

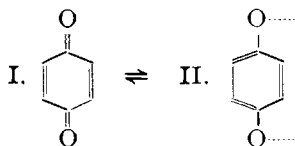
291. Stefan Goldschmidt und Fritz Graef: Optische Untersuchungen an Chinonen und freien Radikalen.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Techn. Hochschule Karlsruhe.

(Eingegangen am 3. August 1928.)

I. Chinone.

Die allgemein gebräuchliche Formulierung der Chinone als ungesättigte Diketone ist kein vollkommener Ausdruck für die Eigenschaften dieser Körperklasse. Vielmehr zeigen die Chinone eine Reihe von Eigenschaften, die Veranlassung gewesen sind, auch andere Chinon-Formeln, z. B. eine Tautomerie mit Aroxylen¹⁾ (I \rightleftharpoons II):



zu diskutieren. Wir hofften, insbesondere durch optische Untersuchungen von Chinonen und ihren Lösungen neue Beiträge zur Formulierung der Chinone zu liefern.

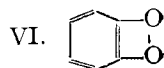
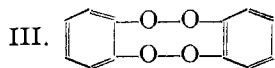
Einfache *p*-Chinone sind wiederholt Gegenstand quantitativer optischer Untersuchungen gewesen. Dagegen sind von den *o*-Chinonen bis jetzt nur die komplizierten Mehrkern-Chinone, wie β -Naphthochinon, Phenanthrenchinon, Chrysenchinon³⁾ usw. untersucht worden. Dies kommt daher, daß die einfachsten Vertreter der *o*-Chinone in der Benzolreihe schwer zugänglich und zersetzlich sind. Wir haben gerade solche, z. B. das *o*-Benzochinon und das Homo-*o*-benzochinon, bearbeitet, weil wir erwarteten, daß die optischen Eigenschaften der *o*-chinoiden Gruppierung an ihnen sich einwandfreier würden ermitteln lassen.

Die Veranlassung, gerade *o*-Chinone zur Untersuchung zu wählen, bildeten die eigenartigen Farberscheinungen, die *o*-Chinone im festen und gelösten Zustand aufweisen. So ist das *o*-Benzochinon in einer farblosen (VI) und roten Form (V) bekannt⁴⁾. Die rote Form des *o*-Chinons kann man in Äther lösen. Diese Lösung hellt sich durch Temperatur-Erniedrigung merklich auf. Durch schnelles Abkühlen auf -80° läßt sich daraus beliebig oft die farblose Form zuerst abscheiden, wie wir festgestellt haben. Lösungen von *o*-Benzochinon und *o*-Naphthochinon in Chloroform, Äther, Petroläther differieren so stark hinsichtlich Farbtiefe und Farbton von einander, daß man diesen Unterschied einwandfrei schon mit dem Auge feststellen kann. Diese Beobachtungen lassen es durchaus möglich erscheinen, daß in Lösungen von Chinonen, und besonders von *o*-Chinonen, Gleichgewichte tautomerer bzw. polymerer Formen von folgender Art bestehen (A—E):

1) H. Wieland und R. Wecker, B. **55**, 1806 [1922].

3) Ten Bokkel, Dissertat., Zürich 1922.

4) Willstätter und Pfannenstiel, B. **37**, 4745 [1904].



A., III. \rightleftharpoons 2 IV, B. III \rightleftharpoons 2 V, C. VI \rightleftharpoons V, D. VI \rightleftharpoons IV, E. IV \rightleftharpoons V.

Über die Verschieblichkeit dieser Gleichgewichte durch die Wahl von Lösungsmitteln und Konzentration lassen sich folgende Voraussagen machen: a) sämtliche Gleichgewichte werden durch das Lösungsmittel, in dem sie sich abspielen, beeinflußt werden; b) eine Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen ist aber nur bei den Gleichgewichten A und B zu erwarten, weil nur bei ihnen die Molekülzahl auf beiden Seiten der Gleichung verschieden ist.

Durch Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an Lösungen des *o*-Chinons von verschiedener Konzentration muß sich ein Entscheid darüber treffen lassen, ob Gleichgewichte dimerer und monomerer Formen (A, B) vorliegen. Wir haben diese Prüfung im Colorimeter und auf spektroskopischem Wege vorgenommen. Beide Methoden haben übereinstimmend ergeben, daß das Beersche Gesetz für Lösungen des *o*-Chinons gültig ist, und daß jedenfalls die Abweichungen nicht die Fehler der Methoden überschreiten. Gleichgewichte mono- und polymerer Formen in meßbaren Beträgen liegen also nicht vor.

Die spektrophotometrische Untersuchung des *o*-Chinons und der Vergleich mit *p*-Benzochinon (Fig. 1) zeigt, wie verschiedenartig sich die *o*- und *p*-chinoide Struktur in der Licht-Absorption auswirkt.

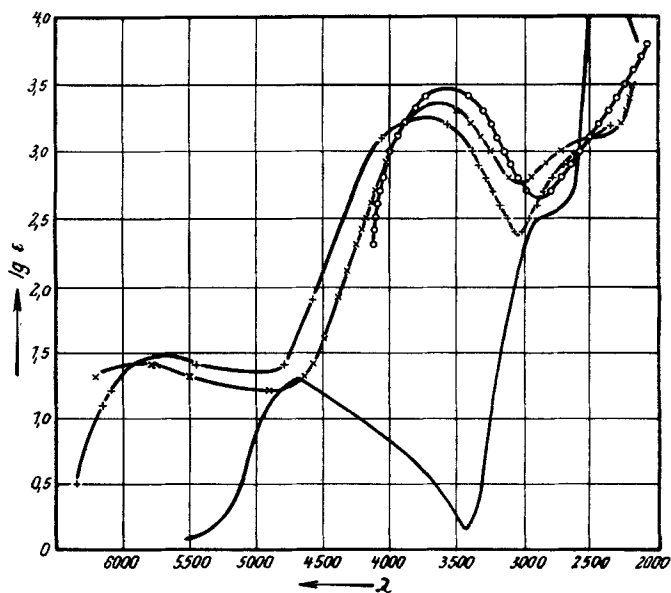


Fig. 1.

p-Chinon in Hexan —————
o-Chinon in Hexan ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
o-Chinon in Äther × × × × × ×
o-Chinon in Chloroform | | | | | | | |

Soweit sich überhaupt noch Ähnlichkeiten mit einiger Sicherheit bei beiden Kurven feststellen lassen, können sich diese nur auf das bei 4700 Å liegende Maximum des *p*-Chinons und das bei 5800 Å liegende des *o*-Chinons beziehen. Die Bänder wären dann jeweils den beiden Ketogruppen zuzuweisen; entsprechend einer von Henri⁵⁾ gefundenen Beziehung, ist das Aneinanderrücken der beiden Ketogruppen (hier aus der 1.4-Stellung in die 1.2-Stellung) mit einer beträchtlichen Ultrarot-Verschiebung des Keton-Maximums verbunden. Allerdings bleibt die Höhe des Bandes ($\log. \epsilon$) ungefähr die gleiche, während zu erwarten wäre, daß die Höhe des Bandes im *p*-Chinon erheblich über der des *o*-Chinons liegt.

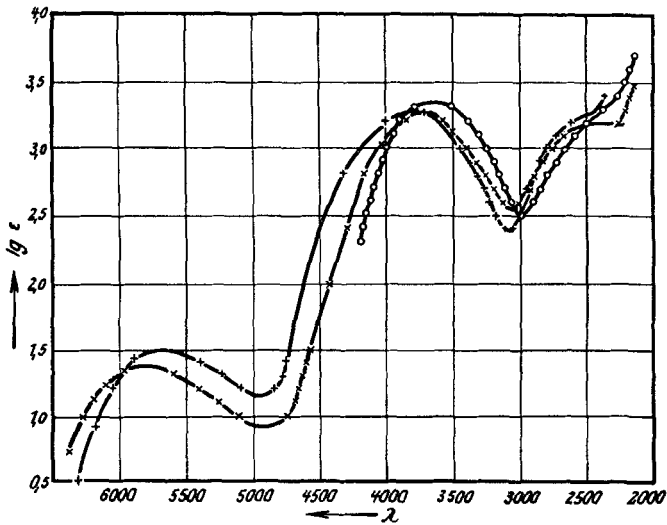


Fig. 2.

Homo-*o*-chinon in Hexan ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
 Homo-*o*-chinon in Äther × × × × × × × × × ×
 Homo-*o*-chinon in Chloroform | | | | | | | | | |

Die Absorptionskurven des Homo-*o*-chinons (Fig. 2) und *o*-Naphthochinons (Fig. 4) erweisen dagegen nach Lage und Höhe der Banden die enge Zugehörigkeit dieser Körper zu den *o*-Chinonen. Dies ergibt besonders folgende Zusammenstellung der Maxima⁶⁾:

| | Bd. I | | Bd. II | |
|-------------------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| | λ | $\log. \epsilon$ | λ | $\log. \epsilon$ |
| <i>o</i> -Chinon | 5800 | 1.4 | 3650 | 3.35 |
| Homo- <i>o</i> -chinon | 5750 | 1.35 | 3750 | 3.25 |
| <i>o</i> -Naphthochinon | 5350 | 1.50 | 3900 | 3.35 |

⁵⁾ V. Henri, *Études photochimiques*, Paris 1919, S. 174.

⁶⁾ Auch bei der von Ten Bokkel (Dissertat., Zürich 1922) gemessenen Kurve des Phenanthrenchinons ist die Ähnlichkeit trotz des komplizierten Baues des Moleküls unverkennbar.

Aufschlüsse über die oben erwähnten Fragestellungen waren nur zu erwarten, wenn die Absorptionskurven einzelner *o*-Chinone in verschiedenen Lösungsmitteln unter einander verglichen wurden. Wie die Kurven beweisen, ist der Einfluß des Lösungsmittels bei allen untersuchten *o*-Chinonen recht erheblich. Die verschiedenen Maxima haben nach Lage und Höhe beträchtliche Unterschiede aufzuweisen, die durchweg am stärksten bei den Lösungen in Chloroform und Hexan hervortreten, während die Äther-Lösungen eine Zwischenstellung einnehmen. Dabei kann man als sicher annehmen, daß das Spektrum eines Körpers in Hexan-Lösung dem im Dampfzustand am ähnlichsten ist (Henri).

Diese Differenzen übersteigen diejenigen stark, die wir etwa beim zugehörigen Phenol, z. B. beim Homo-brenzcatechin⁷⁾, vorfinden. (Fig. 3). Der Einfluß des Lösungsmittels macht sich auf die Lage der einzelnen Maxima in verschiedener Weise bemerkbar, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Es zeigt sich, daß, wie in anderen Fällen, auch hier die Banden teils nach Ultraviolett (I) und teils nach Ultrarot (II) durch Lösungsmittel verschoben werden⁹⁾.

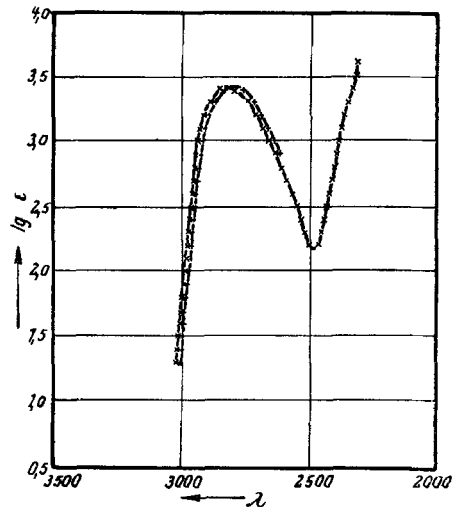


Fig. 3.

Homo-brenzcatechin in Äther × × × × ×
Homo-brenzcatechin in Chloroform | | | | |

| Lsgs.-Mittel | Homo-chinon | | <i>o</i> -Chinon | | <i>o</i> -Naphthochinon | | | | | | | |
|---------------|---------------|----------------|------------------|----------------|-------------------------|----------------|------|------------------|------|------|------|------|
| | Max. I lg. | Max. II lg. | Max. I lg. | Max. II lg. | Max. I lg. | Max. II lg. | | | | | | |
| Hexan | — | — | 3655 | 3.31 | — | — | — | — ¹⁰⁾ | | | | |
| Äther | 5750 | 1.35 | 3760 | 3.28 | 5790 | 1.40 | 3660 | 3.37 | 5350 | 1.50 | 3900 | 3.35 |
| Chloroform | 5650 | 1.50 | 3820 | 3.24 | 5685 | 1.48 | 3750 | 3.23 | 5200 | 1.80 | 4050 | 3.35 |

Welche Folgerungen gestatten die optischen Untersuchungen für die Fragestellungen über die Konstitution der Chinone, deren Beantwortung das Ziel der vorliegenden Arbeit gewesen ist?

⁷⁾ Das Brenzcatechin ist in Hexan bereits von Klingstedt, Act. Acad. Abonens. Math. u. Phys. (B) **3**, 79 [1924], untersucht.

⁸⁾ Wegen der sehr geringen Löslichkeit ließ sich die Lage des Bandes I in Hexan nicht mehr ermitteln.

⁹⁾ Scheibe, B. **59**, 1330 [1926], nimmt auf Grund seines Beobachtungsmaterials an, daß die ultraviolett verschiebbaren Banden negativen Molekülteilen, die ultrarot verschiebbaren positiven angehören. Die Anwendung der Regel auf die *o*-Chinone würde sagen, daß das Band I den Elektronen des negativen Sauerstoffs, Band II den Kohlenstoff-Elektronen zugehört. Es erscheint aber immerhin fraglich, ob man solche Betrachtungen auf relativ kompliziert gebaute Moleküle, wie die Chinone, verwenden darf.

¹⁰⁾ Die Löslichkeit von *o*-Naphthochinon in Hexan ist so verschwindend, daß sich keine Messungen mit solchen Lösungen anstellen lassen.

Wären die Chinone echte Aroxylyle (IV), so wäre auf Grund von Untersuchungen über andere Radikale mit einwertigem Sauerstoff, die im Folgenden beschrieben werden, zu erwarten, daß wenigstens ein Teil des ultravioletten Spektrums dem der zugehörigen Hydrochinone recht ähnlich ist, während im Sichtbaren ein neues, breites und sehr hohes Band auftreten sollte. Das ist aber, wie der Vergleich der Kurven des Homo-brenzcatechins und des Homo-*o*-chinons zeigt, nicht der Fall. Die beiden Absorptionskurven lassen kaum noch gemeinsame Beziehungen erkennen. Bei der Unsicherheit, die mangels rechnerischer Festlegung in der Deutung der Kurven und Zuordnung der Banden besteht, ist es aber auch nicht möglich, durch Vergleich mit dem Diacetyl¹¹⁾ trotz bemerkenswerter Ähnlichkeiten die *o*-Chinone als reine Diketo-Verbindungen anzusprechen.

Dagegen macht der recht große Einfluß, dem die Absorptionskurven der *o*-Chinone durch verschiedene Lösungsmittel, besonders im Vergleich mit den ihnen nahestehenden Hydrochinonen, unterliegen, einigermaßen wahrscheinlich, daß in Lösungen dieser Körper Gleichgewichte vorliegen von der Art, wie sie oben definiert worden sind; allerdings ist die Verschiebung der Spektra durch die Lösungsmittel nicht so bedeutend, daß man sie als eindeutigen Nachweis der Gleichgewichte betrachten kann. Vergleichen wir die Höhe des Bandes der Chinone im sichtbaren Teil des Spektrums mit dem des weiter unten beschriebenen Chlor-phenanthroxyles, so erscheint sicher, daß der Anteil an Aroxylylform schon bei den *o*-Chinonen nur ein sehr kleiner sein kann, und bei den *p*-Chinonen wird er noch niedriger sein. Die erheblichen Unterschiede, die das Maximum des Extinktionskoeffizienten des Bandes der *o*-Chinone bei etwa 5500 $\mu\mu$ durch den Wechsel des Lösungsmittels erfährt (Fig. 1, 2, 3, bes. 4), würde dann im

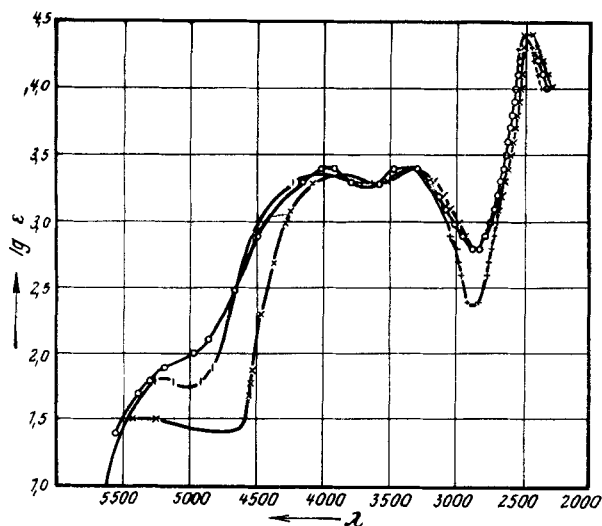


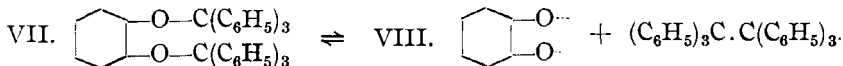
Fig. 4.

β-Naphthochinon in Äther × × × × ×
 β-Naphthochinon in Chloroform | | | | | | | |
 β-Naphthochinon in Alkohl o o o o o o o o

¹¹⁾ V. Henri, *Etudes photochimiques*, S. 204.

Sinne einer Gleichgewichts-Verschiebung Aroxyyl \rightleftharpoons Chinon (IV \rightleftharpoons V) zu deuten sein.

Mit dieser Annahme verträgt sich auch das chemische Verhalten der Chinone, und insbesondere der *o*-Chinone, durchaus. Wir haben uns bemüht, durch Umsatz von *o*-Chinon mit anderen Radikalen die Beweise für das Vorhandensein freier Aroxyylform zu vermehren. Wie das *p*-Chinon, setzt sich das *o*-Chinon mit Triphenylmethyl unter Entfärbung zu einem Äther (VII) um, aber dieser krystallisiert wegen seiner Zersetzlichkeit nicht; seine Konstitution folgt trotzdem einwandfrei daraus, daß man durch langes Einleiten von Luft in die Lösungen alles Triphenylmethyl wieder als Peroxyd abscheiden kann entsprechend folgendem Gleichgewicht:

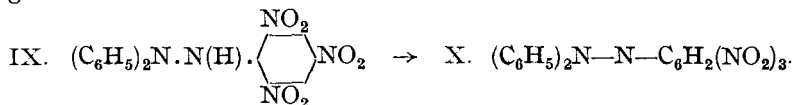


Mit dem von Goldschmidt und Steigerwald¹²⁾ beschriebenen Chlor-phenanthroxyl setzt sich das *p*-Benzochinon bei längerem Stehen um, aber die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes läßt eine einfache Deutung des Reaktionsverlaufes nicht zu, weil es Stickstoff enthält; dieser kann nur dem Pyridin des Lösungsmittels entstammen.

II. Radikale.

Quantitative spektrographische Untersuchungen an freien Radikalen liegen bis jetzt nicht vor; qualitativ ist dagegen das Spektrum, insbesondere bei freien Methylen, bestimmt worden, deren Existenz an scharfen Banden im sichtbaren Gebiet zu erkennen ist¹³⁾. Das Auftreten scharfer Banden fehlt dagegen bei Radikalen mit zweiwertigem Stickstoff und einwertigem Sauerstoff, soweit sich bis jetzt feststellen ließ. Wir haben die quantitative Untersuchung der Spektren freier Radikale begonnen im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Chinone, insbesondere aber auch, um festzustellen, wie sich der Übergang der zugehörigen Wasserstoffverbindung zum freien Radikal, also z. B. Triphenylmethan \rightarrow Triphenylmethyl, optisch auswirkt. Wir haben zunächst solche Verbindungen ausgesucht, die dem Arbeitsgebiet des einen von uns (Goldschmidt) entstammen.

α, α -Diphenyl- β -[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazin und -hydrazyl: Der Grund, gerade das von Goldschmidt und Renn¹⁴⁾ hergestellte α, α -Diphenyl- β -[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazin (IX) zur Untersuchung zu wählen, liegt darin, daß es durch Dehydrierungsmittel in das recht beständige und völlig monomolekulare Hydrazyl (X) übergeht:



Die optische Änderung war also hier besonders einfach zu deuten. Bemerkenswert ist, daß die Ultraviolett-Spektren¹⁵⁾ von Hydrazin

¹²⁾ A. 438, 202 [1924].

¹³⁾ Walden, Freie Radikale, S. 185ff.

¹⁴⁾ B. 55, 616 [1922].

¹⁵⁾ soweit in dem schon stark absorbierenden Chloroform gemessen werden konnte.

und Hydrazyl sich kaum mehr unterschieden als etwa die Spektren des *o*-Chinons in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Fig. 5). Der Charakter der Kurve bleibt jedenfalls völlig erhalten. Erst im Sichtbaren tritt ein außerordentlich hochliegendes, flaches Band ($\log. \epsilon_{\max.} = 3.81$) beim Radikal auf, das den Ausdruck des Übergangs vom gelben Hydrazin zum violetten, auch in geringeren Konzentrationen sehr tief gefärbten Hydrazyl darstellt. So erreicht z. B. die Absorption des Hydrazyls bei 6000 Å den 80-fachen Betrag von der des Hydrazins.

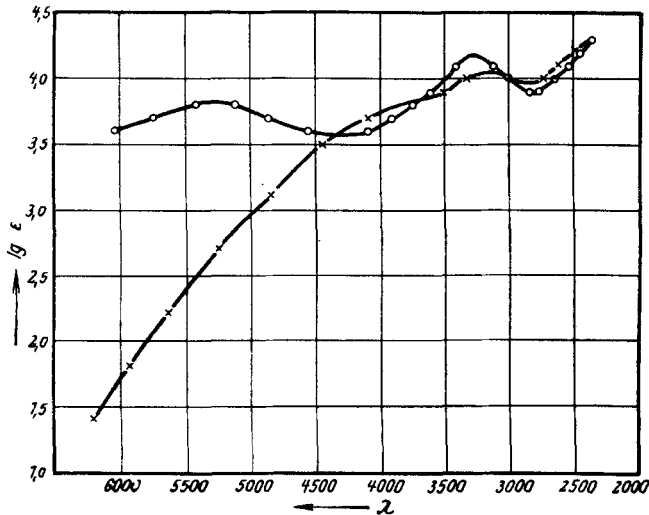
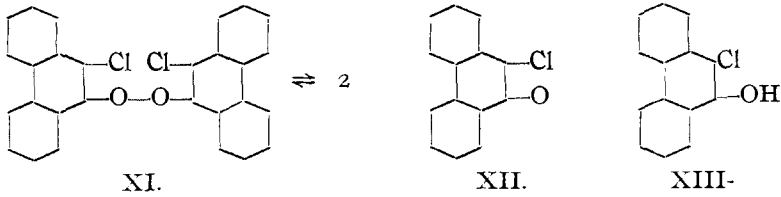


Fig. 5.

α, α -Diphenyl- β -[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazyl in Chloroform $\times \times \times \times \times$
 α, α -Diphenyl- β -[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazin in Chloroform $o \ o \ o \ o \ o \ o \ o$

Aus den angeführten Tatsachen kann man den Schluß ziehen, daß der Übergang eines Stickstoffatoms aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand sich nur auf die im sichtbaren Gebiet liegende Absorption auswirkt. Charakteristisch ist dafür das Auftreten eines breiten Bandes. Dieses setzt sich im vorliegenden Fall sicherlich aus der durch die Nitrogruppen bedingten Absorption des Hydrazins im Sichtbaren und aus der eigentlichen Absorption des Radikals zusammen. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Absorption von einer Ultraverschiebung der bei 3350 Å liegenden Bande des Hydrazins herrührt, braucht kaum diskutiert zu werden. Man muß vielmehr annehmen, daß durch den Wertigkeitswechsel des Stickstoffs ein neues Schwingungszentrum entstanden ist, das als selbständiger Chromophor wirkt. Dieses läßt die übrigen Schwingungen des Moleküls im wesentlichen unbeeinflußt.

Radikale mit einwertigem Sauerstoff: Als Vergleichsmaterial für die Chinone schien es besonders wünschenswert, echte Aroxyde kennen zu lernen. Wir haben als verhältnismäßig leicht zugängliches Produkt das von Goldschmidt und Steigerwald (l. c.) isolierte Chlor-9-phenanthryl-10-peroxyd (XI), sein Dissoziationsprodukt (XII) und Chlor-9-phenanthrol-10 (XIII) untersucht.



Die langsame Dissoziation, der das Peroxyd in Lösungsmitteln, z. B. reinem Chloroform — besonders bei Zusatz von Spuren von Säure — unterliegt, macht es möglich, auch das Spektrum des Peroxyds bei raschem Arbeiten festzulegen, ohne daß wahrnehmbare Mengen der monomeren Form in der Versuchszeit auftreten. Das Spektrum der Gleichgewichtslösung kann man dann nach Zusatz von Pyridin bestimmen; allerdings muß man, da Pyridin im kurzwelligen Ultraviolett sehr erheblich absorbiert, auf Absorptionskurven in diesem Spektralgebiet verzichten.

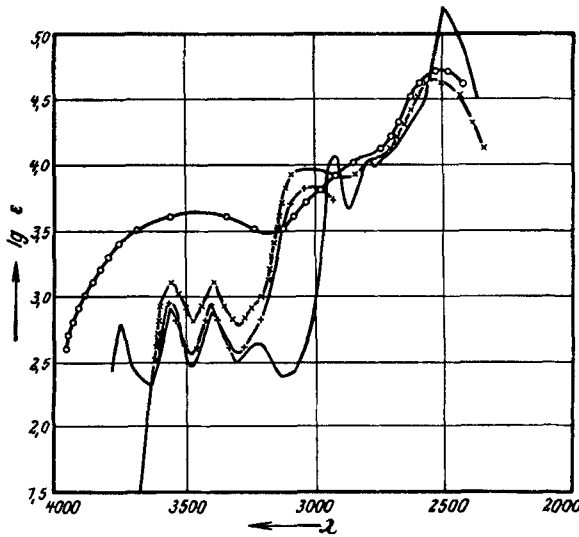


Fig. 6.

Phenanthren —————
 Chlor-9-phenanthrol-10 in Chloroform × × × × ×
 Chlor-9-phenanthrol-10 in Chloroform + 0.5 % Pyridin | | | | | | | | | |
 Chlor-phenanthrylperoxyd in Chloroform o o o o o o o o o o

Der Vergleich der Kurve des Chlor-phenanthrols mit der des von Henri und Gombel¹⁶⁾ untersuchten Phenanthrens (Fig. 6) zeigt den recht unerheblichen Einfluß, den die Einführung des Chlors und der Hydroxylgruppe ausübt. Der Charakter des Phenanthren-Spektrums ist noch weitgehend gewahrt. Die Maxima einzelner Banden stimmen hinsichtlich ihrer Lage bemerkenswert gut überein; dies ist umso merkwürdiger

¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 157, 1422 [1913].

als die Spektren vom Phenol und Benzol sehr starke Unterschiede aufweisen. Geht man aber zum Peroxyd über, so treten weitgehende Änderungen des Spektrums auf. Nur die beiden Banden im kürzeren Ultraviolett bleiben nach Lage und Höhe erhalten, während an Stelle der zwischen 3300 und 3600 Å liegenden Banden ein bereits sehr hoch liegendes Band auftritt ($\log \epsilon_{\max} = 3.83$). Man darf daraus den Schluß ziehen, daß der Übergang zum Peroxyd in den Bindungsverhältnissen des *meso*-Kerns bereits erhebliche Veränderungen hervorbringt¹⁷⁾.

Die Untersuchung des Chlor-phenanthroxyls ergibt, wie bei dem untersuchten Hydrazyl das Auftreten eines breiten, sehr hoch liegenden Bandes, das einen sehr beträchtlichen Teil des sichtbaren Spektralgebietes einnimmt.

In den Lösungen, die wir untersucht haben (*m*/4600 und *m*/13650), liegen noch Gleichgewichte zwischen Peroxyd und Aroxyl vor, die wir durch Titration mit Hydrazobenzol¹⁸⁾ bewiesen und analytisch festgelegt haben ($\alpha_{4600} = 0.655$, $\alpha_{13650} = 0.898$). Das Beersche Gesetz darf also beim Vergleich der beiden Lösungen keine Gültigkeit haben. Die Ungültigkeit wird erwiesen durch die starke Abhängigkeit der Höhe der Extinktionskurven von der Konzentration der Lösungen (Fig. 7), besonders im

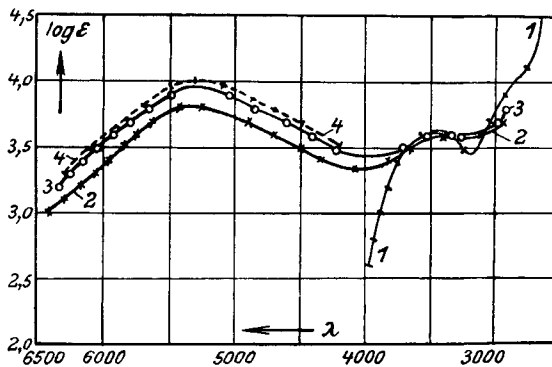


Fig. 7.

Chlor-phenanthrylperoxyd in Chloroform | | | | | | | |
 Chlor-phenanthroxyl in Chloroform + 0.5 % Pyridin Mol/4600 × × × × ×
 Chlor-phenanthroxyl in Chloroform + 0.5 % Pyridin Mol/13650 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
 100-proz. Chlor-phenanthroxyl (errechnet) + + + + +

¹⁷⁾ Grundsätzlich sei hier festgestellt, daß die Messungen an Phenanthrylperoxyden und deren Dissoziationsprodukten nicht den gleichen Anspruch auf Genauigkeit machen können, wie die an anderen Körpern. Das liegt an der zweifellos vorhandenen Zersetzlichkeit dieser Körperklasse. So ist es z. B. möglich, da sich Lösungen von Chlor-phenanthrylperoxyd nach längerem Stehen mit gelber Farbe zersetzen, daß bedingt durch Zersetzungs-Erscheinungen die gemessene Kurve zu weit gegen Ultrarot hin abbricht.

¹⁸⁾ Goldschmidt und Steigerwald, l. c.; wir haben den Dissoziationsgrad und den Gesamtgehalt an Peroxyd nochmals bestimmt.

sichtbaren Gebiet (Tab., Spalte I u. II). Da im Sichtbaren die Absorption allein auf Kosten des Phenanthroxyls zu setzen ist, kann man, sofern man den Dissoziationsgrad kennt, die Extinktionskoeffizienten für eine 100-proz. Lösung von Radikal errechnen (Spalte III und IV). Die Übereinstimmung von ϵ (III und IV) aus Lösungen verschiedener Konzentration ($m/4600$ und $m/13650$), ist zugleich ein Beweis für die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes.

| λ | I. | II. | III. | IV. |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | log. ϵ $m/4600$ gef. | log. ϵ $m/13650$ gef. | log. ϵ $m/4600$ err. | log. ϵ $m/13650$ err. |
| 6300 | 3.09 | 3.24 | 3.28 | 3.29 |
| 5500 | 3.78 | 3.90 | 3.96 | 3.95 |
| 5100 | 3.77 | 3.92 | 3.95 | 3.97 |
| 4500 | 3.50 | 3.65 | 3.68 | 3.71 |
| 4000 | 3.34 | 3.44 | 3.52 | 3.49 |
| 3800 | 3.41 | 3.47 | 3.59 | 3.52 |

Der Nachweis der Radikal-Dissoziation der Phenanthrylperoxyde und deren Abhängigkeit von der Verdünnung hat somit auf spektrophotometrischem Wege eine Bestätigung erfahren. Wenn sich auch der Verlauf der Kurven des Chlor-phenanthroxyls wegen des notwendigen Zusatzes von Pyridin nicht weit in das Ultraviolett verfolgen läßt (Fig. 7), so läßt sich aus dem Zusammentreffen mit der Kurve des Peroxydes doch folgern, daß die Änderung der Absorption sich nur auf das sichtbare Gebiet des Spektrums bezieht, in dem ein Band von ähnlicher Intensität und Breite auftritt, wie bei dem α, α -Diphenyl- β -[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazyl. Dagegen erstrecken sich die Änderungen gegenüber dem Chlor-phenanthrol auch auf einen Teil des Ultraviolett-Spektrums. Man kann wohl annehmen, daß dieser Teil dem *meso*-Benzolkern zugehört. Der Übergang des Phenols zum Peroxyd und der dann durch Dissoziation folgende Wertigkeitswechsel des Sauerstoffatoms beeinflussen offenbar die Bindungsverhältnisse dieses Benzolkerns in beträchtlicher, aber ähnlicher Weise. Es ist auch durchaus verständlich, daß ein Benzolkern mit seinen Doppelbindungen auf Änderungen an der Hydroxylgruppe stärker anspricht, als ein Hydrazin durch Wegnahme eines Wasserstoffatoms. Jedenfalls scheinen sich die Phenanthroxyle und ihre zugehörigen Phenanthrole durchaus in die Betrachtungen einzupassen, die beim Übergang Hydrazin \rightarrow Hydrazyl angestellt worden sind.

Methodisches und Präparatives.

Zur quantitativen Bestimmung der Spektren bedienten wir uns im wesentlichen der von Scheibe¹⁹⁾ beschriebenen Methode, die den Vergleich von Lösungsmittel und gelöster Substanz mit Hilfe eines Hüfner-Rhombus gestattet. Die Lichtschwächung wird durch einen einfachen Sektor vorgenommen. Als Lichtquelle haben wir einen kondensierten Eisenfunken verwendet, der bei unserer Anordnung in Übereinstimmung mit anderen Autoren konstantere Werte als der Eisenbogen lieferte²⁰⁾. Zur Prüfung

¹⁹⁾ Scheibe, May und Fischer, B. 57, 1355 [1924].

²⁰⁾ Keller, Dissertat., Jena 1925; über experimentelle Einzelheiten unserer Versuche s. Fritz Graef, Dissertat., Würzburg 1928.

der Genauigkeit unserer Apparatur wurde von uns neben anderen Substanzen eine Lösung von Kaliumchromat in Kalilauge durchgemessen. Die gefundenen Extinktionskoeffizienten stimmen mit den von Halban²¹⁾ und Scheibe²²⁾ veröffentlichten Werten überein.

Darstellung und Reinigung der untersuchten Verbindungen.

o-Chinon: Die Vorschrift von Willstätter wurde nur insofern abgeändert, als die Lösung des Chinons nicht auf dem Wasserbade eingedampft, sondern langsam mit Äther-Kohlensäure-Gemisch auf -80° abgekühlt wurde. Dabei scheidet sich das Chinon fast vollständig ab. Kühlt man schneller auf -80° ab, so fällt zunächst die farblose Form des *o*-Chinons aus, die sich dann allmählich in die rote Form umwandelt; aber deren Verteilung ist so fein, daß sie sich nur schwer abfiltrieren läßt. Zur Reinigung wurde das *o*-Chinon in Äther gelöst und die Lösung wieder auf -80° abgekühlt; dann wurde dekantiert und mit dem Rückstand wie vorher verfahren. Nach 7–8-maligem Umlösen aus Äther erwies sich das *o*-Chinon als optisch konstant.

Anfänglich hatten wir erhebliche Schwierigkeiten bei der optischen Untersuchung des *o*-Chinons, weil sich dieses auch im reinsten Zustande in Lösung sehr schnell durch Polymerisation veränderte. Wir stellten dann fest, daß diese Erscheinung an geringen Verunreinigungen des verwendeten Silberoxyds lag. Wir hatten nämlich das einmal verwendete Silberoxyd nach gutem Auswaschen durch Lösen in Salpetersäure in salpetersaures Silber verwandelt und dieses zur erneuten Darstellung des Silberoxyds verwendet. Es erwies sich als notwendig, aus dem einmal benutzten Silberoxyd durch Verwandlung in einen Silberregulus alle organischen Verunreinigungen zu entfernen; dann blieb die erwähnte Polymerisation des *o*-Chinons aus.

Homo-*o*-chinon: Darstellung nach Willstätter²³⁾ aus Homo-brenzcatechin, das nach Pauli²⁴⁾ aus Piperonal dargestellt wurde.

Chlor-9-phenanthryl-10-peroxyd: Darstellung nach Goldschmidt und Steigerwald²⁵⁾. Das benötigte Chlor-9-phenanthrol-10 wurde nicht wie dort aus Alkohol, sondern besser aus Eisessig oder aus viel Petroläther vielfach umkrystallisiert. Das Peroxyd wurde vielfach aus Chloroform gereinigt.

o-Naphthochinon: Reinigung durch vielfaches Umkrystallisieren aus Benzol und Äther.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden in bekannter Weise bis zur optischen Konstanz gereinigt und fraktioniert.

Verbindung von *o*-Benzochinon und Triphenylmethyl-*o*-Chinon und Hexaphenyl-äthan wurden im Mol.-Verh. 1:1 in einem Rundkolben unter Luft-Abschluß in Benzol gelöst und einige Stunden aufeinander einwirken gelassen. Die dann farblose Lösung lieferte beim Eindampfen unter peinlichem Ausschluß des Luft-Sauerstoffs einen dicken Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Überließ man diesen Sirup der Einwirkung von Luft, so wurde alles angewandte Hexaphenyl-äthan als Triphenyl-methylperoxyd wiedergewonnen.

²¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **100**, 208 [1922]. ²²⁾ B. **57**, 1332 [1924].

²³⁾ B. **44**, 2175 [1911]. ²⁴⁾ B. **42**, 417 [1909]. ²⁵⁾ A. **438**, 202 [1924].

Umsatz von Chlor-9-phenanthroxyl-10 mit *p*-Benzochinon: Eine gewogene Menge von Chlor-phenanthrylperoxyd wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit einigen Prozenten Pyridin versetzt, um eine Gleichgewichts-Einstellung zwischen Aroxyl und Peroxyd zu bewirken. Zur Radikallösung wurde dann ein Überschuß von *p*-Benzochinon in Chloroform zugesetzt. Nach 8–10 Stdn. war die Farbe des freien Radikals verschwunden; die Lösung war braun geworden. Durch Eindampfen ließ sich ein gelber, stickstoffhaltiger, in Tafeln krystallisierender Körper gewinnen, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 195° schmolz.

0.1464 g Sbst.: 0.2993 g CO₂, 0.080 g H₂O. — 0.3923 g Sbst.: 16.00 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1161 g Sbst.: 0.0601 g AgCl.

C₁₄H₁₈O₄NCl. Ber. C 56.1, H 6.1, N 4.7, Cl 11.8. Gef. C 55.7, H 6.13, N 4.68, Cl 12.81.

Prüfung des Beerschen Gesetzes an Lösungen von *o*-Chinon.

A). Colorimetrisch: Um bestimmte Spektralbezirke herauszubringen, schaltete man in den Strahlengang des Colorimeters ein Filter, das nur Strahlen von der Wellenlänge 4900–5700 Å passieren ließ. In einem derartig vorbereiteten Colorimeter wurden Lösungen des *o*-Chinons von verschiedener Konzentration in bekannter Weise colorimetrisch verglichen. Ein Vergleich von Chinon-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, aber von gleicher Konzentration ließ sich nicht durchführen, da die Einstellung der verschiedenen Nuancen auf Farbgleichheit nicht zu erzielen war.

| Benzol | | Äther | |
|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Verhältn. | Verhältn. | Verhältn. | Verhältn. |
| d. Konzentrat. | d. Schichtdicke | d. Konzentrat. | d. Schichtdicke |
| 1:1 | 5:5 | 1:1 | 8:6 |
| 1:2 | 5:10 | 1:4 | 8:24 |
| 1:4 | 5:25.2 | 1:5 | 8:29.9 |
| 1:20 | 5:29.8 | 1:10 | 8:60.1 |

B). Spektrophotometrisch: Homo-*o*-chinon in Äther.

| λ | log. ε m/200 | log. ε m/1000 | log. ε m/5000 |
|------|--------------|---------------------|---------------------|
| 4175 | 1.80 | 1.83 ²⁶⁾ | 1.80 |
| 3240 | 1.80 | 1.80 | 1.83 ²⁶⁾ |
| 2960 | 1.80 | 1.79 | — |
| 2780 | | 2.08 | 2.10 |

²⁶⁾ aus den Kurven durch Interpolation ermittelt.