

379. A. Thiel: Über den möglichen Gelbgehalt in den sauren, roten Lösungen von Methylgelb.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]
(Eingegangen am 26. August 1930.)

A. Hantzsch und A. Burawoy benutzen in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ über die Konstitution der *p*-Amino-azobenzol-Salze u. a. die Ergebnisse der aus meinem Institut hervorgegangenen Untersuchungen über die Azo-Indicatoren in dem Sinne, daß in den sauren, roten Lösungen dieser Stoffe teilweise recht erhebliche Mengen von Salzen der gelben, azoiden Form vorhanden seien. Diese Schlußfolgerungen aus unseren Messungen kann ich nicht unerwidert lassen. Ich will die Erörterung des ganzen Fragenkomplexes bis nach dem Abschlusse einiger Untersuchungsreihen verschieben, die augenblicklich noch im Gange sind, jedoch hinsichtlich der beim Methylgelb²⁾ (Dimethyl-amino-azobenzol) herrschenden Verhältnisse schon jetzt darauf hinweisen, daß sich Hantzsch und Burawoy in diesem Punkte zu Unrecht auf unsere Messungs-Ergebnisse berufen.

Nach unseren Erfahrungen kann der Gelb-Gehalt wäßriger, stark saurer, roter Methylgelb-Lösungen, wenn überhaupt nachweisbar, nur ganz geringfügig sein, keinesfalls über einige Prozente hinausgehen, während die genannten Autoren in einer 2-n. Salzsäure 30–40% gelbes Methylgelb-Salz annehmen.

Der Beweis für diese meine Ansicht ist zwar aus dem bisher veröffentlichten Material nur indirekt zu entnehmen. Aus dem von mir in Gemeinschaft mit A. Daßler und F. Wülken mitgeteilten Isobathmen-Bilde des Methylgelbs³⁾ kann man für die Säurestufe I einen Gelb-Gehalt von höchstens 10% ablesen. Schon daraus ergibt sich aber mit Sicherheit, daß die Vermutung von Hantzsch und Burawoy, die farbverstärkende Wirkung stärkerer Salzsäure-Gehalte auf derartige Lösungen beruhe auf einer weiteren Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der roten Form, abzulehnen ist; denn wie soll ein Restbetrag von maximal 10% Gelb bei Umwandlung in Rot eine Farbverstärkung um fast $\frac{1}{9}$ ermöglichen? Vollends unhaltbar wird die genannte Annahme durch die Tatsache, daß diese Farbverstärkung durch das Auftreten einer „anormalen Isobathme“ gekennzeichnet ist, also „extra-isobestisch“ verläuft, d. h. so, daß die neue Isobathme nicht durch den gemeinsamen Schnittpunkt aller normalen Isobathmen, den isobestischen Punkt, geht. Damit ist eindeutig bewiesen, daß sie mit dem im Umschlagsgebiete herrschenden Gleichgewichte zwischen roter und gelber Farbform nichts zu tun hat⁴⁾.

Sodann aber kann man wegen der Analogie im Verhalten von Methylgelb und Methylorange darauf schließen, daß die beim Methylorange

¹⁾ B. 63, 1760 [1930].

²⁾ Ich kann nicht einsehen, warum ausgerechnet dieser Stoff mit der Vorsilbe „Di-“ ausgestattet werden soll, während jedermann Methylorange und Methylrot schreibt (obwohl beide Stoffe ebenfalls Dimethylderivate sind).

³⁾ Fortschr. d. Chem., Phys. u. physikal. Chem. 18, 118 [1924], Fig. 3.

⁴⁾ Es handelt sich hier ohne Zweifel um einen „Ionen-Effekt“. Eine Analyse derartiger Erscheinungen bringt die kürzlich erschienene Dissertation von G. Coch „Zur Kenntnis des Salzfehlers von Indicatoren“ (Marburg, 1930). Ich werde auf diese Fragen demnächst an anderer Stelle ausführlich eingehen.

als richtig erwiesenen weitergehenden Schlußfolgerungen im großen und ganzen auch auf das Methylgelb übertragbar sind. In einer Veröffentlichung mit O. Peter⁵⁾, die der Aufmerksamkeit von Hantzsch und Burawoy entgangen zu sein scheint, habe ich dargelegt, daß nach unseren Messungen im nahen Ultraviolett der Gelbgehalt beim Vorliegen der roten „Grenzkurve“ äußerstenfalls (aber nur unter recht unwahrscheinlichen Annahmen) 6% betragen kann.

Um den auf dieser Grundlage möglichen indirekten Schluß auf die Verhältnisse beim Methylgelb fester zu begründen, haben wir inzwischen Extinktions-Messungen nach der verbesserten Methode von V. Henri mit Hilfe eines großen Quarz-Spektrographen von Hilger ausgeführt. Diese haben den Beweis dafür geliefert, daß der vorstehend gezogene Analogie-Schluß vollkommen berechtigt war. Die Analogie zwischen Methylgelb und Methylorange zeigt sich im Verlaufe der ganzen Extinktionskurve bis hinab zu 230 μ .

So berechnet sich denn auch beim Methylgelb (aus den für die Wellenlänge von 390 μ gefundenen Werten) der Höchstbetrag eines möglichen Gelb-Gehaltes in einer 0.2-n. Salzsäure (in Gegenwart von 55% Alkohol) zu 6%, auch hier wieder unter der an sich ganz unwahrscheinlichen Annahme, daß in dieser Spektralgegend die rote Grenzform vollkommen durchlässig ist. Läßt man diese Annahme fallen, so kommt man zu noch geringeren Beträgen, die vielleicht praktisch überhaupt gleich Null sind.

Die Fehlschlüsse in den Überlegungen von Hantzsch und Burawoy scheinen mir vor allem dadurch bedingt zu sein, daß sie ihren Extinktions-Schaubildern z. T. eine irrije Interpretation gegeben haben. So bezeichnen sie zwar sachgemäß ein in sauren Lösungen gewisser Azofarbstoffe, u. a. des Methylgelbs, gefundenes Extinktions-Maximum bei Schwingungszahlen von etwa 1800–1950 (555–510 μ) als „chinoides Band“, sprechen aber im gleichen Diagramm (Tafel 9, S. 1770) ein bei den Schwingungszahlen 3100 bis 3300 (ca. 320–300 μ) liegendes weiteres Maximum — ohne besonderen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme — als das typische „azoide Band“ an.

In Wirklichkeit ist dieses vermeintliche „azoide Band“ ein für die roten Formen von Methylgelb, wie auch Methylorange, charakteristisches zweites, schwächeres Maximum (vielleicht eine verwaschene Doppelbande). Das typische „azoide Band“, auf dem die gelbe Farbe der Azo-Derivate beruht, muß ja auch selbstverständlich im Sichtbaren liegen, oder doch ins Sichtbare hineinreichen, und liegt denn auch beim Methylgelb (je nach dem Alkohol-Gehalte der Lösung) mit seinem Maximum im Bereiche von 420–460 μ , beim Methylorange bei 460–472 μ . Unter dem kurzwelligen Anstieg zu diesem charakteristischen Maximum der azoiden Formen liegt bei den roten, chinoiden Formen ein tiefes Minimum (für Methylgelb und für Methylorange gleichmäßig bei 380 μ festgestellt).

Von der Wiedergabe der Extinktions-Kurven möchte ich an dieser Stelle absehen; ich beabsichtige, das gesamte Material in anderem Zusammenhange bekannt zu geben. Vielleicht gelingt es noch, die Träger der im Kurzwelligen liegenden „sekundären“ Haupt-Resonanzschwingungen für die verschiedenen Farbformen zu ermitteln. Eins ist aber schon jetzt sicher,

⁵⁾ Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. **178**, 173 [1928].

daß das von Hantzsch und Burawoy als „azoides Band“ angesprochene Maximum keinen Anhalt für die Berechnung von Gelb-Gehalten in den sauren Lösungen der Azofarbstoffe abgeben kann. Das wahre azoide Band ist in der Tafel 9 der genannten Autoren in der Kurve für Methylgelb-Jodmethylat bei einer Schwingungszahl von ca. 2200 (455 μ) zu erkennen. Damit haben die Widersprüche mit den Ergebnissen unserer eigenen Arbeiten ihre zwanglose Erklärung gefunden.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. W. Springemann, danke ich für die Ausführung der spektrographischen Messungen, die eine erwünschte Ergänzung der mit dem Spektralphotometer und mit der photo-elektrischen Apparatur durchgeführten Untersuchungen darstellen.

380. J. Houben: Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen, II.: J. Houben und Walter Fischer: Synthesen mit Toluol, Mesitylen, Tetralin, Phenol, 1.4.5-Xylenol, 3.5-Dimethyl-anisol, Thymol und Carvacrol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichs-Anstalt, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 21. August 1930.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ und vorher²⁾ haben wir zeigen können, daß die Houbensche oder, wenn man will, Houben-Hoeschsche Keton-Synthese³⁾, außer auf die ursprünglich verwendeten Poly-phenole vom Resorcin- oder Phloroglucin-Typ, sowohl auf die einfachen ein- und mehrkernigen Mono-phenole und deren Äther, wie auch auf die einfachen und substituierten Kohlenwasserstoffe der aromatischen, sowie Verbindungen der heterocyclischen Gruppe übertragen werden kann, wobei nicht übersehen werden soll, daß von den stickstoff-haltigen Vertretern der letztgenannten Klasse zwei, Pyrrol und Indol, schon durch Hans Fischer⁴⁾ und R. Seka⁵⁾ zu solchen Synthesen herangezogen worden sind.

Wir haben das Verfahren inzwischen an einer ganzen Anzahl weiterer Verbindungen erprobt und studiert und es dabei auch auf hydro-aromatische Körper wie das Tetralin ausdehnen können. Es scheint, wie aus den folgenden Arbeiten ersichtlich werden wird, für die Synthese immer neue Verwendungs-Möglichkeiten zu erschließen. Denn wir können mit seiner Hilfe jetzt Ketimid-chlorhydrate, Ketimide, Ketone, Säuren, Säure-ester, Säure-amide und Säure-nitrile auf einfache und meistens sehr ergiebige Weise darstellen. Dagegen ließ die Aufarbeitung der Reaktionsgemische bis jetzt sehr viel zu wünschen, so daß wir uns um andere als die bisher benutzten Verfahren bemüht haben. Auch dies ist gelungen. An Stelle der „sauren“ Aufarbeitung benutzen wir jetzt sehr oft die „alkalische“ oder die Zersetzung des Reaktionsgemischs mit soviel gemahlenem

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 313 [1929].

²⁾ B. **59**, 2878 [1926], **60**, 1759 [1927].

³⁾ Siehe P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Auflage (bei Georg Thieme, Leipzig, 1930), S. 493, 713.

⁴⁾ Hans Fischer, Weiß u. Schubert, B. **56**, 1194 [1923].

⁵⁾ B. **56**, 2058 [1923].