändert, also bei Verwendung solcher Basen-anhydride, die sich bei der Salzbildung, und natürlich auch bei ihrer Regeneration aus ihren Salzen, konstitutiv und damit auch optisch verändern, d. i. bei Indicator-Basen-anhydriden. Als ein solches ist, wie bereits früher, das gelbe Dimethylamino-azobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (Dimethylgelb), gewählt worden, dessen Salze rot sind, indem hierbei das azoide Amin in chinoide Salze übergeht:



Die Lage dieses Gleichgewichtes ist zwar in erster Linie von der Stärke der Säure abhängig, aber in zweiter Linie auch von der Natur der „Lösungsmittel“. Durch deren Natur, vor allem durch die Verschiedenheit ihrer dissoziierenden Kraft, d. i. ihrer Dielektrizitätskonstanten, wird die Wirkung und damit die Stärke von Säuren sehr verschieden beeinflußt. Nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe und annähernd auch ihre Halogenderivate, vor allem Tetrachlorkohlenstoff und in etwas geringerem Grade auch Chloroform, sind fast indifferente Lösungsmittel, wirken also fast nur als Verdünnungsmittel, wogegen alle sauerstoff-haltigen Lösungsmittel, also nicht nur Wasser, sondern auch Alkohole und Äther, mit den Säuren chemisch reagieren, und zwar um so stärker, je stärker die Säuren sind. Die drei stärksten Säuren: Perchlorsäure, Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **29**, 224 [1923], **30**, 206 [1924]; B. **58**, 626 [1925].

²⁾ vergl. Louis P. Hammett, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2666 [1928].