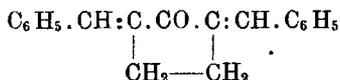


392. Hans Stobbe und Richard Dietzel: Die Halochromie der Fulgide.

(Eingegangen am 9. Oktober 1922.)

Zu den halochromen Verbindungen gehören die zuerst von Claisen und Ponder¹⁾ beobachteten farbigen Additionsprodukte starker Säuren an Dibenzal-aceton und an andere α, β -ungesättigte Ketone. Die vornehmlich zur Aufklärung ihrer Konstitution von A. von Baeyer und vielen anderen Forschern²⁾ unternommenen Arbeiten führten dazu, diese Verbindungen als wahre Salze anzusehen, die je nach der Stärke der zu ihrer Darstellung verwandten Säuren und »Ketonbasen« mehr oder weniger beständig, d. h. schwerer oder leichter hydrolysierbar sind.

Um die Beziehungen der Farbe dieser Salze zur chemischen Zusammensetzung bzw. der Natur ihrer Komponenten zu ergründen, haben Vorländer und Mumme³⁾, Hoogewerff und van Dorp⁴⁾, Stobbe und Härtel⁵⁾ sowie Hantzsch⁶⁾ eingehende Untersuchungen angestellt. Stobbe und Härtel isolierten zunächst 32 krystallinische Mono-, Di- und Trichlor-acetate von Abkömmlingen des Dibenzal-acetons, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$, und des Dibenzal-cyclopentanons,



in gelben, roten, violetten und braunen Farbtönen. Diese Salze haben die allgemeine Formel »Keton + nHAc«, in der n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist. Je größer n, d. h. je saurer das Salz, desto tiefer die Farbe, z. B. die Salze aus:

1 Mol. Dianisal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure orangegelb
1 " " + 2 " " orangerot
1 Mol. Dianisal-aceton + 1 Mol. Trichlor-essigsäure zinnberrot
1 " " + 2 " " carminrot
1 Mol. Dianisal-cyclopentanon + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	. orangegelb
1 " " + 2 " "	. scharlachrot
1 Mol. Dipiperonal-cyclopentanon + 1 Mol. Trichlor-essigsäure	orange
1 " " + 4 " "	schwarz

Weiterhin hängt die Farbe der krystallinen, halochromen Verbindungen ab von der Stärke der Säuren und von der Natur

1) A. 223, 142 [1884]. 2) vergl. die Zitate A. 370, 95 [1909].

3) A. 341, 1 [1905], 345, 155 [1906]; B. 36, 1470, 3528 [1903], 37, 1643 [1904].

4) Koninkl. Academie van Wetenschappen te Amsterdam 1903 (Mii), 13.

5) A. 370, 93 [1909]. 6) B. 55, 953 [1922].

der Ketone. Trichlor-acetate sind tieferfarbig als Dichlor-acetate und diese wieder tieferfarbig als die Monochlor-acetate, z. B. die Salze aus:

1 Mol. Dibenzal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	hellgelb
1 " " " + 1 " Trichlor-essigsäure	citronengelb
1 Mol. Benzal-anisal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	hellorange
1 " " " + 1 " Trichlor-essigsäure	orangerot
1 Mol. Dianisal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	orangegelb
1 " " " + 1 " Trichlor-essigsäure	zinnberrot
1 Mol. Bismethyl-divanillal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	orangegelb
1 " " " + 1 " Trichlor-essigsäure	braun.

Einführung von Oxy-alkylen in die Phenyle, Vermehrung der Doppelbindungen in den mit dem Carbonyl verbundenen Radikalen (Übergang von Phenyl in Styryl) wirken bathochrom.

Dichlor-acetate:

Aus 1 Mol. Dibenzal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	hellgelb
" " " Benzal-anisal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	hellorange
" " " Dianisal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	orangegelb
" " " Bismethyl-divanillal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	orangegelb
" " " Dipiperonal-aceton + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	hellbraun
Aus 1 Mol. Dianisal-aceton + 2 Mol. Dichlor-essigsäure	orangerot
" " " Dicinnamal-aceton + 2 Mol. "	schwarzrot
Aus 1 Mol. Dibenzal-cyclopentanon + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	schwefelgelb
" " " Benzal-anisal-cyclopentanon + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	citronengelb
" " " Dianisal-cyclopentanon + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	orangegelb
" " " Dicinnamal-cyclopentanon + 1 Mol. Dichlor-essigsäure	orangerot

Trichlor-acetate:

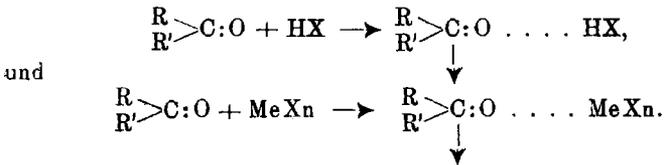
Aus 1 Mol. Dibenzal-aceton + 1 Mol. Trichlor-essigsäure	citronengelb
" " " Benzal-anisal-aceton + 1 Mol. "	orangerot
" " " Dianisal-aceton + 1 Mol. "	zinnberrot
" " " Bismethyl-divanillal-aceton + 1 Mol. Trichlor-essigsäure	braun
Aus 1 Mol. Dianisal-aceton + 2 Mol. Trichlor-essigsäure	carminrot
" " " Dipiperonal-aceton + 2 Mol. "	granatrot
" " " Dicinnamal-aceton + " " "	schwarzrot
Aus 1 Mol. Dibenzal-cyclopentanon + 2 Mol. Trichlor-essigsäure	strohgelb
" " " Benzal-anisal-cyclopentanon + 2 Mol. Trichlor-essigsäure	citronengelb
" " " Dianisal-cyclopentanon + 2 Mol. Trichlor-essigsäure	granatrot
" " " Dicinnamal-cyclopentanon + 2 Mol. Trichlor-essigsäure	schwarz

Hydrochloride:

Aus 1 Mol. Dibenzal-aceton + 2 Mol. HCl	ziegelrot
" " " Dianisal-aceton + " " "	violett-schwarz
" " " Bismethyl-divanillal-aceton + 2 Mol. HCl	blauschwarz
" " " Dicinnamal-aceton + 2 Mol. HCl	violett-schwarz.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten zeigten sich nun auch bei den Lösungen der Ketone in den Halogen-essigsäuren. Schon Stobbe und Härtel haben, gestützt auf Absorptionsmessungen im sichtbaren Spektrum, darauf hingewiesen, daß die Lösungsfarbe um so tiefer ist, je stärker die Säure und je größer demgemäß die Konzentration der Ketonsalze ist — eine Beziehung, die erst kürzlich von Hantzsch¹⁾ durch die Ergebnisse der Absorptionsmessungen im Ultraviolett bestätigt worden ist. Ob nun aber das Verhältnis der Konzentrationen von Keton-salz, Ketonbase und Säure allein maßgebend für die Farbdifferenzen ist, soll dahingestellt bleiben. Ebenso soll vorläufig noch nicht erörtert werden, ob in den Krystallen der neutralen Salze (Keton + 1 HAc) und der sauren Salze (Keton + x HAc) solche Lösungsgleichgewichte als alleinige Ursache der sehr großen Farbunterschiede geltend gemacht werden können.

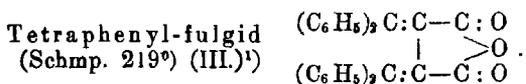
Wie ist nun die Farbe solcher Keton-halochromen zu deuten? Nachdem P. Pfeiffer²⁾ gezeigt, daß ganz allgemein Ketone und andere Carbonylverbindungen (Aldehyde, Säuren, Ester und Säureamide) sich nicht nur mit Säuren HX, sondern auch mit Metallchloriden MeX_n vereinigen, formuliert er die Entstehung dieser Anlagerungsprodukte im Sinne A. Werners wie folgt:



Die Farbe führt er auf Veränderungen in den Affinitätsverhältnissen zurück, die bei der Reaktion der Komponenten eintreten. Durch die locker gebundenen Säure- usw. -Reste in den Additionsverbindungen findet nur eine unvollständige Absättigung der Affinität der zentralen C-Atome statt, wodurch sich stark ungesättigte Einzelatome ausbilden, die als Chromophore ähnlich wie C:O, C:N, C:C, N:N usw. wirken. Die gesamte freie

¹⁾ l. c.

²⁾ P. Pfeiffer und seine Mitarbeiter: A. 376, 285 [1910], 383, 92 [1911], 404, 1 [1914], 412, 253 [1917].



näher studiert.

Das Diphenyl-fulgid (I.) ist in krystalliner Form gelb, das Triphenyl-fulgid (II.) gelborange, das Tetraphenyl-fulgid (III.) rotorange. Jedes der drei Anhydride löst sich mit der gleichen, oben angegebenen Farbe in indifferenten Flüssigkeiten, wie Petroläther, Alkohol, Chloroform usw., dagegen mit viel tieferer Farbe in stark sauren Flüssigkeiten, wie Mono-, Di- und Trichlor-essigsäure. So liefert z. B. das rotorange Tetraphenyl-fulgid in größerer Konzentration mit Trichlor-essigsäure eine rotviolette Lösung. Die Fulgide aus diesen Lösungen in Form ihrer festen Molekülverbindungen abzuscheiden, ist bisher nicht gelungen. In Gegenwart von Wasser, sogar bei einem großen Überschuß von Säure, dissoziieren sie in die beiden Komponenten. Verdünnt man z. B. die konz. halogen-essigsäure Lösung eines der drei Fulgide sukzessive mit Wasser, so bleibt sie zunächst unter geringer Farberhöhung klar; allmählich aber trübt sie sich unter fortwährender Aufhellung, und schließlich kommt ein Punkt, wo ein Niederschlag entsteht, der sich als unverändertes Fulgid erweist.

Da es auch auf anderem Wege nicht gelang, die Halogen-acetate in fester Form zu isolieren, mußten wir uns auf die Untersuchung ihrer Lösungen beschränken. Um zahlenmäßige Belege zu erhalten, bestimmten wir deren Farbtintensitäten mit unseren spektrophotographischen Hilfsmitteln und zwar zunächst mit dem kleinen Vogelschen Spektrographen²⁾.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei der Untersuchung der Halochromie oben besprochener Ketone³⁾. Die Schichtdicke der verwendeten Glasküvetten betrug 10 mm; als Lichtquelle diente das Auersche Gasglühlicht; die Entfernung der Lichtquelle vom Spalt betrug 8–10 cm. Zur Orientierung wurde das Photogramm des Helium-Spektrums benutzt. Aufgenommen wurden die Spektrogramme auf »Agfa-Chromoisolarplatten«. Diese Platten, bis zur D-Linie sensibilisiert, haben den Vorteil der Abwesenheit der Lichthöfe und großen Schärfe der Spektren. Dagegen haben sie den Nachteil, daß sie für die Spektralfarben zwischen D und E schwächer sensibilisiert sind und daher auf dem Photogramm gerade in diesem Spektralbezirk Absorption vortäuschen, die gar nicht vorhanden ist.

Für das Diphenyl-fulgid wurde verwandt eine Lösung von 0.00002 Mol. Fulgid (Verdampfungsrückstand von 2 ccm einer $\frac{m}{100}$ -Lösung) in 5 ccm der

¹⁾ B. 38, 3681 [1905].

²⁾ Vogels Handbuch der Photographie, II, 1215.

³⁾ A. 370, 93 [1909].

zugehörigen 85-proz. Säure, für das Triphenyl-fulgid 0.00001 Mol. pro 5 ccm Säure und für das Tetraphenyl-fulgid 0.00001 resp. 0.000002 Mol. pro 5 ccm Säure. Die starken Verdünnungen waren nötig, weil bei größerer Konzentration die Farbintensität der Lösungen für die spektroskopische Untersuchung zu tief war.

Die optischen Resultate finden sich in den Tabellen A bis C; in der letzten Spalte jeder Tabelle sind die Absorptionswerte bei der gewählten Konzentration, d. h. die Grenzen der eben sichtbaren, am weitesten nach Rot sich erstreckenden Absorptionsbänder, verzeichnet, die für die gewählten Verdünnungen teils kontinuierlich, teils selektiv vom Ultraviolett in das sichtbare Spektrum hereinragen.

A. Das Diphenyl-fulgid (I).
0.00002 Mol. in 5 ccm Lösungsmittel, Belicht.-Dauer 5 Min.

Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Absorption in $\mu\mu$
Chloroform	hellgelb	410
Monochlor-essigsäure	gelb	420
Dichlor-essigsäure	gelb	425
Trichlor-essigsäure	dunkelgelb	457

B. Das Triphenyl-fulgid (II).
0.00001 Mol. pro 5 ccm Lösungsmittel, Belicht.-Dauer 6 Min.

Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Absorption in $\mu\mu$
Chloroform	gelb	450
Monochlor-essigsäure	orange gelb	490
Dichlor-essigsäure	orangerot	505
Trichlor-essigsäure	rot	525

C. Das Tetraphenyl-fulgid (III).

a) 0.00001 } Mol. pro 5 ccm Lösungsmittel, Belicht.-Dauer { a) 8 Min.
b) 0.000002 } { b) 5 "

Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Absorption in $\mu\mu$
Chloroform	a) rotorange	515
	b) orange	500
Monochlor-essigsäure	a) rot	534
	b) hellrot	530
Dichlor-essigsäure	a) dunkelrot	570
	b) rot	545
Trichlor-essigsäure	a) tiefrot	587
	b) dunkelrot	570

Aus diesen Tabellen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Lichtabsorption ist abhängig von der Stärke der Säuren.

Monochlor-essigsäure hat die Dissoziationskonstante $K = 0.155$, Dichlor-essigsäure $K = 5.14$, Trichlor-essigsäure $K = 121.0$. Je größer die Dissoziationskonstante der lösenden Säure, desto tiefer die Lösungsfarbe. In der Monochlor-essigsäure als der schwächsten der drei Säuren kommt die Grenze der Absorption derjenigen in Chloroform am nächsten (vergl. Tabelle A, Unterschied gleich $10 \mu\mu$). Da man nun annehmen kann, daß in dem indifferenten Chloroform eine chemische Einwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nicht oder in nur sehr geringem Grade stattfindet, daß also der Molekularzustand des Fulgids im wesentlichen unverändert erhalten ist, so kann man schließen, daß das Fulgid in der Monochlor-essigsäure, selbst bei überschüssiger Säure, nur zum Teil als Monochlor-acetat, zum anderen Teile als Fulgid vorhanden sein wird. Das Gleichgewicht zwischen tieffarbigem Salze einerseits und den beiden Komponenten andererseits wird in der Monochlor-essigsäure-Lösung am wenigsten, in der Trichlor-essigsäure-Lösung am meisten zugunsten des Salzes verschoben sein.

2. Die Lichtabsorption ist weiterhin abhängig von der Konstitution des Fulgides. Die zur Untersuchung herangezogenen Fulgide unterscheiden sich jeweils durch das Minus eines Phenyls und das Plus eines Wasserstoffatoms; deshalb läßt sich der optische Effekt bestimmen, der einem Phenyl zukommt. So beträgt z. B. die Zunahme der Absorptionswerte der Chloroform-Lösungen des Triphenyl-fulgides im Vergleich zum Tetraphenyl-fulgid — wir können natürlich nur Lösungen von gleicher Konzentration unmittelbar miteinander vergleichen — bei gleicher Konzentration (0.00001 Mol. pro 5 ccm) $65 \mu\mu$, und fast dieselbe Zunahme zeigen die korrespondierenden Lösungen der beiden Fulgide in den drei Halogen-essigsäuren. Der optische (farbvertiefende) Wert der Phenylgruppe beträgt demnach für die betrachteten Lösungen bei der gewählten Konzentration etwa $65 \mu\mu$.

Die Messungen der Lichtabsorptionen im Ultraviolett erfolgten in bekannter Weise mit Hilfe des Steinheilschen Quarzspektrographen. Als Lichtquelle diente der Eisenlichtbogen; Belichtungsdauer 30 Sek.; als photographische Platten wurden »Agfa-Momentplatten« verwendet. Die resultierenden Schwingungskurven finden sich in den Figuren 1—3¹⁾.

¹⁾ Auf die nahen spektroskopischen Beziehungen der Fulgide und Fulgensäuren zu den von K. Brand beschriebenen Polyphenyl-butadien- und Diphensuccindadien-Verbindungen soll erst später eingegangen werden; vergl. K. Brand, Eigenbericht zu dem Vortrage auf der diesjährigen Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Z. Ang. 35, 576 [1922].

Fig. 1.

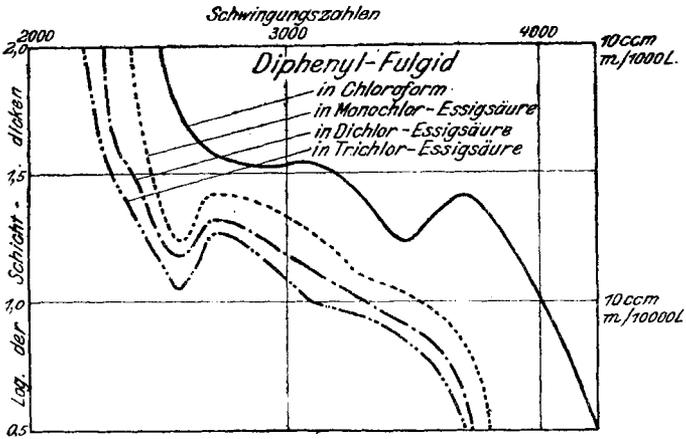
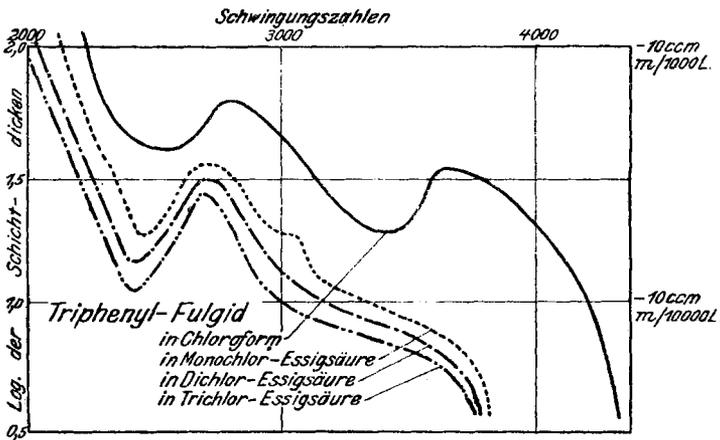
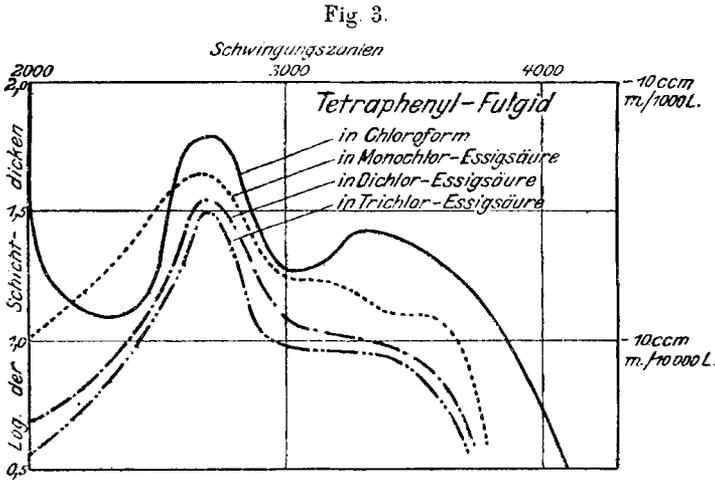


Fig. 2.



Man erkennt hieraus, daß in den Chloroform-Lösungen des Diphenyl-fulgides ein kleines Band bei $1/\lambda = 3450$ und ein zweites, sehr verflachtes Band bei $1/\lambda = 2800-3100$ vorhanden ist, beim Triphenyl-fulgid dagegen zwei annähernd gleich große, flache Bänder bei $1/\lambda = 3400$ und 2500 , beim Tetraphenyl-fulgid zwei Bänder, ein flacheres bei $1/\lambda = 3050$, ein zweites tieferes und breiteres bei $1/\lambda = 2300$. Allgemein sind also die Absorptionen der Fulgid-Chloroformlösungen gekennzeichnet durch ein im kurzwelligen Gebiete auftretendes »Ultraviolettband« und ein im sichtbaren Spektralgebiete liegendes »Farbband«. Der Zuwachs

an Phenylgruppen hat keinen Einfluß auf das Ultraviolettband, wohl aber auf das Farbband, das ansteigend vom Di- zum Tetraphenylfulgid immer kräftiger auftritt und (wie schon durch die Messungen im Vogelschen Spektrographen dargetan) beträchtlich nach dem Rot verschoben ist.

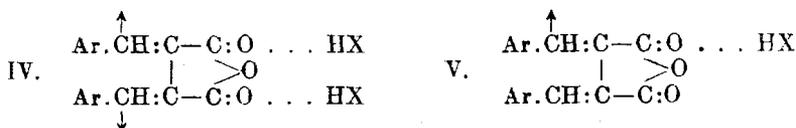


In den drei Halogen-essigsäure-Lösungen verlaufen die Kurven eines jeden Fulgides unter sich parallel und zwar so, daß die Kurve für Trichlor-essigsäure-Lösung am tiefsten, für Dichlor-essigsäure-Lösung höher und für Monochlor-essigsäure-Lösung am höchsten liegt, alle drei aber tiefer als die ganz anders geartete Kurve der Chloroform-Lösung des jeweiligen Fulgides. An Stelle der zwei Bänder der letzteren ist in den Halogen-essigsäure-Lösungen des Di- und Triphenylfulgides das Ultraviolettband ganz zugunsten eines einzigen, stark nach Rot verschobenen, tiefen, schmalen Farbbandes verschwunden. Bei den Tetraphenylfulgid-Lösungen sind diese Änderungen noch charakteristischer; das Farbband rückt so weit in das Rot vor, daß es spektrographisch nach unserer Versuchsanordnung nicht mehr vollständig zu verfolgen ist.

Die Erzeugung der Halochromie der Fulgide hat demnach einen großen optischen Effekt. Die Absorption der Halogen-acetat-Lösungen ist nach den langen Wellen und den Stellen geringerer Konzentration verlegt. Außerdem ist die Intensität und die Gestalt der langwelligen Fulgid-Chloroform-Bänder ganz verschieden von den Halogen-acetat-Bändern. Sind erstere breit und diffus, so letztere schmal und scharf. Sehr bemerkenswert ist, daß die Kurven der

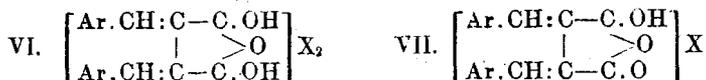
drei Halogen-essigsäure-Lösungen eines jeden Fulgides (wenigstens für das Di- und Triphenyl-fulgid) untereinander so geringe Abstände zeigen. Dies spricht für eine wenig abweichende Farbintensität der Lösungen und somit für eine sehr angenäherte Konzentration der Halogen-acetate. Da nun nach den allerdings nicht direkt vergleichbaren Messungen von Hantzsch die Konzentrationsunterschiede der Dibenzal-aceton-Salze in den drei Halogen-essigsäure-Lösungen größer zu sein scheinen, wird weiterhin zu prüfen sein, ob etwa schon in den Fulgid-Lösungen (85% Säure + 15% Wasser) eine fast gleichstarke Hydrolyse der Fulgid-halochromen stattgefunden hat und ob größere Farbdifferenzen bei anders zusammengesetzten Halogen-essigsäure-Lösungen zu beobachten sein werden.

Da nun die oben erörterten Absorptionsverschiebungen nach dem Rot immer auftreten bei dem Übergang einer gesättigten in eine ungesättigte Verbindung, muß auch der Sättigungszustand der drei Fulgidmoleküle eine Änderung erfahren, ganz analog wie bei den von Lifschitz beobachteten Erscheinungen. Auch hier werden, ebenso wie bei den Keton-halochromen usw. einzelne ungesättigte Atome als Chromophore auftreten, so daß die Fulgid-halochromen nach der Pfeifferschen Theorie einmal gleichsam als neutrale Salze (IV.), das andere Mal als basische Salze (V.) zu formulieren sind, z. B.:



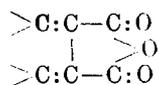
Die Verlegung des Pfeiles von dem Carbonyl-Kohlenstoffatom (wie bei den Salzen der einfachen Ketone $\text{C:O} \dots \text{HX}$) an das End-Kohlenstoffatom der Kette C:C:C:O ist durch das chemische Verhalten solcher Verbindungen gerechtfertigt.

Nach Hantzsch (loc. cit.) würden etwa Formeln wie VI. für das neutrale, wie VII. für das basische Salz zu berücksichtigen sein:

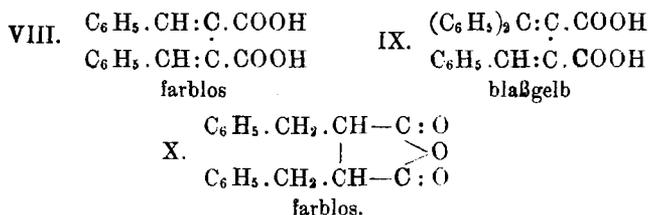


Solche Formeln IV.—VII. sind aber nur als strukturelle Annäherungsformeln zu bewerten, denn sie berücksichtigen nicht den oben bewiesenen Einfluß der Anzahl der Radikale Ar auf die Stärke der Halochromie.

Die eben entwickelten Anschauungen über die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution der Fulgide und ihrer Halochromen lassen sich experimentell in verschiedener Weise prüfen. Wie früher dargetan¹⁾, bestehen die farbgebenden Faktoren der aryl-substituierten Fulgide einmal aus dem orthochinoiden Tetrahydro-furan-Kern



und ferner aus der Zahl und Natur der Aryle. Da für die Erzeugung der Halochromie im wesentlichen dieser Kern verantwortlich ist, so muß durch geeignete Umformung dieses Radikals auch die Stärke der Halochromie sich ändern. Wir haben deshalb den Kern erstens durch Aufspaltung zerstört und zweitens durch Addition von Wasserstoff an die beiden Äthylenbindungen verändert. Im ersteren Falle entstehen die Fulgensäuren, im letzteren die Tetrahydro-fulgide. Zur Untersuchung gelangten die Diphenyl-fulgensäure (VIII.), die Triphenyl-fulgensäure (IX.) und das Tetrahydro-diphenyl-fulgid (Dibenzyl-bernsteinsäure-anhydrid) (X.).



Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen und ihrer Halogenacetate finden sich in den Figuren 4—6.

Aus einem Vergleich der Figuren 4 und 1 einerseits, der Figuren 5 und 2 andererseits erkennen wir zunächst, daß die Kurven der Chloroform-Lösungen der Fulgensäuren (4 und 5) und der zugehörigen Fulgide (1 und 2) wesentlich verschieden sind. Die beiden Bänder des citronengelben Diphenyl-fulgids (1) zwischen $1/\lambda = 2600—3600$ sind in der Kurve der farblosen Fulgensäure (4) gleichsam verschmolzen zu einem einzigen flachen, aber breiten Bande im äußeren Ultraviolett zwischen $1/\lambda = 3000—4000$. Von den beiden Bändern des orangen Triphenyl-fulgids (2) ist bei dessen Übergang in die blaßgelbe Triphenyl-fulgensäure das Farbband verschwunden und nur das Ultraviolettband in gleicher Stärke und mit gleicher Lage des Maximums erhalten geblieben.

¹⁾ Stobbe, A. 349, 362 [1906].

Fig. 4.

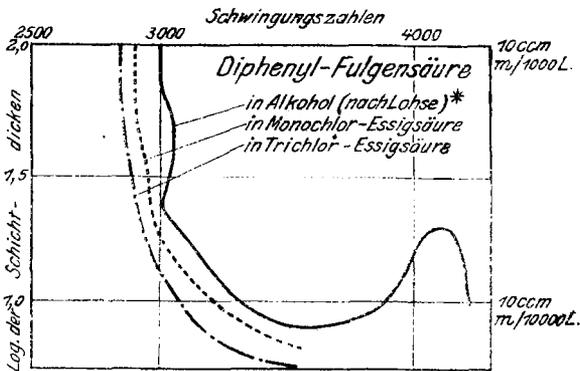
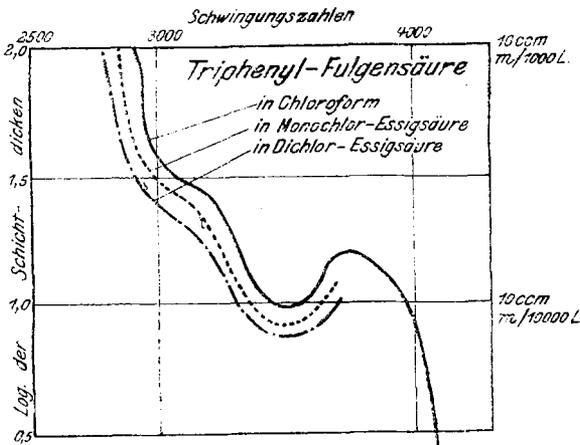


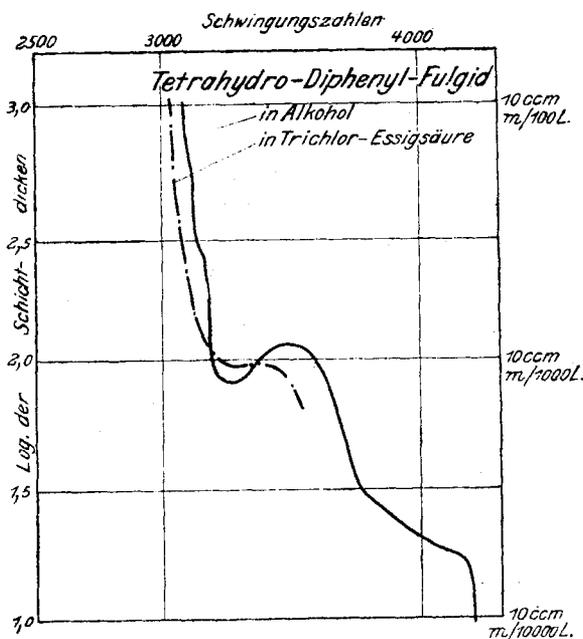
Fig. 5.



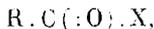
Vergleichen wir nun weiter die Kurven der Fulgensäuren in den Chloroform- und in den halogen-essigsäuren Lösungen, so ist deren Gestalt vollkommen gleich. Wir beobachten nur eine ganz geringe parallele Verschiebung der letzteren nach dem Rot zu. Daraus folgt, daß der Molekularzustand der Fulgensäuren in den Halogen-essigsäuren nicht wesentlich verschieden ist von demjenigen in Chloroform. Die Halochromie, die bei den Fulgiden so stark ausgeprägt ist, ist nach der Ringsprengung und dem Verlust des chinoiden Kernes so gut wie verschwunden.

*) Inaug.-Dissertat. Leipzig 1909, S. 45.

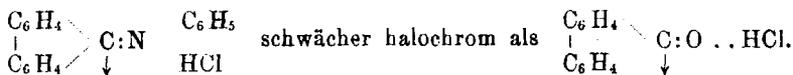
Fig. 6.



Die Pfeiffersche Theorie trägt auch dieser Tatsache Rechnung. Denn betrachten wir Carbonylverbindungen von der allgemeinsten Formel



so wird bei den Additionsverbindungen auch die Natur des Radikals X von Einfluß auf den Sättigungsgrad des C-Atoms sein müssen. Ist nun X eine ungesättigte Atomgruppe wie OH, so wird diese einen Teil der freien Affinität absättigen, woraus folgt, daß die Halogenacetate der Fulgensäuren kein so ungesättigtes C-Atom enthalten wie die entsprechenden Verbindungen der Fulgide. Nach Reddelien¹⁾ ist die Halochromie der Anile geringer als die der entsprechenden Ketone, z. B.

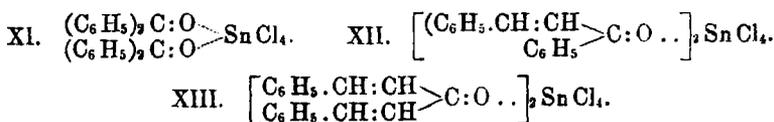


Man kann diesen Intensitätsunterschied leicht und befriedigend in der gleichen Weise erklären.

¹⁾ B. 47, 1357 [1914].

Vergleichen wir schließlich die Kurven des farblosen Tetrahydro-diphenyl-fulgids (Fig. 6) und des citronengelben Diphenyl-fulgids (Fig. 1) in indifferenten Lösungsmitteln, so zeigt sich, wieviel lichtdurchlässiger das erstere ist, wie aber doch noch das kleine »Ultraviolettband« des farbigen Fulgids nach der Wasserstoff-Anlagerung erhalten geblieben ist. Sehr ähnlich sind dagegen die Kurven des hydrierten Fulgides in alkoholischer und in Trichlor-essigsäure-Lösung. In diesem Falle ist, ebenso wie bei den Fulgensäuren, kaum eine Halochromie erkennbar, d. h. die Carbonyle allein sind nicht fähig, die Halogen-essigsäure zu binden. Hierzu sind die bei der Reduktion zerstörten Äthylenbindungen des nicht hydrierten Fulgides unbedingt erforderlich; sie verstärken den ungesättigten Charakter des einen Kohlenstoffatoms und erzeugen somit indirekt die Farbvertiefung.

Ähnliche Fälle sind von Pfeiffer¹⁾ an den folgenden Ketonhalochromen beobachtet worden:



Das Zinnchlorid-Doppelsalz des Diphenylketons (XI.) ist farblos, das des Styryl-phenyl-ketons (XII.) gelb und das des Dibenzalacetons (XIII.) rot. Man erkennt, daß auch hier zur Bildung farbiger Zinnchlorid-Doppelsalze mindestens eine Äthylenbindung erforderlich ist und daß die Tiefe der Farbe mit der Zahl der Äthylengruppen im Molekül zunimmt. Durch letztere wird aber der ungesättigte Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffatoms verstärkt und damit die Farbe vertieft.

Um die Parallele zwischen den Fulgid- und Ketonhalochromen weiter zu studieren, sind bereits Untersuchungen über andere Fulgide in der angedeuteten Richtung im Gange.

¹⁾ A. 383. 97 [1911].