

völlig gefällt. Das Sulfid wird bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoff-Reaktion ausgewaschen, 2-mal mit 10-proz. Ammoniak nachgewaschen, dann in 100 ccm 10-proz. Ammoniak aufgeschlämmt und in ein mit Glasperlen gefülltes Glasrohr (120 cm Länge, 25 mm Durchmesser) gefüllt und hierin derart mit Luft behandelt, daß ein kräftiger Luftstrom vom Boden des Rohres durch die Flüssigkeit aufsteigen gelassen wurde. Nach 2–3 Stdn. ist alles Sulfid verschwunden und eine tiefblaue Lösung entstanden.

II. 2 g Kupfersulfid-Schlamm werden in ca. 100 ccm Wasser oder verd. Schwefelsäure aufgeschlämmt und in eine mit einer Öffnung versehene Glas-Ente, die in einem Schüttel-Autoklaven¹⁾ untergebracht ist, eingefüllt. Man preßt 50 Atm. Luft ein und hält den Autoklaven eine halbe Stunde bei 150° bis 160°. Das Sulfid ist dann verschwunden und eine klare Lösung von Sulfat entstanden.

III. 1,5 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq}$ wurden mit 10-proz. Ammoniak zu 100 ccm gelöst und durch die Lösung so lange ein Leuchtgasstrom durchgeleitet, der eine Waschflasche mit frisch bereiteter verd. Schwefelammonium-Lösung passierte, bis die Kupfer-Lösung nur noch schwach blau gefärbt war. Die Lösung wird dann sofort wie bei Versuch I mit Luft im Rohr behandelt. Nach dem Verschwinden des CuS ist eine tiefblaue Lösung entstanden, und fast weißer Schwefel hat sich abgeschieden.

IV. Eine Lösung von 3,75 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq}$ in 200 ccm 1-proz. Ammoniak wird mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag filtriert und mit 250 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Salmiak in 10-proz. Ammoniak der Luft-Oxydation wie in Versuch I unterworfen. Es scheidet sich nach einigen Stunden heller Schwefel ab, während die Lösung tiefblau wird.

121. A. Hantzsch:

Über die Halochromie und »Solvatochromie« des Dibenzalacetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride.

(Eingegangen am 18. Februar 1922.)

Der durch A. v. Baeyer eingeführte Begriff der Halochromie als einer mit dem Auftreten von Körperfarbe verbundenen Salzbildung ist neuerdings — entgegen seiner Bedeutung — auch auf die Bildung farbiger, nicht ionisierbarer Additionsprodukte aus zwei farblosen (oder schwach farbigen) neutralen Komponenten übertragen worden, also solcher Stoffe, deren Kenntnis und Deutung wir namentlich den grundlegenden Untersuchungen P. Pfeiffers verdanken. Es ist aber, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, nicht nur sprachlich, sondern auch sachlich begründet, diese neutralen farbigen Additionsprodukte anders zu bezeichnen, da die optischen Veränderungen, die bei ihrer Bildung auftreten, von denen der eigentlichen Halochromie trotz

¹⁾ vergl. Franz Fischer, Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 4, 16.

häufiger Gleichheit der Farbe doch wesentlich verschieden sind, wie dies auch wegen der chemischen Verschiedenheit beider Vorgänge zu erwarten war. Für derartige Veränderung werde die Bezeichnung »Solvatochromie« vorgeschlagen. Dieser Name scheint allerdings gerade für die hier in Frage kommenden festen Additionsprodukte ungesättigter Ketone, z. B. mit Zinnchlorid, nicht günstig gewählt zu sein, da diese meist wohl definierte Verbindungen nach einfachen und konstanten Molekular-Verhältnissen sind. Allein sie stellen dennoch nur den extremsten Fall der eigentlichen »Solvatochromie« dar, wonach ungesättigte Stoffe mit Lösungsmitteln wie Äther unter Farbvertiefung zu lockeren Verbindungen zusammentreten, die sich in fester Form meist nur nach unbestimmten Verhältnissen oder — im anderen extremen Falle — gar nicht isolieren lassen. Es ist deshalb wohl zweckmäßig, die gut definierten Additionsprodukte von den eigentlichen Solvaten, mit denen sie durch zahlreiche Übergänge verbunden sind, nicht abzutrennen, sondern erstere eher als »feste« Solvate zu bezeichnen und demgemäß alle unter Verstärkung der Absorption verlaufenden Additionsvorgänge, die nicht zu einer Salzbildung führen, — in Ermangelung eines besseren Namens — Solvatochromien zu nennen.

Obgleich die Solvatochromie, als der primäre und einfachere Vorgang, wenigstens im Prinzip der Halochromie vorangeht, ist es doch zweckmäßiger, mit letzterer zu beginnen.

I. Die Halochromie der ungesättigten Ketone.

Daß dieselbe der des Triphenylcarbinols chemisch nächst verwandt ist, ist bekanntlich bereits A. v. Baeyers genialem Scharfblick nicht entgangen und entgegen der abweichenden Ansicht H. Kauffmanns¹⁾ namentlich durch die umfassenden, ebenso schwierigen wie meisterhaft exakt ausgeführten Untersuchungen von Fritz Straus bestätigt worden, wonach eine weitgehende Analogie zwischen den Triphenylmethylhaloiden und den nach Straus aus den Ketonen $\text{Ar}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{Ar}$ hervorgehenden sogen. Ketchloriden $\text{Ar}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{Ar}$ besteht, die nach dem Vorschlage von Fr. Straus von nun ab »anomale Ketchloride« genannt werden sollen. Beide Haloidverbindungen sind farblos, gehen leicht in farblose Methyläther über, werden aber durch Schwermetallchloride und durch Addition von Halogenwasserstoff in farbige Additionsprodukte übergeführt; beide lösen sich mit gleicher Farbe in Schwefeldioxyd zu Elektrolyten, und gestatten sogar bisweilen die Isolierung fester Additionsprodukte mit Schwefeldioxyd; beide geben endlich sogar in ge-

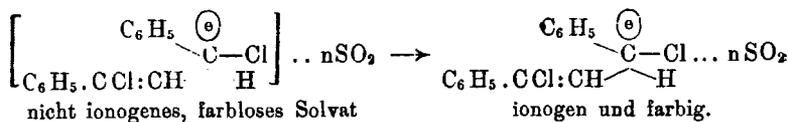
¹⁾ Valenzlehre, S. 473.

wissen indifferenten Medien wie Acetylen-tetrachlorid bzw. Säurenitrilen farbige Lösungen, aus denen Fr. Straus sogar bisweilen feste farbige Additionsprodukte erhalten konnte¹⁾.

Begreiflicherweise ist deshalb auch die Halochromie des Dibenzal-acetons selbst, d. i. sein Verhalten zu starken Säuren, auf dieselbe Weise zu erklären versucht worden, wie die des Triphenylcarbinols; so nach A. v. Baeyer zuerst mit Hilfe sogen. ionisierbarer Valenzen, nach Gomberg und Cone durch die Deutung dieser farbigen Salze als »Chinocarboniumsalze«, während nach P. Pfeiffer²⁾ die Bildung dieser halochromen Salze ganz analog wie die der »solvatochromen« Additionsprodukte z. B. von Dibenzalacetone mit Zinnchlorid auf der Ausbildung eines ungesättigten Zustandes an der addierend wirkenden Carbonylgruppe bzw. ihres Kohlenstoffatoms beruhen soll. Daß aber alle diese Deutungen nicht genügen, geht daraus hervor, daß Fr. Straus³⁾ entgegen der von ihm zuerst bevorzugten, den späteren Entwicklungen P. Pfeiffers ähnlichen Auffassung⁴⁾ auf Grund neuerer, hier nicht im einzelnen auszuführender Beobachtungen zu dem Schluß gekommen ist, daß für diese farbigen Säure-Additionsprodukte des Dibenzalacetons und verwandter Ketone nur die folgende einfachere Anlagerung der Säure HX an deren Carbonyl-

gruppe: $\begin{matrix} R_1 > C < \begin{matrix} OH \\ X \end{matrix} \\ R_2 > \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} R_1 > C : O < \begin{matrix} H \\ X \end{matrix} \\ R_2 > \end{matrix}$ in Frage kommen könne.

Neuerdings hat aber Fr. Straus in seiner letzten Untersuchung⁵⁾, die mir erst nach Vollendung dieser Arbeit bekannt geworden ist, in klarer Erkenntnis der Unzulänglichkeit aller Strukturformeln für diese halochromen Salze und in Anlehnung an meine Untersuchungen, nach denen die Solvate auch bei der Salzbildung eine wesentliche Rolle spielen, mit Hilfe der Elektronentheorie neue Formeln vorgeschlagen, und beispielsweise für den Übergang der farblosen Ketochloride durch Schwefeldioxyd in die farbigen Salze eine Wanderung eines Elektrons vom Kohlenstoff zum Chlor angenommen, dessen Bindung dadurch ionogen werde, gemäß folgendem Umwandlungsschema:



Diese Formeln bedeuten gewiß einen wesentlichen Fortschritt. Sie können aber noch wesentlich vereinfacht und verallgemeinert werden und dadurch ihre Eigentümlichkeit verlieren, nach der diese Salze

¹⁾ J. pr. [2] 103, 4 [1921]. ²⁾ A. 412, 275 ff. ³⁾ A. 415, 232 ff.

⁴⁾ B. 37, 3277 [1904]; 40, 2996 [1907]. ⁵⁾ J. pr. [2] 103, 1.

aus aromatischen Ketonen ebenso wie die alsdann analog zu formulierenden Triphenylcarboniumsalze $(C_6H_5)_3C-\overset{\oplus}{Cl} \dots nSO_3$, oder allgemeiner $(C_6H_5)_3C-\overset{\oplus}{X}$ als eine von den Ammonium- und Oxoniumsalzen prinzipiell verschieden konstituierte Körperklasse erscheinen, während tatsächlich alle Carboniumsalze nur eine Untergruppe der großen Klasse der Oniumsalze bilden und deshalb demselben Typus der Konstitution entsprechen müssen.

Die Entwicklungen, durch welche dieser Nachweis geliefert werden wird, nehmen ihren Ausgangspunkt von der großen chemischen Ähnlichkeit der halochromen Salze dieser Ketone und ihrer anomalen Ketchloride mit den Salzen aus Triphenylcarbinol und Triphenylmethylhaloiden. Denn danach kann es nicht zweifelhaft sein, daß diese Keton-Halochromie ebenso zu erklären ist, wie die des Triphenylcarbinols¹⁾, zumal da beide Halochromien sich optisch einander sehr ähnlich sind. Auf diese Ähnlichkeit hat schon Frank Bakker²⁾ aufmerksam gemacht, aber beide Halochromien im Sinne der chinoiden Theorie erklären wollen. Wie Tafel I zeigt, absorbiert zwar, wie zu erwarten, das sehr ungesättigte Dibenzalacetone ganz anders und viel stärker, als das Triphenylcarbinol; aber um so bemerkenswerter ist es, daß beide in ihren Schwefelsäure-Lösungen im sichtbaren Spektralgebiet einander sehr ähnlich geworden sind. Beide Salzlösungen sind durch ein sehr tiefes »Farbband« charakterisiert. Das des Salzes aus Dibenzalacetone liegt sogar noch mehr im sichtbaren Spektralgebiet und ist deshalb auf den für das Ultraviolett bestimmten photographischen Platten nach links zu nicht mehr so exakt zu verfolgen, wie das Band der Triphenylcarboniumsalze. Deshalb ist dieser Ast der Kurve auf der Tafel nur in seinem ungefähren Verlaufe durch Punkte bezeichnet; sicher ist aber damit doch die Nichtexistenz eines weiteren Bandes in diesem Spektralbereich nachgewiesen. Und obgleich die Kurve des Salzes aus Dibenzalacetone wegen der stärkeren Ultraviolett-Absorption seines Kations natürlich auch in diesem Gebiete tiefer liegt, als die des Triphenylcarboniumsalzes, sind sich beide doch durch dasselbe, bei etwa $1/\lambda = 3200$ liegende Absorptionsminimum ähnlich.

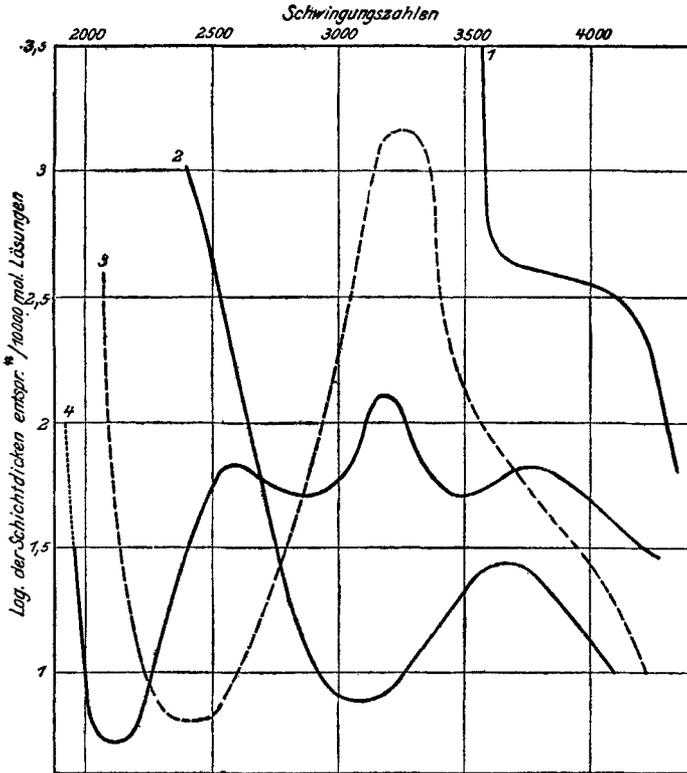
Neben dieser optischen Analogie lassen sich aber auch physikochemische und rein chemische Beweise für das Verhalten

¹⁾ B. 54, 2573 [1921]. Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler auf S. 2599 berichtigt. In der daselbst befindlichen Tabelle müssen die auf die Verdünnungen (v) bezüglichen Zahlenwerte lauten 4—5—8—10 und nicht 4—5—6—10.

²⁾ Soc. 91, 1490 [1907].

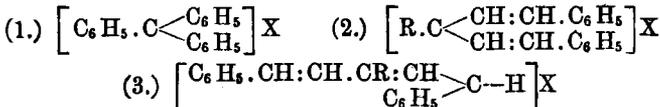
dieser Stoffe als echter, normaler Salze und für die Auffassung erbringen, daß sie gleich den Triphenylcarboniumsalzen komplexe Carbonium-Kationen mit einem Zentral-Kohlenstoffatom und die zugehörigen Anionen in zweiter Sphäre indirekt, d. i. ionogen gebunden enthalten.

Tafel 1.



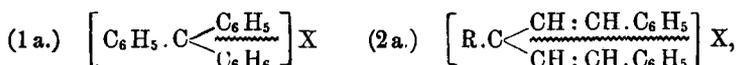
1. Triphenylcarbinol in $C_6H_5.OH$. 2. Dibenzalacetone in $(C_6H_5)_2O$.
 3. „ „ SO_4H_2 . 4. „ „ SO_4H_2 .

So leiten sich die Carboniumsalze aus Dibenzalacetone gleich den Triphenylcarboniumsalzen (Formel 1) von einem Kation ab, in dem ein Kohlenstoffatom zum Zentralatom des kathodischen Komplexes geworden ist und als solches die Koordinationszahl 3 (nicht 4) besitzt. Dem geben am einfachsten die Formeln (2.) oder (3.) Ausdruck:



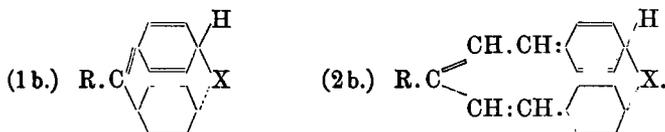
in welchem letzteren $R = H, OH, Cl$ oder SO_4H bedeuten kann.

Welche von beiden Formeln richtig sein dürfte, ist für die nächstfolgenden Entwicklungen gleichgültig und soll deshalb erst später diskutiert werden. Als Grundlage werde zunächst die Formel (2.) deshalb gewählt, weil sie symmetrisch wie auch insofern einfacher ist, als in ihr das ursprüngliche Carbonyl-Kohlenstoffatom als Zentralatom des Komplexes erscheint. Wollte man in diesen Komplexformeln außerdem noch zum Ausdruck bringen, daß die in zweiter Sphäre ionogen gebundenen Anionen valenzchemisch zum Zentralkohlenstoff gehören, so könnte dies mit Hilfe von A. v. Baeyers Symbol für seine »ionisierbare Valenz« folgendermaßen geschehen:

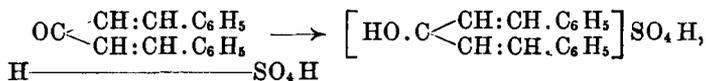


doch sind derartige Formeln für anorganische Komplexsalze wie $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ nicht üblich und für andere, wie $[Co(NO_2)_6]K_3$ ganz unwahrscheinlich, weshalb man auch hier von ihnen absehen wird.

Andererseits könnte man aber auch die Komplexformeln als Erweiterungen von Kehrmanns und Gomberts chinoiden Strukturformeln auffassen und dann folgendermaßen auflösen:



Hiernach erscheinen auch die Carboniumsalze ähnlich den eigentlichen Farbstoffen im Sinne der Auffassung von Willstätter und Pfeiffer als »Merichinoide«, deren starke Absorption durch die Konjunktion eines chinoiden und eines benzoiden Benzolringes mit Hilfe des Anions — ähnlich der Oszillations-Theorie A. v. Baeyers — erzeugt wird. Doch werden derartige Vorzüge gerade dieser letzteren Formeln durch gewisse andere, hier nicht näher auszuführende Unzulänglichkeiten mindestens kompensiert, so daß ihre allgemeine Anwendung nicht empfohlen werden kann¹⁾. Am einfachsten könnte man die Bildung dieser Carboniumsalze, z. B. aus Dibenzalacetone und konz. Schwefelsäure, folgendermaßen formulieren:



¹⁾ Auch Fr. Straus hat neuerdings (J. pr. [2] 103, 21 [1921]) die Möglichkeit diskutiert, die anomalen Ketochloride merichinoid zu formulieren, hat diese Formulierungen aber gleichfalls abgelehnt.

doch wird später am Verhalten des Dichlorids aus Dibenzalaceton gezeigt werden, daß der Vorgang komplizierter verlaufen kann, und daß der Rest SO_4H wie das Cl nach dem wichtigen Befunde von Fr. Straus an einem der den Benzolresten benachbarten Kohlenstoffatome wenigstens vorübergehend fixiert wird.

Zwischen den Triphenylcarboniumsalzen und den Salzen aus Dibenzalaceton stehen die Salze aus Benzophenon und Benzophenonchlorid insofern, als sie genetisch den letzteren als Derivate des einfachsten aromatischen Ketons (des »Diphenylketons«), andererseits aber formell den Triphenylcarboniumsalzen (1.) als Salze des Diphenyl-oxy-Carboniums (4.) bezw. des Diphenyl-chlor-Carboniums (5.) nächst verwandt sind¹⁾:



Physikochemisch werden diese Salze als normale Elektrolyte dadurch erwiesen werden, daß Dibenzalaceton und Benzophenon in absol. Schwefelsäure nach dem kryoskopischen Verhalten dieser Lösungen die normalen, völlig ionisierten Sulfate enthalten müssen. Und rein chemische Beweise für die Komplexformeln dieser halochromen Salze lassen sich ebenso erbringen, wie dies für die Komplexformeln der Triphenylcarboniumsalze geschehen ist. Die erste Reihe dieser Beweise beruht auf der durch keine der bisherigen Formeln erklärlichen, bisher noch nicht genügend hervorgehobenen Tatsache, daß die Benzolreste und sogar die Äthylenreste dieser Ketone gegenüber denselben Stoffen, mit denen sie außerhalb der Komplexe in bekannter Weise energisch reagieren, diese typische große Reaktionsfähigkeit sofort verloren haben, sobald sie zu Bestandteilen der komplexen Carbonium-Ionen geworden sind. So sind die Benzolreste des in konz. Schwefelsäure enthaltenen Kations der Salze aus Dibenzalaceton $\left[\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CH} \text{ C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$ ebenso wie die des Triphenylcarboniums $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ fast indifferent gegen Schwefelsäure, werden also im schärfsten Gegensatz zu Benzol oder Toluol in dieser Lösung nicht merklich sulfuriert, da diese Salze zufolge der Konstanz ihrer Molekulargewichte wenigstens einige Zeit auch chemisch konstant bleiben, während eine merkliche Sulfurierung wegen des hierbei gebildeten Wassers durch eine langsam wachsende Schmelzpunktsdepression angezeigt werden müßte. Ebenso wird das ungesättigte Keton, das z. B. in Eisessig-

¹⁾ Dieser Zusammenhang ist auch schon von Fr. Straus erkannt worden, s. B. 39, 2986 [1906] und A. 415, 236 und 240.

Lösung augenblicklich Brom addiert, in gleich konzentrierter Schwefelsäure-Lösung durch die gleiche Menge Brom nur sehr langsam angegriffen, da in derselben freies Brom noch nach vielen Stunden nachzuweisen ist. Danach sind also sogar die Äthylenreste, die bekanntlich gegen Schwefelsäure und Brom noch empfindlicher sind, als die Benzolreste, durch Bindung innerhalb des Carbonium-Komplexes analytisch »maskiert«. Dies gilt sogar für das vier Äthylenreste enthaltende Kation der tief violetten Salze aus Dicinnamalaceton,

$$\text{HO. C} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH:CH.CH:CH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH:CH.CH:CH.C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_4\text{H.}$$

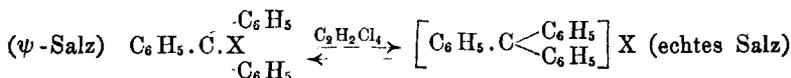
Völlig intakt scheinen allerdings diese intraradikalen Äthylenreste gegen Schwefelsäure doch nicht zu bleiben; denn in diesen Lösungen ging nach mehrstündigem Stehen deren Erstarrungspunkt doch etwas stärker zurück, als dies bei den Lösungen völlig unzersetzt bleibender Salze infolge einer unvermeidlichen geringen Anziehung von Wasser eintrat.

Ähnliches gilt für das Verhalten der Acetylenbindungen innerhalb derartiger Kationen nach der kürzlich erschienenen interessanten Arbeit von K. Heß und Weltzien¹⁾ über die Halochromie von Triphenylcarbinolen mit zwischenständigen Acetylenresten, z. B. des Tri[phenyl-äthiny]-carbinols $\text{HO.C(C:C.C}_6\text{H}_5)_3$. Formuliert man dessen durch konz. Schwefelsäure gebildetes blauviolette Salz nunmehr im Sinne der Komplexformel $[\text{C(C:C.C}_6\text{H}_5)_3]\text{SO}_4\text{H}$, so erklärt sich hier nach die ohnedem wieder unerklärliche Tatsache, daß auch Acetylenbindungen, die bekanntlich in allen einfachen Acetylderivaten durch konz. Schwefelsäure sofort aufgespalten werden, auch hier innerhalb des komplexen Kations wenigstens vorübergehend erhalten bleiben, allerdings aber, wie die Unbeständigkeit dieser Halochromie zeigt, erwartungsgemäß doch viel rascher zerstört werden, als Äthylenbindungen.

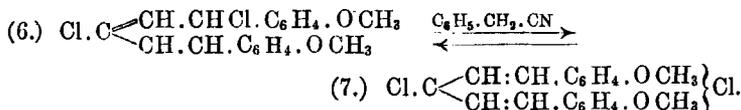
Somit vermag nur die Auffassung auch dieser Carboniumsalze als organischer Komplexsalze zu erklären, daß die in deren Kationen enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Reste die gewöhnlichen Reaktionen der »doppelten« und »dreifachen« Kohlenstoffbildung eingebüßt oder nur noch abgeschwächt erhalten haben, weil bekanntlich auch nur die innerhalb der anorganischen komplexen Kationen direkt mit dem Zentralatom verbundenen Atome oder Atomkomplexe wie Cl , NO_2 , NH_3 , H_2O , CN , SO_4 usw. dieselbe eigentümliche Indifferenz zeigen.

Vor allem ist aber die einfachste Halochromie, nämlich die der aus diesen Ketonen ableitbaren anomalen Ketochloride, ganz analog der der Triphenylmethylhaloide, und hier wie dort als eine einfache

Isomerisation nur mit Hilfe der daselbst bereits entwickelten Theorie der Carboniumsalze zu erklären. Diese Halochromie der Triphenylmethylhaloide tritt bekanntlich partiell bereits durch gewisse »indifferenten« Lösungsmittel wie Acetylen-tetrachlorid ein und bedeutet im Sinne der folgenden Formulierung eine partielle Isomerisation der Pseudohaloidsalze zu den echten Haloidsalzen:



Auf dieser Grundlage ist also auch die Halochromie der anomalen Ketchloride ebenfalls nur auf dieselbe Weise zu erklären. Diese Dichloride aus Dibenzalacetone und anderen ungesättigten Ketonen sind bekanntlich nach den neueren wichtigen Arbeiten von Fr. Straus gar nicht echte Ketchloride $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Ar}$, sondern durch 1,4-Addition von PCl_5 entstandene Isomere $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{Ar}$, wonach also das eine Chloratom in Nachbarstellung zu einem Benzolkern steht und damit ähnlich reaktionsfähig geworden ist, wie das in ähnlicher Stellung befindliche Halogenatom der Triphenylmethylhaloide. So wird zwar noch nicht das Dichlorid als Dibenzalacetone, wohl aber das des stärker positiven Dianisalacetons $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ analog als »Pseudohaloidsalz« schon durch nicht ionisierende Lösungsmittel wie Benzylcyanid zu farbigen echten Carbonium-Haloidsalzen isomerisiert, die in gelöstem Zustande dieselbe tiefblaue Farbe, also dieselbe »Halochromie« zeigen, wie die Lösungen dieses Chlorids in Schwefelsäure¹⁾. Diese Halochromie ist also dadurch entstanden, daß das noch nicht ionogen gebundene Chloratom der Gruppe $:\text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{Ar}$, zweifellos in Form eines Benzylcyanid-Solvats in die äußere Sphäre tritt, in dieser aber nicht, wie nach Gombergs und Kehrmanns Formeln, von einem einzigen Benzolrest strukturell, sondern von den beiden Benzolresten ionogen gebunden wird, und so aus dem Pseudosalz (6.) das echte Carbonium-Haloidsalz (7.) erzeugt:

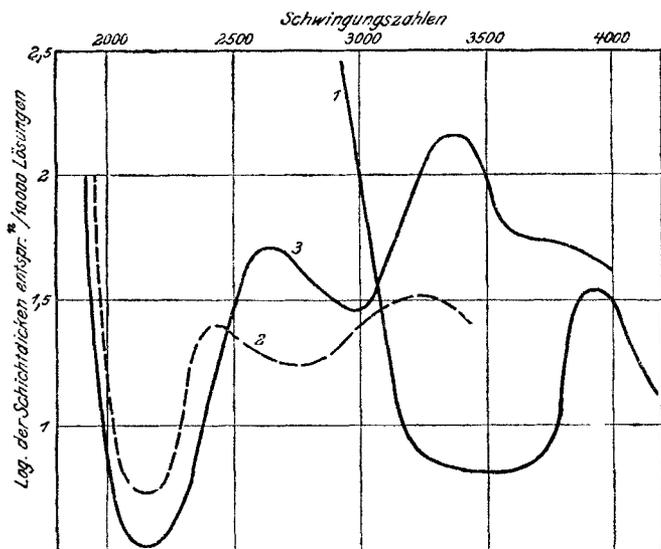


Auch Addition von Chlorwasserstoff bewirkt, wie bei den methoxylierten Triphenylmethylhaloide, dieselbe Umlagerung, und verwandelt das farblose Chlorid aus Dianisalacetone in ein gleichfarbiges

¹⁾ Fr. Straus, A. 274, 40.

Salz vom Typus 7. Ebenso werden die tieffarbigen Additionsprodukte aller dieser farblosen, anomalen Ketochloride mit Schwermetallchloriden z. B. mit SnCl_4 , HgCl_2 analog zu formulieren sein wie die entsprechenden Triphenyl-Carbontiumsalsze mit den komplexen Anionen SnCl_5^- , HgCl_3^- usw.; denn obgleich das anomale Ketochlorid aus Dibenzal-aceton nach Tafel II schwächer absorbiert als das Keton, weil es statt des zwischen zwei Äthylenresten befindlichen auxochrom wirkenden

Tafel 2.



Dichlorid aus Dibenzal-aceton $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

1. In $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und CHCl_3 . 2. In viel $\text{SnCl}_4 + \text{CHCl}_3$. 3. In SO_4H_2 .

den Carbonyls $-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}-$ die gesättigtere Gruppe $-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CHCl}-$ enthält, so zeigt doch dessen Lösung in einem Gemisch von möglichst viel Zinnchlorid in möglichst wenig Chloroform fast dasselbe Farbband' mit dem charakteristischen Absorptionsmaximum bei ca. $1/\lambda = 2100 \mu\mu$, wie die Lösung des Chlorids in Schwefelsäure¹⁾, bezw. die Lösung des Dibenzalacetons in

¹⁾ Ob die Absorptionskurve des Ketochlorids in Schwefelsäure wirklich nur die des primär gebildeten, unzersetzten Sulfats mit dem noch ein Chloratom enthaltenden Kation $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]\text{SO}_4\text{H}$ darstellt, ist allerdings zweifelhaft, da nach den später zu besprechenden Erfahrungen auch dieses Chloratom in konz. Schwefelsäure langsam als HCl entfernt und durch OH oder SO_4H ersetzt wird.

Schwefelsäure nach Tafel I; auch hier liegt dieses Farbband, wie bei den Lösungen des Triphenylmethylchlorids in viel Zinnchlorid und wenig Chloroform, nur deshalb etwas höher als das der Lösungen in Schwefelsäure, weil in den erstgenannten, nicht sauren Lösungen die beiden Komplexsalze trotz des Überschusses von Zinnchlorid partiell in die beiden, nicht in diesem Spektralgebiet absorbierenden Komponenten zerfallen sind, also Lösungsgleichgewichte von der Form

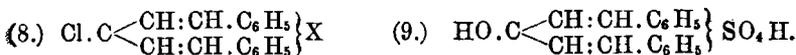


enthalten, in denen mit R die Kationen der komplexen Carboniumsalze bezeichnet werden sollen.

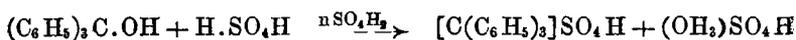
Ferner werden die gleichfarbigen Lösungen der Ketochloride in flüssigem Schwefeldioxyd, die auch gleich den farbigen Lösungen der Triphenylmethylhaloide in Schwefeldioxyd von Fr. Straus als Elektrolyte, also als echte Salze erwiesen worden sind, dieselben Carbonium-Kationen in Verbindung mit dem Anion der Chlorsulfinsäure $(Cl.SO_2)H$ enthalten, also z. B. die des Dichlorids aus Dibenzalacetone der Formel $Cl.C \left\langle \begin{array}{l} CH:CH.C_6H_5 \\ CH:CH.C_6H_5 \end{array} \right\rangle (O_2S Cl)$ entsprechen.

Um nunmehr zu den aus den ursprünglichen Ketonen durch Übergang in saure Lösung gebildeten tieffarbigen Salzen überzugehen, so zeigt schon die außerordentliche Ähnlichkeit ihrer Absorption mit denen der Salze aus den zugehörigen Ketochloriden (s. Tafel I) an, daß sie den letzteren auch chemisch nächst verwandt, also durch eine ganz analoge Umlagerung etwa folgendermaßen entstanden sein müssen:

Durch Schwefelsäure wird aus Dibenzalacetone zuerst ein Additionsprodukt $C_6H_5.CH:CH.C(OH)(SO_4H).CH:CH.C_6H_5$ entstehen, dem vielleicht in Analogie mit der in einer 1.4-Addition bestehenden Einwirkung von PCl_5 auch die Formel $C_6H_5.CH:CH.C(OH):CH.CH(SO_4H).C_6H_5$ gegeben werden kann. Allein wie sich das Ketochlorid durch $SnCl_4$, SO_4H_2 und SO_2 weiterhin spontan in die oben behandelten Carboniumsalze verwandelt, so geschieht dasselbe spontan mit dem Schwefelsäure-Additionsprodukt bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure: die noch innerhalb der Kohlenstoffkette gebundene saure Gruppe wandert in die äußere Sphäre der ionogenen Bindung, unter Bildung eines Carboniumsulfats, dessen Kation sich von denen der aus den Chloriden entstandenen Salze (8.) nur dadurch unterscheidet, daß es am Zentral-Kohlenstoffatom an Stelle eines Chloratoms ein Hydroxyl enthält (9.).



Allein sofort erhebt sich noch eine Frage: ob diese Hydroxylgruppe in der konz. Schwefelsäure wirklich intakt bleibt oder nicht vielmehr bei dem großen Überschuß der Säure unter Austritt von Wasser in die Gruppe $C(SO_4H)$ übergeht. Diese Frage hat in letzterem Sinne entschieden werden können mit Hilfe meiner Methode der Molekulargewichts-Bestimmung in absoluter Schwefelsäure¹⁾. In diesem Medium werden alle Stoffe, die darin als Elektrolyte und alsdann natürlich als saure Sulfate gelöst sind, also z. B. saure Alkali- und Ammoniumsulfate, aber auch »Basen-anhydride« wie Dimethylpyron, Ammoniak und Amine, endlich aber auch Wasser infolge seines Überganges in saures Hydroxoniumsulfat $HSO_4(H_2O)$, nicht mit dem bei völliger Ionisation zu erwartenden halben Werte (50%) der berechneten Molekulargewichte, sondern mit einem höheren Werte gelöst, der rund etwas über 60% des berechneten beträgt und innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes praktisch konstant bleibt. In Übereinstimmung hiermit gibt die Lösung des Triphenylcarbinols in absoluter Schwefelsäure, weil sie zwei im Sinne der Gleichung:



gebildeten Salze (saures Triphenylcarboniumsulfat und saures Hydroxoniumsulfat) enthält, nahezu die Hälfte, also etwas über 30% des auf die eingegangene Stoffmenge berechneten Molekulargewichts. Fast genau so verhält sich nun auch Dibenzalacetone in absol. Schwefelsäure nach den folgenden Bestimmungen. Von denselben seien um Raum zu sparen, nur die gefundenen Mol.-Gewichte und die gefundenen Prozente der berechneten Mol.-Gewichte angeführt, vorher aber zur besseren Orientierung noch die entsprechenden Werte für einige einfache, als dissoziierte Sulfate gelöste Stoffe, nämlich für Dimethylpyron ($C_7H_8O_2$) und Äther nach meinen früheren Bestimmungen angegeben.

Mol.-Gewichte . . .	SO_4Na_2	$Br_2C_6H_2.NH_2$	$C_7H_8O_2$	$C_4H_{10}O$
Ber.	120	350	124	74
Gef. in SO_4H_2 . . .	77 75 73	219 203 195	81 77 73	49 46 47
% d. ber. M.-G. . . .	64 62 60	66 61 60	65 62 60	66 63 64
Mol.-Gewichte . . .	$HO.C(C_6H_5)_3$	$(C_6H_5).CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$		
Ber.	260	234		
Gef. in SO_4H_2 . . .	82 85 82 79 79 74 80 83	84 80 80 76		
% d. ber. M.-G. . . .	31 32 31 30 30 32 34 33	36 34 34 32		

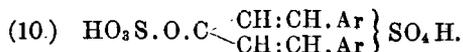
Hieraus folgt also: Dibenzalacetone bildet nicht, wie z. B. Dimethylpyron oder Äther, rein additiv, als Basenanhydrid ein Sulfat von der obigen Formel (8.) mit einer freien Hydroxylgruppe am

¹⁾ Ph. Ch. 61, 257 [1907].

Zentral-Kohlenstoffatom, sondern läßt, indem sich dieses alkoholische Hydroxyl in der Schwefelsäure esterifiziert, ebenfalls, durch das hierbei gebildete Wasser, Hydroxoniumsulfat entstehen:



Danach entsprechen also die in konz. Schwefelsäure enthaltenen halochromen Salze dieser ungesättigten Ketone der folgenden Formel:



und enthalten damit im Carbonium-Kation an Stelle des Chlors der aus den anomalen Ketorchloriden entstehenden Salze (s. Formel 7) den Rest SO_4H oder vielmehr $\text{O.SO}_2\text{H}$.

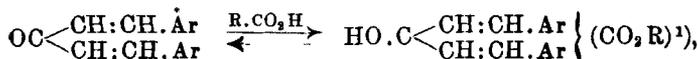
Auch die Ergebnisse der sehr genauen und umfangreichen Untersuchungen von H. Stobbe und Härtel¹⁾, wonach sich diese ungesättigten Ketone in organischen Säuren proportional der Stärke der letzteren lösen, und zwar wegen verschieden starker Salzbildung mit verschieden starker Farbintensität, wird durch die optische Analyse der Lichtabsorption vollauf bestätigt, zugleich aber auch in Parallele gebracht zu der Salzbildung der Triphenylmethyl Verbindungen. Denn wie in meiner oben zitierten Arbeit über die Konstitution dieser Carboniumsalze nachgewiesen worden ist, wird die anscheinende Veränderlichkeit der Farbe ihrer Lösungen nur durch eine Veränderlichkeit der Lage der Lösungsgleichgewichte hervorgerufen, z. B. bei den Haloiden zwischen Pseudo-Haloidsalz und echtem Haloidsalz:



die sich um so mehr auf die Seite der farbigen echten Salze verschieben, je saurer diese Medien sind. Der optische Beweis hierfür liegt darin, daß in allen diesen farbigen Lösungen das typische Triphenylcarboniumband auftritt, und daß sich dasselbe mit Zunahme der sauren Natur der Lösungen nur verstärkt, sich aber im übrigen nicht verändert. Ganz dasselbe gilt nun im Prinzip für die Zunahme der Farbintensität der Lösungen des Dibenzalacetons in den chlorierten Essigsäuren mit zunehmender Stärke der letzteren, wie Tafel III veranschaulicht. Auch hier ist nach den sogleich folgenden Versuchen in allen farbigen Lösungen ein und dasselbe, von demselben Carbonium-Kation herrührende Farbband enthalten, das in der total zum Salz isomerierten Schwefelsäure-Lösung mit der größten Intensität (Persistenz) erscheint, aber in den Lösungen in Trichlor-essigsäure bereits viel schwächer geworden (d. i. in der graphischen Darstellung

¹⁾ A. 370, 111.

nach oben gerückt ist und diese Horizontalverschiebung um so mehr zeigt, je schwächer sauer die lösenden Säuren werden. Auch in diesen Lösungen sind also nur die entsprechenden Lösungsgleichgewichte zwischen dem ungesättigten Keton und dem aus ihnen (partiell) gebildeten Carboniumsalzen enthalten:



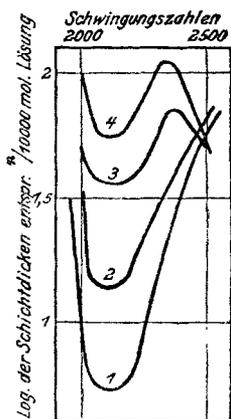
die sich mit zunehmender Stärke der lösenden Säuren immer stärker auf die Seite der tief farbigen Salze verschieben.

Nun lassen sich allerdings Lösungen des Ketons in gleichmolaren Mengen der drei chlorierten Essigsäuren und von sonst gleicher Zusammensetzung optisch nicht bequem untersuchen. Denn zur Verflüssigung der festen Trichlorsäure und Monochlorsäure mit dem hierfür geeignetsten Medium, dem Essiganhydrid, bedurfte die erstere nur 15 %, die letztere aber 45 % Anhydrid. Hierdurch wurde aber die Lösung des Ketons in der stärksten verdünnten und die schwächste Säure enthaltenden Lösung nur noch so schwach gelb, enthielt also nur so wenig Carboniumsalz, daß deren Absorptionsband bei den relativ kleinen Schichtdicken, die sich wegen der Apparatur nicht wie erforderlich vergrößern ließen, überhaupt nicht mehr deutlich hervortrat. So war es am zweckmäßigsten, folgende drei, ziemlich verschieden zusammengesetzten und deshalb nicht quantitativ als Maß für die Stärke der drei Säuren verwertbaren Lösungen des Dibenzalacetons optisch zu untersuchen.

1. $\frac{1}{10000}$ -Lösung in $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + 15\%$ $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$. — 2. $\frac{1}{10000}$ -Lösung in $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, homogen. — 3. $\frac{1}{10000}$ -Lösung in molekularem Gemisch von $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 5\%$ $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$.

Doch genügt auch das optische Ergebnis, um auf Tafel III das Wesentlichste deutlich hervortreten zu lassen: Alle drei Lösungen

Tafel 3.



Dibenzal-aceton

1. in SO_4H_2 .
2. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$.
3. $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.
4. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$.

¹⁾ Ob in diesen Lösungen der relativ schwachen Carbonsäuren die freie Hydroxylgruppe ebenso wie in konz. Schwefelsäure esterifiziert, also in R.CO.O- verwandelt wird, kann als weniger wichtig hier außer Betracht bleiben.

sind durch dasselbe, für die Lösung in konz. Schwefelsäure charakteristische Farbband mit seinem bei $1/\lambda = 2100 \mu\mu$ liegenden Maximum gekennzeichnet. Dasselbe liegt aber in der sauersten Lösung, mit 100 % Carboniumsulfat am tiefsten, und nimmt an Tiefe, also an Intensität ab in Reihenfolge der Lösungen, in der die Stärke bezw. Konzentration der lösenden chlorierten Essigsäure abnimmt. Auch hier handelt es sich also, wie bei den verschiedenen gelben Lösungen aus Triphenylcarbinol bezw. Triphenylmethylchlorid, nicht um kontinuierliche optische und chemische Übergänge in dem Sinne, als ob die gebildeten Salze mit zunehmender Schwäche der Säuren auch schwächer farbig wären, sondern, wie dies schon H. Stobbe aus seinen Versuchen gefolgert hat, um diskontinuierliche Übergänge mit verschiedener starker Salzbildung: alle Salze aller farblosen Säuren mit Dibenzalaceton würden, da das aus letzteren erzeugte Carboniumkation durch das neugebildete Farbband charakterisiert wird, an sich die gleich intensive Halochromie erzeugen, wenn dieselbe stets vollständig einträte; und die Halochromie scheint nur mit zunehmender Schwäche der Säuren deshalb schwächer zu sein, weil sie immer unvollständiger wird, und in der farblosen Essigsäure-Lösung praktisch gleich null geworden ist.

Die Absorption dieser Lösungsgleichgewichte im Ultraviolett ist auf Tafel III nicht angegeben, weil sie für die obigen Darlegungen unwesentlich ist und außerdem — als Resultante der Absorptionen zweier stark absorbierender Komponenten, des freien Ketons und seines Carboniumsalzes — sehr kompliziert wird.

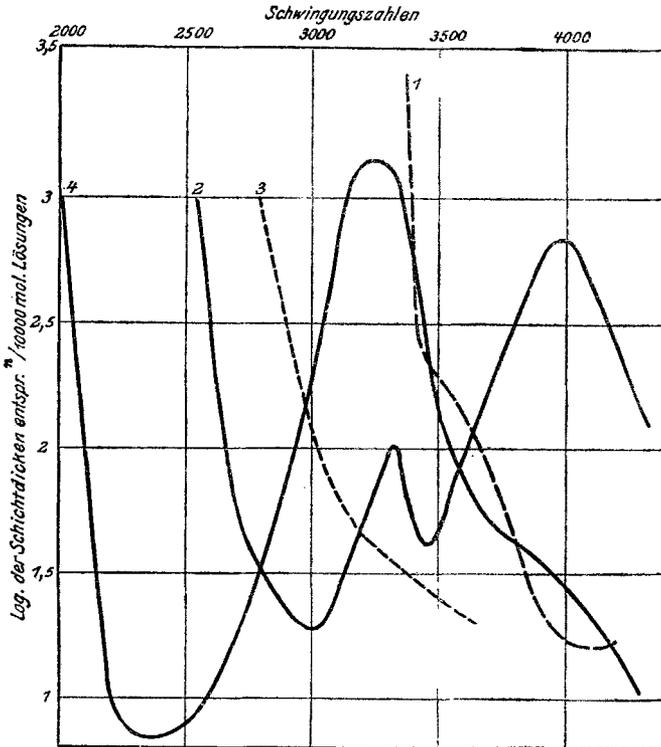
Die Halochromie der methoxylierten Ketone, z. B. des Anisalacetons und des Dianisalacetons soll hier noch nicht behandelt werden, da deren Absorption durch die der einfachen Anisole beeinflusst wird, die nach meinen später zu veröffentlichenden Untersuchungen in Schwefelsäure ebenfalls in stark halochrome Sulfate übergehen. Dafür werde aber noch

die Halochromie des Benzophenons und seines Dichlorids mit der des Dibenzalacetons und dessen Dichlorids verglichen, weil in diesem einfachsten Diphenylketon die in jenem vorhandenen zwei Äthylenbindungen ausgeschaltet und somit deren auxochromer Einfluß auf die Halochromie ermittelt werden kann. Auch reinstes Benzophenon ist noch »halochrom«, da wenigstens dessen konzentrierte Lösungen in Schwefelsäure noch deutlich gelb sind. Nach Tafel IV absorbiert es zwar auch in Schwefelsäure viel stärker als in freiem Zustand, aber doch viel schwächer und viel einfacher als Dibenzalaceton in Schwefelsäure. Daß es durch die Säure auch in ein prak-

tisch völlig dissoziiertes Sulfat verwandelt wird, zeigen die folgenden Mol.-Gewichtsbestimmungen in absol. Säure:

$C_6H_5.CO.C_6H_5$. Mol.-Gew. Ber. 182.						
Mol.-Gew. in SO_4H_2 gef. . . .	90	100	103	99	108	95
Prozente d. gef. Mol.-Gew. . . .	50	55	57	54	59	52

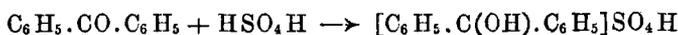
Tafel 4.



1. $C_6H_5.CO.C_6H_5$ in $C_2H_5.OH$. 2. $C_6H_5.CO.C_6H_5$ in SO_4H_2 .
3. $C_6H_5.CO.C_6H_5$ in $CHCl_3 + 850$ Mol $SnCl_4$.
4. $C(C_6H_5)_3.SO_4H$ in SO_4H_2 .

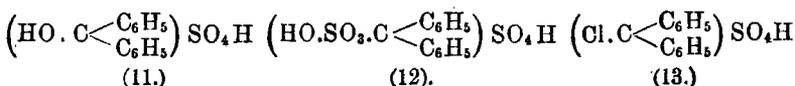
Benzophenon verhält sich also in Schwefelsäure ganz ähnlich wie die praktisch darin vollkommen ionisierten Sulfate, z. B. des Natriums, Dimethyl-pyrons und Äthers, deren scheinbare Mol.-Gewichte darin etwa 60 % statt 50 % der berechneten Werte betragen. Der entsprechende Durchschnittswert des Benzophenons von 54.5 % liegt allerdings noch etwas niedriger, sinkt aber auch nicht auf den des Dibenzalacetons (Mittel 34 %) herab. »Diphenylketon« wird also

durch Schwefelsäure wahrscheinlich vorwiegend nur entsprechend der Gleichung:



als Diphenyl-oxy-Carboniumsulfat (Formel 11) gelöst, aber höchstens ganz untergeordnet noch, wie bei dem Salz aus Dibenzalaceton angenommen werden muß, unter Austritt von H_2O als Hydroxoniumsulfat in ein entsprechendes Sulfato-Salz (Formel 12) verwandelt.

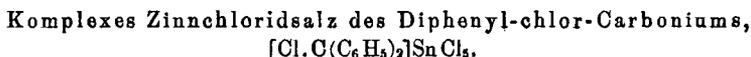
Die anfangs viel intensiver gelbe Lösung des Benzophenonchlorids in Schwefelsäure¹⁾ kann danach nur das Diphenyl-chlor-Carboniumsulfat (Formel 13) enthalten²⁾:



Doch war dies weder optisch noch kryoskopisch direkt nachzuweisen, weil diese gelbe Lösung sich schon während der Versuchsdauer sehr rasch verändert und schließlich entfärbt; sie ist alsdann, wie die optische Analyse ergab, unter Freiwerden von Salzsäure in die des Oxysalzes (11.) übergegangen.

Das Verhalten des Benzophenonchlorids gegen Schwefelsäure wird wieder nur mit Hilfe der Komplexformeln befriedigend erklärt. Sowie das erste Chloratom als HCl entfernt und gleichzeitig das komplexe Kation gebildet worden ist, bleibt das zweite Chloratom, weil es damit zum Bestandteil dieses Komplexes geworden ist, in konz. Schwefelsäure wenigstens vorübergehend intakt³⁾, tritt aber dann doch auch, wie das in den komplexen Kationen der anorganischen Chlorosalze (z. B. in den Kationen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ oder $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]$ enthaltene Chlor in der sauren Lösung als HCl aus, um durch OH oder den Rest $\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ersetzt zu werden.

Dafür läßt sich, wenn man diese Wirkung der Schwefelsäure ausschließt, ein anderes Carboniumsalz aus dem Ketochlorid sogar in festem Zustande rein erhalten, nämlich ein bereits von Gombert⁴⁾ flüchtig erwähntes Additionsprodukt, das nunmehr aufzufassen ist als:



Es fällt beim Zusatz von Zinnchlorid zu der völlig wasserfreien Chloroformlösung von Benzophenonchlorid in tief orangefarbenen Krystallen aus, die sich in Chloroform schwer mit intensiv gelber Farbe lösen, unter der

¹⁾ Fr. Straus, B. 39, 2986 [1906].

²⁾ siehe dazu auch Fr. Straus, B. 42, 1805 [1909].

³⁾ vergl. hierzu Fr. Straus, A. 370, 335; 374, 121.

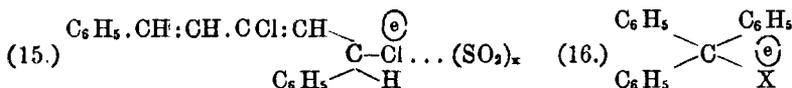
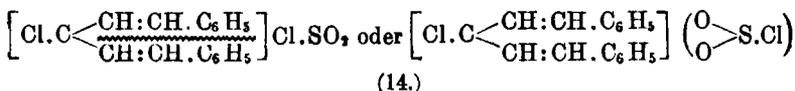
⁴⁾ B. 35, 125 [1902]; s. auch Fr. Straus, B. 39, 2986 [1906].

Fällungsflüssigkeit zwar haltbar sind, aber nicht nur durch Wasser oder Luftfeuchtigkeit fast momentan zersetzt werden, sondern sogar über Phosphorpentoxyd in die Komponenten dissoziieren, und alsdann unter partieller Verflüchtigung von Zinnchlorid öliges Benzophenonchlorid zurücklassen. Die Analyse konnte daher nur mit dem schnell auf Ton abgepreßten Salz durch Einwerfen in kaltes Wasser, Kochen der Lösung am Rückflußkühler und nachherige Titration des als Salzsäure abgespaltenen gesamten Chlors ausgeführt werden, und zeigte alsdann unzweideutig, daß das Salz auf 1 Mol. Keto-chlorid nur 1 Mol. Zinnchlorid enthält:



Somit erzeugt also das Dichlorid aus Benzophenon gleich dem aus Dibenzalacetone mit Zinnchlorid sofort ein halochromes Salz, während die beiden freien Ketone durch Zinnchlorid nur in solvatochrome Additionsprodukte von viel schwächerer Lichtabsorption übergehen.

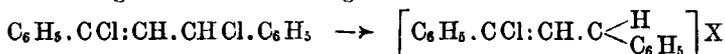
Vergleicht man endlich diese einfachen Komplexformeln der Carboniumsalze aus Ketonen, die denen aller übrigen Oniumsalze und ebenso A. Werners Formeln der komplexen Salze vollkommen analog sind, mit den obigen neuesten Formeln von Fr. Straus, also z. B. die Formeln der Schwefeldioxyd-Verbindungen aus Dibenzalacetonechlorid nach meiner Auffassung (14.) mit denen des letztgenannten Autors (15.), so wären diese Salze nach Fr. Straus ebenso



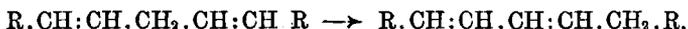
wie die Triphenylcarboniumsalze entsprechend der analogen Formel (16.) sehr eigenartig und kompliziert, vor allem aber nicht gleichartig wie alle übrigen (z. B. Ammonium- und Oxonium-)Salze, sondern völlig verschieden konstituiert. Außerdem würde in ihnen dasjenige Kohlenstoffatom, das ein Elektron an ein Chloratom abgegeben hat, dennoch valenzchemisch nach wie vor normal vierwertig mit diesem Chloratom strukturell unverändert verbunden bleiben — und dasselbe würde auch für dieses Chloratom gelten, dessen nach A. Werner ionogene, d. i. indirekte Bindung durch diese Formeln gleichfalls nicht zum Ausdruck gebracht wird. Außerdem ist eine Bezeichnung der Elektronenwanderung bei der Bildung von (nicht ionisierten) Elektrolyten aus Nicht-Elektrolyten bisher nicht üblich und auch gerade bei den Oniumsalzen am wenigsten nötig, da bei ihnen schon durch deren Komplexformeln wie $[NH_4]Cl$, $[C(C_6H_5)_2](ClO_4)$ usw. Kationen und Anionen deutlich genug geschieden werden. Und end-

lich vermögen diese Formeln nicht darzustellen, bezw. ohne neue Hilfs-hypothesen nicht zu erklären, warum die Benzol- und Äthylenreste, ja sogar das eine Chloratom in dem aus Benzophenonchlorid und Schwefelsäure gebildeten Salze $[\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{SO}_4\text{H}$ ihre gewöhnliche Reaktionsfähigkeit eingebüßt haben, da sie nach diesen Formeln nicht durch ihre Zugehörigkeit zum komplexen Kation chemisch indifferent geworden sind¹⁾.

Doch ist die Komplexformel der Salze aus ungesättigten Ketonen, wie bereits eingangs kurz erwähnt, nicht eindeutig, wie die der Salze aus Benzophenon und Triphenylcarbinol. Bei letzteren kann nur ein einziges Kohlenstoffatom zum Zentralatom des Kations werden; bei ersteren kommt als solches nicht nur das ursprüngliche Carbonyl-Kohlenstoffatom (s. Formel 2) in Betracht, sondern auch dasjenige, das in dem anomalen Ketochlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dem einen Benzolrest benachbart ist (s. Formel 3). Diese letztere Auffassung wird nach Fr. Straus, dem die vorliegende Arbeit vorher zur Einsicht übersandt worden ist, dadurch gestützt, daß die einfacheren anomalen Ketochloride, z. B. aus Benzalacetophenon nur gemäß der Gleichung



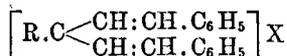
in Carboniumsalze vom Typus der obigen Formel (3.) übergehen können, und daß deshalb auch für die Salze aus Dibenzalacetondichlorid die analoge Formel $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{Cl} : \text{CH} \cdot \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \right] \text{X}$ vorzuziehen sei, zumal da nach der Chemie der ungesättigten Verbindungen sich wohl eine Umlagerung



meist aber nicht die umgekehrte Reaktion vollzieht. Indes darf trotz Anerkennung dieses Standpunktes gegen dieses letztere Argument doch bemerkt werden, daß die für offene Ketten geltenden Regeln nicht

¹⁾ Gern benutze ich aber diese Gelegenheit, hinzuzufügen, daß gerade in Fr. Straus' Arbeiten im Unterschiede zu allen übrigen mehrfach Gedanken ausgeführt worden sind, die sich meiner Auffassung der Carboniumsalze nähern. So hat der Autor schon B. 40, 2697 [1907] die Fähigkeit dieser Stoffe zur Ionenbildung in den Vordergrund gestellt und das Auftreten der Körperfarbe als eine sekundäre, wahrscheinlich hiermit zusammenhängende Erscheinung gedeutet (z. B. A. 415, 243), auch konsequent an dem Parallelismus zwischen Dissoziationsgrad und Farbtintensität festgehalten (B. 42, 1811 [1909] und A. 374, 58), sowie die Notwendigkeit der Annahme undissoziierter farbiger Salze mit den zugehörigen Kationen als Ursache der Körperfarbe erkannt.

unbedingt auch auf komplexe Kationen übertragen werden müssen, daß also doch, sowie ein solches gebildet worden ist, das Zentral-Kohlenstoffatom wieder möglichst weit in das Zentrum des Kations gemäß der symmetrischen und auch deshalb vielleicht zu bevorzugenden Formel



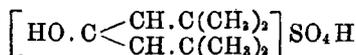
zurückverlegt werden könnte.

So ist meines Erachtens diese Frage noch unentschieden, aber zu hoffen, daß es Fr. Straus gelingen werde, sie definitiv zu lösen.

Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe bezw. Absorption der Carbonium-Ionen aus Ketonen.

Ähnliche Beziehungen sind unter dem Titel »Farbgesetze der Halochromie-Verbindungen« bereits von P. Pfeiffer¹⁾ entwickelt worden; dieselben werden nunmehr natürlich etwas modifiziert und z. T. schärfer präzisiert durch die neue Theorie der Carboniumsalze.

Daß sich beim Übergang neutraler Kohlenstoffverbindungen in Carboniumsalze die Lichtabsorption stark steigert, daß also diese unter Umlagerung stattfindende Salzbildung stets halochrom ist, gilt nach den bisherigen Untersuchungen auch für das Ultraviolett ohne Ausnahme, also auch für aliphatische Verbindungen. Dies wird z. B. auf Tafel V für das Phoron bestätigt, das entsprechend seiner Formel $\text{OC}[\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$ als ein aliphatisches Analogon des Dibenzalacetons, $\text{OC}[\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$, angesehen werden kann. Wie man sieht, absorbiert es in konz. Schwefelsäure sehr viel intensiver und ist darin, da es sich in dieser Lösung erst langsam chemisch und optisch verändert, natürlich als das analoge Carboniumsalz



vorhanden, in dem vielleicht auch noch das Hydroxyl durch den Sulfatorest $\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ersetzt worden ist.

Aber auch innerhalb dieser organischen komplexen Kationen zeigen die in ihnen enthaltenen Atome oder Atomgruppen dieselben optischen Effekte, wie innerhalb der farbigen anorganischen komplexen Kationen. So wirkt das Chloratom im Kation des Diphenyl-chlor-Carboniumsulfats (13.) zufolge seiner tiefgelben Farbe optisch viel stärker als die sauerstoffhaltigen Komplexe der Formeln 11. und 12., deren Sulfate fast farblos sind — ebenso wie die Chlorosalze der anorganischen Komplexsalze stets viel intensiver farbig sind als die zugehörigen Salze, in denen das Chlor durch Hydroxyl oder den

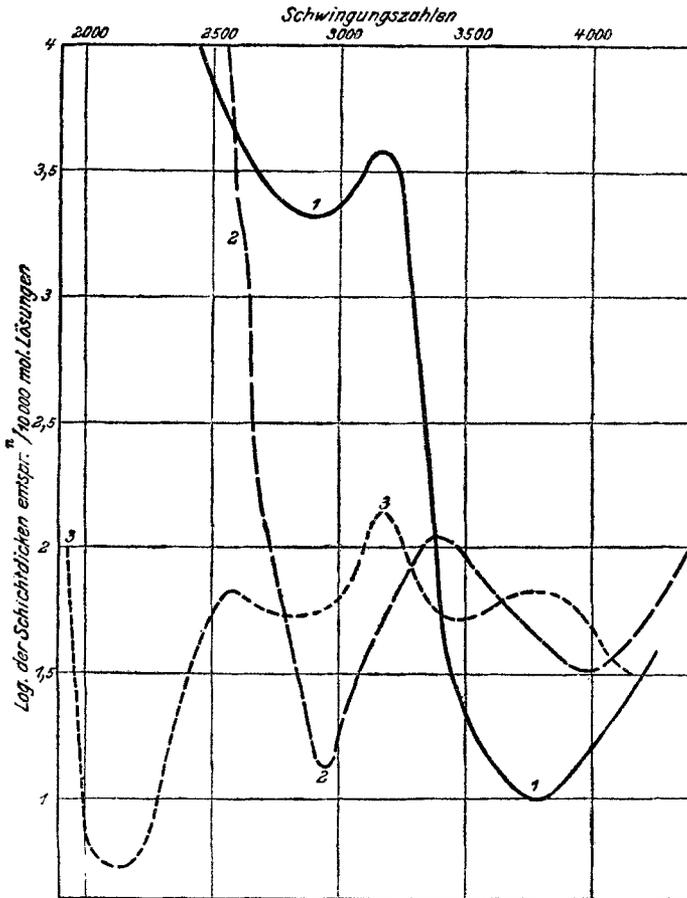
¹⁾ A. 412, 280 ff.

Sulfatrest ersetzt ist. So zeigt sich auch umgekehrt der stark hypsochrome Effekt dieser sauerstoffhaltigen Substituenten wohl am deutlichsten daran, daß Benzophenon in Schwefelsäure, also das Diphenyloxy-Carbonium, $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, nach Tafel IV außerordentlich viel schwächer absorbiert als Triphenylcarbinol in Schwefelsäure, also das Triphenylcarbonium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Denn daß die viel schwächere Absorption des Salzes aus Benzophenon nicht etwa dem Verschwinden des dritten Benzolrestes im Triphenylcarbonium zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, daß die später zu behandelnden Diphenylcarboniumsalze vom Typus $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}) \text{X}$ nicht wesentlich schwächer farbig sind als die Triphenylcarboniumsalze. Bleibt doch auch die rote Farbe des sogen. Triphenylmethylnatriums, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Na}$, sogar noch im sogen. Benzylnatrium, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{Na}$, erhalten, obgleich in diesem komplexen Anion sogar zwei Benzolreste durch Wasserstoff ersetzt sind.

Daß aber beim völligen Verschwinden der Benzolreste aus den Carboniumionen die Lichtabsorption sehr geschwächt wird und die Farbe völlig verschwindet, zeigt der Umstand, daß die in den Schwefeldioxyd-Lösungen von $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ nach Walden als Elektrolyte gelösten Trimethylcarboniumsalze, $[\text{C}(\text{CH}_3)_3](\text{SO}_2\text{X})$, farblos sind und daß, wie Tafel V zeigt, Phoron in konz. Schwefelsäure außerordentlich viel schwächer absorbiert als das ihm konstitutiv nächst verwandte Dibenzalacetone. Die Kurve des Salzes aus Phoron ist zwar, wegen des bathochromen Effekts seiner beiden Äthylenreste, stark nach unten, aber gar nicht nach dem sichtbaren Spektralgebiete verschoben. Erst wieder in Verbindung mit Benzolresten betätigen sich die Äthylenreste in diesem letzteren Sinne, und zwar außerordentlich stark, wie der optische Vergleich der Salze aus Benzophenon, $[\text{HO} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}] \text{X}$ (s. Tafel IV), mit den noch zwei Äthylenbindungen enthaltenden Salzen aus Dibenzalacetone, $[\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}] \text{X}$ (s. Tafel V), zeigt. Diese zwei Äthylenreste wirken optisch sogar stärker als ein Benzolrest innerhalb der Carboniumionen, da die Salze aus Dibenzalacetone erheblich stärker absorbieren als die Triphenylcarboniumsalze (s. Tafel I). Wird doch durch vier im Komplex enthaltene Äthylenreste die Farbe des Kations der Salze aus Dicinnamalacetone, $[\text{HO} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}] \text{X}$, sogar bis zu dunkelviolett vertieft. In Übereinstimmung hiermit wirken auch die noch

ungesättigteren Acetylenreste innerhalb der Carbonium-Kationen noch stärker als die Äthylenreste, da nach der oben zitierten Arbeit von K. Heß das Kation des Salzes $[C(C:C.C_6H_5)_2]SO_4H$ blauviolett ist.

Tafel 5.



Phoron, $OC[CH:C(CH_2)_2]_2$. 1. In $C_2H_5.OH$. 2. In SO_4H_2 .
3. Dibenzal-aceton, $OC(CH:CH.C_6H_5)_2$ in SO_4H_2 .

II. Die »Solvatochromie« des Dibenzal-acetons und verwandter Ketone.

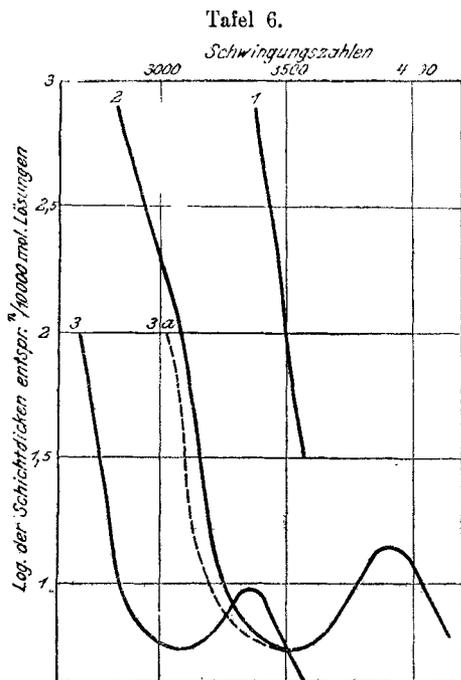
Daß die Eigentümlichkeit ungesättigter Aldehyde und Ketone, mit farblosen Komponenten unter Farbvertiefung neutrale Additionsprodukte zu bilden, im Prinzip scharf von der »Halochromie« abzu- sondern ist, wird wohl unbestritten bleiben, zumal da die bei der

Bildung dieser neutralen Stoffe auftretenden optischen Veränderungen von denen der Halochromie verschieden, und zwar einfacherer Art sind. Aber auch deren Bezeichnung als »Solvatochromie« läßt sich durch die optische Analyse ihrer Lösungen rechtfertigen.

Denn obwohl derartige Additionsprodukte im festen Zustande als definierte Verbindungen von konstanter Zusammensetzung sich von den nach unbestimmten Verhältnissen gebildeten, meist nur in Lösungsmitteln vorhandenen »Solvaten« unterscheiden, dissoziieren doch auch z. B. die Additionsprodukte der Aldehyde und Ketone mit Zinnchlorid und anderen Stoffen selbst in so indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform weitgehend in ihre Komponenten, verhalten sich also im gelösten Zustande ähnlich wie viele »Solvate«. So erhält man deshalb auch die für sie charakteristischen Absorptionsspektren nur, wenn man ihren Lösungen die eine Komponente, d. i. in diesen Fällen das Zinnchlorid, in so großem Überschuß hinzufügt, bis optische Konstanz eingetreten ist.

Diese Phänomene seien zunächst an einfachen ungesättigten Aldehyden der Benzolreihe nachgewiesen.

Zimtaldehyd, der sich schon durch Übergang in das normale Chlorid $C_6H_5.CH:CH.CHCl_2$ anders verhält als Dibenzalacetone, aber nach P. Pfeiffer auch ein festes Additionsprodukt, $(C_6H_5.CH:CH.CHO)_2, SnCl_4$, bildet, wird nach Tafel VI in $\frac{1}{100}$ -Chloroform-Lösung durch Addition von 20 Mol. Zinnchlorid optisch nur sehr wenig verändert, wie dies durch die Punktcurve angezeigt wird. Die Absorptionskurve dieser Lösung verschiebt sich aber mit zunehmender Menge des

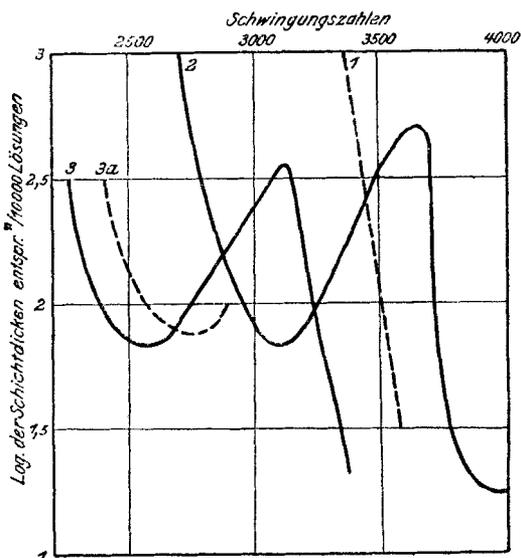


Lösungen in $CHCl_3$.

1. Zinnchlorid. 2. Zimtaldehyd.
- 3a. Zimtaldehyd + ca. 20 Mol $SnCl_4$.
4. " " 850 " •

Zinnchlorids immer weiter nach links, bis sie bei Anwesenheit von ca. 850 Mol des Chlorids auf 1 Mol des Aldehyds sich nicht weiter verändert. Als dann ist also die Gesamtmenge des letzteren als »Zinnchlorid-Solvat« gelöst, und man sieht, daß dieses Additionsprodukt sich vom Aldehyd optisch nur durch Verschiebung seiner Absorptionskurve um etwa 400 Schwingungszahlen nach dem sichtbaren Gebiet zu, nicht aber durch deren Form unterscheidet. Ganz dasselbe gilt, wenigstens qualitativ, auch für Salicylaldehyd und dessen Zinnchlorid-Additionsprodukt nach Tafel VII, die hiernach kaum einer

Tafel 7.



Lösungen in CHCl_3 . 1. Zinntetrachlorid. 2. Salicylaldehyd.

3a. Salicylaldehyd + ca. 100 Mol SnCl_4 .

3. » + » 500 » » .

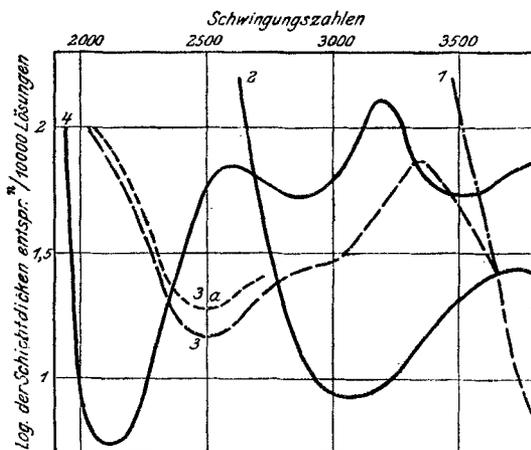
weiteren Erläuterung bedarf; nur daß die Punktcurve 3a mit Rücksicht auf die Deutlichkeit nur in ihrem wichtigsten linken Aste angegeben zu werden brauchte, da sie auch sonst wieder ganz analog den beiden anderen verläuft. Der »solvatochrome« Effekt entspricht hier einer Verschiebung um etwa 500 Schwingungszahlen.

Benzophenon und Zinnchlorid absorbiert in Chloroform, wie bereits auf Tafel IV dargestellt worden ist, viel schwächer und vor allem viel einfacher als in Schwefelsäure, da die Lösung des Solvats nicht, wie die des Salzes, ein ausgesprochenes Band aufweist. Auch hier war, um die Dissoziation des Additionsproduktes, das im festen

Zustande der Formel $(C_{13}H_{10}O)_2, SnCl_4$ entspricht, auf ein Minimum zurückzudrängen, ein relativ großer Überschuß Zinnchlorid, nämlich etwa 850 Mol auf 1 Mol Keton erforderlich.

Dibenzalacetone-Zinnchlorid, im festen Zustande der analogen Formel $(C_{17}H_{14}O)_2, SnCl_4$ entsprechend, und auch in verd. Chloroform-Lösung noch intensiv orange, zeigt nach Tafel VIII im

Tafel 8.



1. $SnCl_4$ in $CHCl_3$. 2. $OC(CH:CH.C_6H_5)_2$ in $CHCl_3$.
 3 a. $OC(CH:CH.C_6H_5)_2$ + ca. 35 Mol $SnCl_4$ in $CHCl_3$.
 3. " " " + 800 " " " "
 4. " " " in SO_4H_2 u. in $SnCl_4 + HCl$.

Prinzip optisch denselben Unterschied von der Sulfatlösung: das »Solvat« absorbiert, und zwar gerade im sichtbaren Spektralgebiet schwächer, da ihm das für die Salze charakteristische Farbband fehlt, ist aber auch im Ultraviolett nicht so stark von dem freien Keton verschieden als jene. Nur ist die Zinnchlorid-Verbindung dieses ungesättigten Ketons auch in Lösung viel beständiger als die des Zimtaldehyds, Salicylaldehyds und Benzophenons, da sie in der Chloroform-Lösung schon bei Anwesenheit von etwa 35 Mol Zinnchlorid nur noch in sehr geringem Betrage in ihre Komponenten dissoziiert, und sich optisch durch noch viel größeren Überschuß des Zinnchlorids nur noch ganz wenig verändert¹⁾.

¹⁾ Ob in diesen Lösungen die festen Additionsprodukte (2 Mol Keton + 1 Mol $SnCl_4$) unverändert enthalten sind oder ob sie durch den Überschuß des Zinnchlorids in die einfacher zusammengesetzten Verbindungen (1 Mol Keton + 1 Mol $SnCl_4$) übergegangen sind, läßt sich natürlich nicht entscheiden, ist aber für die hier behandelte Frage auch nicht wesentlich.

Das Orangegebl des Additionsproduktes ist also von dem des Salzes optisch wesentlich verschieden und viel einfacherer Art; der große Unterschied zwischen beiden rechtfertigt also nicht nur chemisch, sondern gerade auch optisch, diese schwächere Farbveränderung auf eine von der »Halochromie« verschiedene »Solvatochromie« zurückzuführen, und zu betonen ist nur wieder, daß bei der hier besonders auffallenden geringen Fähigkeit des Auges, derartig große Qualitäts- und Intensitätsunterschiede deutlich genug zu unterscheiden, alle nur auf Verschiedenheit der »Farbe« basierten Schlußfolgerungen ohne genaue Bestimmung der Lichtabsorption sehr leicht irreführen können.

Übrigens gehen die in Zinnchlorid-Lösungen enthaltenen Additionsprodukte bei Anwesenheit freier Salzsäure leicht in Carbonium-Salze über, wohl dadurch, daß sich aus HCl und SnCl_4 Zinnchlorwasserstoffsäuren (SnCl_5H oder SnCl_6H_2) bilden, die alsdann ähnlich den starken Säuren die Umlagerung zu den Salzen bewirken. Denn man braucht nur in die nach obiger Vorschrift bereiteten und optisch untersuchten Lösungen etwas Salzsäuregas einzuleiten, um die Absorptionskurve des Solvats (Tafel VIII, Kurve 3) in die des Salzes (Kurve 4) umzuwandeln, die also mit der der Lösung des Ketons in Schwefelsäure identisch ist.

Daraus folgt natürlich für die Praxis, daß alle derartige Lösungen in Zinnchlorid mit großer Vorsicht und namentlich bei Ausschluß von Salzsäure zu bereiten und zu untersuchen sind.

Ein besonders schönes Beispiel von der Verschiedenheit der Solvatochromie und der optisch intensiveren Halochromie kann übrigens auch bereits einer älteren Arbeit von Fr. Straus¹⁾ entnommen werden: Das solvatochrome Additionsprodukt von Dibenzalacetone an Quecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{OC}(\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, ist gelb, verwandelt sich aber durch Addition von Salzsäure in ein orangefarbenes Produkt, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}, \text{HgCl}_2, \text{HCl}$, das sich bereits nach Fr. Straus von der komplexen Säure HCl_3Hg ableitet und das jetzt die Komplexformel eines halochromen Salzes, $[\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2](\text{Cl}_3\text{Hg})$, erhält.

Zusammenfassung.

Es sind also zwei optisch und auch chemisch verschiedene Vorgänge bei der sogen. Halochromie der Ketone und Ketochloride zu unterscheiden und scharf zu sondern.

1. Die durch Bildung von Anlagerungsprodukten hervorgerufene Solvatochromie, mit relativ geringer Veränderung der Lichtabsorption.

¹⁾ B. 37, 3278 [1904].

2. Die durch Bildung von Umlagerungsprodukten hervorgerufene eigentliche Halochromie, mit stärkerer Veränderung der Lichtabsorption die der stärkeren chemischen Veränderung entspricht, nämlich der Bildung komplexer Carboniumsalze unter dem umlagernd wirkenden Einfluß von Säuren.

Natürlich bestehen zwischen beiden Vorgängen meist sehr innige Beziehungen in dem Sinne, daß die Solvatochromie oft die Vorstufe der Halochromie ist. So werden z. B. die solvatochromen Additionsprodukte gewisser Ketone mit Zinnchlorid durch Chlorwasserstoff in die halochromen Carboniumsalze übergeführt, und so bilden die aus den Ketonen erhaltenen Keto-chloride mit Zinnchlorid nicht, wie die zugehörigen Ketone, primär solvatochrome Additionsprodukte, sondern sogleich halochrome Salze. Daß aber andererseits auch zwischen den hier behandelten konstant zusammengesetzten und gut definierten Additionsprodukten und den eigentlichen Solvaten Übergänge bestehen, und daß der Name »Solvatochromie« sich dadurch rechtfertigen läßt, soll demnächst nachgewiesen werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Fritz Lange, statue ich für seine wertvolle experimentelle Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

Die obige Arbeit ist von mir, wie bereits erwähnt, Hrn. Fr. Straus vorher zu Einsichtnahme und Meinungsaustausch vorgelegt und daraufhin über verschiedene wichtige Punkte erfreuliche Übereinstimmung erzielt worden.

122. Geza Zemplén und Alphons Kunz: Über neue stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über mehrkernige Oxybenzylamine.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 10. Februar 1922.)

Das Salicin läßt sich durch Acetylierung in eine schon längst bekannte Tetraacetylverbindung¹⁾ überführen, wobei vermutlich nur die Hydroxyle des Glykose-Restes acetyliert werden und das Hydroxyl in der Seitenkette des Saligenin Restes intakt bleibt. Unlängst zeigte der eine von uns²⁾, daß diese Tetraacetylverbindung in Gegenwart von Bromwasserstoff in Eisessig leicht in ein besonders schön krystallisierendes, bromhaltiges Produkt überführt werden kann. Der Bromkörper entsteht durch Austausch des Hydroxyls der Seitenkette durch Brom und kann als Ausgangsmaterial von mehreren interessanten, neuen Körpern dienen, worüber hier berichtet werden soll.

¹⁾ Schiff, A. 154, 14 [1870].

²⁾ Geza Zemplén, B. 53, 996 [1920].