

Cholansäure-äthylester verhielt sich genau ebenso und gab mit dem eben erwähnten keine Schmelzpunktserniedrigung¹⁾.

5.128 mg Sbst.: 15.081 mg CO₂, 5.179 mg H₂O.
 C₂₆H₄₄O₂. Ber. C 80.37, H 11.42.
 Gef. » 80.23, » 11.30.

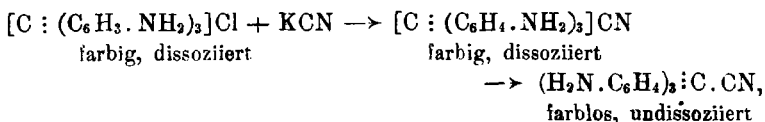
216. J. Lifschitz: Photochemische Umlagerungen in der Triphenyl-methan-Reihe.

(Mitarbeitet von Ch. L. Joffé.)

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 11. August 1919.)

Versetzt man die Lösung eines Triphenyl-methan-farbstoff-Salzes mit Cyankalium, so tritt bekanntlich — unter Umlagerung des primär entstandenen echten Farbstoffcyanides — Entfärbung und unter Umständen Ausscheidung des entsprechenden farblosen Triaryl-acetonitrils auf. Diese von A. Hantzsch und seinen Mitarbeitern²⁾, sowie von W. J. Müller³⁾ in ihrem Verlauf bei den verschiedensten Farbstoffen verfolgte Umlagerung ist also etwa beim *p*-Rosanilin zu formulieren:



wobei für das Farbstoffsalz zunächst eine rein schematische und natürlich weiter aufzulösende Formel benutzt werden möge.

Die umgekehrte Umlagerung, vom Acetonitril zum Farbstoffcyanid, scheint dagegen bisher nicht beobachtet worden zu sein, obgleich sie sich, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, äußerst leicht unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes zu vollziehen scheint.

Setzt man nämlich die vollkommen farblosen alkoholischen Lösungen der reinen Di- oder Triamino-triphenylacetonitrile dem Lichte des Eisenbogens aus, so tritt innerhalb weniger Sekunden intensive Farbe auf, und die Lösungen zeigen im Spektroskop den charakteristischen Absorptionsstreifen der entsprechenden Triphenyl-methan-Farbstoffe.

¹⁾ Nach Wieland und Boersch schmilzt der absolut reine Äthylester bei 93—94°.

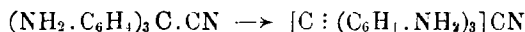
²⁾ B. 33, 278 [1900].

³⁾ B. 43, 2609 [1910].

Im Dunkeln geht die Farbe sehr langsam bei Zimmertemperatur, wenig schneller bei gelinder Wärme zurück. Sehr rasch verschwindet die Farbe, wenn der Lösung von vornherein etwas Cyankalium zugesetzt worden war. Färbung im Licht und Entfärbung im Dunkeln, besonders in der Wärme, treten dann so rasch und schön auf, daß ihre Vorführung als Demonstrationsversuch empfohlen werden kann — sofern man nur einmal einige Zehntel Gramme der reinen Nitrile hergestellt hat. Wenige Milligramme genügen — bei der Schwerlöslichkeit derselben und der Intensität der auftretenden Farben — für die einzelne Vorführung, wobei man am besten Quarzgefäße, bei intensiver Bestrahlung aber auch dünnwandige Glasgefäße anwenden kann. Es zeigte sich nämlich, daß die Färbung nur durch mindestens langwelliges Ultraviolett hervorgerufen wird. Vor dem Glaskondensator eines Projektionsapparates, ja im Sonnenlicht, tritt, wenn die Lösung sich in einem Glaskolben befindet, stets nur äußerst langsam Färbung auf.

Das Phänomen ist ferner nur an äthyl- und methyl-alkoholischen, nicht aber an Lösungen in Benzol, Äther, Chloroform und wäßrigen Mineralsäuren zu beobachten.

Die spektroskopischen Beobachtungen an den unbelichteten und belichteten Nitrillösungen lassen nun kaum einen Zweifel daran zu, daß es sich hier wirklich um eine Umlagerung im Sinne der Gleichung z. B.:



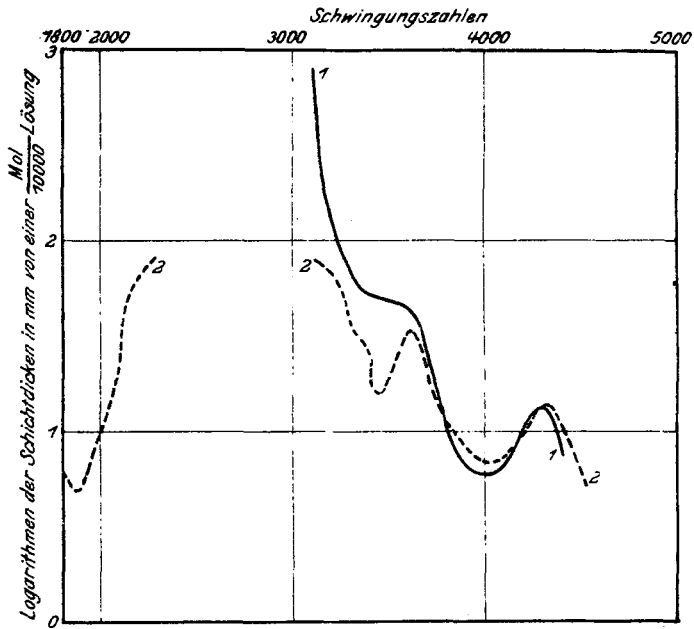
handelt. Tafel I gibt als Beispiel die Spektren der unbelichteten und belichteten alkoholischen Lösung des *p*-Triamino-triphenylacetonitrils. Erstere absorbiert völlig analog einer solchen von *p*-Triamino-triphenylcarbinol¹⁾, letztere liefert in der ganzen Ausdehnung des Spektrums dieselbe Kurve, wie sie z. B. erst kürzlich wieder A. Hantzsch für *p*-Rosanilin fand. Nur die Gesamtintensität der Absorption unserer Photo-Lösung ist geringer als die der Farbstofflösung, wie auch wir durch Vergleichung besonders feststellten. Dies ist aber auch zu erwarten, wenn die Umlagerung bis zu einem photochemischen Gleichgewicht voranschreitet, das eben nicht vollkommen nach der Farbstoffseite verschoben ist.

Genau das gleiche fanden wir beim Krystallviolett²⁾ und qualitativ auch bei Malachitgrün und Diphenylaminblau.

¹⁾ Vergl. z. B. für das Folgende, außer zahlreichen älteren Angaben, diejenigen von A. Hantzsch, B. 52, 509 [1919].

²⁾ In diesem Falle zogen wir es vor, die Untersuchung mittels eines Zeißschen hochdispargierenden Autokollimationsspektroskops durchzuführen.

Tafel I.

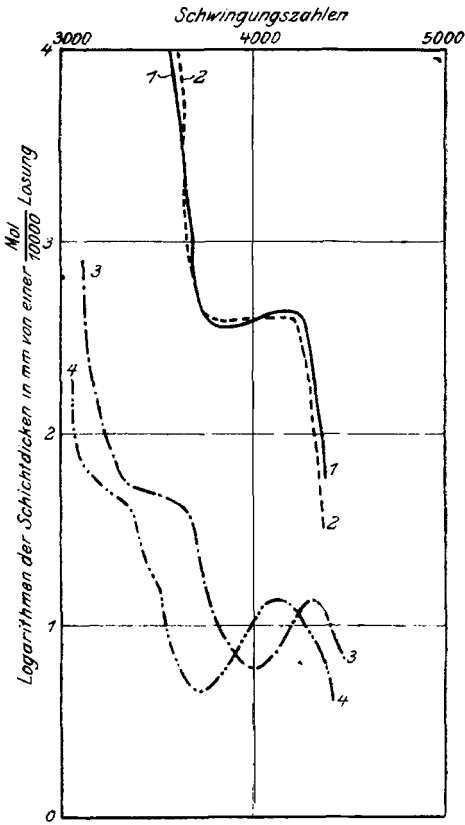


- 1: Nitril des Pararosanilins unbestrahlt in absolutem Alkohol.
 2: » » » bestrahlt » » »

Die Gründe dafür, daß die Umlagerung in wäßrig-mineralsaurer Lösung ausbleibt, erkennt man leicht aus Tafel II. Die selektive Absorption im langwelligen Ultraviolett ist in den salzsauren Lösungen verschwunden, die Gesamtabsorption bedeutend verringert. Wie die alkoholischen Lösungen fast genau gleich den Triamino-triphenylcarbinolen — absorbieren die salzsauren, in denen die Aminogruppen durch Salzbildung ausgeschaltet sind, fast genau gleich wie Triphenylcarbinol, wodurch die tiefgreifende Änderung der chemischen Funktion angezeigt wird. Aus dem »Pseudo-Farbstoffsalz« ist ein einfaches Triphenyl-methan-Derivat geworden, das natürlich weder Tendenz zur Umlagerung in den Farbstoff, noch, oder mindestens um Zehnerpotenzen geschwächt, die photo-empfindliche Bande zeigt. Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß nur vollkommen reine Nitrile dieses Spektrum in mineralsaurer Lösung zeigen, schon wenig verunreinigte¹⁾ lösen sich gelblich. Die vollkommene Farblosigkeit der alkoholischen und besonders der stark sauren Lösungen unserer Nitrile bildet das schärfste Kriterium zur Beurteilung ihrer Reinheit.

¹⁾ durch Carbinol besonders.

Tafel II.



- 1: Nitril des Pararosanilins in wäßriger HCl.
- 2: » » Krystallvioletts » » » » .
- 3: » » Pararosanilins in absol. Alkohol unbestrahlt.
- 4: » » Krystallvioletts in absol. Alkohol unbestrahlt.

trils ein Farbstoffsalz, so mußte auch die Leitfähigkeit bedeutend ansteigen. Dies ist in der Tat der Fall, wie folgende Versuchsreihen (vgl. Tabelle S. 1923) zeigen, über deren Methodik nachstehend Angaben folgen:

Die auffallend geringe Leitfähigkeit der Farbstoffchloride, speziell des *p*-Rosanilinsalzes, dürfte auf die Unreinheit des von Kahlbaum bezogenen Präparates zurückgehen. Das Krystallviolettsalz war eine eigene, synthetisch hergestellte und sicherlich schon sehr reine Probe des Farbstoffes. Immerhin geben wir die eingeklammerten Zahlen unter Vorbehalt. Die Messungen erfordern zwar — infolge der hohen

Wenn andererseits die Lichtwirkung bei den übrigen organischen Medien nicht auftritt, so möchten wir den Grund hierfür vorerst in der geringen dissoziierenden Kraft dieser Lösungsmittel suchen, die der Bildung eines Elektrolyten ungünstig ist.

So überzeugend diese Befunde für die Interpretation unseres Phänomens als einer Umlagerung sprechen, so erscheint es doch notwendig, sie durch unabhängige Methoden zu kontrollieren. Hierzu versprach vor allen Dingen das Studium der elektrolytischen Leitfähigkeit unserer alkoholischen Nitrillösungen wichtige Resultate, hatte sie doch auch die inverse Umlagerung trefflich zu verfolgen erlaubt.

Entsteht beim Belichten der farblosen Lösung des nichtdissoziierten Nitrils

Widerstände — besondere Vorsichtsmaßregeln, aber die gefundenen Effekte liegen nicht nur ausserhalb jeder Fehlerbreite, sondern sind so groß, daß an ihrer Bedeutung kein Zweifel bestehen kann. Man kann beim Krystallviolett in erster Annäherung auf eine Umwandlung von ca. 32 % des Nitrils schließen, wenn man die Leitfähigkeit roh proportional dem Gehalte an Farbstoffsalz einsetzt. Leider lösen sich unsere Stoffe nur schwer in dem benutzten reinen Äthylalkohol. Jedenfalls bestätigt aber der Befund die spektroskopischen Beobachtungen vollkommen.

Molekulare Leitfähigkeiten bei 25° in reinem, absoluten Alkohol:

Stoff	ν (in l)	μ unbe- strahlt	μ nach Bestrahlung ¹⁾	Farbstoff- chlorid						
Triamino-triphenylaceto- nitril	{ 1000	1.0	²⁾ <table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td>3 + 5</td> <td>+ 10 Min.</td> </tr> <tr> <td>1.2</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>1.7</td> <td></td> </tr> </table>	3 + 5	+ 10 Min.	1.2	1.5	1.7		{ [7.1]
3 + 5	+ 10 Min.									
1.2	1.5									
1.7										
Hexamethyltriamino-tri- phenylacetoneitril	{ 5000	4.5	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td>5</td> <td>+ 5</td> <td>+ 5 Min.</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>10</td> <td>10.5</td> </tr> </table>	5	+ 5	+ 5 Min.	7	10	10.5	{ [27.5]
5	+ 5	+ 5 Min.								
7	10	10.5								

Selbstverständlich erfordern auch diese Resultate nicht nur eine Prüfung an weiteren Beispielen, sondern nötigen auch zu einer gründlichen Untersuchung der Leitfähigkeit echter Farbstoffsalze in Alkohol, wenn anders quantitative und endgültige Ergebnisse erzielt werden sollen.

Am einfachsten erscheint es auf den ersten Blick das Ionogenwerden des Cyans bei der Bestrahlung direkt chemisch nachzuweisen, d. h. zu zeigen, daß die bestrahlte farbige, nicht aber die ursprüngliche farblose Lösung des Triaryl-acetonitrils mit alkoholischem Silbernitrat eine Fällung von Cyansilber gibt. Die Erbringung dieses Nachweises scheidet aber an der Tatsache, daß unsere Nitrile anscheinend mit Silbernitrat farblose Additionsprodukte liefern, während gleichzeitig farbige Additionsprodukte von Metallsalzen mit Farbstoffcyaniden bereits bekannt sind. So liefert bestrahlte wie unbestrahlte Lösung von Triamino-triphenylacetoneitril mit alkoholischem Silbernitrat einen farblosen, in heißem Alkohol löslichen Niederschlag, während andererseits das *pseudo*-Krystallviolettcyanid weder vor, noch

¹⁾ Eisen-Nickel-Bogen (70 Volt, 5 Amp. in 10 cm Distanz).

²⁾ Diese Anfangswerte gehen wohl auf eine äußerst geringe unvermeidliche Veränderung bei der Herstellung der Lösungen zurück, die wegen der Schwerlöslichkeit einige Zeit erforderte. Doch sind die Lösungen für das Auge völlig farblos.

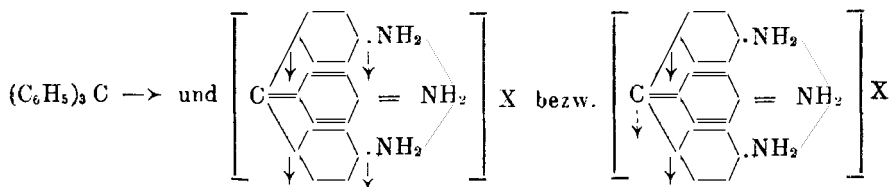
nach der Bestrahlung Fällungen liefert. Diese Verhältnisse erfordern wiederum eine gesonderte Untersuchung, mit der wir zur Zeit beschäftigt sind, und deren Hauptschwierigkeit in der Schwerlöslichkeit und Empfindlichkeit der bisher untersuchten Acetonitrile liegt. Überdies ist es zwar sehr leicht, diese Stoffe in analysenreiner Form zu erhalten; muß man aber, wie in unserm Falle, höchste optische Reinheit im Sinne der geschilderten Kriterien fordern, so ist man zu äußerst zeitraubenden, verlustreichen und zurzeit etwas kostspieligen Krystallisationsprozessen im Dunkeln genötigt.

Die Bedeutung des endgültigen, umfassenden Nachweises der geschilderten Umlagerung liegt aber auf der Hand. Wir würden zunächst über eine große Anzahl reversibler, und darum arbeitsspeichernder photochemischer Reaktionen verfügen, wie bisher nur recht wenige von solcher Einfachheit und Zugänglichkeit bekannt sind. Zudem würde dieses Resultat von hohem Wert für die Erkenntnis der Farbstoffe sein.

Photochemische Prozesse, die dem geschilderten in gewisser Weise nahe stehen, sind nämlich in der Triphenyl-methan-Reihe bereits früher bekannt geworden. So reagiert nach Schlenk und Herzenstein¹⁾ eine Lösung von Triphenyl-chlor-methan und Triphenylmethan im Lichte reversibel unter Triphenyl-methyl-Bildung:



Wie hier durch das Licht aus dem Triphenyl-methan-Derivat das Derivat des ungesättigten, sogenannten dreiwertigen Kohlenstoffes entsteht, bildet sich in unserem Falle das Farbstoffcyanid, als dessen Charakteristikum wir, im Einklang mit früheren Darlegungen, die Anwesenheit einzelner stark ungesättigter Kohlenstoffatome ansehen müssen. Die Stoffe:



wären also auch in dieser Hinsicht wirkliche Analoge. Wir möchten hierin eine neue Stütze der früher von dem Einen von uns (L.) vertretenen Theorie der Chromophore von Farbstoffen und farbigen Molekülverbindungen erblicken.

¹⁾ B. 43, 3545 [1910].

Bei dieser Gelegenheit sei einmal bemerkt, daß unsere Formulierung nicht im Gegensatz zu der von A. Hantzsch gegebenen steht, sondern nur über diese hinausgehend die Ursache dafür zu fassen sucht, daß Nebenvaleanz-Verteilungen, wie sie Hantzsch annimmt, derartige optische Effekte hervorbringen, wie wir sie bei Farbstoffen, Halochromen usw. so gleichmäßig wiederfinden. Sodann sei gegenüber den Angriffen von Fierz und Köchlin¹⁾ auf die Begründung der von uns vertretenen Indigo-Formeln betont, daß unsere Anschauung sich auch bei diesem Beispiel durchaus bewährt. Die Behauptung, daß blaue Indigolösungen dimolar seien, für die übrigens Hr. Fierz keinerlei Begründung gibt, ist nach den Messungen E. Beckmanns²⁾ sicherlich falsch. Die »Formulierung«, die Hr. Fierz für die Triphenyl-methan-Farbstoffe zu geben glaubt, ist an dieser Stelle bereits von anderer Seite beleuchtet worden.

Die interessanten Lichtwirkungen, die M. Gomberg³⁾ gelegentlich bei den isomeren Oxy-triphenylcarbinolen beschrieben hat, gedenken wir genauer zu studieren, da hier möglicherweise dem von uns beobachteten Vorgange analoge Umwandlungen vorliegen können.

Da die Gesamtheit der angedeuteten und weiterhin der rein photochemischen Untersuchungen unseres Phänomens, mit denen wir beschäftigt sind, sehr lange Zeit beanspruchen dürfte, glaubten wir schon jetzt vorstehende kurze Schilderung unserer Grundversuche mitteilen zu sollen.

Bemerkungen über die Versuche.

Die Darstellung der rohen Triamino-triphenylacetonitrile erfolgte nach den bekannten Methoden. Zur Reinigung wurde beim Rosanilin-Derivat zunächst mit alkoholischem Cyankalium aufgekocht, das aus dem Filtrat auskrystallisierende Präparat mehrfach aus Alkohol unter Zugabe von wenig Cyankalium und Tierkohle und dann ohne Tierkohle unter Lichtabschluß solange umkrystallisiert, bis die farblosen Kryställchen in Alkoholen und Säuren auch in dicken Schichten absolut farblose Lösungen gaben. Die Krystallisation soll möglichst langsam vor sich gehen. Die erhaltenen glänzenden, schneeweißen Krystalle zeigen beim Erhitzen auf 160° und darüber keine Rotfärbung, wie dies bei etwas unreinen — im Einklang mit früheren Angaben — tatsächlich der Fall ist. Wir überzeugten uns, daß auch letztere völlig analysenrein sind.

¹⁾ Helv. Chim. Acta 1, 210 [1918].

²⁾ Beckmann und Gabel, B. 39, 2611 [1906].

³⁾ Am., zahlreiche Abhandlungen besonders seit 1913.

Das Krystallviolett-Derivat wurde zuerst verrieben, mit wenig Alkohol und Cyankalium ausgezogen, bis es weiß erschien, dann aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle usw. krystallisiert, bis es dieselben Eigenschaften in Lösung zeigte, wie das frühere. Man wäscht die glänzenden, weißen Nadelchen mehrfach mit Benzol und trocknet über Paraffin im Vakuum.

Die optische Untersuchung erfolgte in bekannter Weise mittels eines Zeißschen Quarz-Fluorit-Spektrographen. Alle Versuche wurden natürlich auf allfällige Veränderungen beim Spektroskopieren kontrolliert. Durch passende Wahl der Bedingungen und rasches Arbeiten konnte die Veränderung der farblosen Lösungen bei der Photographie bis zur Unmerklichkeit herabgedrückt werden.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit erfolgte in einem Ostwaldschen Thermostaten und mittels einer Kohlrausch-Walze. Das Leitfähigkeitsgefäß — aus dünnwandigem Glas — war allseitig geschlossen bis auf einen Tubus mit luft- und flüssigkeitsdicht eingeschliffenen Stöpsel. Die drei eingeschmolzenen Platin-Elektroden waren durch je sechs Stege aus Einschmelzglas gegeneinander und die Gefäßwände unverrückbar festgehalten. Die eingebrachten Lösungen wurden, ohne daß das Gefäß geöffnet wurde, gemessen, in demselben belichtet und noch bis zur merklichen Konstanz wiederholter Bestrahlung jeweils von neuem gemessen. Der Alkohol besaß eine Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-7}$.

Ein Teil der Versuchskosten konnte, wie auch an dieser Stelle dankend erwähnt werde, durch Mittel aus der van't-Hoff-Stiftung gedeckt werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.