

Zelinsky und Pawlow²¹⁾ angegebenen Apparatur. Die Operation wurde 3-mal wiederholt, das Katalysat (13.4 g) darauf unter Eiskühlung mit rauchender, 7% Anhydrid haltender Schwefelsäure vorsichtig versetzt und alsdann damit geschüttelt. Das nach dieser Behandlung verbleibende Öl wurde mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, getrocknet und schließlich destilliert. Das farb- und geruchlose, hydrierte Produkt (6.1 g) siedete bei 114–115° (10 mm).

0.2147 g Sbst.: 0.6737 g CO₂, 0.2760 g H₂O. — 0.2530 g Sbst.: 0.7968 g CO₂, 0.3254 g H₂O.

C₁₅H₃₀. Ber. C 85.72, H 14.28. Gef. C 85.58, 85.90, H 14.38, 14.39.

d₄¹⁶ = 0.8200, n_D¹⁵ = 1.4531. M_D, ber. für C₁₅H₃₀ 69.27, gef. 69.24.

Dehydrierung des Sesquiterpens B: Sie erfolgt bei 400° in derselben Apparatur, die zur Hydrierung diente, und unter Verwendung des gleichen Katalysators. Das nur sehr wenig gefärbte Katalysat wurde behufs Feststellung, ob ein Naphthalin-Homologes vorlag, nach dem von Ruzicka angegebenen Verfahren untersucht, das bereits 1% an Kohlenwasserstoffen der Naphthalin-Reihe nachzuweisen gestattet, und das auf der bei der Einwirkung von Pikrinsäure entstehenden Additionsverbindung beruht. Es wurde jedoch die Bildung eines Pikrats nicht beobachtet.

Hydrochlorid des Sesquiterpens B: Versuche zur Gewinnung des Hydrochlorids durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen des Sesquiterpens in Eisessig oder Äther führten zunächst nur zu viscosen Produkten, die selbst beim Abkühlen auf etwa 0° nicht krystallinisch erstarrten. Hingegen hatten sich bei der Wiederholung dieser Versuche unter Anwendung von sorgfältig über Natrium getrocknetem Äther zur Aufnahme des Sesquiterpens und längerem Aufbewahren der mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten Lösung im Exsiccator bei einer Temperatur von etwa –12° reichlich Krystalle abgeschieden, die durch Aufstreichen auf stark gekühlten Ton von der Mutterlauge getrennt und aus trockenem Äther umkrystallisiert wurden. Hierbei stieg der Schmelzpunkt, der anfänglich bei 34° lag, auf 45°.

20.40 mg Sbst.: 26.99 mg AgCl. — 18.3 mg Sbst.: 24.33 mg AgCl.

C₁₅H₂₇Cl₃. Ber. Cl 33.86. Gef. Cl 32.73, 32.75.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird das Hydrochlorid sehr leicht aufgenommen.

436. W. Madelung und M. Oberwegner: Amino-substituierte Tetraphenyl-äthylene, Benzpinakone und Benzpinakoline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1927.)

Die von uns durchgeführte Untersuchung der in der Überschrift genannten Verbindungen kann als Fortsetzung der von dem einen von uns (Madelung) z. T. in Gemeinschaft mit Friedr. Völker veröffentlichten „Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenyl-methan-Reihe“⁽¹⁾ betrachtet werden, insbesondere als die der Untersuchungen über

²¹⁾ B. 56, 1249 [1923]; siehe auch Herzenberg und Ruhemann, B. 58, 2257 [1925].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 100 [1925], 114, 1 und 115, 24 [1926].

die Farbstoff-Bildung bei Einwirkung von Oxydationsmitteln auf amino-substituierte *asymm.* Äthylene. Die eingehendere Untersuchung der genannten Tetraphenyl-äthan-Derivate hat jedoch gezeigt, daß diese Verbindungsklasse in ihren Eigenschaften von den ihr nächstverwandten Di- und Triphenyl-methan-Derivaten erheblich abweichende Eigenschaften besitzt und besonders durch die Eigenart der Umlagerung und Spaltungsvorgänge aus dem Rahmen der einfachen Verbindungs-Typen, sei es des aminierten Di- und Triphenyl-methans oder auch des unsubstituierten Tetraphenyl-äthans sich heraushebt.

Eigentümlicherweise haben gerade die farbigen salzartigen Verbindungen, die aus den von uns bearbeiteten Verbindungen entstehen, im Gegensatz zu den eingehendst untersuchten Farbsalzen der Di- und Triphenyl-methan-Reihe bis in die neueste Zeit nur eine äußerst oberflächliche Untersuchung erfahren. Den wenigen älteren Angaben²⁾ über das Auftreten farbiger Verbindungen der Tetraphenyl-äthan-Reihe ist erst in einem kürzlich erschienenen Heft der „Berichte“ eine Mitteilung von R. Wizinger und J. Fontaine³⁾ über Tetraphenyl-äthan-Farbsalze gefolgt, denen es gelungen ist, eine Reihe derselben in analysierbarem Zustande darzustellen, unter ihnen auch solche, die wir untersucht hatten.

Als die Mitteilung von Wizinger und Fontaine erschien, war unsere Arbeit bereits abgeschlossen⁴⁾. Sie befaßt sich im Gegensatz zu jener nur mit denjenigen Verbindungen, die sich von einem Tetraphenyl-äthan ableiten, das in seinen vier Phenylresten vier oder zwei symmetrisch verteilte *p*-ständige Dimethylamino-gruppen enthält. Wir haben aber neben den von dem genannten Autor schon beschriebenen, aus aminierten Tetraphenyl-äthylenen und Benzpinakonen entstehenden, symmetrischen Farbsalzen auch unsymmetrische erhalten und vor allem die genetischen Beziehungen der drei Verbindungsklassen Äthylene, Pinakone und Pinakoline studiert, so daß wir jener auf zahlreichere Beispiele ausgedehnten, aber sich auf die Bildungsweisen des einen symmetrischen Verbindungs-Typus von Farbstoffen beschränkenden Untersuchung jetzt ein wohl im wesentlichen erschöpfendes Bild des eigenartigen Verhaltens der aminierten Derivate des Tetraphenyl-äthans zur Seite stellen können.

Die Theorie der Farbsalze. Vorschläge zur Begriffsbestimmung der Chromophor-Theorie.

Eine für unsere Untersuchungen wesentliche Fragestellung war die, wieweit die von dem einen von uns (Madelung) in mehreren Arbeiten entwickelte und unter anderem an den Farbsalzen der Di- und Triphenyl-methan-Reihe studierte Frage nach der Berechtigung einer rein komplexmäßigen, d. h. von der Annahme funktionell und konstitutionell unterschiedlichen Aufbaus gleichartig verketteter Bestandteile absehenden Auffassung organischer Ionen in dem Verhalten einfacherer und komplizierterer

²⁾ A. Behr, B. 5, 278 [1872]; L. Gattermann, B. 28, 2874 [1895]; R. Willstätter und M. Goldmann, B. 39, 3765 [1906]; S. Fischl, Monatsh. Chem. 35, 525 [1914].

³⁾ B. 60, 1377 [1927].

⁴⁾ vergl. die gleich benannte Inaugural-Dissertation von Max Oberwegner, Freiburg i. Br. 1927. — Über unsere Arbeit wurde von W. Madelung auf der Frühjahrs-Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten in München berichtet.

Verbindungen eine Stütze finden können. Soweit diese Auffassung, die die ältere, von A. v. Baeyer nur für die basischen Farbsalze entwickelte für alle komplexartigen organischen Salze verallgemeinert, modifiziert und sie im Sinne A. Werners als Komplexsalze formuliert, als Theorie bezeichnet werden kann, stimmt sie in ihrer besonders für Farbsalze geltenden, rein chemischen Fassung und der daraus abgeleiteten Formulierungsart weitgehend mit den theoretischen Ansichten überein, die auch W. Dilthey⁵⁾ geäußert hat und die von Wizinger als die Diltheysche Chromophor-Theorie bezeichnet werden⁶⁾.

Zur Feststellung der Unterschiede zwischen der Madelungischen und der Diltheyschen Theorie mag betont werden, daß die Madelungische Theorie allgemein die Eigenschaften eines zentral orientierten, komplexmäßig aufgebauten Ions oder homöopolaren Moleküls auf das Zusammenwirken mehrerer positivierend bzw. negativierend wirkender Gruppen oder Atome auf ein zentrales Atom zurückführt, unabhängig davon, ob hierbei Farbe auftritt, während die sogenannte Chromophor-Theorie, wie der Name sagt, im wesentlichen nur die ausgesprochen farbigen Verbindungen in ihre Betrachtungen einbezieht und insbesondere die Zusammenhänge im Auge hat, die zwischen Konstitution und Farbe bei der Salz-Bildung bestehen, Zusammenhänge, die in der Madelungischen Theorie ebenso, wenn auch erst in zweiter Linie erörtert werden. Bei ziemlich gleichen Grundanschauungen in konstitutionellen Fragen bestehen anscheinend nur Differenzen in der farbentheoretischen Deutung.

Bei der Entwicklung der Madelungischen Theorie ist bisher bewußt davon abgesehen worden, die vor 51 Jahren von O. N. Witt⁷⁾ eingeführten Begriffe der Chromophore und der auxochromen Gruppen zu benutzen, da diese Begriffe in ihrer ursprünglichen Definition nicht hineinpaßten, und ihnen auch ein wesentlich anderer Sinn zukam, als ihnen heute Wizinger auf Grund der theoretischen Ansichten Diltheys beilegen will. Es ist nicht nur eine Abänderung, sondern ein vollkommener Umsturz der alten Definitionen, wenn Gruppen wie NO, NO₂, CN, chinoide Systeme, C:O, —N:N—, >C:N— nicht mehr als Chromophore, sondern als negativierende Auxochrome bezeichnet werden. Solche Gruppen, oder genauer genommen, einige derselben werden daher in der Madelungischen Theorie, da sie unabhängig von allen Farben-Erscheinungen sich vor allem durch ihren Einfluß auf die Neigung zur Anionen-Bildung auszeichnen, auch einfach als negativierende oder negativ aktivierende Gruppen bezeichnet.

Nun ist wohl anzuerkennen, daß die heute noch viel benutzten Begriffe des Chromophors und der auxochromen Gruppe, da sie in ihrer ursprünglichen Fassung durch die neuere Theorie überholt sind, als reform-bedürftig erscheinen. Es bestehen hier aber einige nicht unwesentliche Schwierigkeiten, und es darf bezweifelt werden, ob Wizinger diese Reform durch die von

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 109, 273 [1925].

⁶⁾ Die theoretischen Ansichten Madelungs sind zuerst unter dem Titel: „Über Fragen der Konstitution und Funktion von Elektrolyten“, A. 427, 35 [1921], veröffentlicht worden. Soweit in den eingangs erwähnten, später erschienenen „Beiträgen zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenyl-methan-Reihe“ Modifikationen und Änderungen eingeführt wurden, sind sie unabhängig von der kurz vor dem ersten Beitrag erschienenen Mitteilung Diltheys.

⁷⁾ B. 9, 522 [1876], 21, 325 [1888].

ihm vorgeschlagenen Begriffsbestimmungen geglückt ist. Wir bringen einen Gegenvorschlag.

Nach unserer Ansicht ist es nicht angängig, die Chromophore Witts einfach umzubenennen und sie als negativierende Auxochrome oder Antiauxochrome den positivierenden Auxochromen gegenüberzustellen, die bisher einfach als Auxochrome bezeichnet wurden. So sollte man sinngemäß nicht die Gruppe $>C:O$ als negativierendes Auxochrom bezeichnen, sondern nur dessen Sauerstoff, wenn man als entsprechendes positivierendes Auxochrom die Gruppe $-OH$ gelten läßt und nicht die Gruppe $>C.OH$.

Noch weniger zweckmäßig erscheint es uns allerdings, mit Dilthey und Wizinger als Chromophore die koordinativ ungesättigten, elektrisch geladenen⁸⁾ Zentralatome der farbigen Ionen zu bezeichnen. Wir haben keinerlei Beweise dafür, daß die Elektronen-Schwingungen, deren Ansprechen auf die Wellen sichtbaren Lichtes man als Ursache ihrer selektiven Absorption ansehen könnte, oder andere, in physikalischem Sinne für diese wesentliche Eigentümlichkeiten, solchen Zentralatomen ausschließlich oder selbst vorwiegend angehören. Die zentralen Kohlenstoffatome der Kationen von Amidin- und Guanidin-Salzen, die funktionell entsprechenden Atomen basischer Farbsalze analog sind, verursachen ebensowenig wie diejenigen von $[C(CH_3)_3]^+$, das als Ion des in Schwefeldioxyd gelösten Haloids dem Ion $[C(C_6H_5)_3]^+$ vollkommen entspricht, irgendwelche erkennbare Absorption ihrer Lösung.

Wenn man sich ausschließlich an die Erfahrungs-Tatsachen hält, so steht soviel fest, daß immer dann, wenn eine hinreichende Zahl von Kohlenstoffatomen der Koordination 3⁹⁾ oder Stickstoffatomen der Koordination 2, sei es in offener Kette oder in Ringen, fortlaufend, d. h. ohne Unterbrechung durch solche Atome höherer Koordination, miteinander verbunden sind, selektive Absorption eintritt, die bis ins Gebiet des Sichtbaren gehen kann, und daß bei Erhaltung des Verbindungs-Typus Farbvertiefung immer mit der Vermehrung der Zahl solcher direkt miteinander verknüpfter Atome Hand in Hand geht. Es scheint uns daher zweckmäßig zu sein, bei einer neuen Begriffsbestimmung nicht ein einzelnes Atom als Chromophor zu bestimmen, sondern immer nur eine Anhäufung solcher Atome. So wäre in den farbigen Verbindungen der Triphenyl-methan-Reihe nicht das zentrale Kohlenstoffatom, sondern der ganze Triphenyl-methyl-Rest als Chromophor zu bezeichnen. Ebenso ist dann auch das nur mit Wasserstoffatomen verbundene Kohlenstoffgerüst des Tetraphenyl-äthylens ein Chromophor, wie auch daran ersichtlich, daß es bei Einführung von Aminogruppen gelbe Farbe besitzt. Das Triphenyl-methan sowohl wie das Triphenylchlor-methan und Triphenyl-carbinol, das Tetraphenyl-äthan wie das Tetraphenyl-äthylendichlorid und Benzpinakon sind dagegen Chromogene insofern,

⁸⁾ Positive Aufladung des Zentralatoms bedeutet gegen die Norm verringerten Elektronen-Gehalt. Über bestimmte Vorstellungen hinsichtlich des Elektronen-Aufbaus vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 107 [1925].

⁹⁾ Wir halten es für zweckmäßig, von der Koordination 3 bzw. 2 dieser Atome zu sprechen und nicht von deren koordinativer Ungesättigkeit; denn abgesehen davon, daß der Begriff der koordinativen Sättigung keineswegs immer ganz eindeutig ist, lassen die dann doch auch koordinativ ungesättigten Atome des Kohlenstoffs der Koordination 2 und des Stickstoffs der Koordination 3 keinen entsprechenden Einfluß auf die Absorption derjenigen Verbindungen erkennen, denen sie angehören.

als durch den Übergang eines oder zweier Kohlenstoffatome in den Zustand der Koordination 3 ein neuer Chromophor von wesentlich stärkerer Wirksamkeit entsteht, als den drei oder vier schwach chromophoren Phenylresten für sich schon innewohnt.

Die Bildung eines solchen Chromophors kann sowohl als diejenige eines Radikals, eines neutralen Äthylen-Derivats wie auch eines Anions oder Kations geschehen, und somit wären alle diese Zustände in gleicher Weise als solche von Chromophoren zu bezeichnen. Daß ein Radikal wie das des Krystallviolett's sich von dem entsprechenden Radikal nicht nur chemisch, sondern auch optisch unterscheidet, braucht auch in diesem Zusammenhange nicht als verwunderlich erscheinen, denn wenn man auch die Absorption beider Verbindungen als durch das Zusammenwirken mehrerer gleicher Atome bedingt ansehen kann, so befinden sie sich doch in verschiedenen Zuständen des Elektronen-Aufbaus ganz unabhängig davon, wie man sich diese und die durch sie bedingte Wechselwirkung der Atome aufeinander im einzelnen vorstellen mag.

Es ist nach dem Gesagten selbstverständlich, daß wir die von Wizinger vorgeschlagene Bezeichnung chinoider Systeme als Auxochrome ablehnen. Allerdings verkörpert nach unserer Definition ein chinoides System in sich nicht mehr den Typus des Chromophors als ein benzoides. Wenn manche, als chinoid angesprochene Systeme besonders stark farbig sind, so stimmen wir mit Dilthey und Wizinger in der Ansicht überein, daß diese Farbigkeit oft nicht so sehr ein Anzeichen chinoider Anordnung der Bindungen ist, die für unsere Betrachtungsweise überhaupt unwesentlich ist, wie die eines ausgezeichneten Zustandes bestimmter Atome. Daneben kann der farbig Zustand angeblich chinoider Systeme wohl sicher damit in Zusammenhang gebracht werden, daß nicht einfach aneinander gereihte Atome oder Ringsysteme in ihnen vorliegen, sondern verzweigte Systeme. Nach Thiele, der seine Aufmerksamkeit mehr auf die hypothetischen Valenz-Einheiten richtete als auf die hypothesen-freien Koordinationszahlen der Atome, sind es Verbindungen mit gekreuzten Doppelbindungen. Man frage sich nun, mit welchen Chromophoren man bei den auxochrom-freien, aber intensiv farbigen Kohlenwasserstoffen, wie den Fulvenen und Tetraaryl-*p*-xylylenen, sowie dem dem noch farblosen Tetraphenyl-äthylen analogen roten Di-biphenylen-äthylen rechnen soll, wenn diese Verbindungen nicht selber schon Chromophore sind.

Etwas anders als bei ihnen liegen die Verhältnisse bei den Sauerstoff-Chinonen, z. B. dem Benzochinon. Dieses steht zum Benzol in dem gleichen Verhältnis wie das farbige Glyoxal zum Äthylen. Die sehr schwachen Chromophore werden durch Ersatz je zweier Wasserstoffatome durch die als Auxochrome wirkenden Sauerstoffatome zu stärkeren Chromophoren, d. h. ihre selektive Absorption wird in das physiologisch wirksame Gebiet der Absorption längerer Wellen gerückt. Dieser Einfluß des Ersatzes von Wasserstoff innerhalb der als Chromophore definierten Systeme ist ganz allgemein bei einem Ersatz durch andere Atome erkennbar, so bei Halogenen z. B. in den farbigen, halogen-substituierten Anthracen-Derivaten. Bei Sauerstoff ist der Einfluß ohne optische Hilfsmittel meist erst bei paarweisem Ersatz von Wasserstoff erkennbar, bei dem stärkeren Auxochrom Schwefel schon bei einfachem Vorkommen. Die Iminogruppe ist wieder schwächer als Sauerstoff.

Solche, in der Sprache der Valenz-Hypothese doppelt gebundenen Atome und Gruppen kann man dann mit den einfach gebundenen Gruppen NO_2 , NO , CN zusammenfassen und mag sie mit Wizinger als Anti-auxochrome oder negativierende Auxochrome den bisher einfach als Auxochrome, jetzt als positivierende Auxochrome bezeichneten Gruppen OH , NH_2 , CH_3 usw. gegenüberstellen. Man sei sich aber darüber klar, daß alle rein chemischen Theorien, soweit sie mit allgemein chemischen Begriffen, wie denen der valenzmäßig aufgefaßten oder koordinativen Ungesättigkeit, der Bindungsart, mit Partial- oder zersplitterten Valenzen usw. operieren, keine eigentliche Theorie des physikalischen Phänomens der selektiven Absorption des Lichtes darstellen, und daß alle Feststellungen über Konstitution und Eigenschaften farbiger Verbindungen bestenfalls Parallelismen zwischen chemischen und optischen Funktionen erkennen lassen. Ihre theoretische Deutung erscheint erst auf Grund solcher Betrachtungsweisen als möglich, wie sie die neuere Atomphysik und die aus ihr entwickelten Vorstellungen über die Art des Aufbaus der Atome und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte gebracht haben. Aussagen über einen Zusammenhang zwischen dem Bestehen eines ausgezeichneten Zustandes einzelner Atome oder der Anwesenheit positivierender oder negativierender Atome und der selektiven Absorption tragen so für sich noch nicht viel zur physikalischen Deutung derselben bei, dagegen läßt sich jenen wohl ein physikalischer Sinn beilegen.

Wir wollen, ohne auf diese sehr verwickelten Fragen hier näher einzugehen, nur feststellen, daß beim Festhalten an der allgemeinen Komplexannahme und unter Voraussetzung der auf das Bohrsche Atommodell sich stützenden neueren Vorstellungen über Atom- und Molekülbau sehr wohl die Annahme verteidigt werden kann, daß die im physikalischen Sinne wesentlich an der Absorption langwelligen Lichtes beteiligten Atome bei den farbigen Ionen komplex-artigen Aufbaus in der Peripherie und nicht im Zentrum zu suchen sind, und ebenso darf unter den gleichen Voraussetzungen der Behauptung widersprochen werden, daß es richtig oder zweckmäßig sei, die elektrische Ladung des Ions sich als einem bestimmten Atom dieses Ions, in einem solchen eines organischen Farbsalzes also etwa dem zentralen Kohlenstoffatom, anhaftend vorzustellen, wenn schon solche an sich naheliegenden Vermutungen früher von dem einen von uns (Madelung) geteilt und ausgesprochen worden sind¹⁰⁾. Jedenfalls darf heute noch die Hypothese der Zuerteilung chromophorer Eigenschaften, wie auch der elektrischen Aufladung an ein bestimmtes Atom als zu ungesichert betrachtet werden, als daß es zweckmäßig erscheinen könnte, solche Hypothesen zum Ausgangspunkt für Begriffsbestimmungen zu machen, die, wie gezeigt wurde, auch ohne Einführung weiter gehender Hypothesen durchgeführt werden können.

Wir sind uns dessen wohl bewußt, daß gegen unsere Definitionen Einwendungen möglich sind, und daß überhaupt die Begriffe ineinander fließen können. So könnte man z. B. unter Umständen ganz wohl die Azogruppe, die wir als Chromophor oder Teil-Chromophor bezeichnen, als Anti-auxochrom im Sinne Wizingers ansehen. Indessen werden alle Begriffe und Theorien wesentlich aus Zweckmäßigkeitsgründen gebildet, und wir hoffen, mit unseren

¹⁰⁾ Eine eingehende Darstellung und Begründung meiner jetzigen Ansichten werde ich demnächst an anderer Stelle bringen. Madelung.

Definitionen besonders für didaktische Zwecke das Richtige getroffen zu haben.

Die nicht-substituierten Tetraphenyl-äthan-Derivate.

Wie man für die theoretische Betrachtung der Konstitution und der Eigenschaften der Farbsalze der Triphenyl-methan-Reihe von den analog aufgebauten Derivaten des in den Phenyl-Resten unsubstituierten Triphenylmethans ausgehen kann, so auch in der Tetraphenyl-äthan-Reihe. Für diese sind zwei charakteristische Eigenschaften bekannt. Die erste ist die Unbeständigkeit der dem als Benzpinakon bezeichneten Glykol entsprechenden Haloide, die zweite die als Pinakolin-Umlagerung bekannte Umwandlung des symmetrischen Glykols in ein asymmetrisches Keton, das β -Benzpinakolin, und die als Retro-pinakolin-Umlagerung bezeichnete Umwandlung des unsymmetrischen Pinakolinalkohols in das symmetrische Tetraphenyl-äthylen, die zweifellos über den nicht faßbaren Alkohol mit je zwei Phenyl-Resten an den nicht aromatischen Kohlenstoffatomen hinweg erfolgt. Die erstgenannte Eigenschaft bringt die große Tendenz solcher Systeme zum Ausdruck, in Verbindungen überzugehen, die nur Kohlenstoff-Atome der Koordination 3 enthalten, und entspricht der so leicht erfolgenden Bildung von Radikal und Ion aus Triphenyl-methylhaloiden, besonders aber auch dem schon bei Zimmer-Temperatur spontan erfolgenden Zerfall des daher nicht darstellbaren *asymm.* Diphenyl-äthylchlorids¹¹⁾ in Diphenyl-äthylen und Chlorwasserstoff. Die zweite läßt nach der von Meerwein vertretenen theoretischen Annahme die Zwischenbildung einer unbeständigen heteropolaren Verbindung vermuten, ohne daß jedoch hierfür bisher außerhalb des bei bestimmten Bedingungen — Anwesenheit starker Säuren oder Säurechloride — eintretenden Reaktionsverlaufs liegende beweiskräftige Beobachtungen herangezogen werden können.

Zur erstgenannten Eigenschaft machten wir neue Beobachtungen. Finkelstein¹²⁾ hat gefunden, daß das durch Einleiten von Chlorgas in eine Chlorkohlenstoff-Lösung des Tetraphenyl-äthylens erhaltene Dichlorid sein bei Zimmer-Temperatur aufgenommenes Chlor bei Siedetemperatur des Chlorkohlenstoffs wieder absplattet. Brom und Jod wird überhaupt nicht angelagert.

Nach unseren Versuchen wird auch das Pinakon in Benzol oder Chlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlorwasserstoff glatt in das Dichlorid übergeführt. Durch Bromwasserstoff wird dagegen unter gleichen Bedingungen Tetraphenyl-äthylen neben freiem Brom gebildet. Alle drei Halogenwasserstoffe verhalten sich demnach dem Benzpinakon gegenüber wie Reduktionsmittel, Brom- und Jodwasserstoff schon bei Zimmer-Temperatur.

Symmetrische Farbsalze aus amino-substituierten Tetraphenyl-äthylenen und Benzpinakonen.

Die Darstellung derartiger Farbsalze, die in ihren Lösungen bereits von Gattermann¹³⁾, sowie von Willstätter und Goldmann¹³⁾ beobachtet worden sind, ist von Wizinger und Fontaine¹³⁾ beschrieben worden, doch fehlen noch nähere Angaben über die Bedingungen ihrer Bildung und

¹¹⁾ Madelung und Völker, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 38 [1926].

¹²⁾ B. **43**, 1534 [1910].

¹³⁾ a. a. O.

über ihre Eigenschaften. Wir haben namentlich aus dem Tetrakis-[dimethylamino-phenyl]-äthylen eine Reihe von Salzen dargestellt.

Solche entstehen allgemein bei Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Lösungen des Äthylens unter Bedingungen, bei denen aus dem Oxydationsmittel die Anionen eines Farbsalzes werden können. Besonders einfach ist die von den letztgenannten Autoren beschriebene Einwirkung der Halogene, die in der Weise erfolgt, daß das Äthylen zum doppelt geladenen Kation wird, während das Halogen-Molekül unter Bildung je zweier Atom-Ionen zerfällt. Wir erhielten bei Anwendung berechneter Mengen des Halogens auch mit Brom und Jod schön krystallisierte einfache Haloide.

Analog verhalten sich Stickstofftetroxyd, das zu einem Dinitrit führt, ferner Kaliumpersulfat und Benzoeperoxyd unter Bildung von Sulfat und Benzoat. Ferricyanwasserstoff gibt ein Ferrocyanid, Eisen(III)-chlorid lagert sich an unter Bildung einer Komplexverbindung des Dichlorids mit Eisen(II)-chlorid. In konzentriert-mineralsauren Lösungen, in denen Amino-Gruppen durch Salzbildung gewissermaßen inaktiviert sind, findet keine oder nur geringfügige Farbsalz-Bildung statt; so scheidet sich mit Eisenchlorid in konz. Salzsäure ein gelbes Anlagerungsprodukt desselben an das Hydrochlorid des aminierten Äthylens aus, das sich in kaltem Wasser ohne Farbsalz-Bildung löst. Erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen wird die Lösung violett. Besonders deutlich zeigt sich die Notwendigkeit des Vorliegens freier, an Säure nicht gebundener Amino-Gruppen bei dem Versuch, ein Farbsalz aus dem leicht erhältlichen Tetraperchlorat darzustellen, das nicht so leicht hydrolytisch zerfällt wie etwa das Hydrochlorid. Seine Lösung in kaltem Wasser wird durch Oxydationsmittel erst nach Bindung eines Teils der an die Amino-Gruppen gebundenen Säure in die des Farbsalz-perchlorats übergeführt, das im übrigen wegen seiner Schwerlöslichkeit auch leicht durch doppelte Umsetzung aus anderen Farbsalzen isolierbar ist. Auch die peralkylierten, vierfachen Ammoniumsalze sind gegen Oxydationsmittel resistent.

Die tiefviolette Farbe, die die Äthylen-Verbindung in neutraler oder essigsaurer Lösung bei Einwirkung oxydierender Stoffe zeigt, dürfte in ihrer Intensität kaum übertreffbar sein und eignet sich zum Nachweis minimalster Mengen von solchen. So läßt sich z. B. salpetrige Säure in der Verdünnung 1 : 3000000 deutlich nachweisen. Die Farbtiefe einer 1 : 10000-molaren Lösung ist etwa doppelt so stark wie eine Lösung von Krystallviolett gleicher Konzentration.

Die tiefrote Farbe der Farbsalze in mineralsaurer Lösung ist zweifellos auf die Inaktivierung zweier Amino-Gruppen durch Ammoniumsalz-Bildung zurückzuführen. Sie entspricht vollkommen der Farbe des Farbsalzes mit zwei Dimethylamino-Gruppen, wie sie schon von Willstätter und Goldmann bei Einwirkung von Oxydationsmitteln auf saure Lösungen des entsprechenden Äthylens beobachtet wurden, und wie sie auch von Wizinger und Fontaine isoliert wurden.

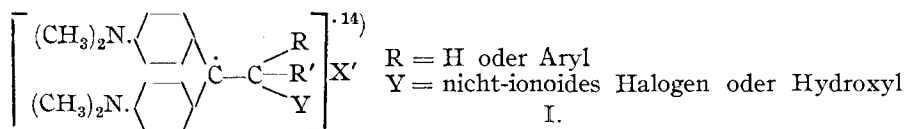
Die Bildung der genannten Farbsalze aus den entsprechenden Pinakonen ist von diesen Autoren ebenfalls schon beschrieben worden. Bemerkenswert ist der Widerstand, den diese Verbindungen gegen den Austausch zweier homöopolar gebundener Hydroxyle gegen ionierte Reste zeigen. Zwar wird das vierfach aminierte Benzpinakon leicht in essigsaurer Lösung und bei Vermeidung eines Überschusses auch durch Mineralsäure in ein Farbsalz übergeführt, dessen blaue Lösung schon von Fischl (a. a. O.) beobachtet

wurde, und die auch von Wizinger und Fontaine erwähnt wird. Dieses Farbsalz ist jedoch ein einsäuriges, in dem eine Hydroxylgruppe erhalten geblieben ist, und soll weiter unten beschrieben werden. Das zweifach aminierte Benzpinakon wird dagegen durch Eisessig nicht in ein Farbsalz übergeführt, und die Lösungen dieses, wie auch des vierfach aminierten Benzpinakons bleiben in verdünnter überschüssiger Mineralsäure unverändert. Sie enthalten die unter solchen Bedingungen stabilen, ammoniumsalz-artigen, zwei bzw. vier Säure-Moleküle enthaltenden Anlagerungsverbindungen, wie sie als Hydrochloride auch durch Einwirkung trocknen, überschüssigen Chlorwasserstoffs auf die benzolische Lösung, als Perchlorate beim Eintragen in überschüssige Überchlorsäure ausgeschieden werden. Auch durch die Chloride von Carbonsäuren oder Phosgen wird nicht etwa ein Austausch der Hydroxyle erzielt, vielmehr erhält man farblose Anlagerungsverbindungen der Säurechloride ähnlich denen der Säuren und der Alkyljodide. Erst mit Phosphorchloriden oder mit ganz konzentrierten Säuren findet Einwirkung statt, beim zweifach aminierten Benzpinakon, das schon in der Kälte langsam mit konz. Salzsäure reagiert, wesentlich leichter als beim vierfach aminierten, dessen Lösung sich erst beim Erhitzen rötet. Ist eine solche Farbsalz-Lösung des vierfach aminierten Pinakons aber einmal entstanden, so ist sie dafür wesentlich beständiger. So erhält man auch mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung, die in der Kälte einigermaßen beständig ist, während beim diaminierten nur eine im Momente des Zusammenbringens beobachtbare, nach wenigen Augenblicken verschwindende Rötung auftritt. Die Entfärbung der farbigen Lösungen konnte auf die Bildung der entsprechenden Pinakoline zurückgeführt werden. Eine von Wizinger und Fontaine erwähnte Kern-Substitution wurde von uns nie beobachtet.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der symmetrischen Farbsalze ist die der außerordentlich leicht erfolgenden Rückbildung der Äthylene aus ihnen, die durchaus nicht nur auf dem Wege der von Wizinger und Fontaine angegebenen Einwirkung von Metallen oder anderen Reduktionsmitteln erfolgt. Nach Analogie der bekannten Di- und Triphenyl-methan-Farbstoffe hätte man erwarten dürfen, durch Einwirkung von Alkalien die entsprechenden Benzpinakone zu erhalten. Statt dessen fallen ausschließlich die entsprechenden Äthylen-Verbindungen aus. Das Gleiche geschieht bei Einwirkung irgendwelcher Agenzien, die bei basischen Di- und Triphenyl-methan-Farbstoffen andere Gruppen als Hydroxyl an die zentralen Kohlenstoff-Atome treten lassen, so bei Zugabe von Lösungen von Ammoniak, Cyannatrium, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natrium. Die Bildung der Äthylene aus den Farbsalzen ist quantitativ.

Dieser unmittelbare Übergang des Äthylen-Komplexes aus dem ionoiden Zustand in den der homöopolaren Verbindung ist um so bemerkenswerter, als er als Reduktion der ja durch Oxydation aus den Äthylenen entstehenden Farbsalze und damit auch der Pinakone erscheint, ohne daß hierbei irgendein als Reduktionsmittel ansprechbares Agens mitwirkt. Bisher konnten die Äthylene nur mit Hilfe energischer Reduktionsmittel, nämlich von Zinn und Salzsäure, aus den aminierten Benzophenonen oder den als Zwischenprodukten entstehenden Pinakonen erhalten werden, während diese aus den aminierten Benzophenonen bereits mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen. Die symmetrischen Farbsalze unterscheiden sich hierdurch nicht nur von

nicht salzartigen Verbindungen wie dem einfachen Tetraphenyl-äthylenchlorid, das wir durch Alkali glatt in das Benzpinakon überführen konnten, sondern auch von solchen, ebenfalls aus Äthylenen oder Glykolen entstehenden Farbsalzen, die aber nach dem Typus I:



aufgebaut sind, und die bei Einwirkung von Alkalien nur die entsprechenden Glykole ergeben¹⁴⁾. Offenbar steht die im Vergleich mit der Bildungsweise einfach rückläufige Reaktion der Abgabe zweier positiver Ladungseinheiten an die Anionen im besten Einklang mit der schon erwähnten Tendenz zur Bildung einheitlicher Systeme von Kohlenstoff-Atomen der Koordination 3, alias Systemen konjugierter Doppelbindungen, und es ist zu vermuten, daß bei eingehender Prüfung sich ähnliche Reaktionen auch in anderen Verbindungsklassen feststellen lassen.

Bei unseren symmetrischen Farbsalzen erfolgt die Bildung der Äthylene ohne Zuhilfenahme von Reduktionsmitteln nicht nur bei Einwirkung von Reagenzien, sondern in einigen Fällen auch beim Erhitzen, nämlich dann, wenn der Übertritt der positiven Ladungen auf die Anionen zu flüchtigen Verbindungen führt, wie im Falle der Haloide. So genügt beim Dichlorid des vierfach aminierten Farbsalzes längeres Erhitzen auf 120°, um es vollständig in freies Äthylen überzuführen. Es ist bemerkenswert, daß sich dieses als halogen-frei erwies, während Finkelstein (a. a. O.) beim Erhitzen des Tetraphenyl-äthylenchlorids immer teilweise kern-chloriertes Tetraphenyl-äthylen erhielt.

Auch in Lösung findet ein ähnlicher Zerfall statt. Beim längeren Erhitzen der Farbsalze mit konz. Salzsäure wird die rote Lösung derselben entfärbt. Die Lösung enthält alsdann im Falle der vierfach aminierten Verbindung fast nur das einfache Hydrochlorid des aminierten Tetraphenyl-äthylens, im Falle der zweifach aminierten daneben in überwiegender Menge das Pinakolin, das sich in beiden Fällen beim Erhitzen schwefelsaurer Lösungen ausschließlich bildet. Da die Pinakone beim Erhitzen mit konz. Salzsäure zunächst Farbsalze bilden, die dann weitergehend in die Hydrochloride der Äthylene übergeführt werden, läßt sich die eigenartige Behauptung aufstellen, daß diese Pinakone durch Erhitzen mit konz. Salzsäure zu Äthylenen reduziert werden.

Während es nicht möglich ist, die aminierten Tetraphenyl-äthylene auf dem Wege über die Farbsalze zu Benzpinakonen zu oxydieren, gelingt das glatt beim Behandeln in acetonischer Lösung mit Permanganat.

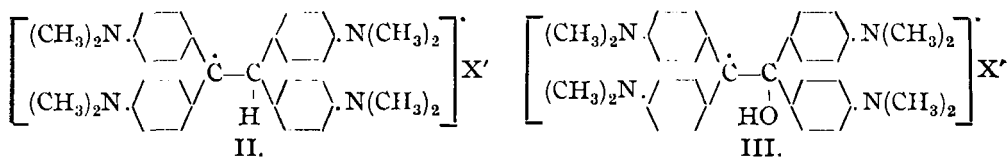
Unsymmetrische Farbsalze aus vierfach aminiertem Tetraphenyl-äthylen und Benzpinakon.

Unsymmetrisch aufgebaute Farbsalze entstehen aus dem vierfach aminierten Tetraphenyl-äthylen unter geeigneten Bedingungen bei Einwirkung

¹⁴⁾ Die von Wizinger vorgeschlagene Kennzeichnung des Zentralatoms halten auch wir besonders bei komplizierten Verbindungen für praktisch.

¹⁵⁾ Madelung und Völker, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 33 [1926].

von weniger als 4 Mol. einer Mineralsäure. So beobachtet man das Auftreten von grün bis blau gefärbten Niederschlägen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung des Äthylens, die sich bei Sättigung mit Chlorwasserstoff in farbloses Tetrahydrochlorid umwandeln. Ebenso zerfließt dieses an der Luft unter vorübergehender Grün- und Blaufärbung. Es wird durch wenig Wasser sofort unter Abscheidung des Äthylens vollständig hydrolysiert. Es gelang bisher nicht, einheitlich krystallisierte Farbsalze dieses Typus zu isolieren. Vermutlich sind es Farbsalze vom Typus II,



deren im rechten Teil der Formel enthaltene Aminogruppen teilweise noch Chlorwasserstoff gebunden enthalten können.

Die blauen Farbsalze (Formel III), die man beim Lösen des vierfach aminierten Pinakons in Eisessig oder auch in mineralaurer Lösung enthält, deren Säure-Gehalt nicht wesentlich über die dem Pinakon äquivalente Menge hinausgeht, sind, wie schon kurz erwähnt, einsäurige Salze, die aus dem Pinakon durch Ersatz eines Hydroxyls durch einen heteropolar gebundenen Säure-Rest entstehen. Wir konnten ein in langen, stahlblau glänzenden Nadeln oder Prismen krystallisiertes Perchlorat erhalten, als wir die alkohol. Lösung des Tetra-perchlorats vorsichtig mit so viel alkohol. Ammoniak versetzten, als zur Bindung von 3 Mol. Überchlorsäure genügt. Auch läßt es sich aus der essigsäuren Lösung durch Überchlorsäure ausfällen. Das Farbsalz verhält sich bei Zimmer-Temperatur vollkommen wie ein normales Farbsalz der Di- und Triphenyl-methan-Reihe. Es besitzt wie diese starke Leitfähigkeit des elektrischen Stromes. Alkalien wandeln es wieder in das Pinakon um; mit Cyankalium erhält man ein Cyanhydrin, mit Ammoniak einen Amino-alkohol.

Auffallenderweise genügt schon eine sehr geringe Temperatur-Steigerung, um die Wirkung der Reagenzien in ganz andere Bahnen zu lenken. Die gleichen Reagenzien führen schon bei wenig erhöhter Temperatur glatt in das Pinakolin über. Der Temperatur-Bereich, in dem sich diese Reaktion abspielen kann, beginnt gegen 40°, und zwischen 55—60° erhält man schon vollkommen reines Pinakolin. Findet also in der Kälte ein normaler Austausch des ioniden Säure-Restes gegen homöopolar gebundene Reste statt, so tritt bei etwas erhöhter Temperatur unter dem Einfluß der Reagenzien glatte Abspaltung des Säure-Moleküls ein, die mit einer gleichzeitigen Wanderung eines Substituenten verbunden ist.

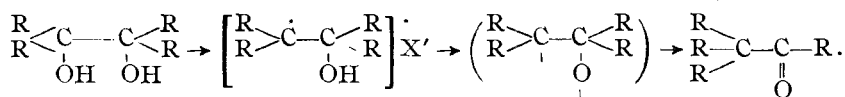
Diese Beobachtungen ergeben neue Gesichtspunkte für den Mechanismus der Umlagerung, da dieser in allen bisher bekannten Fällen durch Einwirkung von Säuren und Säure-chloriden herbeigeführt bzw. begünstigt wurde, während hier zum ersten Male eine an einem Pinakon-Derivat durch alkalisch wirkende Reagenzien verursachte Pinakolin-Bildung vorliegt.

Für die Beurteilung der Reaktion sind weitere Beobachtungen wichtig. Es zeigte sich, daß die Pinakolin-Bildung auch dann erfolgt, wenn das Pinakon ohne Säure-Zusatz mit absol. Alkohol am Rückflußkühler gekocht wird.

Der Alkohol nimmt blaue Farbe an, dessen Intensität in dem Maße zunimmt, in dem das schwer lösliche Pinakon in Lösung geht. Bei weiterem Erhitzen erfolgt langsame Ausscheidung des Pinakolins, die nach 3-stdg. Erhitzen annähernd quantitativ zu Ende geführt ist. Die Lösung bleibt blau. In ihr ist jedenfalls eine Farbbase enthalten, deren Isolierung nicht gelingt; beim Einengen erhält man nur das Pinakolin.

Weiter fanden wir, daß die Pinakolin-Bildung aus dem Farbsalz auch ohne Zusatz eines alkalischen, die Säure bindenden Reagenses gelingt, wenn man eine Lösung desselben in einem Gemisch etwa gleicher Tle. Alkohol und Wasser mehrere Stunden erhitzt. Unter gleichzeitiger Entfärbung scheidet sich reines Pinakolin aus. Diese Reaktion wird durch Zusatz kleiner Mengen von Natriumacetat sehr beschleunigt. In absolut-alkoholischer Lösung findet die Pinakolin-Bildung aus dem Farbsalz nicht statt. Bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen beobachtet man nur einen Spaltungsvorgang, auf den weiter unten eingegangen wird. Die Pinakolin-Bildung ist also an einen hydrolytischen Vorgang gebunden.

Wir glauben, in unseren Versuchs-Ergebnissen eine experimentelle Bestätigung der von Meerwein entwickelten Theorie über den Mechanismus der Pinakolin-Umlagerung gefunden zu haben. Nach seinen Anschauungen erfolgt die Umlagerung immer in der Weise, daß aus den Pinakonen vorübergehend eine heteropolare salzartige Verbindung entsteht, indem an Stelle einer Hydroxylgruppe ein ionoider Säure-Rest tritt, und darauf die Abspaltung der Säure unter Bildung einer neuen, instabilen Verbindung erfolgt, welche erst durch Umlagerung eine stabile Valenz-Verteilung im Pinakolin erfährt:



In den früher untersuchten Fällen kann die als Zwischenverbindung angenommene heteropolare Verbindung nur eine unter den Versuchsbedingungen instabile und jedenfalls nicht faßbare Verbindung sein. Durch die Einführung der positivierenden Aminogruppen erhält man an Stelle des unbeständigen, aus dem Pinakon entstehenden Carboniumsalzes ein stabiles Farbsalz, das gegen die in allen Fällen mitwirkenden hydrolytischen Einflüsse unvergleichlich beständiger ist.

Werden die positivierenden Aminogruppen durch Salz-Bildung inaktiviert, so fällt bei nicht zu hoher Säure-Konzentration die Bildung einer als Zwischenprodukt der Umlagerung in Frage kommenden heteropolaren Verbindung fort, und die sauren Lösungen der aminierten Pinakone sind daher gegen langes Erhitzen vollkommen stabil. Erst dann, wenn die Konzentration der Säure so groß wird, daß sie auch für die Bildung eines normalen Carboniumsalzes ausreicht, tritt wieder eine Pinakolin-Umlagerung ein, die alsdann genau wie die eines aminogruppen-freien Pinakons zu beurteilen ist.

Da die symmetrischen Farbsalze der aminierten Benzpinakone ebenso wie diese selber in Pinakoline übergeführt werden können, läßt sich die Ansicht vertreten, daß neben ihnen und im Gleichgewicht mit ihnen solche Salze existieren, in denen nicht zwei, sondern nur ein Säure-Rest heteropolar,

der andere dagegen ester-artig homöopolar gebunden ist. Möglicherweise ist sogar dieser Zustand der überwiegende. Damit würde die Beobachtung übereinstimmen, daß das einsäurige blaue und das zweisäurige violette Perchlorat des vierfach aminierten Benzpinakons in äquimolekularer Lösung annähernd gleiche Leitfähigkeit besitzen, wenn auch dieser Befund anders gedeutet werden kann.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung kann man es für wahrscheinlich halten, daß ganz allgemein Farbsalze in Lösung mit isomeren Pseudosalzen bzw. Estern im Gleichgewicht stehen, wobei allerdings in der Regel die Form des echten Farbsalzes die weitaus begünstigtere ist. Die Reaktionen der Farbsalze, die zu Carbinolen, Carbinol-aminen, Nitrilen und Sulfonsäuren führen, sind dann in Wirklichkeit nicht solche von diesen selber, sondern von ihren Pseudosalzen.

Der prinzipiell gleichartige Mechanismus der Pinakolin-Umlagerung bei amino-substituiertem und einfachem Benzpinakon, der aber durch den großen Sprung zwischen den hierfür notwendigen H-Ionen-Konzentrationen gekennzeichnet ist, kann auch als weitere Stütze für die Annahme prinzipiell gleichartigen Aufbaus der Farbsalze der Di- und Triphenyl-methan-Reihe mit dem der amino-freien Carboniumsalze derselben Reihen angesehen werden.

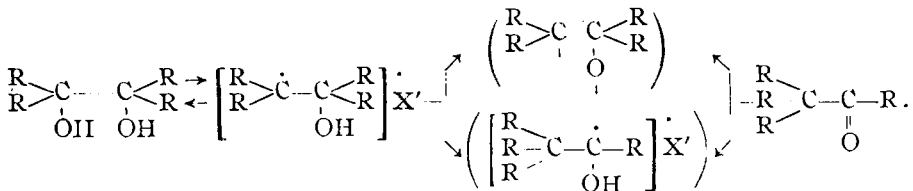
Die Farbsalz-Bildung des vierfach aminierten Benzpinakolins als Vorgang einer „direkten“ Retro-pinakolin-Umlagerung.

Fischl (a. a. O.), der als erster die Pinakolin-Umlagerung des vierfach aminierten Benzpinakons studiert hat, gibt als Kriterium der Reinheit des Pinakolins von Pinakon an, daß die Verbindung in Eisessig und in konz. Schwefelsäure farblose Lösungen bildet. Soweit sich diese Angabe auf die Lösung in Eisessig bezieht, trifft sie nur für kürzere Einwirkungsdauer und niedrige Temperatur zu. Beim Erhitzen zum Sieden nimmt die Lösung blaue Farbe an, die bald ihre höchste Intensität erreicht und auch beim Verdünnen mit Wasser erhalten bleibt. Da die Farbe der Lösung mit der der einsäurigen Farbsalze aus dem Pinakon übereinstimmte, lag die Vermutung ihrer Identität nahe: sie konnte durch Überführung des Acetats in das schwer lösliche Perchlorat erwiesen werden, das in allen seinen Eigenschaften, also auch derjenigen der Überführbarkeit in das freie Pinakon, mit dem aus diesem erhältlichen Farbsalz übereinstimmte.

Die Reinheit des von uns angewandten Pinakolins ist sicher; andererseits ist schon von Fischl festgestellt worden, daß das bisher nur in der einen Form bekannte Pinakolin ein β -Pinakolin ist, da er es mit amyloalkoholischem Kali in Leuko-Krystallviolett und Dimethylamino-benzoessäure spalten konnte. Wir sehen also zum ersten Male den Fall einer „direkten“ Retro-pinakolin-Umlagerung verwirklicht, d. h. einer Umlagerung eines asymmetrischen Pinakolins in ein Derivat des symmetrischen Pinakons bzw. dieses selber. Dieser Vorgang unterscheidet sich von der bisher als Retro-pinakolin-Umlagerung bezeichneten Reaktion dadurch, daß hier die Oxydationsstufe erhalten bleibt, während der Vorgang der Rücklagerung in jenen Fällen erst nach Reduktion des Pinakolins zu dem zugehörigen Alkohol stattfindet, der unter Wasser-Abspaltung ein symmetrisches Äthylen liefert, so wie es auch schon von Fischl mit unserem aminierten Pinakolin durchgeführt wurde.

Weitere Versuche zeigten dann, daß die Farbsalz-Bildung nicht nur in essigsaurer Lösung des Pinakolins eintritt, sondern auch durch Erhitzen einer alkohol. Lösung herbeigeführt wird, die auf 1 Mol. Pinakolin 1 Mol. Mineralsäure enthält. Dagegen wird das Pinakolin durch mehrstündiges Erhitzen in Lösungen, die wesentlich mehr als 1 Mol. Mineralsäure enthalten, nicht verändert.

Wir nehmen an, daß die direkte Retro-pinakolin-Umlagerung durch die Existenzfähigkeit eines unter den Umlagerungs-Bedingungen beständigen Farbsalzes bedingt wird, da es uns bisher nicht gelungen ist, eine analoge Reaktion in anderen Fällen, also auch nicht den der weiter unten beschriebenen Pinakoline, zu verwirklichen, die aus dem zweifach aminierten Benzpinakon erhalten werden. Der Mechanismus dieser Umlagerung läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß ein H-Ion sich unter Bildung eines Salzes zunächst nicht an eine Aminogruppe, sondern unter Bildung einer Hydroxylgruppe an den Sauerstoff der Carbonylgruppe anlagert, ähnlich dem Vorgang, den Madelung und Völker (a. a. O.) beim Michlerschen Keton festgestellt haben. Die entstandene Verbindung ist dann eine solche unstabiler Valenz-Verteilung analog derjenigen, die nach Meerwein der Pinakolin-Bildung unmittelbar vorausgeht. Zwischen diesen stabilen und unstabilen Verbindungsformen muß sich dann in Abhängigkeit von der Menge vorhandener H-Ionen ein Gleichgewicht einstellen, das sich etwa folgendermaßen darstellen läßt:



Zerfalls-Reaktionen der aminierten Benzpinakone und Benzpinakoline.

Für Pinakone wie für Pinakoline sind Zerfalls-Reaktionen bekannt, die bei der Einwirkung starker Alkalien in der Hitze eintreten, und die bei Pinakonen zu einem Zerfall in Keton und sekundärem Alkohol, bei Pinakolinen zu Methanderivat und Carbonsäure führen. Beim vierfach aminierten Benzpinakon und Benzpinakolin sind solche Spaltungen von Fischl (l. c.) durchgeführt worden, im Falle zweifach aminierter Pinakoline haben wir, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird, die Reaktion für Konstitutions-Bestimmungen benutzt.

Daß eine der Pinakolin-Spaltung analoge Reaktion auch bei der Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf das blaue Farbsalz desselben eintritt, ist nicht weiter überraschend. Wir beobachteten aber auch eine ähnliche Spaltungsreaktion bei der Umsetzung desselben mit Cyankalium, da sich im Reaktionsgemisch neben Cyanhydrin und Pinakolin auch als Spaltungsprodukt des ersteren das Nitril der Tetramethyldiamino-diphenyl-essigsäure und Michlers Keton fanden.

Eine ganz andersartige Spaltung fanden wir für die aminierten Pinakoline, besonders deutlich beim vierfach aminierten. Es wurde im vorhergehenden

Abschnitt ausgeführt, daß beim Erhitzen der Pinakolin-Lösung in Eisessig das blaue einsäurige Farbsalz des vierfach aminierten Pinakons entsteht. Läßt man aber die zunächst farblose Pinakolin-Lösung mehrere Stunden in der Kälte stehen, so beobachtet man eine allmählich zunehmende violette Färbung, ohne daß es indessen gelingt, ein ihr entsprechendes Farbsalz zu isolieren. Die gleiche Farbe tritt aber auch auf, wenn man eine absolut-alkoholische Lösung des blauen Monoperchlorats des Pinakons mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Aufarbeiten dieser Lösung gelang es, nach vielfachem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, eine kleine Menge von Krystallviolett-Perchlorat, neben unverändertem Pinakon-Farbsalz, zu isolieren und es durch Verseifen mit Alkali in die Carbinolbase des Krystallvioletts zu überführen. Auch das zweite Spaltungsprodukt, Dimethylamino-benzaldehyd, konnte nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten schließlich isoliert und durch Misch-Schmelzpunkt, sowie die Bildung des charakteristischen Anils als solches festgestellt werden. Nach diesen Befunden ist die Spaltung natürlich als eine solche des Pinakolins anzusehen, trotzdem dieses nach den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Befunden nur zum geringen Bruchteil in dem Gleichgewicht des Reaktionsgemisches enthalten sein kann und tatsächlich, trotz seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol, aus jenen nicht isoliert werden konnte.

Eine analoge Deutung, nämlich Spaltung unter Bildung von Malachitgrün, geben wir der allerdings nicht sehr intensiven Grünfärbung, die eine Lösung des zweifach aminierten Pinakons in Eisessig oder mit wenig Überchlorsäure versetztem Alkohol nach mehrstündigem Erhitzen annahm, und die schon deshalb nicht mit der sehr schnell eintretenden Bildung des blauen Farbsalzes aus dem vierfach aminierten Pinakon verglichen werden kann. Die Isolierung eines Farbsalzes war uns hier nicht möglich.

Versuche zur Darstellung unsymmetrischer Farbsalze des zweifach aminierten Pinakons und seine Umlagerung in zwei isomere Pinakoline.

Farbige Salze des zweifach aminierten Pinakons, die den blauen Salzen des vierfach aminierten entsprechen, sind nicht erhältlich. Da diese Farbsalze denen des gewöhnlichen Typus der Di- und Triphenyl-Farbsalze entsprechen, so bestätigt sich auch bei ihnen die Erfahrung, daß mindestens zwei aktivierende Aminogruppen auf das gleiche Kohlenstoffatom einwirken müssen, damit ein beständiges Farbsalz entstehen kann. Bei der Umlagerung zum Pinakolin ist daher auch eine heteropolare Zwischenverbindung nicht feststellbar; im übrigen entsprechen unsere Erfahrungen für die Umlagerung denen des vierfach aminierten Benzpinakons.

Willstätter und Goldmann beobachteten bereits die Umlagerung in ein Pinakolin, das sie allerdings noch nicht ganz pinakon-frei erhielten, als sie das Pinakon 30 Stdn. mit absol. Alkohol erhitzen. Durch längeres Erhitzen bis zu 70 Stdn. konnten wir das Pinakon quantitativ in ein jetzt reines Pinakolin vom Schmp. 221⁰ überführen. Ein isomeres Pinakolin vom Schmp. 255—256⁰ entsteht beim Erhitzen mit starker Säure oder Acetylchlorid. Willstätter und Goldmann haben diese Verbindung ebenfalls bereits beobachtet, so als Nebenprodukt bei der Reduktion des Pinakons mit Zinn und Salzsäure zum Äthylen und beim Aufarbeiten einer Lösung

säure am Rückflußkühler. Bei weniger energischer Einwirkung des Reduktionsmittels enthält das Äthylen leicht noch das als Zwischenprodukt entstehende Pinakon beigemischt, von dem es durch Umkrystallisieren schwer getrennt werden kann. Ausbeute 75%. Das Verfahren Fischls unter Zwischendarstellung des Pinakons ist in Bezug auf die Ausbeute aus Michlers Keton weniger ergiebig. Unser reinstes Präparat sinterte bei 312° und schmolz scharf bei 318°.

Chlorwasserstoff, in die benzolische Lösung eingeleitet, läßt schmutzig grünen, schleimigen Niederschlag ausfallen und färbt die Lösung ebenso. Bei Sättigung tritt Entfärbung von Lösung und Niederschlag ein. Nach dem Trocknen im Vakuum bildet dieser ein feines, farbloses Pulver, das an der Luft unter vorübergehender Grün- und Blaufärbung zerfließt. Wenig Wasser bewirkt sofortige Zersetzung unter Ausscheidung des Äthylens. Lösungen in Wasser oder Alkohol lassen bei Zutritt von Chlor- oder Bromdampf sofort violette Farbe entstehen.

0.1858 g Subst.: 0.4258 g CO₂, 0.1149 g H₂O. — 0.2387 g Subst.: 0.2095 g AgCl. C₃₄H₄₀N₄, 4 HCl. Ber. C 62.67, H 6.82, Cl 21.81. Gef. C 62.51, H 6.91, Cl 21.69.

Aus 20-proz. Überchlorsäure krystallisiert die unter leichtem Erwärmen gelöste Base als Perchlorat in langen, farblosen Nadeln aus. Oxydationsmittel rufen in den Lösungen erst nach teilweiser Bindung der Base durch Alkali oder Ammoniak kräftige Violettfärbung hervor.

0.1177 g Subst.: 0.0739 g AgCl. — C₃₄H₄₀N₄, 4 HClO₄. Ber. Cl 15.65. Gef. Cl 15.53.

Das Jodmethylat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Eindunsten seiner Lösung erhält man verfilzte Nadeln vom Schmp. 263°.

0.1042 g Subst.: 0.0837 g AgJ. — C₃₄H₄₀N₄, 4 CII₃J. Ber. J 43.18. Gef. J 43.42.

In wäßriger Lösung setzt es sich mit Überchlorsäure zu einem in der Kälte schwer löslichen Perchlorat um. Mikrokristalline Nadelbüschel. Die Lösung wird von Oxydationsmitteln, wie salpetrige Säure, Brom, Kaliumpermanganat, nicht angegriffen.

0.1310 g Subst.: 0.0772 g AgCl. — C₃₄H₄₀N₄, 4 CH₃.ClO₄. Ber. Cl 14.73. Gef. Cl 14.58.

Säurechloride geben auf Zusatz zu der benzolischen Lösung des Äthylens im Überschuß farblose Niederschläge nach vorübergehenden Farberscheinungen, ähnlich denen der Umsetzung mit Chlorwasserstoff. Ebenso stimmen die Eigenschaften überein.

Anlagerungsprodukt von Acetylchlorid: 0.0935 g Subst.: 0.0658 g AgCl.

C₃₄H₄₀N₄, 4 CII₃.CO.Cl. Ber. Cl 17.33. Gef. Cl 17.42.

Anlagerungsprodukt von Phosgen: 0.1986 g Subst.: 14.4 ccm N (21°, 741 mm). — 0.1249 g Subst.: 0.1029 g AgCl.

C₃₄H₄₀N₄, 2 COCl₂. Ber. N 7.98, Cl 20.20. Gef. N 8.00, Cl 20.41.

symm. Farbsalze aus Tetrakis-[dimethylamino-phenyl]-äthylen.

Ihre tief violette Farbe in Lösungen wird durch überschüssige Mineralsäure blutrot. Beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren tritt Entfärbung ein (Pinakolin- bzw. Äthylen-Bildung, siehe unten). Durch Alkalien, Ammoniak, Alkalicyanide, -sulfide und -sulfite werden sie ebenso wie durch reduzierende Agenzien, z. B. Metalle, Zinnchlorür, quantitativ in die Äthylenverbindung zurückverwandelt.

Dichlorid: Darstellung ähnlich dem Verfahren von Wizinger und Fontaine. Über Eigenschaften siehe dort. Ergänzend sei bemerkt, daß es beim Verdunsten der Chloroform-Lösung in zentimeterlangen Spießen mit stark metallisch glänzenden Oberflächen auskrystallisiert. Leicht löslich

in Alkohol, Chloroform, Aceton, Pyridin. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Chloroform-Lösung des Äthylens Umschlag der violetten Farbe in blutrot. Beim Versuch der Isolierung der roten Verbindung durch Verdampfen des Chloroforms Rückbildung des violetten Dichlorids. Durch Benzol-Zusatz entsteht ein roter Niederschlag, der nach Absaugen beim Stehen im Exsiccator violett wird. Beim Erhitzen des Dichlorids wird ohne vorhergehendes Schmelzen Chlor abgegeben unter Rückbildung des freien Äthylens. Bei schnellem Erhitzen ist die Entfärbung bei 160° vollständig. Nach 3-stdg. Erhitzen auf 120° war die Beilsteinsche Probe negativ, und die Substanz zeigte nach Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des reinen Äthylens. Ebenso entsteht beim Erhitzen mit Wasser freies Äthylen, mit Salzsäure allmähliche Entfärbung unter Bildung des Hydrochlorids. Das durch Alkali-Zusatz zur Lösung des Dichlorids entstehende freie Äthylen (Schmp. 318°, nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther) wird bei sofortigem Wiederansäuern mit violetter, bei Säure-Überschuß mit roter Farbe gelöst (Hypochlorit-Bildung).

Eisenchlorid-Doppelsalz: Auf Zusatz von 2 Mol. Eisen(III)-chlorid zu einer Lösung des Äthylens in Eisessig tritt sofort tief-violette Farbe ein, und bei mehrstündigem Stehen erfolgt reichliche Ausscheidung von dunkelgrünen, glänzenden Krystallen, die nach Absaugen mit Benzol gewaschen werden. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Chloroform.

0.0723 g Sbst.: 0.0136 g Fe_2O_3 . — $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_2$, 2 FeCl_2 . Ber. Fe 13.47. Gef. Fe 13.34.

Zu einer Lösung des Äthylens in konz. Salzsäure zugesetztes Eisenchlorid läßt braungelbe Krystalle eines Doppelsalzes ausfallen, die wegen ihrer Zerfließlichkeit nicht analysiert wurden. Die Lösung in kaltem Wasser wird durch Hydrolyse innerhalb $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. violett, schnell beim Erhitzen.

Dibromid und Dijodid. Darstellung durch Zusatz berechneter Mengen Brom und Jod zu der benzolischen Lösung. Bei Überschuß des Halogens entstehen Perbromid und Perjodid als tiefgefärbte Niederschläge. Die Eigenschaften entsprechen denen des Dichlorids.

0.1618 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 740 mm). — 0.1717 g Sbst.: 0.0974 g AgBr.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Br}_2$. Ber. N 8.43, Br 24.06. Gef. N 8.55, Br 24.15.

0.0173 g Sbst.: 0.0592 g AgJ. — $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{J}_2$. Ber. J 32.70. Gef. J 32.87.

Dinitrit: Man leitet Stickstoffdioxid in eine benzolische Lösung des Äthylens ein. Nach Absaugen und Auswaschen mit Benzol dunkelgrünes Pulver, in Wasser leicht mit tief violetter Farbe löslich (Unterschied gegenüber den in Wasser schwerlöslichen Haloiden, die nur unter teilweiser Zersetzung gelöst werden, wodurch eine schmutzige Färbung entsteht).

0.2126 g Sbst.: 0.5477 g CO_2 , 0.1343 g H_2O . — 0.1232 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 738 mm).

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 68.42, H 6.76, N 14.17. Gef. C 68.69, H 6.91, N 14.09.

Eisencyanid-Farbsalz: Auf Zusatz von Ferricyankalium zur stark verdünnten essigsäuren Lösung des Äthylens tritt Violettfärbung und allmähliche Ausscheidung eines aus kleinen Nadeln bestehenden dunkelgrünen Niederschlags mit bronzefarbenem Oberflächenglanz ein. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Bei 172° Zersetzung unter Gelbfärbung, Sublimat-Bildung, Nachweis freien Äthylens.

0.3089 g Sbst.: 0.0348 g Fe_2O_3 . — $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4$, FeCy_6H_2 . Ber. Fe 7.77. Gef. Fe 8.03.

Disulfat: Auf Zusatz von Kaliumpersulfat zur essigsäuren Lösung des Äthylens tritt Farbsalz-Bildung sofort ein. Dieses konnte aber durch

Einengen der Lösung nur in amorphem Zustand isoliert werden. Die alkoholische Lösung läßt in der Hitze das Äthylene zurückentstehen.

1.0965 g Sbst.: 0.0676 g BaSO₄. — C₃₄H₄₂O₈N₄S₂. Ber. S 9.22. Gef. S 9.63.

Dibenzoat: Bildung durch Zusatz molekularer Menge Benzoperoxyd. Lösung des Äthylens in Chloroform. Farbsalz-Bildung tritt sofort ein. Durch Zusatz von Petroläther scheidet sich ein violetter Körper aus, der in Alkohol und Wasser mit violetter Farbe löslich ist.

Diperchlorat: Darstellung durch Zusatz von wenig Überchlorsäure zu der wäßrigen Lösung des mit Natriumnitrit in Eisessig oxydierten Äthylens. Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Farbsalz kann aus siedendem Wasser oder Eisessig umkrystallisiert werden.

0.1953 g Sbst.: 0.4167 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 0.6644 g AgCl. C₃₄H₄₀O₈N₄Cl₂. Ber. C 58.03, H 5.72, Cl 10.08. Gef. C 58.19, H 5.81, Cl 10.16.

Oktamethyl-tetramino-benzpinakon.

Man löst 50 g Michlers Keton in 300 ccm Eisessig, setzt 200 ccm konz. Salzsäure zu und trägt unter öfterem Umrühren 80 g Zinkspäne innerhalb 1 Stde. ein. Die nach Lösung des Zinks erhaltene Flüssigkeit darf beim Verdünnen mit viel Wasser kein Keton mehr ausscheiden. Durch Übersättigung mit konz. Ammoniak wird das Pinakon unter vorübergehender tiefer Blaufärbung ausgefällt. Weitere Aufarbeitung nach Fischl (l. c.). Die Ausbeute beträgt bis 80% der Theorie.

Anlagerungsprodukte von Chlorwasserstoff und Phosgen wurden erhalten durch Einleiten der Gase in die benzolische Lösung. Beim Lösen in kaltem Wasser tritt Blaufärbung durch Hydrolyse ein.

0.1199 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 738 mm). — 0.1252 g Sbst.: 0.1060 g AgCl.

C₃₄H₄₂O₈N₄, 4 HCl. Ber. N 8.18, Cl 20.73. Gef. N 8.23, Cl 20.9.

0.2221 g Sbst.: 0.4615 g CO₂, 0.1135 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 0.1325 g AgCl. C₃₄H₄₂O₈N₄, 2 COCl₂. Ber. C 56.83, H 5.57, Cl 18.65. Gef. C 56.67, H 5.72, Cl 18.58.

Während die aus diesen Verbindungen entstehenden Farbsalze nicht isoliert werden konnten, gelingt dies bei dem analogen Perchlorat, das durch überschüssige Überchlorsäure aus wäßrigen, sauren Lösungen des Pinakons ausgefällt wird und sich, im Unterschied vom Hydrochlorid, in kaltem Wasser fast farblos löst.

Monoperchlorat-Farbsalz des Oktamethyl-tetramino-benzpinakons: Die alkoholische Lösung des farblosen Tetra-perchlorats wird vorsichtig mit ganz verdünntem, alkoholischem Ammoniak bis zur größten Farbintensität versetzt. Die tiefblaue Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, das mitentstandene Ammoniumperchlorat durch warmes Wasser ausgezogen und die zurückbleibenden Nadelbüschel des Farbsalzes nach dem Trocknen zur Entfernung eventuell verseiften Anteile mit warmem Benzol nachgewaschen. Die in Nadeln oder Prismen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 186° ist wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, Aceton und Chloroform.

0.1678 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 740 mm). — 0.1715 g Sbst.: 0.0396 g AgCl.

C₃₄H₄₁O₈N₄Cl. Ber. N 9.02, Cl 5.71. Gef. N 9.07, Cl 5.71.

Umsetzungen ohne Umlagerung.

Die Verseifung des Farbsalzes zum Pinakon erfolgt leicht beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Alkalihydroxyd oder -carbonat,

sowie mit wäßrigem Ammoniak in der Kälte. Identifikation durch Misch-Schmelzpunkt und Farbenreaktionen.

Carbinol-amin.

In eine Lösung des Farbsalzes in 50 Tln. absol. Alkohols wird trocknes Ammoniak in der Kälte bis zur eingetretenen Entfärbung eingeleitet. Der Amino-alkohol scheidet sich als fein krystallinischer, gelblicher Niederschlag aus. Nach Waschen mit absol. Alkohol, Trocknen im Vakuum Schmp. 208° unt. Zers. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroläther. Beim Erhitzen seiner Lösungen tritt leicht Pinakolin-Bildung unter Ammoniak-Abspaltung ein. In konz. Schwefelsäure in der Kälte zum Unterschied vom Pinakon farblos löslich.

0.1217 g Subst.: 14.1 ccm N (18°, 748 mm). — $C_{34}H_{48}ON_5$. Ber. N 13.03. Gef. N 13.11.

Cyanhydrin.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Natriumcyanid in alkoholischer Lösung auf das Farbsalz bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Leichte Erwärmung beschleunigt die Umsetzung, bei stärkerem Erhitzen Vermehrung des neben dem Cyanhydrin entstehenden Pinakolins. Umkrystallisiert aus Benzol-Alkohol, zeigt die Verbindung den Schmp. 229°. Sie ist in konz. Schwefelsäure farblos, in Eisessig mit schwach grüner Farbe löslich.

0.1075 g Subst.: 0.3033 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . — 0.1021 g Subst.: 11.6 ccm N (16°, 733 mm).

$C_{35}H_{41}ON_5$. Ber. C 76.74, H 7.55, N 12.79. Gef. C 76.87, H 7.71, N 12.74.

Oktamethyl-tetramino-benzpinakolin.

Darstellung aus dem Monoperchlorat des Pinakons durch Einwirkung der gleichen Agenzien, die in der Kälte Pinakon bilden, bei Temperaturen oberhalb 60° oder durch mehrstündiges Erhitzen in Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser am Rückflußkühler, beschleunigt durch Zusatz von wenig Natriumacetat.

Direkt aus dem Pinakon erhält man das Pinakolin am einfachsten durch 3-stdg. Erhitzen einer Suspension von 5 g Pinakon in 100 ccm absol. Alkohol am Rückfluß. Die Substanz geht allmählich unter tiefer Blaufärbung der Flüssigkeit in Lösung. Aus dieser scheidet sich das Pinakolin in glänzenden, gelblichen Prismen aus, die den von Fischl angegebenen Schmp. 232—233° zeigen. Aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen noch eine geringe Menge des Körpers krystallin. Ausbeute fast quantitativ.

Hinsichtlich der Umlagerung durch Säuren siehe Fischl. Lösungen des Pinakons in 10-proz. Salzsäure oder Schwefelsäure bleiben bei 4-stdg. Sieden farblos und lassen beim Alkalischemachen unverändertes Pinakon ausfallen.

Beim Aufkochen einer Lösung des Pinakolins in Eisessig tritt tiefe Blaufärbung ein. Durch Zusatz von wenig Überchlorsäure zu der mit Wasser verdünnten und filtrierten Lösung fällt das Monoperchlorat des Pinakons aus, aus seiner Lösung in Alkohol in der Kälte mit Natronlauge freies Pinakon.

Überführung des Oktamethyl-tetramino-benzpinakons in symmetrische Farbsalze und das entsprechende Äthylen.

Über die Farbsalz-Bildung vergl. Wizinger und Fontaine (a. a. O.). Die Äthylen-Darstellung aus dem Pinakon erfolgt am einfachsten, wenn man dieses mit etwa 50 Tln. konz. Salzsäure kocht. Die sich zunächst tief rot färbende Flüssigkeit bläßt nach 1-stdg. Sieden deutlich ab und ist nach Verlauf einer weiteren Stunde schwach gelb. Aus der roten, wie auch aus der entfärbten Lösung werden beim Alkalisich-machen gelbliche Niederschläge ausgefällt, die, nach Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, Schmelzpunkt und Eigenschaften des Äthylens zeigen. Aus dem Niederschlag der entfärbten Lösung konnte, außer dem Äthylen, nur eine sehr geringe Menge des Pinakolins isoliert werden.

Tetramethyldiamino-tetraphenyl-äthylen.

Die Darstellung erfolgt nach der Vorschrift von Willstätter und Goldmann (a. a. O.) durch Reduktion von *p*-Dimethylamino-benzophenon, die Aufarbeitung der sauren Reduktionslösung gelingt vorteilhafter analog dem oben für das tetraaminierte Tetraphenyl-äthylen beschriebenen Verfahren.

Das schwerlösliche Perchlorat fällt aus der Lösung in überschüssiger Überchlorsäure in Nadeln aus.

Die Bildungsweise und die Eigenschaften der Farbsalze entsprechen im allgemeinen denen der aus dem 4-fach aminierten Tetraphenyl-äthylen entstehenden, ihre Bildung tritt aber im Gegensatz zu diesen in einigen Fällen, wie bei Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumpersulfat in essigsaurer Lösung erst allmählich ein; mit Benzoperoxyd entsteht überhaupt nur schwach rote Farbe. Sie zeigen ein wesentlich geringer ausgeprägtes Krystallisationsvermögen und sind unter vergleichbaren Bedingungen weniger beständig.

Farbsalz-perchlorat des Tetramethyldiamino-tetraphenyl-äthylens. Das Perchlorat des Äthylens wurde in alkoholischer Lösung mit Bleisuperoxyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Einengen scheiden sich schön ausgebildete Nadelbüschel von purpurnem Oberflächenglanz aus.

0.1283 g Sbst.: 5.0 ccm N (19°, 745 mm). — 0.0755 g Sbst.: 0.0352 g AgCl.

$C_{30}H_{30}N_2O_8Cl_2$. Ber. N 4.54, Cl 11.49. Gef. N 4.60, Cl 11.53.

Tetramethyldiamino-benzpinakon.

10 g *p*-Dimethylamino-benzophenon werden in 200 ccm Eisessig gelöst, 50 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und 15 g Zinkspäne bei Zimmertemperatur im Laufe einer Stunde eingetragen. Nach Aufzehren des Metalls wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Ammoniak übersättigt. Das ausgeschiedene, in gelben Flocken ausfallende Reaktionsprodukt wird in Chloroform aufgenommen und nach dem Einengen dieser Lösung das doppelte Volumen Alkohol zugegeben, worauf sich das Pinakon farblos ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Die Eigenschaften entsprechen den Literatur-Angaben. Bei längerem Sieden der Lösung in Eisessig tritt schwach grüne Tönung auf. Eigentliche Farbsalz-Bildung wird in essigsaurer Lösung nicht beobachtet.

Das Dihydrochlorid fällt auf Einleiten von Chlorwasserstoff aus der benzolischen Lösung als zunächst amorpher, farbloser Niederschlag aus, der aber nach kurzem Stehen krystallin wird. Es ist eine beständige, nicht hygroskopische Verbindung, die in Berührung

mit Wasser ohne irgendwelche Farben-Erscheinung das freie Pinakon hydrolytisch zurückentstehen läßt. Beim Erhitzen auf 90° erfolgt Aufschäumen unter Wasser-Ab-spaltung, bei weiterer Erhitzung Grünfärbung, die bei 150° ihre größte Intensität erreicht. Bei stärkerem Erhitzen tritt Rotfärbung und vollständige Zersetzung ein.

Betreffs Bildung der *symm.* Farbsalze vergl. Willstätter und Goldmann, sowie Wizinger und Fontaine. Die über das Farbsalz führenden Bildungsweisen des Äthylens entsprechen den für das vierfach aminierte Benzpinakon gegebenen Angaben, doch kann bemerkt werden, daß beim Erhitzen in Salzsäure bis zur Entfärbung das dort als Nebenprodukt entstehende Pinakolin in überwiegender Menge anfällt.

Umlagerungen des Tetramethyldiamino-benzpinakons in zwei isomere Pinakoline.

Pinakolin I: Ein reines, pinakon-freies Produkt wurde erhalten durch 72-stdg. Erhitzen einer Suspension von 5 g des Pinakons in 150 ccm absol. Alkohol am Rückfluß. Nach Erkalten wird das gut krystallisierte, in Alkohol wenig lösliche Umlagerungsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute des scharf bei 221° schmelzenden Körpers ist nahezu quantitativ.

Mit mäßig verdünnter Salzsäure erhält man ein in der Kälte schwer lösliches, gut krystallisiertes Hydrochlorid. Beim Erhitzen für sich oder in konz. Salzsäure tritt keine Farbänderung ein.

Zwecks Spaltung wurde 1 g Pinakolin in 100 ccm einer 8-proz. amy-lalkoholischen Ätzkali-Lösung 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wobei nach ½ Stde. schon vollständige Lösung zu beobachten war. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit viel warmem Wasser ausgezogen. Aus dem wieder eingeeengten Extrakt fiel beim Ansäuern Benzoesäure aus, die nach Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 120°, sowie den charakteristischen Geruch besaß. Der unlösliche Rückstand konnte nach mehrfachem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt und die Malchitgrün-Bildung als Leuko-Malachitgrün identifiziert werden.

Pinakolin II: Dieses Pinakolin erhält man leicht, wenn man eine Lösung des Pinakons in konz. Schwefelsäure längere Zeit stehen läßt oder, besser, sie 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Auch 1-stdg. Sieden in der Lösung in konz. Salzsäure bis zur vollständigen Entfärbung läßt in überwiegender Menge das Pinakolin entstehen. Die nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak ausgefällte Base wird aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose Blättchen vom Schmp. 255—256°.

0.1638 g Sbst.: 0.4984 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1947 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 734 mm).

C₃₀H₃₀ON₂. Ber. C 82.90, H 6.96, N 6.45. Gef. C 83.01, H 7.10, N 6.52.

Die Spaltung und Aufarbeitung der Spaltungsprodukte wurde wie bei dem Isomeren beschrieben durchgeführt. Das wäbrig-alkalische Filtrat läßt bei Ansäuern mit Essigsäure *p*-Dimethylamino-benzoesäure ausfallen, die nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 234° zeigt. Der in Wasser unlösliche Rückstand ergab, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, gut ausgebildete, bei 132° schmelzende Nadeln. Seine Identität mit *p*-Dimethylamino-triphenylmethan wird außer durch den Schmelzpunkt auch durch die Bildung eines orangeroten Farbsalzes beim Behandeln der essigsäuren Lösung mit Bleisuperoxyd sichergestellt, wie sie von v. Baeyer¹⁶⁾ für die zugehörige Carbinolbase beobachtet worden ist.

¹⁶⁾ B. 37, 2848 [1904].

Vergleich der Leitfähigkeiten einiger Farbsalze.

Da es sich für uns nur um allgemein orientierende Versuche handelte, beschränkten wir uns auf den Vergleich der Leitfähigkeit einer Reihe unserer Farbsalze mit anderen bekannten bei einer bestimmten Konzentration. Die Messung der Leitfähigkeiten wurde mittels Tauchelektroden bei 25° in $\frac{1}{1000}$ -molaren methyllkoholischen Lösungen durchgeführt. Gemessen wurde die Leitfähigkeit des Dibromids (I), des Eisenchlorid-Farbsalzes (II) und des Diperchlorats (III) aus dem vierfach aminierten Tetraphenyl-äthylen, sowie des einsäurigen Perchlorats (IV) aus dem vierfach aminierten Benzpinakon, zum Vergleich hiermit noch die von Wursters Rot (V), Krystallviolett (VI) und dem Perchlorat aus Michlers Hydrol (VII).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Gef. Leitfähigkeiten $K \times 10^6$	138.7	189.6	166.8	166.6	134.7	70.9	94.1

Die Leitfähigkeiten der Farbstoff-Lösungen blieben bei längerem Stehen konstant. Die Leitfähigkeit des in Aceton gelösten Dijodids stimmte mit der der Lösung des Äthylens nach Zusatz von acetonischer Jodlösung überein.

437. H. Gall und G. Lehmann: Über zweiwertiges Ruthenium.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 1. November 1927.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir die Ergebnisse einer Untersuchung über die katalytische Reduktion von Salzen des dreiwertigen Rutheniums veröffentlicht. Wir erhielten hierbei eine tiefblaue Lösung, die beim Abdunsten eine schwarzblaue Substanz lieferte, deren Analyse ein Verhältnis von Ruthenium zu Chlor wie 1 : 2 ergab. Auf Grund dieser Analysen-Ergebnisse und unter Berücksichtigung der quantitativen Messungen des Wasserstoff-Verbrauchs bei der Reduktion, kamen wir zu dem Ergebnis, daß die „blaue Lösung“ des Rutheniums zweiwertiges Ruthenium enthält.

Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen haben kürzlich H. Remy und Th. Wagner²⁾ die Behauptung aufgestellt, daß in der blauen Lösung einwertiges Ruthenium vorliegen solle. Bereits in einer früheren Arbeit Remys³⁾ findet man die Annahme eines einwertigen Rutheniums. In dieser ersten Arbeit hat Remy als Reduktionsmittel Natrium-amalgam benutzt, das zu einer angesäuerten Lösung eines Rutheniumchlorids zugegeben wurde. Mit dem steigenden Zusatz des Reduktionsmittels tritt nach seinen Angaben eine Aufhellung der Farbe ein, die nach Verbrauch von einem Äquivalent Wasserstoff in rein blau übergeht, weshalb Remy das Auftreten der blauen Farbe als Indicator für den Endpunkt der Titration verwandte. Remy nahm damals an, daß zweiwertiges Ruthenium farblos oder fast farblos sei. In der schon erwähnten weiteren Mitteilung haben H. Remy und Th. Wagner unter Anwendung des gleichen Reduktionsmittels eine Ab-

1) H. Gall und G. Lehmann, B. **59**, 2856 [1926].

2) H. Remy und Th. Wagner, B. **60**, 493 [1927].

3) H. Remy, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].