

Cholesteryl-*o*-nitrobenzoat: 4.2 g *o*-Nitro-benzoylchlorid, in 20 g Chloroform gelöst, wurden mit 7 g Cholesterin in 30 g Chloroform und 20 g Pyridin vermischt. Ausbeute 4 g Rohprodukt und 1.4 g Reinprodukt. Weiße, borsäure-ähnliche Krystallschuppen. $[\alpha]_D^{25} = -6.0^{\circ}$. Schmp. (149.6—)150.4 bis 150.9⁰; Klärpunkt 156.2—156.9⁰.

0.4935 g Sbst.: 9.58 ccm 0.1-n. HCl. — $C_{34}H_{46}O_4N$. Ber. N 2.62. Gef. N 2.72.

Cholesteryl-*m*-nitrobenzoat: 7 g *m*-Nitro-benzoylchlorid in 25 g Chloroform, 10 g Cholesterin in 40 g Chloroform und 30 g Pyridin. Ausbeute 10.3 g Roh- und 4.2 g Reinprodukt. Schwach gelbliche Krystalltafeln. $[\alpha]_D^{25} = -11.9^{\circ}$. Schmp. (140.3—)140.8—141.0⁰. Klärpunkt 174.6—175.3⁰.

0.6202 g Sbst.: 12.11 ccm 0.1-n. HCl. — $C_{34}H_{46}O_4N$. Ber. N 2.62. Gef. N 2.74.

Cholesteryl-*p*-nitrobenzoat, genau wie die *m*-Verbindung dargestellt. Rohprodukt 13 g, Reinprodukt 9.5 g. Kleine, schwach hellgelbe Krystalltafeln. $[\alpha]_D^{25} = -6.3^{\circ}$. Schmp. (188.2—)189.9—192.8⁰. Klärpunkt 261.0⁰ (Zersetzung unter Braunfärbung).

0.6379 g Sbst.: 11.71 ccm 0.1-n. HCl. — $C_{34}H_{46}O_4N$. Ber. N 2.62. Gef. N 2.57.

Shriner und Luther Ko fanden den Schmp. 188.8—189.8⁰ (korr.) und $[\alpha]_D^{25} = -6.48^{\circ}$.

264. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Konstitution der *p*-Amino-azobenzol-Salze.

(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

1. Über die tieffarbigen *p*-Amino-azobenzol-Salze.

Nach A. Hantzsch¹⁾ besitzen die tieffarbigen Amino-azobenzol-Salze konjugiert-chinoide Struktur $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$, da ihre Absorptionsspektren denen der basischen Triphenylmethyl-Salze, speziell dem des Fuchsin, sehr ähnlich sind.

Nach F. Kehrman²⁾ soll dagegen die Annahme der chinoiden Umagerung überflüssig und die Verstärkung der Lichtabsorption durch Anlagerung eines Säuremoleküls an den Azo-stickstoff, also durch den Übergang desselben in den 5-wertigen Zustand zu erklären sein. Die gelben einsäurigen und die roten zweisäurigen Salze des Azobenzols sollen nach ihm, da andere Formeln nicht möglich seien, den Formeln $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_5$ bzw. $C_6H_5.N(HX):N(HX).C_6H_5$ entsprechen. Deshalb sollen auch die violetten Salze der *p*-Amino-azobenzole die Konstitution $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_4.NR_2$ besitzen; ihre tiefe Farbe gegenüber dem gelben einsäurigen Salz des Azobenzols sei auf die auxochrome Wirkung der Aminogruppe zurückzuführen. Ebenso soll die blaue, also noch tiefere Farbe der Salze des *p*, *p'*-Tetramethyldiamino-azobenzols (Tetramethylgelbs) durch die auxochrome Wirkung der zweiten Aminogruppe gemäß der Formel $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(HX):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ hervorgerufen sein. Danach würden also die Salze aller Azobenzole azoide Konstitution besitzen.

¹⁾ B. 52, 509 [1919].

²⁾ B. 50, 856 [1917].

Auch nach D. Vorländer und E. Wolferts³⁾ soll die chinoide Auffassung der tief farbigen Salze der *p*-Amino-azobenzole nicht haltbar sein; denn da die einfach-sauren Salze des Tetramethylgelbs, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, *p*-Methoxy-dimethylgelbs, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und Dimethylgelbs, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, blau, blauviolett und rotviolett, die entsprechenden zweifach-sauren Salze aber nur rotviolett, rot und hellrot sind, also die Farbe der Salze der Amino-azobenzole mit der Zahl der Säure-Moleküle sich aufhellt, so müßte nach Vorländer bei der Addition des zweiten Mols Säure wegen der großen Farbänderung eine weitere chinoide Umlagerung angenommen werden, wozu die Strukturformeln aber keine Möglichkeit böten. Deshalb glaubt Vorländer in Anlehnung an frühere eigene Arbeiten⁴⁾, daß die Azogruppe zwar von Einfluß auf Farbe und Haltbarkeit der Addukte, aber nicht eine eigentliche Bindestelle sei⁵⁾.

Demgegenüber wird im folgenden sowohl die Unhaltbarkeit der Auffassungen F. Kehrmanns und D. Vorländers nachgewiesen als auch die chinoide Formulierung der *p*-Amino-azobenzol-Salze durch neue Tatsachen gestützt werden.

Die azoiden Formeln der *p*-Amino-azobenzol-Salze, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HX}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2$, sind schon deshalb ganz unwahrscheinlich, weil hiernach nicht der Anilinrest, sondern der Azobenzolrest die Säure binden soll, obwohl Anilin unvergleichlich viel stärker basisch ist als das in verd. Säure nicht salzbildende Azobenzol⁶⁾. Die Richtigkeit dieser Folgerung und der chinoiden Formeln konnte auch durch eine Untersuchung des Verhaltens des *m*-Amino-azobenzols gegen Säuren nachgeprüft werden.

Nach F. Kehrmann müßte auch das dem *p*-Amino-azobenzol isomere *m*-Amino-azobenzol ein Salz der Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HX}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2(m)$ bilden, das, da nach den bisherigen Erfahrungen die Wirkung einer auxochromen Gruppe in *meta*-Stellung äußerst gering ist, ein dem Salz des Azobenzols ähnliches Spektrum zeigen sollte. Demgegenüber müßte nach unserer Auffassung, da eine chinoide Umlagerung beim Salz des *m*-Amino-azobenzols nicht möglich ist, die größere Basizität des Stickstoffs der Aminogruppe gegenüber der des Azo-Stickstoffs zur Geltung kommen und demnach ein Salz der Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2\text{X}(m)$ entstehen, das, da bekanntlich eine durch ein Säure-Molekül abgesättigte Aminogruppe ihre auxochrome Wirkung verliert, ähnlich dem freien Azobenzol absorbieren sollte.

m-Amino-azobenzol wurde nach Ch. Mills⁷⁾ durch Verseifen des aus *m*-Nitracetanilid und Nitroso-benzol erhaltenen *m*-Acetylamino-azobenzols dargestellt. Doch wurde letzteres nicht mit wäßriger Kalilauge verseift, da es sich wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser sehr langsam und nicht vollständig verseift, sondern in

³⁾ B. 56, 1229 [1923].

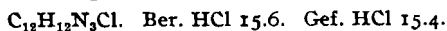
⁴⁾ B. 36, 1486 [1903], 37, 1648 [1904].

⁵⁾ Bemerkenswerterweise erklärt aber D. Vorländer (l. c.) mit seiner sog. Adduktentheorie die Farbvertiefung beim Übergang des gelben Dibenzal-aceton-Monohydrochlorids zum orangefarbenen Bishydrochlorid, im Widerspruch zu seiner für die Aminoazobenzolsalze gemachten Annahme, daß mit der Zahl der sich anlagernden Säure-Moleküle Farbaufhellung eintritt. Auch bildet nach F. Kehrmann (l. c.) das Azobenzol ein gelbes einfach-saures und ein tieferfarbiges rotes zweifach-saures Salz.

⁶⁾ A. Hantzsch, B. 52, 521 [1919]. ⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 67, 925 [1895].

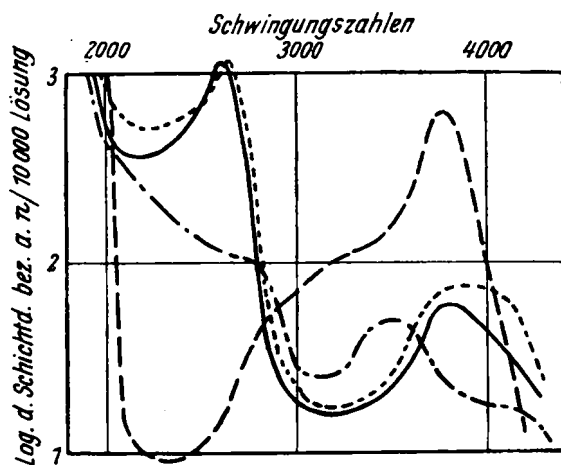
alkohol. Lösung. Die alsdann durch Wasser gefällte Base schmilzt nach der Umkrystallisation aus Ligroin erst bei 67° und nicht nach Ch. Mills schon bei $56-57^{\circ}$ ⁸⁾.

Das durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung gefällte, bisher noch nicht bekannte Hydrochlorid ist gelb.



Ähnlich sind die bekannten Salze des *m, m'*-Diamino-azobenzols ⁹⁾ gelborange. Da aber nicht die Farben der festen Stoffe entscheidend für die Konstitutionsfrage sind, sondern die Absorptionsspektren, sind letztere miteinander verglichen worden.

Nach Tafel I ist das Spektrum des *m*-Amino-azobenzols in *z-n.* HCl fast identisch mit dem des freien Azobenzols, aber sehr verschieden von dem des Azobenzol-Salzes in konzentrierter Schwefelsäure. Danach entsprechen also die *m*-Amino-azobenzol-Salze der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3\text{X}(\text{m})$, während die chinoide Formel der *p*-Amino-azobenzol-Salze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NR}_2\text{X}$ dadurch erneut gestützt wird, daß nur sie den großen optischen Unterschied zwischen den *m*- und *p*-Salzen zu erklären vermag ¹⁰⁾.



Tafel I.

- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
- - - $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in konz. H_2SO_4
- · - · $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2(\text{m})$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
- · · · $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3\text{Cl}(\text{m})$ in *z-n.* HCl

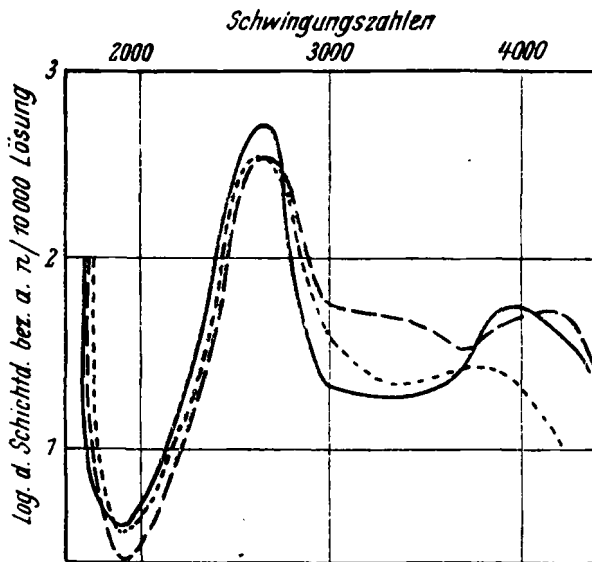
Was die Auffassung D. Vorländers anbetrifft, nach der die Säure-Moleküle der Azobenzol-Salze keine bestimmte Bindestelle besitzen sollen, so kann allerdings die obige Strukturformel der tief farbigen *p*-Amino-azo-

⁸⁾ In Übereinstimmung mit A. Thiel (Fortschr. Chem., Phys. u. physikal. Chem. 18, Heft 3 [1924]), der den Schmp. 68° angibt.

⁹⁾ A. 135, 164 [1865]; B. 30, 2936 [1897].

¹⁰⁾ So sieht auch F. Kehrman selbst (Helv. chim. Acta 10, 675 [1927]) gegenüber W. Dilthey mit Recht eine wesentliche Stütze der chinoïden Auffassung der basischen Triphenyl-methyl-salze darin, daß *m*-Malachitgrün und *m*-Krystallviolett nicht existieren.

benzol-Salze, wonach das Wasserstoffatom des ersten angelagerten Säure-Moleküls an den Azo-Stickstoff gebunden ist, nicht direkt bewiesen werden, da die analog konstituierten Salze mit Alkyl- bzw. Acylgruppen am Azo-Stickstoff nicht bekannt sind. Doch sind in den mehrsaurigen Salzen der *p*-Amino-azobenzole die sich anlagernden zweiten, eine Farbaufhellung hervorrufenden Säure-Moleküle stets an eine Aminogruppe gebunden, was schon früher von F. Kehrman angenommen, aber von Vorländer und Wolferts nicht diskutiert worden ist. Denn nach Tafel 2 sind die Lösungen von Dimethylgelb, Tetramethylgelb-Monochlormethylat, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, das nach Tafel 3 dem Dimethylgelb ähnlich absorbiert gemäß der Erfahrungstatsache, daß durch Absättigung einer Aminogruppe ihre auxochrome Wirkung vernichtet wird, und die von Tetramethylgelb in 2-n. HCl optisch fast identisch.



Tafel 2.

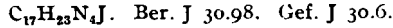
- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$
 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$
 - - - $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$

Und da das Dimethylgelb bekanntlich als einsäuriges Salz (1) gelöst ist, so sind auch die letzteren Verbindungen als Salze von den Formeln (2) und (3) gelöst. Danach ist im Tetramethylgelb-Bishydrochlorid (3) ein Mol.

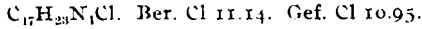
- (1) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,
 (2) $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{O}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$,
 (3) $\text{ClH}(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

Chlorwasserstoff ebenso an eine Aminogruppe gebunden wie im Tetramethylgelb-Chlormethylat-Monohydrochlorid (2) ein Mol. Chlormethyl.

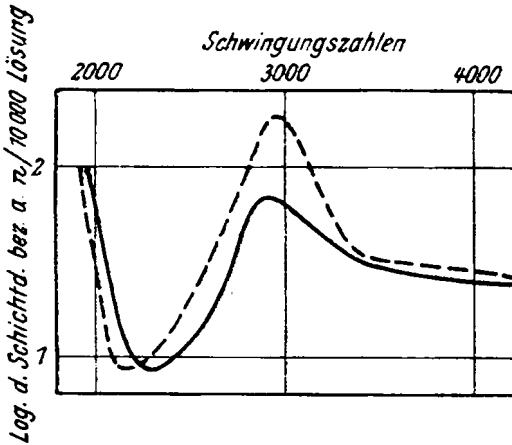
Zur Darstellung von Tetramethylgelb-Monochlormethylat mußte zuerst das Jodmethylat isoliert werden. Tetramethylgelb wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl im Bombenrohr auf 100° 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Jodmethyls wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, aus dieser Lösung das Jodid mit Äther gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Orangefarbene Krystalle, die unter Zersetzung bei 207° schmelzen. Sie erwiesen sich als Monojodmethylat.



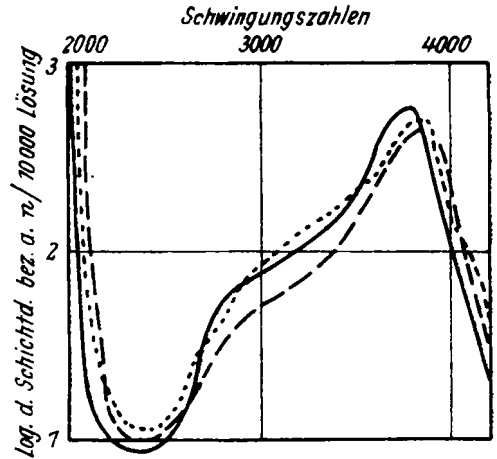
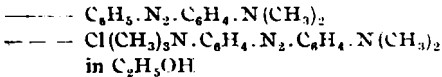
Das Chlormethylat wurde aus dem Jodmethylat durch Digerieren desselben mit Silberchlorid in alkohol. Lösung dargestellt und durch Umfällen aus Alkohol mit Äther gereinigt.



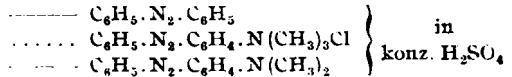
Weiterhin absorbieren nach Tafel 4 die Lösungen des Azobenzols, Dimethylgelb-Chlormethylats, das bekanntlich optisch dem Azobenzol ähnlich ist, und die des Dimethylgelbs in konzentrierter Schwefelsäure fast gleich.



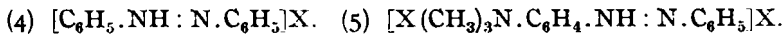
Tafel 3.



Tafel 4.



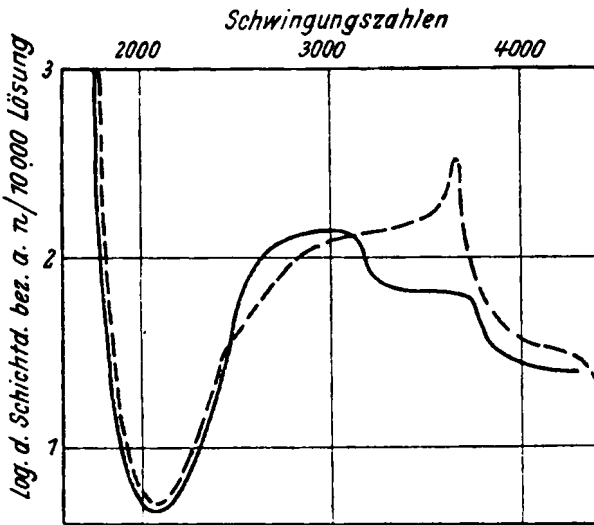
Und wenn man annimmt, daß die zwei ersteren Verbindungen in konz. Schwefelsäure als einfach-saure Salze (4) und (5) gelöst sind¹¹⁾, so folgt für das Salz des Dimethylgelbs in diesem Lösungsmittel die Formel (6), wonach



¹¹⁾ Daß in konz. Schwefelsäure ein einfach-saures und nicht etwa ein zweifach-saures Salz vorliegt, geht daraus hervor, daß nach F. Kehrman (l. c.) Azobenzol sich zwar in konzentrierter Schwefelsäure gelb, in rauchender Schwefelsäure aber tiefrot löst, was nur durch die Bildung eines zweisäurigen roten Salzes in rauchender Säure zu erklären ist. Auch sind nach A. Hantzsch, B. 42, 2129 [1909], die Absorptionsspektren des Azobenzols in konz. Schwefelsäure, 50-proz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure fast identisch.

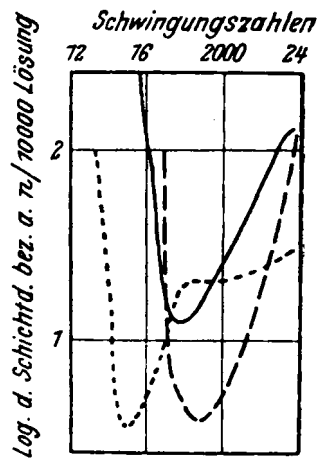
also 1 Mol. H_2SO_4 in derselben Weise an eine Aminogruppe gebunden sein muß, wie im einfach-sauren Salze des Dimethylgelb-Methylats (5) die Gruppe $CH_3 \cdot SO_4H$.

Endlich absorbieren nach Tafel 5 auch die Lösungen des *p*-Oxy-azobenzols und *p*-Methoxy-dimethylgelbs in konz. Schwefelsäure ähnlich; danach sind sie als Salze von den Formeln $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : OHX$ und $XH(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : OCH_3X$ gelöst, wobei in letzterem das zweite Säure-Molekül ebenfalls eine Aminogruppe absättigt.



Tafel 5.

— (CH₃)₂N · C₆H₄ · N₂ · C₆H₄ · OCH₃
 - - - C₆H₅ · N₂ · C₆H₄ · OH; beide in konz. H₂SO₄



Tafel 6.

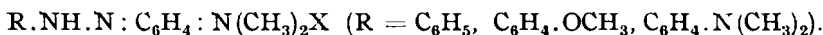
- - - C₆H₅ · N₂ · C₆H₄ · N(CH₃)₂
 — CH₃O · C₆H₄ · N₂ · C₆H₄ ·
 N(CH₃)₂ in 2-n. HCl
 (CH₃)₂N · C₆H₄ · N₂ · C₆H₄ ·
 · N(CH₃)₂ in CH₃ · COOH

Ist somit die Auffassung D. Vorländers unhaltbar¹²⁾, so ist auch gegenüber seinen Einwänden gegen die chinoiden Formeln schon früher¹³⁾ hervorgehoben worden, daß durchaus nicht jede Farbveränderung durch eine Umlagerung hervorgerufen wird, sondern nur eine solche, die den Spektren-Charakter wesentlich ändert. Auch tritt beim Übergang der einfach-sauren in die zweifach-sauren Salze der oben genannten *p*-Aminoazobenzole eine Farbaufhellung auf, die wohl noch nie durch eine chinoid Umlagerung gedeutet worden ist.

¹²⁾ Dies gilt auch für die Ansichten Vorländers über die Natur der farbigen Salze aus ungesättigten Ketonen, z. B. aus Dibenzal-aceton, nach den Untersuchungen von F. Straus, A. 458, 256 und früheren Arbeiten, da die farbigen Salze $[R_2C \cdot OH]X$ den entsprechenden methylierten Salzen $[R_2C \cdot OCH_3]X$ optisch ähnlich sind.

¹³⁾ A. Hantzsch, B. 41, 1171, 1210 [1908], 48, 1332 [1915], 50, 1413 [1917].

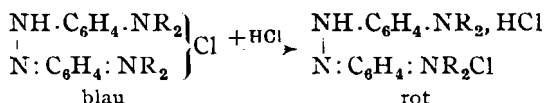
Der große Farbunterschied zwischen den tieferfarbigen einfach-sauren und den hellerfarbigen zweifach-sauren Salzen ist folgendermaßen zu erklären: Da erfahrungsgemäß die bathochrome Wirkung einer Aminogruppe mit der Größe oder richtiger mit der Affinitäts-Beanspruchung ihrer Substituenten, also in der Reihe $H < CH_3 < C_2H_5 < C_6H_5$ zunimmt, und da diese weiterhin in der Reihe $C_6H_5 < C_6H_4.OCH_3 < C_6H_4.N(CH_3)_2$ steigt, so war zu erwarten, daß in dieser Reihenfolge der Substituenten auch die bathochromen Wirkungen solcher Aminogruppen zunehmen. Dementsprechend werden bei den *p*-Amino-azobenzol-Salzen, deren tiefe Farbe durch die Konjunktion zweier Aminogruppen verursacht wird, nur durch diese Substituenten Farbänderungen hervorgerufen, unabhängig von der prinzipiell gleich bleibenden konjugiert-chinoiden Konstitution



So wandert, wie Tafel 6 zeigt, die Absorptionsbande der einsäurigen Salze des Dimethylgelbs ($R = C_6H_5$), *p*-Methoxy-dimethylgelbs ($R = C_6H_4.OCH_3$) und Tetramethylgelbs ($R = C_6H_4.N(CH_3)_2$)¹⁴⁾ schrittweise nach Rot ohne wesentliche Änderung des Absorptionscharakters.

Danach ist auch die hellere, nur violette Farbe des Tetramethylgelb-Bishydrochlorids, das nach Tafel 2 ein dem Dimethylgelb-Monohydrochlorid ähnliches Spektrum besitzt, gegenüber der dunkleren blauen Farbe des Monohydrochlorids nicht durch eine chinoider Umlagerung zu erklären, sondern dadurch, daß die nicht an der Konjunktion beteiligte freie Aminogruppe ihre farbvertiefende Wirkung durch Salzbildung verloren hat.

Aber auch die von A. Hantzsch und W. Voigt¹⁵⁾ kürzlich gegebene Erklärung der letzteren Erscheinung, wonach aus dem konjugiert-chinoiden blauen Chlorid des Tetramethylgelbs durch ein zweites Mol. Säure unter Lösung der Konjunktion das einfach-chinoider rote Chlorid nach folgender Formulierung entstehen sollte,



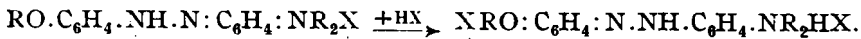
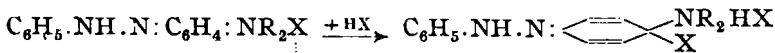
ist im obigen Sinne zu modifizieren; denn nach Tafel 2 ist Tetramethylgelb-Bishydrochlorid optisch dem bestimmt konjugiert-chinoiden Dimethylgelb-Monohydrochlorid ähnlich, also ebenfalls konjugiert-chinoid, und demgemäß die Farbänderung beim Übergang des blauen Tetramethylgelb-Monohydrochlorids in das violettrote Bishydrochlorid nicht durch die Aufhebung der Konjunktion, sondern nur im obigen Sinne zu erklären.

Ähnlich hellt sich die Farbe beim Übergang des rotviolettten einfach-sauren Salzes des Dimethylgelbs in das hellrote zweifach-saure Salz und des blauviolettten einfach-sauren Salzes des *p*-Methoxy-dimethylgelbs in das gelbrote zweifach-saure Salz durch die Absättigung einer Aminogruppe und

¹⁴⁾ Da eine Lösung des blauen einfach-sauren Salzes des Tetramethylgelbs, worauf bereits F. Kehrman, B. 50, 856 [1917], hingewiesen hat, nur schwer völlig frei von Base bzw. zweifach-saurem Salz zu erhalten ist, wurde zur Messung eine Eisessig-Lösung des Tetramethylgelbs so lange mit etwas Wasser versetzt, bis die für das blaue Salz charakteristische Bande im Rot ihre größte Persistenz erreichte, also das blaue Salz in größter Konzentration vorhanden war.

¹⁵⁾ B. 62, 968 [1929].

den hierdurch hervorgerufenen Verlust seiner auxochromen Wirkung auf, wobei sich neue konjugiert-chinoide bzw. -chinolide Systeme bilden gemäß den Gleichungen:

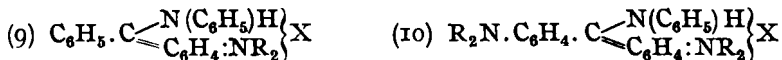


Daß aber den *p*-Amino-azobenzol-Salzen nicht die rein chinoide, sondern eine konjugiert-chinoide Konstitution zuzuschreiben ist, geht nicht nur aus der Ähnlichkeit ihrer Spektren mit dem des Fuchsin hervor, sondern auch besonders deutlich aus dem optischen Verhalten der ähnlich konstituierten Anil-Salze, d. i. der Auramine (7), die sich nur dadurch von den Amino-azobenzol-Salzen (8) unterscheiden, daß an Stelle eines zentralen Stickstoffatoms der Rest CR (R = H, CH₃, C₆H₅, C₆H₄.NR₂ u. a.) getreten ist¹⁶⁾.



Bemerkenswerterweise ist auf diese Analogie noch von keiner Seite hingewiesen worden, obgleich für beide Verbindungsklassen ähnliche Konstitutionsformeln diskutiert wurden; denn die Auramine sollen einerseits nach C. Graebe¹⁷⁾, W. Fehrmann¹⁸⁾ und A. Semper¹⁹⁾ nicht-chinoide Ammoniumsalze X.R₂N:C(C₆H₄.NR₂).C₆H₄.NR₂, andererseits nach A. Stock²⁰⁾, A. Hantzsch²¹⁾, O. Dimroth²²⁾ und R. Zoeppritz, sowie R. Willstätter²³⁾ chinoide Salze R₂N.C(C₆H₄.NR₂).C₆H₄:NR₂X sein.

Die optische Untersuchung der farbigen Anil-Salze hat nun, wie Tafel 7 zeigt, ergeben, daß die Bande des Benzophenon-anil-Salzes [C₆H₅.C(C₆H₅):N(C₆H₅)H]X durch Einführung einer Dimethylaminogruppe in *para*-Stellung zu dem einen Benzolrest (9) sehr stark verändert und nach Rot verschoben wird, während durch Einführung einer zweiten Dimethylaminogruppe in den zweiten Benzolrest (10) sich die Absorption nicht mehr wesentlich ändert.



Danach ist die nicht-chinoide Formel ausgeschlossen und die chinoide Formel zur Konjunktionsformel (7) zu erweitern, in der die direkt an das Zentral-Kohlenstoffatom gebundene und die neu eingeführte Aminogruppe konjugiert sind.

¹⁶⁾ Die tiefere Farbe der *p*-Amino-azobenzol-Salze gegenüber den entsprechenden Auraminen ist auf den Ersatz der CR-Gruppe durch das N-Atom zurückzuführen, der stets bathochrom wirkt.

¹⁷⁾ B. 20, 3263 [1887], 32, 1681 [1899], 35, 2615 [1902].

¹⁸⁾ B. 20, 2847 [1887].

¹⁹⁾ A. 381, 234 [1911].

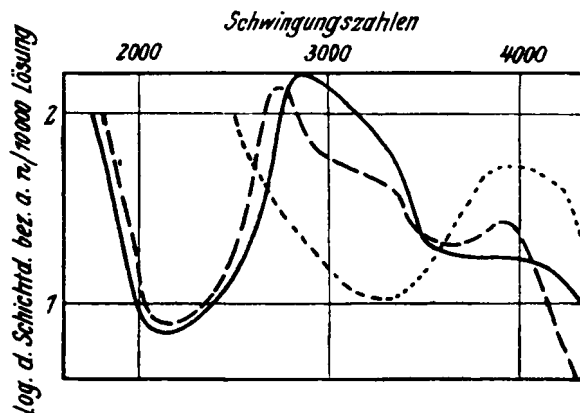
²⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 47, 406 [1893]; B. 33, 318 [1900].

²¹⁾ B. 33, 283 [1900].

²²⁾ B. 35, 988 [1902].

²³⁾ B. 37, 4606 [1904].

Bei den *p*-Amino-azobenzol-Salzen kann ihre konjugiert-chinoide Konstitution deshalb nicht analog nachgewiesen werden, weil ihnen die dritte, optisch indifferent wirkende Aminogruppe der Auramine fehlt. Da aber die bei den letzteren gewonnenen Ergebnisse auf die ähnlich konstituierten *p*-Amino-azobenzol-Salze übertragen werden können, folgt hieraus wiederum deren konjugiert-chinoide Konstitution, die ebenso für die roten bzw. blauen Salze der *p*-Oxy-azobenzole und *p*-Methylmercapto-azobenzole anzunehmen ist.



Tafel 7.

- $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]\text{X}$ in konz. H_2SO_4
 - - - $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{X}$
 ——— $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{X}$
 in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$

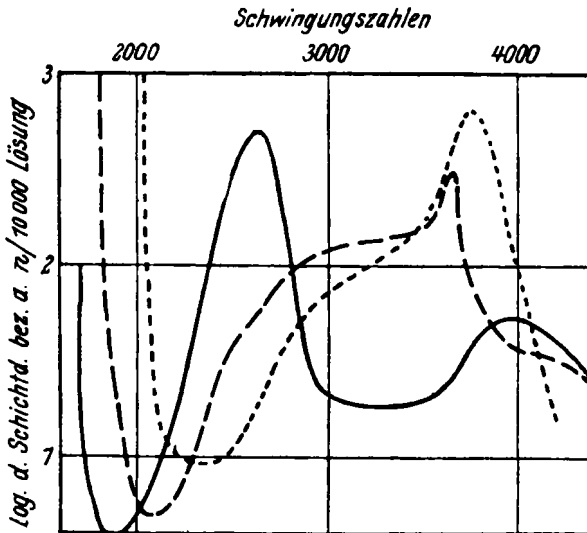
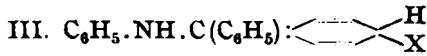
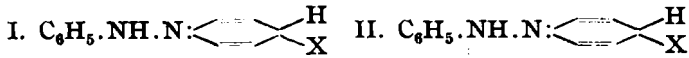
In Übereinstimmung hiermit zeigen die *p*-Amino-benzophenonanil-Salze, d. h. die Auramine, auch die von D. Vorländer bei den *p*-Amino-azobenzol-Salzen festgestellten und angeblich einer chinoiden Formulierung dieser Salze widersprechenden Erscheinungen, daß die zweifach-sauren Salze wesentlich hellerfarbig als die einfach-sauren Salze sind. So löst sich das einfach-saure Salz des *p*-Dimethylamino-phenylauramins $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2] : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$) tiefrot, sein zweifach-saures Salz ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ HX) aber infolge Absättigung einer Aminogruppe ebenso wie das Salz des Phenyl-auramins ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) nur gelborange. Und da die Anil-Salze bestimmt konjugiert-chinoid sind, so wird hierdurch die Unhaltbarkeit der Einwände gegen die chinoiden Formeln der *p*-Amino-azobenzol-Salze bestätigt.

Für die Salze des Azobenzols ist fast allgemein²⁴⁾ die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HX}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ angenommen worden. Nur R. Pummerer und I. Binapfl²⁵⁾ haben sich, weil Azobenzol-Hydrochlorid unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Benzolhydrazobiphenyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ kondensiert wird, für die chinoiden Formel (I) ausgesprochen, unter Hinweis auf die rote bzw. violette, bereits den chinoiden

²⁴⁾ A. Hantzsch, B. **42**, 2129 [1909]; F. Kehrman n, B. **50**, 856 [1917].

²⁵⁾ B. **54**, 2768 [1921].

p-Amino-azobenzol-Salzen ähnliche Farbe der sicher ebenso konstituierten Salze des Benzol-azo-biphenyls bzw. Azobiphenyls. Diese Ansicht wird auch dadurch gestützt, daß nach Tafel 8 die Absorptionsbanden der Salze des Azobenzols, *p*-Oxy-azobenzols und Dimethylgelbs einander sehr ähnlich und nur in dieser Reihenfolge nach Rot verschoben sind, was auf gleiche Konstitution aller Azobenzol-Salze hindeutet. Aber auch diese chinolide Formel ist zu einer konjugiert-chinoliden (II) zu erweitern, zumal hierdurch sich auch der Einwand erledigt, daß bei einer chinoliden Formulierung das schwach basische Kohlenstoffatom trotz des Vorhandenseins des weit stärker basischen Stickstoffatoms Träger der Basizität sein sollte. Dementsprechend wird auch das Salz des Benzophenon-anils die konjugiert-chinolide Formel III besitzen.



Tafel 8.

- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ } in konz. H_2SO_4
 ---- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ }
 ——— $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ in 2-n. HCl

2. Über die gelben *p*-Amino-azobenzol-Salze.

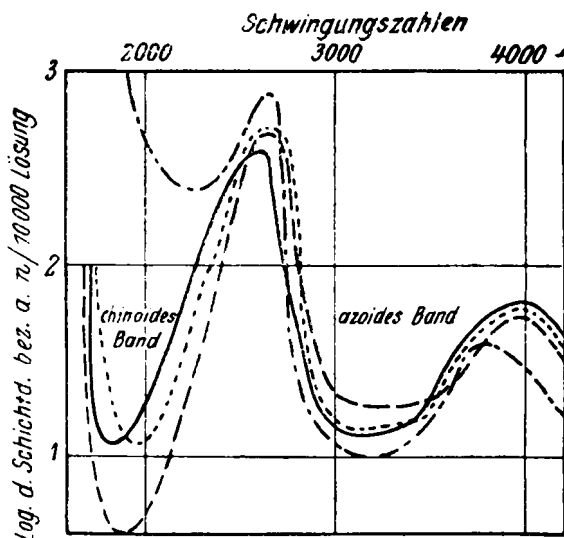
Diese von J. Thiele²⁶⁾ entdeckten und von A. Hantzsch²⁷⁾ genauer untersuchten gelben Salze sind von letzterem als azoide Salze von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3\text{X}$ und später nur vorübergehend infolge einer un-

²⁶⁾ B. 36, 3965 [1903].

²⁷⁾ B. 41, 1171 [1908].

richtig gedeuteten Beobachtung²⁸⁾ als chinoide Salze angesehen worden. Da dies vom Autor²⁹⁾ selbst berichtigt worden ist, erledigt sich dadurch die neuerdings auf Grund der gleichen Beobachtung von A. Recsei³⁰⁾ gemachte Annahme der chinoiden Struktur der gelben Salze. Dagegen sollen sich nach F. Kehrman³¹⁾ die roten und gelben Salze der *p*-Amino-azobenzole im Sinne der Formeln $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_4.NR_2$ und $C_6H_5.N:N(HX).C_6H_4.NR_2$ unterscheiden, da angeblich die selektiven Banden der Spektren der *p*-Amino-azobenzol-Salze zwei den beiden ähnlich absorbierenden isomeren Salzen angehörende Maxima aufweisen sollen. Allein da weder die hier neuerdings am Krüss-Spektroskop noch die früher von A. Thiel³²⁾ ausgeführten quantitativen Messungen am König-Martens-Spektralphotometer im Gegensatz zu den spektroskopischen Beobachtungen F. Kehrmanns eine derartige Spaltung der selektiven Banden in zwei Maxima zeigen, so ist dieser Deutung der Salz-Isomerie die Grundlage entzogen. Dennoch ist aber ein strenger Beweis der azoiden Formel der gelben Salze $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_3X$ bisher noch nicht erbracht. Auch ist noch unbekannt, ob in Lösungen Gleichgewichte der beiden isomeren Salze vorhanden sind.

Im folgenden wird auf Grund optischer Untersuchungen für die gelben Salze die obige Konstitutionsformel erwiesen und sodann gezeigt werden, daß die Lösungen aller *p*-Amino-azobenzol-Salze Gleichgewichte zwischen roten und gelben Salzen enthalten.



Tafel 9.

- | | |
|---------|--|
| — — — | $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_3$ in $C_2H_5.OH$ |
| | $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ |
| - - - - | $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ |
| — — — | $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ |
- } in 2-n. HCl

²⁸⁾ B. 46, 1548 [1913].

²⁹⁾ B. 62, 968 [1929].

³⁰⁾ B. 60, 2378 [1927].

³¹⁾ B. 50, 856 [1917].

³²⁾ Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chem. 18, Heft 3 [1924].

Die Spektren der Lösungen des Amino-, Dimethylamino- und Diäthylamino-azobenzols in *z-n.* HCl, in welcher Lösung sie als einfach-saure Salze vorliegen, zeigen nach Tafel 9 zwei Banden. Von diesen ist die kurzwelligere Ultraviolettbande fast identisch mit der des Azobenzols bzw. Dimethylgelb-Jodmethylats $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$ in neutraler Lösung, was bereits I. T. Hewitt³³⁾ und F. Kehrmann³⁴⁾ betont haben, doch ohne hieraus die Konsequenz zu ziehen, daß das Auftreten dieser Bande auf das Vorhandensein eines dem Dimethylgelb-Jodmethylat analog konstituierten, also gelben Salzes $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2 \cdot HX$ hinweist.

Aber nicht nur die Lösungen der Salze des Aminogelbs und Diäthylgelbs, die im festen Zustande gelb sind³⁵⁾, weisen diese Bande auf, sondern auch die Salzlösungen des Dimethylgelbs, das im festen Zustande nur rote chinoide Salze bildet. Andererseits zeigen aber auch die Spektren aller dieser Lösungen noch eine im sichtbaren Spektralgebiet liegende tiefe Bande, die vor allem wegen ihrer Ähnlichkeit mit der des chinoiden Fuchsins den roten chinoiden Salzen zuzuschreiben ist. Man kann daher dieses Farbband als chinoides und das Ultraviolettband als azoides Band bezeichnen. Danach sind die Lösungen aller im festen Zustande entweder gelben oder roten *p*-Amino-azobenzol-Salze einander optisch äußerst ähnlich, woraus folgt: Die Salzlösungen aller *p*-Amino-azobenzole bilden Lösungsgleichgewichte zwischen gelben azoiden und roten chinoiden Salzen: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2 \cdot HX \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4 \cdot NR_2 \cdot X$, deren Lage

aber in Übereinstimmung mit den Stabilitäts-Verhältnissen der roten und gelben Salze im festen Zustande für $R = H$ und C_2H_5 mehr auf Seite der gelben Salze und für $R = CH_3$ mehr auf der der roten Salze liegt, da im Spektrum der Dimethylgelbsalz-Lösung das chinoide Band wesentlich größere und das azoide Band geringere Persistenz besitzt als in den Spektren der Salzlösungen des Aminogelbs und Diäthylgelbs.

Bemerkenswert sind auch die optischen Beziehungen zwischen Dimethylgelb-Monohydrochlorid und Tetramethylgelb-Bishydrochlorid. Diese beiden ähnlich konstituierten Salze zeigen zwar nach Tafel 2 sehr ähnliche Spektren; doch ist in der Lösung des Tetramethylgelb-Bishydrochlorids das Gleichgewicht zwischen rotem und gelbem Salz $XH(CH_3)_2 \cdot N:C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot X \rightleftharpoons XH(CH_3)_2 \cdot N:C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HX$ fast vollkommen nach der Seite des roten Salzes verschoben, da seine chinoide Bande viel persistenter als die des Dimethylgelb-Monohydrochlorids, die azoide Bande aber fast völlig verschwunden ist.

Die obigen Feststellungen werden sehr einleuchtend bestätigt durch das auffallende Verhalten des *p*-Methoxy-dimethylgelbs, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ gegen Säuren, das den Anlaß zu vorliegender Untersuchung gab. Nach D. Vorländer und E. Wolferts³⁶⁾ ist das Monohydrochlorid blauviolett, wird aber im Exsiccator gelbbraun und beim Stehen an der Luft oder Anhauchen wieder blauviolett³⁷⁾. Die Ursache

³³⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1292.

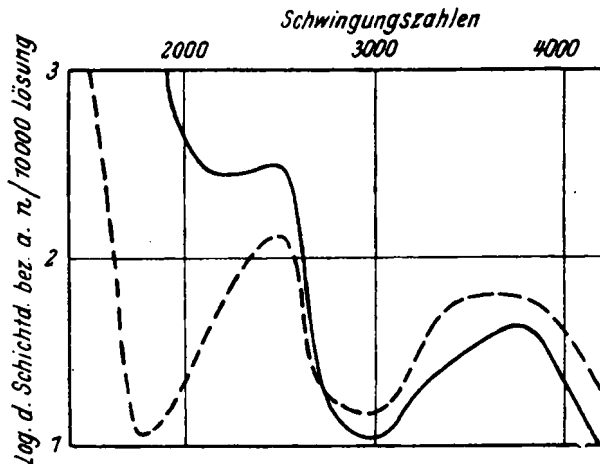
³⁴⁾ l. c.

³⁵⁾ A. Hantzsch, B. **41**, 1171 [1908].

³⁶⁾ B. **56**, 1229 [1923].

³⁷⁾ Nach D. Vorländer, B. **62**, 2824 [1929], existiert auch das Monohydrochlorid des *p*-Äthoxy-aminogelbs, $C_4H_9O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, in einer violetten und gelbbraunen Form.

dieser von D. Vorländer nicht erklärten Erscheinung läßt sich aus dem Spektrum des in 2-n. HCl enthaltenen Monohydrochlorids des *p*-Methoxydimethylgelbs ableiten. Dieses zeigt nach Tafel 10 ebenso wie die Spektren der einfachen Amino-azobenzolsalz-Lösungen zwei selektive Banden. Das langwellige Farbband des blauvioletten konjugiert-chinoiden Salzes $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{X}$ ist aber weniger persistent als das der Lösung des Dimethylgelb-Salzes, wonach also das blauviolette Salz des *p*-Methoxydimethylgelbs nur in geringer Konzentration gelöst ist. Das kurzwellige Ultraviolett-Band wird durch das in Lösung befindliche gelbe Salz $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HX}$ hervorgerufen und ist nicht wie bei den einfachen *p*-Amino-azobenzol-Salzen der entsprechenden Bande des Azobenzols, sondern, wie Tafel 10 zeigt, erwartungsgemäß der des *p*-Methoxyazobenzols ähnlich. Der reversible Übergang zwischen dem gelben und blauvioletten Salz entspricht danach der Salz-Isomerie der einfachen *p*-Aminoazobenzol-Salze und ist vergleichbar der bekannten merkwürdigen Tatsache, daß die gelbe azoide Amino-azobenzol-sulfonsäure schon durch Druck in das violettrote chinoiden innere Salz übergeht, welches letzteres sich allmählich wieder in die gelbe Form zurückverwandelt³⁸⁾.



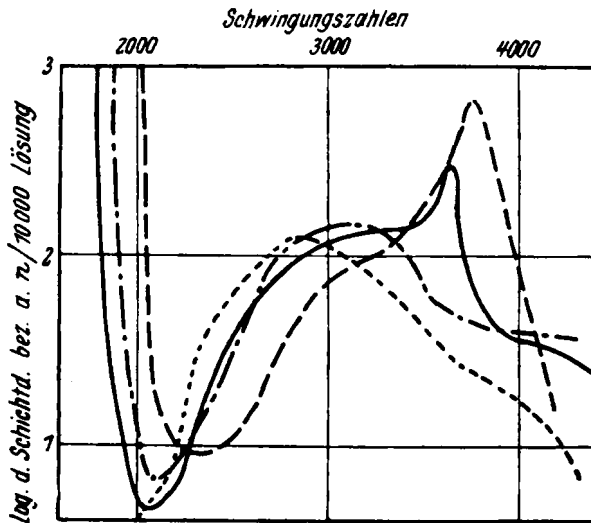
Tafel 10.

— $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
 - - - $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ in 2-n. HCl

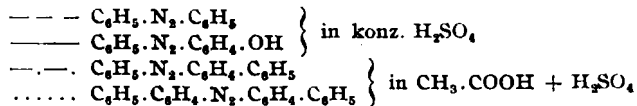
In Übereinstimmung mit diesen Befunden zeigen die Salze solcher Azobenzole, die wegen Fehlens einer Aminogruppe keine gelben ammoniumartigen Salze bilden können, auch keine Bande im Ultraviolett, wie aus den Spektren der Salze des Azobenzols, *p*-Oxy-azobenzols, Phenyl-azobiphenyls und des Azo-biphenyls, welches wie das chinoiden Dimethylgelbsalz

³⁸⁾ A. Hantzsch, B. 46, 1554 [1913].

violett ist, in konz. Schwefelsäure bzw. Eisessig-Schwefelsäure auf Tafel 11 zu erkennen ist.



Tafel 11.



Wie die Salze der *p*-Amino-azobenzole werden auch ihre als Indicatoren verwendeten Sulfonsäuren, die Helianthine, in salzsaurer Lösung analoge Lösungs-Gleichgewichte bilden; denn nach A. Thiel³⁹⁾ variiert auch bei diesen die Persistenz der den chinoiden Salzen zukommenden Bande sehr stark und steigt in folgender Reihenfolge der Substituenten der Aminogruppe: $H_2 < (C_2H_5)_2 < (CH_3)_2 < CH_2.C_6H_5, H < C_6H_5, H$.

Die Konzentration der gelben Salze in den Salzlösungen, d. h. die Lage der Gleichgewichte gelbe azoide Salze \rightleftharpoons rote chinoide Salze kann wenigstens annähernd geschätzt werden. Nimmt man an, daß das Tetramethylgelb-Bishydrochlorid, dessen Bande im Sichtbaren von allen Salzen die größte Persistenz aufweist, in seiner Lösung nur rotes Salz enthält, was allerdings nicht vollständig der Fall sein wird, so sind auf Grund des Persistenzunterschiedes der Bande im Sichtbaren von etwa $\log 0.6-0.7$ bzw. $\log 0.2$ in *z-n*. HCl-Lösung von Aminogelb, Diäthylgelb und *p*-Methoxydimethylgelb ungefähr 80% und sogar in der gleich stark sauren Lösung von Dimethylgelb noch etwa 30–40% gelbes Salz vorhanden. Dies ist zwar bei diesem „Indicator“-Salz erstaunlich, aber deshalb nicht zu bezweifeln, weil dies nicht nur aus obigen Spektren, sondern auch aus den quantitativen Messungen A. Thiels am König-Martens-Spektralphotometer und auch aus der Lage der kurzwelligen Bande der gelben Salze folgt.

Auch die von A. Thiel³⁹⁾ beobachtete Erscheinung, daß nach völliger Bildung des Monohydrochlorids durch weiteren Zusatz von Säure die Bande

³⁹⁾ A. Thiel (l. c.) vermutet bereits die Ursache dieser Erscheinungen in dem Vorhandensein von Lösungs-Gleichgewichten der isomeren Salze; s. a. A. Weißberger, Habilitationsschrift, Leipzig 1928.

des roten Salzes sich vertieft, also die Konzentration der roten Salze zunimmt, ist durch eine von der überschüssigen Säure hervorgerufene Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen gelbem und rotem Salz nach der Seite des letzteren zu erklären. Dementsprechend ist dieser Effekt auch nur bei solchen Amino-azobenzolen und Helianthinen, deren Aminogruppe durch Wasserstoff, Methyl oder Äthyl substituiert ist, wahrzunehmen, nicht aber beim Phenyl- und Benzyl-Helianthin, weil in diesen Lösungen, wie durch die große Persistenz der langwelligen Bande angezeigt wird, die Lösungsgleichgewichte bereits fast vollständig auf die Seite des roten Salzes verschoben sind.

Zusammenfassung:

Durch die optische Untersuchung der Salze des *m*-Amino-azobenzols und der mehrsaurigen Salze der *p*-Amino-azobenzole ist nachgewiesen worden: Die tiefenfarbigen Salze der *p*-Amino-azobenzole besitzen nicht nach F. Kehrman die Konstitutionsformel $C_6H_5 \cdot N(HX) : N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$; denn *m*-Amino-azobenzol bildet Salze der ammoniumartigen Konstitution $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2X(m)$, in welchen also das angelagerte Säure-Molekül, da eine chinoide Formulierung nicht möglich ist, normalerweise vom Anilinrest fixiert wird. Nicht haltbar ist auch die Annahme D. Vorländers, daß die sich anlagernden Säure-Moleküle keine bestimmte Bindestelle besitzen sollen, sowie seine Einwände gegen die chinoiden Formeln, daß die mehrsaurigen Salze der *p*-Amino-azobenzole wesentlich heller sind als die einfachsauren Salze, obwohl eine weitere chinoiden Umlagerung nicht möglich sei; denn bei den zweifach-sauren Salzen der *p*-Amino-azobenzole ist wegen der optischen Ähnlichkeit der zweifach-sauren Salze des Tetramethylgelbs bzw. des Dimethylgelbs mit den einfach-sauren Salzen des Tetramethylgelb-Monochlormethylats bzw. des Dimethylgelb-Methylats stets ein Säure-Molekül an eine Aminogruppe gebunden. Wegen der Aufhebung ihrer bathochromen Wirkung sind die zweifach-sauren Salze von hellerer Farbe als die einfach-sauren Salze der *p*-Amino-azobenzole.

Die chinoide Formulierung der tiefenfarbigen *p*-Amino-azobenzol-Salze wird auch durch eine optische Untersuchung der Auramin-Salze erneut gestützt; denn da das Salz des *p*-Dimethylamino-benzophenon-anils, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : C_6H_4 : N(CH_3)_2X$, wesentlich stärker als das Salz des Benzophenon-anils absorbiert, dagegen durch Einführung einer zweiten Dimethylamino-Gruppe die Absorption des Phenyl-auramin-Salzes $C_6H_5 \cdot NH \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : C_6H_4 : N(CH_3)_2X$ nicht wesentlich geändert wird, so besitzen die Auramine bzw. Anil-Salze konjugiert-chinoide Konstitution. Und da die Salze der *p*-Amino-azobenzole und der entsprechenden Anile sich nur durch den Ersatz des zentralen Stickstoffatoms durch die Gruppe CR unterscheiden, also ähnlich konstituiert sind so folgt auch für letztere die konjugiert-chinoide Konstitution.

Die Spektren der Salzlösungen der *p*-Amino-azobenzole weisen zwei wesentlich verschiedene Banden auf. Die kurzwelligen Ultraviolett-Banden der Salze der einfachen *p*-Amino-azobenzole sind fast identisch mit der Bande des Azobenzols bzw. der des Dimethylgelb-Jodmethylats; die kurzwellige Bande des Salzes des *p*-Methoxy-dimethylgelbs ist dagegen sehr ähnlich der des *p*-Methoxy-azobenzols. Die langwelligen Banden zeigen verschiedene große Persistenz. Daraus folgt, daß in den Lösungen aller *p*-Amino-azobenzol-Salze Gleichgewichte zwischen gelben und roten Salzen bestehen und die gelben Salze Ammoniumsalze sind. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Spektren der Salzlösungen von Azobenzol-Derivaten ohne Aminogruppen, die also keine ammoniumartige Salze bilden können, keine zweite Bande im Ultraviolett besitzen. Im festen Zustand existieren danach, wie schon früher angenommen, gelbe azoide Salze vom Typus $Ar \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2X$ und rote chinoide Salze vom Typus $Ar \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NR_2X$;

falls isomere Salze bestehen, so lassen sich die gelben Salze meist schon durch Druck in die roten Salze umlagern, wobei also das bewegliche H-Atom von der Peripherie in das Innere des Moleküls gedrückt wird.