

XVII. Zur Kenntnis der phototropen Aminoazofarbstoffe

von L. v. Meehel und H. Stauffer.

(18. X. 41.)

Im Jahre 1899 beschrieb *Marckwald*¹⁾ die seltsamen Farbänderungen zweier Substanzen durch Licht, nämlich die des salzsauren Chinochinolins und des Tetrachlor-ke-tonaphtalins. Erstere Substanz ist in wasserfreier Form gelb, am Lichte wird sie grün. Die Grünfärbung verschwindet bei Zimmertemperatur in 24 Stunden wieder völlig, bei 90° sogar momentan. Die letztere Substanz ist farblos, sie wird am Licht rotviolett, im Dunkeln verliert sie die Farbe wieder. Weshalb diese Farbänderungen erfolgen, ist unbekannt. *Marckwald* nannte diese Erscheinung Phototropie. Lehrbücher der Photochemie fassen seither unter dieser Bezeichnung die Umwandlungen zusammen, die durch Licht erfolgen, bei Dunkelheit aber spontan wieder zum Ausgangszustand zurückführen.

Bekannt sind eine grosse Zahl photochemischer Umlagerungen an Äthylenkörpern, so z. B. bei Malein- und Fumarsäure, bei Zimtsäure und vielen Derivaten. Es zeigt sich, dass diese Äthylenkörper durch Zufuhr von Energie in Form von Licht in labilere, energiereichere Formen übergeführt werden, die aber wieder durch Licht (wobei unter Umständen andere Wellenlängen wirksam sind) in die stabilere Form zurückverwandelt werden. Bei Belichtung entsteht hier ein Gleichgewicht und zwar, wie man nachweisen konnte, zwischen cis- und trans-Form der doppelten Kohlenstoffbindung, das ausser von der Temperatur auch noch vom Lösungsmittel abhängt. Bei der doppelten Stickstoffbindung der Azogruppe waren noch vor kurzem keine Raumisomeren bekannt. So schrieb *Sidgwick* noch 1937 in seinem Buche „The organic chemistry of nitrogen“, dass von keinem Azokörper beide geometrisch-isomeren Formen bekannt seien. 1938 fand aber *Hartley*²⁾ die cis-Form des Azobenzols. Diese entsteht aus der gewöhnlichen trans-Form durch Belichtung der Lösungen in Aceton, Benzol oder Petroläther und zwar bildet sich ein Gleichgewicht bei einem Gehalt von 25—40% der cis-Form. Die reine cis-Form konnte isoliert werden. Sie ist in fester Form haltbar, in Lösung dagegen verwandelt sie sich wieder in die trans-Form. Vom p-Amino-azobenzol konnte die cis-Form nicht dargestellt werden. Wohl färbten sich Lösungen an Licht dunkler, die Rückumlagerung erfolgte jedoch zu rasch. Photometrisch konnte eine Halbwertszeit von 20 Minuten in Aceton bestimmt werden,

¹⁾ Z. physikal. Ch. **30**, 140 (1899).

²⁾ Nature (London) **140**, 281 (1937); Soc. **1938** 633.

falls die Lösung völlig frei war von Säurespuren. In Gegenwart von kleinsten Mengen Essigsäure war die Halbwerts-Zeit nur noch 0,4 Minuten.

Fast gleichzeitig hatte auch *Cook*¹⁾ das cis-Azobenzol gefunden und zwar bei chromatographischen Versuchen. Er stellte fest, dass die cis-Körper von Aluminiumoxyd viel stärker adsorbiert werden als die trans-Formen, und so leicht aus den belichteten Lösungen isoliert werden können. Dagegen ergaben sich bei Amino-azobenzol keine gesonderten Adsorptionsstreifen, sondern nur eine etwas verschwommenere Grenzlinie; eine Trennung und Isolierung der Spuren von cis-Körper war also unmöglich. Genau gleich verhielt sich Dimethylamino-azobenzol.

Demnach scheinen also Amino-azobenzol und seine Derivate genügend lichtbeständig zu sein. Sie werden ja auch als Fettfarbstoffe verwendet und wurden auch für Acetatseide empfohlen. Diese gelben Färbungen auf Acetatseide sind meistens phototrop und dann nicht brauchbar. Sie werden am Licht heller, im Dunkeln kehrt die volle Farbstärke wieder zurück. Besonders deutlich wird diese Erscheinung, wenn man nicht den gelben Farbstoff allein, sondern mit Blau zusammen als Grün anfärbt. Belichtete Stellen werden dann blauer und heben sich viel deutlicher vom Grün ab, als eine in der Farbstärke veränderte gelbe Stelle vom übrigen Gelb. Ob diese Phototropie auf der Umlagerung in cis-Formen beruht, ist nicht bekannt. Zur Untersuchung wurden folgende 28 Körper hergestellt, von denen die Nummern 1, 3, 10, 11, 15, 16, 20, 23 und 27 in *Beilstein's* Handbuch, 4. Auflage, Band XVI, aufgeführt sind (Tab I).

Die Herstellung²⁾ erfolgte durch Kupplung der entsprechenden Diazoverbindungen mit Anilin- ω -methansulfonsäure in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat, Aussalzen und Abfiltrieren des Azofarbstoffes, Abspalten der ω -Methansulfonsäuregruppe durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol. Das 2-Methyl-4-amino-azobenzol und das 4-Dimethylamino-azobenzol konnten direkt durch Kuppeln der Diazokörper mit m-Toluidin bzw. Dimethylanilin hergestellt werden. Von diesen 28 Farbstoffen sind nicht phototrop 2'-Chlor-, 2'-Nitro-, 4'-Nitro-, 3'-Methylsulfon- und 4'-Methylsulfon-4-amino-azobenzol. Sehr schwach phototrop sind das 3'-Nitro-4-amino-azobenzol und die ω -Methansulfonsäure des 2'-Methylsulfon-4-amino-azobenzols. Negative Substituenten scheinen also die Phototropie zu verhindern, was dem Techniker bekannt war. Dass Chlor in 2'-Stellung des Amino-azobenzols diese Wirkung hat, ist auffallend, denn das 2'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol ist wieder stark phototrop. Weitreichende Schlüsse lassen sich aus dieser Beobachtung also nicht ziehen.

¹⁾ Soc. 1938, 876.

²⁾ Die Farbstoffe 2—14 und 19 wurden von Hrn. Dr. *Reich* dargestellt.

Tabelle I.

	Formel	Mol.-gew.	% N ber.	% N gef.	Smp.
A. 4-Amino-azobenzol und Derivate.					
1.	4-Amino-azobenzol				126°
2.	3'-Methyl-4-amino-azobenzol	197,11	21,32	20,07	89°—91°
3.	4'-"	211,12	19,90	20,07	144°—146°
4.	3'-Methoxy-	227,13	18,50	17,58	92°—93°
5.	4'-"	231,56	18,15	18,20	145°—147°
6.	2'-Chlor-	"	"	17,43	144°—146°
7.	3'-"	"	"	18,03	96°—97°
8.	4'-"	"	"	18,23	147°—148°
9.	2'-Nitro-	242,11	23,14	22,88	100°—101°
10.	3'-"	"	"	21,0°—21,2°	212°—213°
11.	4'-"	"	"	22,81	210°—212°
12.	3'-Methylsulfon-	275,18	15,27	15,40	129°—130°
13.	4'-"	"	"	15,46	207°—208°
14.	2-Methyl-	211,12	19,90	19,74	64°—66°
15.	2,2'-Dimethyl-	225,14	18,66	18,70	106°—107°
16.	2,4'-"	"	"	18,60	124°—126°
17.	2-Methyl-2'-methoxy-	241,14	17,43	17,10	131°—132°
18.	2-Methyl-4'-äthoxy-	255,15	16,47	16,04	107°—109°
19.	Natriumsalz der ω-Methansulfonsäure des 2'-Methylsulfon-4-aminoazobenzols	391,21	10,74	11,09	221° (Zersetzung)
B. 4-Dimethylamino-azobenzol und Derivate.					
20.	4-Dimethylamino-azobenzol	225,14	18,66	18,72	117°
21.	2'-Methyl-4-dimethylamino-azobenzol	239,15	17,57	17,69	65°—66°
22.	3'-"	"	"	17,71	119°—120°
23.	4'-"	"	"	17,27	168°—169°
24.	2'-Methoxy-	255,15	16,47	16,52	91°—92°
25.	4'-Äthoxy-	269,17	15,61	15,41	152°—153°
26.	2'-Chlor-	259,59	16,19	16,12	108°—109°
27.	3'-"	"	"	16,18	109°—110°
28.	4'-"	"	"	16,09	152°—153°

Die Kontrolle der Veränderung der gelbstichig grünen Färbungen, die mit einem der gelben Azofarbstoffe und wenig Blau hergestellt werden, ergab am Lichte noch ein weiteres Resultat: Die Derivate des Amino-azobenzols ändern ihre Farbe am Licht in Braun, während die Abkömmlinge des Dimethylamino-azobenzols in Blau umschlagen. Zur weiteren Aufklärung wurden drei Farbstoffe, nämlich 4-Amino-azobenzol, 4'-Chlor-4-amino-azobenzol und 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol näher untersucht.

I. Wellenlänge des wirksamen Lichtes.

Es wurden Ausfärbungen der Farbstoffe auf Acetylcellulosefilmen und Acetatseide mit der Quecksilberdampfampe unter Zwischenschaltung von Filtern belichtet. Es zeigte sich, dass nur die Hg-Linien von der Wellenlänge $\lambda = 405$ und $407 \text{ m}\mu$ eine Farbänderung bewirken. Wie man aus den Lichtabsorptionskurven ersieht, wird die Wellenlänge $\lambda = 350 \text{ m}\mu$ zwar vom Farbstoff absorbiert; sie vermag aber keine Farbänderung hervorzurufen. Es sind also nur Strahlen vom äussersten sichtbaren Violett in unserem Falle wirksam. Ultraviolett und Blau bis Infrarot sind unwirksam.

II. Einfluss der Temperatur.

Wenn man bei -180° (flüssige Luft) und bei -80° (Kohlendioxyschnee in Alkohol) belichtet, erfolgt keine Umlagerung; dagegen erfolgt die Farbänderung bei einer Belichtung bei $+65^{\circ}$ rascher, und sie ist im stationären Endzustande ausgeprägter als bei Zimmertemperatur.

Kühlt man ferner eine belichtete Färbung mit flüssiger Luft ab, so erfolgt die Rückumlagerung nicht mehr. Durch die Abkühlung werden also beide Umwandlungen gestoppt, sie frieren ein.

Daraus folgt, dass es sich nicht um eine blosse Änderung der Elektronenstruktur des Farbstoffs, d. h. etwa um den Übergang der Molekel in einen angeregten metastabilen Zustand handeln kann, was die Farbänderung auch erklären könnte; es folgt vielmehr, dass der Übergang in den photomeren Zustand mit grosser Wahrscheinlichkeit mit einer beträchtlichen Verlagerung der in der Molekel vorhandenen Massenteilchen verbunden ist. (Beispiel: cis-trans-Isomerie.)

Würde es sich nämlich bei der Umlagerung nur um den Übergang in einen neuen Elektronenzustand ohne Verlagerung der in der Molekel vorhandenen schwereren Teilchen handeln, so könnte mit recht grosser Sicherheit erwartet werden, dass die Geschwindigkeit der Umlagerung von der Temperatur nicht abhängen würde. Im Gegensatz dazu ist es hingegen bekannt, dass Umlagerungen, die von einem Materietransport in der Molekel begleitet sind, wie z. B. cis-trans-Umlagerungen, bei tiefer Temperatur einfrieren.

Der erwähnte Umstand, dass die Verfärbungen im stationären Zustande bei höherer Temperatur intensiver als bei tiefer Temperatur sind, deutet darauf hin, dass der Temperaturkoeffizient für den Übergang aus dem normalen Zustand in den photomeren grösser ist als der Temperaturkoeffizient für die Rückreaktion.

III. Einfluss des Lösungsmittels.

Die Amino-azobenzol-farbstoffe sind auf Acetyl-, Benzyl- und Äthylcellulose phototrop, auf Nitrocellulose, Papier, Celluloid und Fettsäure aber nicht. Dass die Färbungen von Papier und von Acetylcellulose wesensverschieden sind, ist klar, denn das Papier kann nur an der Oberfläche gefärbt werden, während die Acetylcellulose den Farbstoff löst. Nun scheinen unsere Lichtreaktionen nur in Lösungen vor sich zu gehen, denn die von uns untersuchten festen Farbstoffe zeigen im Gegensatz zu den S. 151 erwähnten keine Veränderungen, wie ja auch das cis-Azobenzol in fester Form unbeschränkt haltbar ist, in Lösung dagegen sich rasch in die trans-Form zurückverwandelt. Ob aber Nitrocellulose, Celluloid und Fettsäure den Farbstoff in anderer Form enthalten als die Acetylcellulose, ist noch nicht untersucht worden.

IV. Lichtabsorption.

Färbt man Filme aus Acetylcellulose einerseits mit 4-Amino-azobenzol, andererseits mit 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol und belichtet sie, so sieht man, dass die ersteren dunkler rotbraun werden, die zweiten dagegen heller rötlicher. Im Stufenphotometer kann man die Änderungen der Lichtdurchlässigkeit für verschiedene Spektralgebiete messen.

Filter Nr.	7	8	9	10
λ in $m\mu$	430	470	500	530
Amino-azobenzol $c = 1,4 \times 10^{-2}$ Mol/l, $d = 10^{-2}$ cm.				
Durchlässigkeit D in %, unbelichtet	4,2	25,5	68,4	96,0
belichtet.	7,9	29,1	63,5	93,6
Chlordimethylamino-azobenzol $c = 2,95 \times 10^{-3}$ Mol/l, $d = 10^{-2}$ cm.				
D in %, unbelichtet	27,4	35,5	61,9	94,7
belichtet	47,0	55,6	80,5	95,0

Offenbar ist für das Auge das Gebiet des Filters 9 das wichtigste, denn das belichtete 4-Amino-azobenzol absorbiert in diesem Abschnitt mehr als das unbelichtete, erscheint daher dunkler, während beim Chlordimethyl-derivat das Gegenteil der Fall ist. Dieses gegensätzliche Verhalten der beiden Farbstoffe ist jedenfalls der Grund, weshalb bei den Grünfärbungen, wie oben erwähnt, teils ein Umschlag mehr

nach Braun, teils nach Blau erfolgt. Ferner wurden von 4-Amino-azobenzol, 4'-Chlor-4-amino-azobenzol und 4'-Chlor-4-dimethyl-amino-azobenzol die Lichtabsorptionskurven nach der Methode des rotierenden Sektors aufgenommen, wobei Lösungen in Äthylalkohol und auch gefärbte Acetylcellulosefilme (die allerdings bei $295\text{ m}\mu$ die starke Eigenabsorption der Acetylcellulose zeigen) verwendet wurden. Als Lichtquelle diente ein Eisenfunken, der Spektrograph war ein *Fuess*-Apparat mit Quarzoptik.

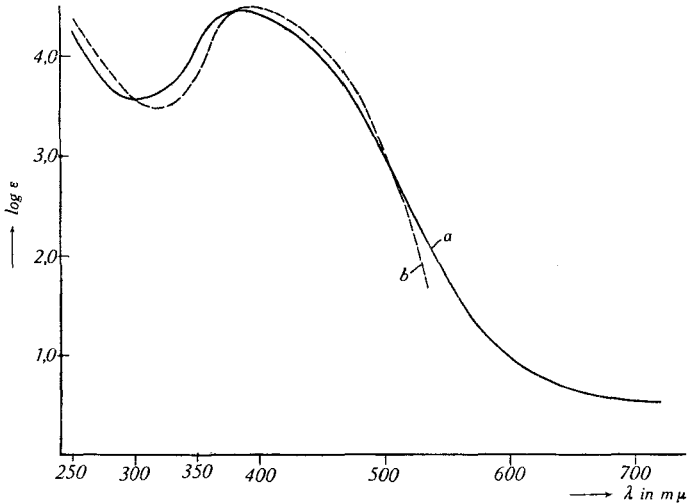


Fig. 1.

a = Absorptionskurve des 4-Amino-azobenzols in Äthylalkohol.
b = Absorptionskurve des 4'-Chlor-4-amino-azobenzols in Äthylalkohol.

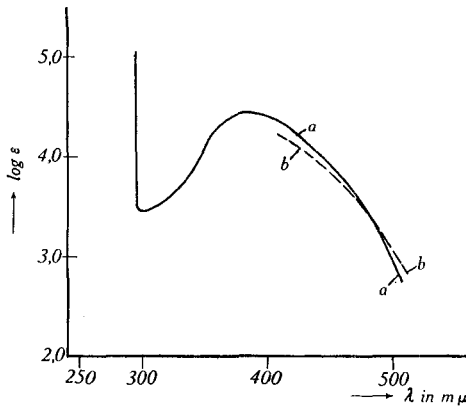


Fig. 2.

Absorptionskurve des 4-Amino-azobenzols in Acetyl-cellulosefilm.
a = unbelichtet
b = belichtet (soweit ausgemessen wurde)

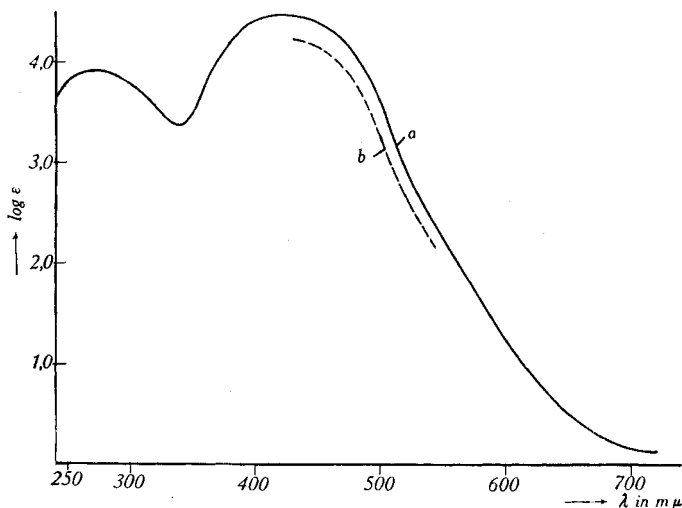


Fig. 3.

a = Absorptionskurve des 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzols in Alkohol, unbelichtet.
 b = Absorptionskurve des 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzols in Acetylcellulosefilm, belichtet (soweit gemessen).

Die Kurven der beiden ersten Substanzen sind sich sehr ähnlich, sie zeigen ein Maximum bei $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ resp. $390 \text{ m}\mu$, ein Minimum bei $\lambda = 300 \text{ m}\mu$ resp. $320 \text{ m}\mu$ und steigen darauf wieder steil an. Das Dimethylaminoderivat zeigt dagegen ein Maximum bei $\lambda = 425 \text{ m}\mu$, ein Minimum bei $\lambda = 340 \text{ m}\mu$, ein zweites Maximum bei $\lambda = 270 \text{ m}\mu$ und fällt dann deutlich ab.

Nach *Le Fèvre und Vine*¹⁾ zeigt die Kurve des cis-Azobenzols ein Maximum bei $\lambda = 430 \text{ m}\mu$, ein Minimum bei $\lambda = 370 \text{ m}\mu$, und steigt dann steil an, während die des trans-Körpers ein zweites Maximum bei $\lambda = 325 \text{ m}\mu$ besitzt.

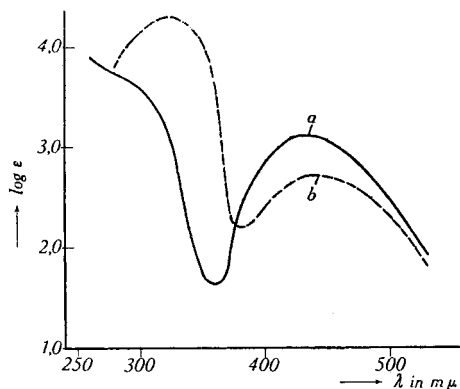


Fig. 4.

Kurve nach *Le Fèvre und Vine*

a = cis-Azobenzol b = trans-Azobenzol

¹⁾ Soc. 1938, 438.

Ob die Unterschiede der Kurven unserer Farbstoffe daher kommen, dass die einen Körper in cis-Form, die andern aber in trans-Form vorliegen, wagen wir nicht zu entscheiden. Die Absorptionskurven des unbelichteten und des belichteten Farbstoffs in Acetylcellulose (Fig. 2) lassen keine sichern Schlüsse zu, da der Gehalt des Lichtproduktes an Photomeren nicht bekannt ist. Wahrscheinlich ist er aber sehr klein, wie man nach der weiter unten angegebenen Geschwindigkeitskonstante vermuten kann.

Dipolmomentmessungen könnten möglicherweise diese Frage klären.

Auf jeden Fall ist es wahrscheinlich, dass die Phototropie der Amino-azobenzolfarbstoffe auf cis-trans-Umlagerungen beruht.

V. Reaktionskinetische Messungen.

Im Photometer konnte auch der zeitliche Ablauf der Rückumwandlung des Lichtproduktes zum Dunkelkörper bei Zimmertemperatur verfolgt werden.

Farbstoff: 4-Amino-azobenzol (gemessen mit Filter 9)

Zeit in Minuten .	0,5	1,75	4,35	6,15	8,05	10,10	∞
<i>D</i> in %	43,8	44,8	47,0	47,8	48,1	49,0	49,9

Farbstoff: 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol (gemessen mit Filter 8)

Zeit in Minuten .	0,2	0,7	1,5	2,5	4,0	5,5	7,0
<i>D</i> in %	40,8	40,2	38,0	37,5	36,5	35,5	35,0
Zeit in Minuten .	8,5	10,0	13,5	20,5	26,0	∞	
<i>D</i> in %	34,0	33,5	32,0	30,3	31,0	26,0	

Aus der Durchlässigkeit *D* kann die Konzentration des Farbstoffes im unbelichteten Film durch Vergleich mit einer Lösung von bekanntem Gehalt berechnet werden, aber nicht im belichteten Film, da die Absorptionskoeffizienten des Umlagerungsproduktes unbekannt sind. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante *k* kann aber auch direkt, ohne Bestimmung der Konzentration, durchgeführt werden:

Für irgend einen Zustand, bei welchem neben der in der Konzentration *C* vorhandenen normalen Form des Farbstoffs noch die photomere Form in der Konzentration *c* vorkommt, besteht zwischen der Durchlässigkeit *D* und den Konzentrationen der vorhandenen Stoffe folgende Beziehung:

$$\log \frac{1}{D} = A (c \cdot \epsilon_1 + C \cdot \epsilon_2)$$

wo A eine Proportionalitätskonstante, ε_2 der molare Absorptionskoeffizient des normalen Körpers, ε_1 der molare Absorptionskoeffizient des Photomeren bedeutet.

Zur Zeit $t=0$, also im Augenblick, da in einem belichteten gefärbten Film die Rückreaktion einsetzt, gilt:

$$\log \frac{1}{D_0} = A(c_0 \cdot \varepsilon_1 + C_0 \cdot \varepsilon_2) \quad (1)$$

Für einen beliebigen Zeitpunkt t der Dunkelreaktion gilt:

$$\log \frac{1}{D_t} = A(c_t \cdot \varepsilon_1 + C_t \cdot \varepsilon_2)$$

Nun ist in jedem Zeitpunkt der Reaktion $C_t + c_t = \text{konstant} = C_0 + c_0$, also $C_t = C_0 + c_0 - c_t$, so dass obige Gleichung folgende Form annimmt:

$$\log \frac{1}{D_t} = A(c_t \cdot \varepsilon_1 + \{C_0 + c_0 - c_t\} \cdot \varepsilon_2) \quad (2)$$

Nach Ablauf der Reaktion, also zur Zeit $t = \infty$, liegt der gesamte Stoff in der normalen Form vor:

$$\log \frac{1}{D_\infty} = A \cdot C_\infty \cdot \varepsilon_2$$

und da $C_\infty = C_0 + c_0$:

$$\log \frac{1}{D_\infty} = A(C_0 + c_0) \cdot \varepsilon_2 \quad (3)$$

Durch Subtraktion der Gleichung (3) von Gleichung (1) erhalten wir

$$\log \frac{1}{D_0} - \log \frac{1}{D_\infty} = A(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot c_0 \quad (4)$$

Die Subtraktion der Gleichung (3) von der Gleichung (2) ergibt:

$$\log \frac{1}{D_t} - \log \frac{1}{D_\infty} = A(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot c_t \quad (5)$$

Durch Division von Gleichung (4) und (5) erhält man:

$$\frac{c_0}{c_t} = \frac{\log \frac{1}{D_0} - \log \frac{1}{D_\infty}}{\log \frac{1}{D_t} - \log \frac{1}{D_\infty}} \quad (6)$$

Mit Hilfe der Beziehung (6) kann offenbar experimentell aus den Durchlässigkeiten D_0 zu Beginn des Versuchs, D_t zur Zeit t und D_∞ nach sehr langer Versuchsdauer, die Grösse c_t/c_0 bestimmt werden.

Dieser Quotient seinerseits wird, je nach der Reaktionsordnung, nach welcher die Rückumwandlung des Photomeren in das normale Ausgangsprodukt vor sich geht, eine charakteristische Abhängigkeit von der Zeit t zeigen.

Insbesondere erhalten wir für den Fall, dass die Rückreaktion eine Reaktion erster Ordnung ist, für die Grösse c_t/c_0 die bekannte Beziehung

$$c_t = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (7)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erster Ordnung ist. Falls die Beziehung (7) erfüllt ist, erhalten wir, indem wir beiderseits den Logarithmus nehmen

$$k = \frac{\ln c_0 - \ln c_t}{t} = \frac{\ln \left(\log \frac{1}{D_0} - \log \frac{1}{D_\infty} \right) - \ln \left(\log \frac{1}{D_t} - \log \frac{1}{D_\infty} \right)}{t} \quad (8)$$

oder für zwei Messungen zur Zeit t_1 bzw. t_2

$$k = \frac{\ln c_1 - \ln c_2}{t_2 - t_1} = \frac{\ln \left(\log \frac{1}{D_1} - \log \frac{1}{D_\infty} \right) - \ln \left(\log \frac{1}{D_2} - \log \frac{1}{D_\infty} \right)}{t_2 - t_1} \quad (8a)$$

Das Kriterium (8) für das Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung fordert, graphisch interpretiert, dass man eine Gerade erhalten muss, wenn man $\log c$ als Ordinate gegen die Zeit t als Abszisse graphisch aufträgt. Das letztere ist in Fig. 5 für die Rückreaktion sowohl beim Farbstoff 4-Amino-azobenzol (a) als auch beim Farbstoff 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol (b) durchgeführt.

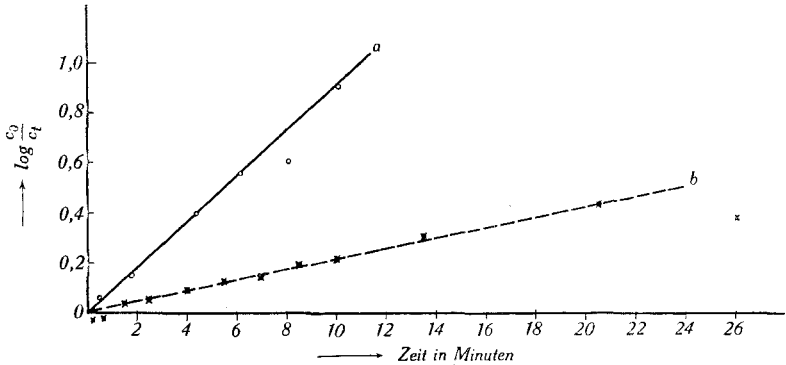


Fig. 5.

$\log \frac{c_0}{c_t} = \log \left(\log \frac{1}{D_0} - \log \frac{1}{D_\infty} \right) - \log \left(\log \frac{1}{D_t} - \log \frac{1}{D_\infty} \right)$ in Abhängigkeit von der Zeit

Man überzeugt sich, dass tatsächlich der Logarithmus der Grösse

$$\log \frac{1}{D_t} - \log \frac{1}{D_\infty}$$

der der Konzentration c proportional ist, gegen die Zeit t aufgetragen, gut auf einer Geraden liegt; es ist damit gezeigt, dass die Umlagerungsreaktionen bei beiden Substanzen von erster Ordnung sind. Wie schon gesagt, handelt es sich wahrscheinlich um die beim Azobenzol bekannten Umlagerungen der cis- und trans-Formen.

Durch Einsetzen der mitgeteilten Zahlenwerte in die Formeln (8) oder (8a) lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Rückreaktionen auch zahlenmässig ausrechnen. Man erhält so für die Rückumlagerung des belichteten 4-Amino-azobenzols in Acetylcellulose im Mittel $k = 0,229 \text{ Min.}^{-1}$, für die Rückreaktion des belichteten 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzols in Acetylcellulose $k = 0,0516 \text{ Min.}^{-1}$. Die Schwankungen der erhaltenen k -Werte sind unbedeutend in Anbetracht der Fehlermöglichkeiten bei rascher Photometereinstellung.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten wiederum berechnen sich nach der Formel $\tau = \frac{\ln 2}{k}$ die Halbwertszeiten für 4-Amino-azobenzol zu $\tau = 3,0 \text{ Min.}$; für 4'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol zu $\tau = 13,5 \text{ Min.}$ Eine Isolierung der labilen Formen dürfte in beiden Fällen kaum möglich sein.

Herrn Prof. Dr. W. Kuhn danken wir für das rege Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, sowie für die wertvolle Unterstützung, die er uns angedeihen liess.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel,
Farbstoff-Abteilung.

XVIII. Über das sog. Vitamin A₂

von P. Karrer, A. Geiger und E. Bretscher.

(21. X. 41.)

Schon in einem frühzeitigen Stadium der Vitamin-A-Forschung (1931) beobachteten Heilbron, Gillam und Morton¹⁾, dass manche Leberöle von Fischen bei der Einwirkung von Antimontrichlorid-Chloroformlösung neben den Absorptionsbanden, die dem Vitamin A zugeschrieben wurden (620 und 580 m μ), weitere Absorptionsbanden erkennen lassen, insbesondere solche mit den Maxima 693, 680, 656, 645 und 635 m μ . 1937 konnten dann Lederer und Rosanova²⁾ zeigen, dass die Leberöle vieler Süßwasserfische bei der Ausführung der Carr-Price'schen Farbreaktion neben der für Vitamin A (Axerophthol) charakteristischen 620 m μ -Bande eine solche bei 693 m μ zeigen, die in manchen Fällen die 623 m μ -Bande an Intensität weit übertraf. Dasselbe „693-Chromogen“ fand Wald³⁾ kurz darauf in der Retina vieler Süßwasserfische.

Aus genaueren Messungen von Lederer, Rosanova, Gillam und Heilbron⁴⁾ ergab sich, dass die Stärke der 693 m μ -Bande parallel

¹⁾ Biochem. J. **25**, 1352 (1931).

³⁾ Nature **139**, 1017 (1937).

²⁾ Biochimia **2**, 293 (1937).

⁴⁾ Nature **140**, 233 (1937).