

ursachenden konjugierten System treten, bzw. ein solches herausbilden, also nur dann, wenn sie, wie die negativen Endatome, Endglieder eines Chromophor-Systems sind. In allen anderen Fällen: bei Substitution von R-Chromophoren und bei Substitution von K-Chromophoren, d. h. wenn sie nicht Endglieder der die Absorptionsbande hervorruhenden Chromophor-Gruppe sind, wirken sie stets bei direkter Substitution stark hypsochrom, in Bindung an aromatische Substituenten fast gar nicht, meist schwach hypsochrom.

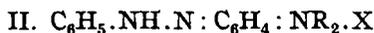
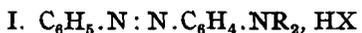
Die Ursache der Solvatochromie beruht auf einer Polaritäts-Veränderung der K-Chromophore (konjugierten Systeme); denn die diesen zugehörigen Banden (K-Banden) werden annähernd mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel, d. h. mit ihrer ionisierenden Wirkung, nach Rot verschoben, wobei die Wirkung der Lösungsmittel mit dem Polaritätsgrad des K-Chromophors zunimmt. — Es wird die hypsochrome Wirkung der positiven Gruppen in Verzweigungen der Chromophore und die Ultraviolett-Verschiebung der R-Banden beim Lösungsmittel-Effekt zu deuten versucht.

Die vorliegende Arbeit ist im Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. A. Hantzsch, dessen weitgehendes Entgegenkommen diese Untersuchung ermöglicht hat, für seine Anregung, Hrn. Prof. Dr. B. Helferich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

#### 481. A. Hantzsch und A. Burawoy: *Erwiderung an A. Thiel.*

(Eingegangen am 10. November 1930.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir u. a. gezeigt, daß in den Lösungen der Salze aller *p*-Amino-azobenzole in 2-*n*. HCl Gleichgewichte zwischen gelben azoiden Salzen (I) und roten chinoiden Salzen (II) bestehen.



Nach A. Thiel<sup>2)</sup> soll dies nicht richtig sein. Aber seine Einwände erledigen sich durch die Feststellung, daß unsere den gelben Salzen geltenden Ausführungen von A. Thiel auf die viel stärker absorbierenden freien Amino-azobenzol-Basen bezogen werden. Doch trifft die naheliegende Annahme, A. Thiel hätte unsere Ausführungen mißverstanden, nicht zu; denn er schreibt in seiner Entgegnung: „A. Hantzsch und A. Burawoy benutzen die Ergebnisse der aus meinem Institut hervorgegangenen Untersuchungen in dem Sinne, daß in den sauren, roten Lösungen dieser Stoffe teilweise recht erhebliche Mengen von Salzen der gelben, azoiden Form vorhanden seien.“ Etwas weiter heißt es: „Nach unseren Erfahrungen kann der Gelbgehalt wäßriger, stark saurer, roter Methylgelb-Lösungen nur ganz geringfügig sein, während die genannten Autoren in 2-*n*. Salzsäure 30–40% gelbes Methylgelb-Salz annehmen.“

Am Schluß unserer Untersuchung wiesen wir darauf hin, daß auch die von A. Thiel beobachtete Erscheinung, daß sich nach völliger Bildung des Monohydrochlorids (nachdem also keine freie Base mehr vorhanden war) durch weiteren Zusatz von Säure die Bande des roten Salzes noch vertieft, also die Konzentration der roten Salze zunimmt, durch eine von der

<sup>1)</sup> B. 63, 1760 [1930].

<sup>2)</sup> B. 63, 2453 [1930].

überschüssigen Säure hervorgerufene Verschiebung des Gleichgewichts zwischen gelbem und rotem Salz nach der Seite des letzteren zu erklären ist.

Demgegenüber verweist A. Thiel auf seine mit A. Dassler und F. Wülfken<sup>3)</sup> gemachten Messungen am Methylgelb, nach denen für die Säure-Stufe I angeblich nur ein Gelbgehalt von höchstens 10% vorhanden sein soll, und schließt hieraus auf die Unrichtigkeit unserer obigen Vermutung, da ein Restbetrag von höchstens 10% Gelb bei Umwandlung in Rot nicht eine von ihm gefundene Farbverstärkung um  $\frac{1}{3}$  ermöglichen könne. Aber dieser von den genannten Autoren festgestellte Gelbgehalt bezieht sich gar nicht auf das gelbe, azoide Salz (I), sondern ausschließlich auf die gelbe, wesentlich stärker absorbierende, freie Base, die auch nach uns in Übereinstimmung mit dem Befund A. Thiels praktisch nicht mehr in Lösung vorhanden ist, wie aus unseren Worten „nach völliger Bildung des Monohydrochlorids“ (s. o.) hervorgeht.

Auf denselben Irrtum von A. Thiel ist es zurückzuführen, wenn er sagt: „Vollends unhaltbar wird die genannte Annahme durch die Tatsache, daß diese Farbverstärkung durch das Auftreten einer „anormalen Isobathme“<sup>4)</sup> gekennzeichnet ist, also „extra-isosbestisch“ verläuft, d. h. so, daß die neuen Isobathmen nicht durch den gemeinsamen Schnittpunkt aller normalen Isobathmen, den isosbestischen Punkt, gehen. Damit ist eindeutig bewiesen, daß sie mit dem im Umschlagsgebiete herrschenden Gleichgewichte zwischen roter und gelber Farbform nichts zu tun hat.“

Aber gerade diese Tatsache hat uns, was leider in unserer Mitteilung der Kürze halber nicht erwähnt wurde, zu obiger Annahme geführt; denn solange gelbe Base in Lösung ist, solange also die zugefügte Säure salzbildend wirkt und nur das Gleichgewicht zwischen Base und Salz (das wiederum nach uns aus einem Gemisch von gelbem, azoiden und rotem, chinoiden Salz besteht) verschoben wird, solange gehen tatsächlich alle Isobathmen durch den isosbestischen Punkt. Nachdem aber die gesamte Base in Salz verwandelt ist, bewirkt die erneut, also im Überschuß, zugefügte Säure nunmehr eine Verschiebung des bis dahin in gleichem Verhältnis zunehmenden Salzgemisches nach der Seite des roten Salzes. Da sich nunmehr nicht das Gleichgewicht Base  $\rightleftharpoons$  Salz(-Gemisch), sondern gelbes Salz  $\rightleftharpoons$  rotes Salz ändert, so gehen die neuen Isobathmen selbstverständlich nicht mehr durch den dem ersten Gleichgewicht zugehörigen isosbestischen Punkt. Im übrigen wird unsere Annahme, daß überschüssige Säure das Salz-Gleichgewicht auf die Seite des roten Salzes verschiebt, durch die Feststellung von A. Hantzsch und F. Hilscher<sup>5)</sup> bestätigt, daß auch die festen, gelben Salze durch überschüssige Säure in ihre roten Isomeren verwandelt werden<sup>6)</sup>.

<sup>3)</sup> Fortschr. Chem., Phys. u. physikal. Chem. 18, Heft 3 [1924].

<sup>4)</sup> Isobathmen sind nach A. Thiel alle Absorptionskurven desselben Azo-Indicators bei verschiedenen Säure-Zusätzen.

<sup>5)</sup> B. 41, 1175 [1908].

<sup>6)</sup> Eine Entscheidung über diese Auffassung ließe sich im übrigen durch eine quantitative optische Untersuchung im Ultraviolett erbringen; denn solange sich noch freie Base in Lösung befindet, also die zugefügte Säure das Gleichgewicht Base  $\rightleftharpoons$  Salzgemisch verschiebt und die Isobathmen demnach durch den isosbestischen Punkt gehen, wird der Persistenz-Verstärkung der Bande im Sichtbaren auch eine solche der Ultraviolett-Bande parallel gehen, da diese nach unseren Feststellungen auf das in Lösung befindliche gelbe Salz (I) zurückzuführen ist. Gehen aber die Isobathmen nicht mehr durch den isosbestischen Punkt, so muß entsprechend unserer Annahme, daß alsdann das Gleichgewicht rotes Salz  $\rightleftharpoons$  gelbes Salz verschoben wird, zwar die Persistenz der „chinoiden“ Bande zunehmen, gleichzeitig aber die der Ultraviolett-Bande wieder abnehmen.

Weiterhin verweist A. Thiel auf seine frühere Veröffentlichung mit O. Peter<sup>7)</sup>, in der ausgeführt ist, daß nach ihren Messungen im nahen Ultraviolett der Gelbgehalt des Methylorange beim Vorliegen der roten Grenzkurve höchstens 6% beträgt, wahrscheinlich aber praktisch gleich Null ist, welches Ergebnis er nunmehr auch am Methylgelb selbst bestätigte. Aber auch aus den Messungen in dieser Abhandlung, die uns durchaus nicht entgangen ist, geht nur hervor, daß bei der roten „Grenzkurve“ höchstens 6% freies, der Methylgelb-Base entsprechendes Methylorange ( $\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  in Lösung vorliegt, was wir auch angenommen und berücksichtigt haben; denn unsere Untersuchungen der *p*-Amino-azobenzol-Salze sind nur deshalb in *z-n.*, d. h. überschüssiger, Salzsäure ausgeführt worden, weil auch nach den obigen Messungen A. Thiels und seiner Mitarbeiter bei dieser Säure-Konzentration keine freie Base (freies Methylorange) mehr vorhanden ist. Wir haben aber an keiner Stelle unserer Abhandlung die freie Base, sondern stets nur die gelben, azoiden Salze (I) besprochen.

Ganz unverständlich sind uns die Einwände A. Thiels dadurch, daß er selbst mit A. Dassler und F. Wülfken<sup>8)</sup> sehr richtig darauf hinweist, daß seine Messungen, die nach seinen neueren Ausführungen unserer Annahme des Vorhandenseins größerer Mengen von gelbem Salz widersprechen sollen, zwar einen größeren Gehalt an Base, nicht aber den Gehalt sogar beträchtlicher Mengen des azoiden, schwächer absorbierenden Salzes ausschließen, was natürlich auch für seine entsprechenden späteren Messungen mit O. Peter<sup>7)</sup> gelten muß; denn es heißt auf S. 116:

„Dieser Schluß (d. h. daß die Menge des Gelbgehalts in der oberen Grenzkurve nur gering sein kann) bedarf einer Korrektur, nachdem wir gesehen haben, daß die auxochrome Wirkung der Aminogruppe durch Salzbildung bei unveränderter Konstitution sehr stark verringert, ja praktisch ganz vernichtet wird. Gilt dieser am *m*-Derivat<sup>9)</sup> gemachte Befund auch für die *p*-Derivate<sup>9)</sup> — und es ist kein Grund vorhanden, nicht wenigstens qualitativ hier die gleiche Wirkung anzunehmen —, so würde das azoide Kation sehr viel schwächer absorbieren müssen als die gelben Grenzformen (gemeint ist die freie Base). Eine Gleichgewichts-Konzentration an diesen azoiden Ionen-Derivaten würde sich also auch bei ansehnlichem Betrage nur sehr wenig bemerkbar machen, und man kann bei dieser Sachlage somit nicht behaupten, daß der Verlauf der oberen Grenzkurven am kurzwelligen Ende des Spektrums für die Abwesenheit azoider Gleichgewichts-Formen spricht.“

Übrigens hat A. Thiel selbst bereits das von uns nachgewiesene Gleichgewicht zwischen gelbem und rotem Salz in den sauren Lösungen der *p*-Amino-azobenzole vermutet, worauf wir auch in unserer Abhandlung hingewiesen haben; denn im Anschluß an das eben wiedergegebene Zitat heißt es weiter: „Auch manche Einzelheiten der Beeinflussung der Farbtüchtigkeit der roten Grenzformen durch gewisse Substituenten, wie z. B. die auffallende Schwächung durch Äthylgruppen, läßt sich sehr wohl im Sinne einer Verschiebung des Isomerie-Gleichgewichts Gelb  $\rightleftharpoons$  Rot nach Gelb hin deuten“.

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **173**, 169 [1928].

<sup>8)</sup> Auch von uns ist bestätigt worden, daß *m*-Amino-azobenzol-Hydrochlorid wie freies Azobenzol absorbiert; B. **63**, 1762 [1930].

<sup>9)</sup> Das ist auch tatsächlich der Fall; denn Methylgelb-Jodmethylat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$ , absorbiert ähnlich dem Azobenzol, also wesentlich schwächer als Methylgelb-Base.

Danach werden also die Einwände Thiels gegen die Existenz größerer Mengen von gelbem Salz (I) in stark sauren Lösungen schon durch seine eigenen Ausführungen erledigt.

Um so bedauerlicher ist es, wenn uns von ihm Fehlschlüsse in unseren Überlegungen und irrige Interpretation unserer Kurvenbilder vorgeworfen werden. Wir haben gezeigt, daß in den Spektren der Salzlösungen der *p*-Amino-azobenzole 2 Banden auftreten und die erste den chinoiden, violetten Salzen (II), die zweite den azoiden, gelben Salzen (I) zugesprochen. Diese letztere Annahme wird durch folgende Tatsachen bewiesen:

1. Diese zweite, im Ultraviolett liegende Bande fällt in den Spektren der Salzlösungen des *p*-Dimethylamino-, *p*-Diäthylamino- und *p*-Amino-azobenzols in 2-*n*. HCl zusammen mit der Ultraviolett-Bande des *p*-Dimethylamino-azobenzol-Jodmethylats<sup>10)</sup> und auch, in Übereinstimmung mit der Erfahrungstatsache, daß Salzbildung an der Aminogruppe deren optische Wirkung vernichtet, mit der Ultraviolett-Bande des Azobenzols. Der Einwand A. Thiels, daß das typisch azoide Band, auf dem die gelbe Farbe der Azo-Derivate beruht, im Sichtbaren liegen müßte, und dementsprechend Methylgelb selbst auch ein solches Maximum bei 420–460 m $\mu$  besitzt, während an dieser Stelle gerade bei den roten Salzlösungen das Minimum liegt, erledigt sich bereits durch dessen eigene Ausführungen in der oben zitierten Stelle, wonach das gelbe Salz des Methylgelbs nicht ähnlich der freien Base, sondern schwächer, und zwar ähnlich dem freien Azobenzol, absorbieren sollte. Dies ist selbstverständlich, da das den gelben Salzen analog konstituierte Methylgelb-Jodmethylat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, wie schon erwähnt, äußerst ähnlich dem Azobenzol absorbiert.

Richtig ist, daß in den Spektren des Azobenzols und Methylgelb-Jodmethylats im Sichtbaren eine weitere Bande bei einer Schwingungszahl von ca. 2200 auftritt. Aber diese Bande von sehr geringer Persistenz ist im Spektrum der Salzlösungen der *p*-Amino-azobenzole deshalb nicht nachweisbar, weil sie durch die viel stärker persistente „chinoide“ Bande überlagert wird<sup>10)</sup>.

2. Daß diese zweite Bande nicht etwa ebenfalls den chinoiden Salzen angehört und nur „zufällig“ mit der Ultraviolett-Bande des freien Azobenzols zusammenfällt, ergibt sich daraus, daß das Spektrum der Salzlösung des *p*-Methoxy-*p*'-dimethylamino-azobenzols ebenfalls eine zweite Bande zeigt, die aber nicht mit der Bande des freien Azobenzols zusammenfällt, sondern erwartungsgemäß entsprechend der Konstitution des gelben Salzes CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HX mit der Bande des freien *p*-Methoxy-azobenzols<sup>11)</sup>.

3. Die Spektren der Salzlösungen aller Azobenzole, die keine Aminogruppe besitzen, wie Azobenzol, *p*-Oxy-azobenzol, Azobiphenyl, die also keine gelben azoiden Ammoniumsalze bilden können, zeigen auch keine zweite Bande im Ultraviolett<sup>12)</sup>.

4. Besonders überzeugend ist es, daß die erste (chinoide) Bande der Salz-Lösungen des *p*-Amino- und *p*-Diäthylamino-azobenzols eine wesentlich geringere, die zweite Ultraviolett-Bande dagegen eine entsprechend größere Persistenz besitzt als die entsprechenden Banden der Methylgelbsalz-Lösung;

<sup>10)</sup> 1. c., Tafel 9.<sup>11)</sup> 1. c., Tafel 10.<sup>12)</sup> 1. c., Tafel 11.

denn dies stimmt damit überein, daß im festen Zustand das Aminogelb stabile gelbe, Methylgelb nur rote, Äthylgelb aber wieder stabile gelbe Salze bildet; denn dementsprechend wird auch das Gleichgewicht zwischen roten und gelben Salzen in den Salzlösungen des Aminogelbs und Äthylgelbs weiter nach der Seite des gelben Salzes (I) verschoben als in der Salzlösung des Methylgelbs.

Wir können danach nicht verstehen, daß A.Thiel nicht nur unsere gesamte Beweisführung ignoriert, sondern sogar meint, daß wir dieses zweite Maximum ohne besonderen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme als das typisch „azoide“ Band ansehen. Ebenso müssen wir den unberechtigten Vorwurf der unrichtigen Interpretation unserer Kurven entschieden zurückweisen.

Die Kritik A. Thiels an unserer Arbeit besteht also zu Unrecht, und die Ergebnisse unserer Arbeit sind vollkommen aufrecht zu erhalten: In den Salzlösungen der *p*-Amino-azobenzole in 2-*n*.HCl, in denen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen A. Thiels praktisch keine freie Base vorhanden ist, bestehen Gleichgewichte zwischen gelben, azoiden (I) und roten, chinoiden (II) Salzen.

#### 482. Richard Kuhn, Alfred Winterstein und Georg Balser: Die Konstitution des Indoleningelbs. (Über konjugierte Doppelbindungen, XV.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]  
(Eingegangen am 29. Oktober 1930.)

Werden in einer Polyen-Kette Methingruppen =CH— durch Stickstoff =N— ersetzt, so bleibt in vielen Fällen die Farbe der Substanzen nahezu unverändert. Es ist kaum möglich Cinnamal-azin (I) von Diphenyl-octatetraen<sup>2)</sup> (II) oder Di-biphenylen-butadien (III) von Fluorenon-azin (IV) mit freiem Auge zu unterscheiden<sup>3)</sup>. Das orange gefärbte Octatrienal-azin<sup>4)</sup> (V) besitzt die Farbe, die vom Octadecaocäen (VI) zu erwarten ist.<sup>5)</sup>

- I.  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .  
 II.  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .  
 III.  $C_{13}H_8:N \cdot N:C_{13}H_8$ . IV.  $C_{13}H_8 \cdot CH \cdot CH:C_{13}H_8$ .  
 V.  $CH_3 \cdot [CH:CH]_3 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot [CH:CH]_3 \cdot CH_3$ .  
 VI.  $CH_3 \cdot [CH:CH]_8 \cdot CH_3$ .

Abweichungen von dieser Regel treten auf bei den Anfangsgliedern homologer Reihen und scheinen stets in dem Sinne zu liegen, daß die N-haltige Verbindung stärker absorbiert. Benzal-azin entspricht in der Farbe etwa dem gelben Diphenyl-hexatrien und nicht dem nahezu farblosen Diphenyl-butadien. Benzal-anil ist gelbstichig, Stilben farblos. Am stärksten tritt dieser

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 63, 2662 [1930].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

<sup>3)</sup> Ein genauerer Vergleich an Hand der Absorptionsspektren soll noch vorgenommen werden.

<sup>4)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930].

<sup>5)</sup> A. Winterstein, Habilitationsschrift, Zürich 1929.