

478. F. Arndt und L. Lorenz: Über die Beziehungen zwischen Dipyrylenen und meri-, sowie holo-Dipyryliumsalzen. Einwirkung von Halogenen auf Fulvene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1930.)

Die hier zu beschreibenden Versuche wurden schon vor 4 Jahren abgeschlossen und sind in der Dissertation des einen von uns¹⁾ enthalten; ihre Veröffentlichung sollte erst in einem größeren Zusammenhang erfolgen. Anlaß zu gesonderter Mitteilung gibt eine soeben erschienene Abhandlung von E. Bergmann und A. v. Christiani²⁾ über die Einwirkung von Halogenen auf Fulvene; auf diese ist zunächst einzugehen.

Es handelt sich darum, daß in dem gekreuzt konjugierten System I die „charakteristische Fulven-Doppelbindung“ (mit Stern bezeichnet) kein Halogen addiert. Schon Staudinger hatte festgestellt, daß in dem „offenen Fulven“ II nur die „seitlichen“ Doppelbindungen Brom addieren. Von uns sei hervorgehoben, daß an diese die Brom-Addition normal verläuft: jede addiert zwei Atome Brom unter Bildung eines farblosen Tetrabromids. Bergmann und v. Christiani zeigen das Gleiche für ein entsprechendes offenes Fulven mit 4 seitlichen Doppelbindungen: diese nehmen also 8 Atome auf, was die Autoren allerdings nur durch Titration feststellen. Im übrigen wird das Verhalten von Diphenylfulven, sowie Di- und Triphenylbenzofulven gegen Halogen beschrieben; auch hier bleibt die „charakteristische Doppelbindung“ intakt, und nur die „seitlichen“ reagieren; freilich haben die Autoren hier keine Additions-Produkte, sondern nur Substitutions-Produkte gefaßt, sie postulieren aber, wohl mit Recht, daß der Substitution eine Addition vorangehe.

Weiterhin weisen die Autoren darauf hin, daß Di-biphenylenäthylen (III), im Gegensatz zu den bisher behandelten Fulvenen, an der charakteristischen Doppelbindung Brom addiert, wie schon Graebe und Mantz³⁾ gezeigt haben. Diesen Unterschied gegenüber den nicht oder nur halbseitig kondensierten Fulvenen führen die Autoren, zweifellos mit Recht, darauf zurück, daß in III die „seitlichen“ Doppelbindungen in den Benzolringen inaktiviert sind und daher die mittlere Doppelbindung nicht so weitgehend beeinflussen. Auch an letztere verläuft, wie wir hervorheben, die Brom-Addition normal: es entsteht ein farbloses Dibromid. Nur ist die Brom-Addition locker; das Brom wird leicht, z. B. mit Alkalien, unter Rückbildung von III abgegeben. Dies Verhalten ist nicht, wie die Autoren meinen, „ziemlich analogielos“, sondern findet sich auch sonst bei Stoffen dieses Typs, z. B. den Dibromiden der Benzal-oxy-thionaphthene⁴⁾; von den Autoren wird es, wiederum mit Recht, als ein Anklang an die Nicht-Existenz von Brom-Additionsprodukten der charakteristischen Doppelbindung nicht-kondensierter Fulvene aufgefaßt.

Dieselben Überlegungen wollen die Autoren nun auch für Dixanthylen (IV) und Benzal-xanthen (V) gelten lassen. Hierüber schreiben sie: „Dixanthylen gibt ein Hexabrom-Additionsprodukt (VI), das schon von Hantzsch und Denstorff⁵⁾, sowie von Arndt⁶⁾ beschrieben worden ist,

¹⁾ L. Lorenz, Über die Bindungs-Verhältnisse in Pyron-Systemen, Breslau 1927.

²⁾ B. 63, 2259 [1930].

³⁾ A. 290, 242 [1896].

⁴⁾ K. Auwers u. F. Arndt, B. 42, 537 [1909].

⁵⁾ A. 349, 14, 31 [1906].

⁶⁾ B. 57, 1903 [1924].

Benzal-xanthen ein Tetrabrom-Additionsprodukt (VII)“. Hierzu ist Folgendes zu sagen: „Beschrieben“ wurde das Brom-Additionsprodukt des Dixanthylens bereits von v. Kostanecki⁷⁾; von Hantzsch und Denstorff rührt die erste Angabe über seine Zusammensetzung her, aber sie hielten es für ein Tetrabromid, in welchem jedes Sauerstoff-Atom zwei Brom-Atome gebunden habe; als Hexabrom-Produkt erwiesen und als Perbromid erkannt wurde es von Arndt, Scholz und Nachtwey⁸⁾, die ihm aber keineswegs Formel VI erteilt haben, sondern Formel VIII: Dixanthoxonium-perbromid (oder „Dixanthylum-perbromid“⁸⁾). Diese Formulierung hat also Bergmann, ohne sie zu erwähnen, durch Formel VI ersetzt.

Es läßt sich nun aber leicht zeigen, daß Formel VIII den Tatsachen erheblich besser gerecht wird als VI. Von Werner⁹⁾ sind verschiedene andere Dixanthylum-Salze beschrieben worden, unter Formeln mit gleichem Kation wie bei VIII und den Anionen Br', ZnBr₄'', FeCl₄' und NO₃'. Diese Salze sind ebenfalls braunrot gefärbt. Will Bergmann annehmen, daß z. B. in dem Nitrat die beiden NO₃-Reste an die mittleren Kohlenstoff-Atome gebunden seien? Ferner: Auch Di-thioxanthylen (IX) gibt in gleicher Weise ein Hexabrom-Additionsprodukt, das carminrot gefärbt ist, dagegen reagiert Di-thioxanthylen-disulfon (X) nicht mit Brom. Nach der Bergmannschen Formulierung wäre aber nicht einzusehen, warum nicht auch X in gleicher Weise wie IX Brom addieren sollte, während dies bei Zugrundelegung von Dipyrylium-Formeln wie VIII klar ist, indem die Sulfon-Schwefelatome von X keinen Pyrylium-Ring bilden können. X verhält sich also wie Tetraphenyl-äthylen, das ebenfalls farblos ist und kein Brom addiert, während III etwas ungesättigter ist, wie schon an seiner roten Farbe kenntlich, und daher Brom, wenn auch locker, addiert: daß sich hier aber ein farbloses Dibromid bildet, statt eines farbigen Hexabromids wie bei IV und IX, bleibt nach der Bergmannschen Formulierung ebenfalls unerklärt. Die Formel VII für das Tetrabromid des Benzal-xanthen erscheint schon an sich recht gezwungen, mit der verschiedenartigen Brom-Bindung an die beiden Enden der Doppelbindung. Viel einleuchtender ist Formel XI: denn da das Benzal-xanthen nur einen Pyron-Ring enthält, so kann sich auch nur ein einfaches Pyrylium-perbromid bilden, während die am Benzal-C freier werdende Bindungsstelle durch ein in Atombildung an sie tretendes Brom-

⁷⁾ Gurgenzanz u. v. Kostanecki, B. 28, 2310 [1895].

⁸⁾ Die Schreibweise der Formel VIII, und aller entsprechenden, schließt sich der für Pyryliumsalze üblichsten an, welche 3 Ring-Doppelbindungen zeigt. Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, daß sich die 6 Bindungs-Lücken (also einschließlich derjenigen des Hetero-Ringatoms) im Ringe gegenseitig inaktivieren, ebenso wie man das bei Anwendung der Kekulé'schen Benzol-Formel voraussetzt; dem Pyrylium-Kation wird also, der Formel nach, etwa derselbe Sättigungs-Grad zugeschrieben wie dem Benzol. Aus Formel VIII ist also nicht etwa das Vorhandensein orthochinoider Benzolringe herauszulesen; vielmehr ist das Bindungs-Problem des Xanthylum-Kations genau das gleiche wie das des Anthracens, welches doch ein farbloses und ziemlich gesättigtes Gebilde darstellt. Wer es vorzieht, das Benzol und Anthracen mit zentralen Bindungen, oder das Anthracen mit einer direkten *para*-Bindung im mittleren Ringe zu schreiben, kann beim Xanthylum-Kation ebenso verfahren. — Den Anionen kommt natürlich überhaupt kein Bindungsort zu, und Sitz der positiven Oxonium-Ladungen sind nicht die Sauerstoff-Atome (diese sind negativ), sondern die benachbarten Kohlenstoff-Atome; siehe Fußnote 12.

⁹⁾ A. Werner, B. 34, 3307 [1901].

atom besetzt wird, im ganzen also 4 Atome Brom addiert werden. Nach dieser Formel XI ist der Stoff mit den unten zu behandelnden *meri*-Salzen vergleichbar.

Ferner: Will man, mit Bergmann, beim Dixanthylen Brom-Addition an die Kohlenstoff-Doppelbindung annehmen, so müßte man, nach seinem eigenen Gedankengange, erwarten, daß die nicht-kondensierten Dipyrylene (Dixanthylen = Tetrabenzo-dipyrylen) sich gegen Halogen wie die nicht-kondensierten Fulvene verhalten, d. h. an sämtliche „seitlichen“ Doppelbindungen je zwei Atome Brom oder Chlor, im ganzen also 8 Atome, zu farblosen Produkten addieren, oder Halogen-Substitution erleiden. In Wirklichkeit wurde aber schon in der, von den Autoren angezogenen, Abhandlung von Arndt, Scholz und Nachtwey gezeigt, daß Tetraphenyl-dipyrylen (XII; $R = C_6H_5$) ganz analog wie IV ein Hexabrom-Additionsprodukt von brauner Farbe bildet, dem die entsprechende Formel eines Dipyrylium-perbromids (XIV, $A^- = -BrBr_2$) beigelegt wurde. Dagegen wird die rote Lösung des Dipyrylen-tetracarbonsäure-esters (XII, $R = COOC_2H_5$) durch Brom sofort entfärbt; hier scheint also tatsächlich, wenigstens primär, Addition an die Doppelbindungen stattzufinden, wengleich kein definierbares Produkt zu fassen war. Dieser Unterschied zwischen $R = C_6H_5$ und $R = COOC_2H_5$ ist aber gerade nach den Pyrylium-Formeln durchaus einleuchtend: denn die Carbäthoxyle setzen die basischen Eigenschaften, d. h. das Koordinations-Bestreben, des Ring-Sauerstoffs so herab, daß nur noch geringe Neigung zur Pyrylium-, d. h. Oxonium-Form besteht; auch das zugrunde liegende Pyron, nämlich der Chelidonsäure-ester, zeigt keine basische Funktion, im Gegensatz zum Diphenyl-pyron.

Weniger klar ist die Brom-Addition an Tetraphenyl-dithiopyrylen¹⁰⁾ (XIII, $R = C_6H_5$): Zwar werden auch hier, bis um Auftreten von freiem Brom, genau 6 Atome Brom addiert, aber dieses Hexabromid ist nur goldgelb gefärbt und vermag noch viel mehr Brom sehr locker und ohne stöchiometrische Stufen zu addieren. Reine Addition an Doppelbindungen kommt auch hier nicht in Frage, da dann die feste Addition von gerade 6 Atomen Brom und die Farbe des Produktes nicht zu erklären wären. Aber es ist mit der Möglichkeit einer Atombindung von Brom an Schwefel zu rechnen. Bei Einwirkung von Chlor addieren XII und XIII ($R = C_6H_5$) nur zwei Atome Chlor. Dies ist nach den Pyrylium-Formeln zu erwarten, da Chlor, im Gegensatz zu Brom, keine Neigung zur Bildung eines Perhalogenid-Anions mit sich selber hat; würde es sich dagegen um Addition an Doppelbindungen handeln, so müßten Chlor- und Bromatome in gleicher Zahl aufgenommen werden.

Endlich wären Stoffe der Formeln VI und VII die einzigen bisher bekannten Fälle, in denen ein, in echter Atombindung, am Kohlenstoff haftendes Bromatom seinerseits weitere Bromatome addiert. Zwar führt Bergmann die Triarylmethyl-perhalogenide als Präcedenzfälle ins Feld; aber mit Unrecht. Bekanntlich¹¹⁾ gehen die farblosen, unitarischen Triarylhalogen-methane in geeigneten Lösungsmitteln teilweise in farbige Isomere über, die den elektrischen Strom leiten, also aus Kation und Anion be-

¹⁰⁾ Arndt, Nachtwey, Pusch, B. 58, 1646 [1925].

¹¹⁾ siehe z. B. Hantzsch, B. 63, 1181 [1930].

stehen: Triaryl-carbeniumhalogenide¹²⁾. Von diesen, nicht von Triaryl-halogen-methanen, leiten sich die Perhalogenide ab, denn es ist ja allgemein bekannt, daß ein polarer Bau sehr stabilisiert wird, wenn das Anion durch Addition von Neutralteilen zu einem größeren komplexen Anion ausgebaut wird, z. B. dem Perbromid-Anion oder einem Halogeno-metall-Anion¹³⁾. Der Vergleich mit den Triarylmethyl-perhalogeniden spricht also gerade für polare Bauart.

Aus allem folgt, daß des Verhalten der Xanthere und Dipyrylene gegen Halogen nicht mit dem von offenen und carbocyclischen Fulvenen vergleichbar ist, daß vielmehr: 1. das Hexabromid des Dixanthylen das gesamte Brom als zwei Anionen $\overline{\text{Br}}\text{Br}_2$ enthält; 2. bei der Art und Leichtigkeit solcher Brom-Addition die Möglichkeit des Überganges von chinoider Pyronform in benzoide Pyryliumform eine wesentliche Rolle spielt. — Mehr als dies soll nicht behauptet werden; also nicht, daß die Formeln VIII, XIV usw. dem tatsächlichen Zustande der Stoffe vollständig entsprechen. Denkt man sich nämlich die Bergmannsche Formel VI nur im Sinne der Forderung 1, nicht aber der Forderung 2 verändert, so käme man zu einem Di-carbenium-Salz¹⁴⁾. Ein

¹²⁾ Dem Vorschlage Diltheys, B. 62, 1835 [1929], statt „Carbonium“ „Carbenium“ zu sagen, schließen wir uns an; nicht etwa zur Unterscheidung von vermeintlichen farblosen Carbonium-Salzen, sondern aus folgenden Gründen: Ein „Onium“-Kation (Ammonium, Oxonium, Sulfonium) kommt dadurch zustande, daß ein negatives Zentralatom gegenüber positiven Addenden eine höhere Bindungszahl betätigt als seiner Wertigkeit (also auch der Liganden-Zahl in der unitarischen Verbindung erster Ordnung) entspricht. Es ist daher koordinativ besonders gesättigt und hat keine Farbwirkung; im Gegenteil wird ein vorher, in der Verbindung erster Ordnung, vorhandener Farbanteil, der auf dem koordinativ ungesättigten N, O oder S beruhte, durch Oniumsalz-Bildung aufgehoben (hypsochromer Effekt der Salzbildung farbiger Amine usw.). — Das Carbenium-Kation dagegen kommt dadurch zustande, daß ein positives Zentralatom gegenüber negativen Liganden eine niedrigere Bindungszahl (nämlich 3) betätigt als die normale in der unitarischen Verbindung (nämlich 4), welche hier, beim C, gleichzeitig die maximale Bindungszahl ist. Das Carbenium-Kation ist daher koordinativ ungesättigt und chromophor. Der Name „Carbonium-Salze“ würde Stoffe bezeichnen, die, wegen der Übereinstimmung von Wertigkeit und maximaler Bindungszahl beim C, grundsätzlich unmöglich sind, im einfachsten Falle ein Salz $[\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$.

In der Sprache der Oktett-Theorie kann man so sagen: In einem echten Onium-Kation hat das Zentralatom ein vollzähliges Elektronen-Oktett, das auch schon in der Verbindung erster Ordnung (Amin, Sulfid, Wasser usw.) vorhanden war, und an dem, bei der Oniumsalz-Bildung, noch ein weiterer positiver Ligand Anteil gewonnen hat; das im Onium-Kation fehlende Elektron ist aus den Liganden, nicht aus dem Oktett des Zentralatoms, entnommen worden. — In dem Carbenium-Kation dagegen ist das fehlende Elektron aus dem Zentralatom entnommen worden; zu dessen Oktett fehlt also ein Elektronen-Paar; daher die Ungesättigtheit und die Möglichkeit des Überganges von Carbenium-halogenid in unitarisches Halogen-methan. Bei echten Oniumsalzen ist solche Atombindung zwischen Kation und Anion ausgeschlossen, da beide vollzählige Oktetts haben.

¹³⁾ Siehe z. B. Gomberg, B. 35, 1837 [1902]; A. 370, 142, 376, 183.

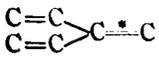
¹⁴⁾ Man beachte den Unterschied zwischen dem positiv geladenen Carbenium-Kation und dem entsprechenden ungeladenen Kohlenstoff-Radikal (z. B. Triarylmethyl). Ein Dixanthyln-Radikal kann man, mit Bergmann, in den blaugrünen Lösungen und Schmelzen annehmen, die das Dixanthylen in der Hitze bildet; dabei braucht die Radikal-Ungesättigtheit nicht an den mittleren Kohlenstoffatomen konzentriert zu bleiben. In der Reihe der nicht γ,γ -verknüpften Pyron-Systeme sind solche

solches ist in reiner Ausprägung offenbar nicht beständig, wie das Verhalten von III und X, überhaupt aller solcher ungesättigter Systeme, die keine Oniumgruppe ausbilden können, beweist¹⁴). Aber solches Di-carbenium-Kation würde die gleiche gegenseitige Lage aller Atomkerne aufweisen, wie das Di-oxonium-Kation von VIII und sich von diesem nur durch die Verteilung von „Bindungen“ und „Ladungen“ unterscheiden. Zwischen zwei solchen Gebilden ist aber, wie kürzlich von dem einen von uns näher ausgeführt¹⁵), jede „Zwischenstufe“ denkbar. Man kann also annehmen, daß in dem Hexabromid des Dixanthylens, wie überhaupt in den holo-Dipyryliumsalzen, zwar diese Zwischenstufe weitgehend zugunsten der Pyrylium-, d. h. Onium-Formel (z. B. VIII) liegt (Forderung 2), daß aber doch noch ein Rest von Carbenium-Ungesättigtheit in ihnen vorhanden ist und dieser für die Farbe eine Rolle spielt. Weiteres siehe unten.

Unseren Versuchen, deren Ergebnisse z. T. schon für die obige Beweisführung benutzt wurden, lag folgender Gedankengang zugrunde: Die γ -Pyrone (XV) addieren, wie gewöhnliche Ketone, am Carbonyl den Wasserstoff-Kern einer Säure. Während aber bei gewöhnlichen Olefin-Ketonen hierbei eine halochrome Hydroxy-carbeniumgruppe entsteht, treten bei den γ -Pyrone statt der ungesättigten, positiv geladenen Carbeniumgruppe die gesättigte positive Oxoniumgruppe und ein aromatischer Ring auf⁸), ¹²); daher sind die Pyron-Salze XVI farblos und viel beständiger als gewöhnliche Keton-Salze. Von uns wird angenommen, daß auch in den freien γ -Pyrone solche innere Absättigung begonnen hat, „in Richtung auf“¹⁵) die Betain-Formel XVII; daher verhalten auch sie sich nicht als ungesättigte Ketone. In XVI und XVII hat das elektronen-affine γ -Sauerstoffatom ein Elektron von dem Kohlenstoff zu sich herübergezogen, was durch den Ersatz der „Doppelbindung“ in XV durch die „einfache Bindung“ in XVI und XVII zum Ausdruck kommt; die negative Überschuß-Ladung, die das Sauerstoffatom dadurch erhält, ist in XVI durch den eingetretenen Wasserstoff-Kern kompensiert, in XVII dagegen noch vorhanden. Ein Dipyrylen-System XII dagegen kann für sich allein solchen inneren Ausgleich nicht erfahren, weil an den γ -C-Atomen (den mittleren der Formel) kein elektronen-affines Atom haftet. Daher stellt das System XII (soweit es nicht, wie in IV, mit Benzolringen kondensiert ist) ein echtes Fulven-System dar und ist intensiv farbig. Die auch in ihm schlummernde Neigung zur Pyrylium-Bildung kann sich nur auf zwei Arten betätigen: 1) indem an das eine γ -C-Atom ein elektronen-affiner Ligand tritt, der von dem anderen γ -C-Atom ein Elektron herüberzieht und es für seine Atombindung an das erste C-Atom verbraucht; 2) indem eines der zwei Elektronen-Paare der Doppelbindung, also 2 Elektronen, dem System ganz entzogen werden. Im Falle 1 ist der neu eintretende Ligand am einfachsten der Wasserstoff-Kern einer starken Säure:

Radikale vertreten durch die grünen „Chromenyle“ von Löwenbein u. Ziegler, A. 448, 223, 244 [1926]. Die entsprechenden Kationen dagegen, durch deren Reduktion die Radikale erhalten werden, sind nur schwach gefärbt und durchaus stabil: es sind keine Carbenium-, sondern Pyrylium-, d. h. Oxonium-Ionen, und wurden von Ziegler auch als solche formuliert. Die Bildung solcher organischer Kationen wird eben sehr erleichtert, wenn sie aus dem Carbenium-Zustand mehr oder weniger weitgehend in den gesättigteren Oxonium-Zustand übergehen können.

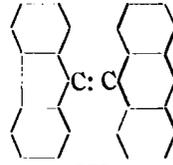
¹⁵) vergl. F. Arndt, „Gleichgewicht und Zwischenstufe“ im vorliegenden Heft, S. 2963 ff.



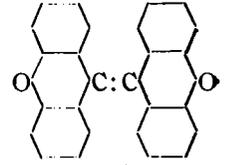
I.



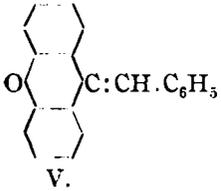
II.



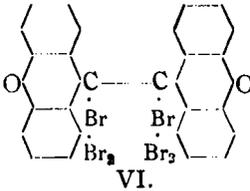
III.



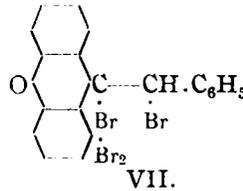
IV.



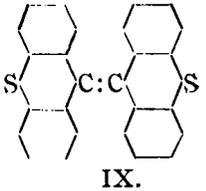
V.



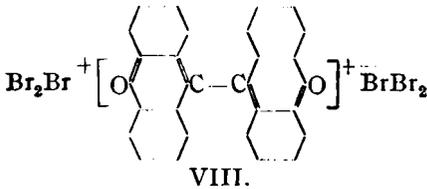
VI.



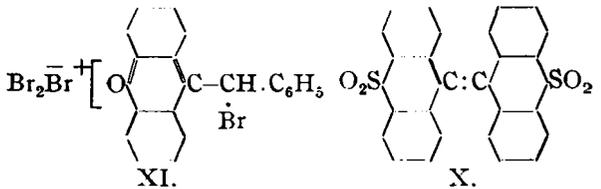
VII.



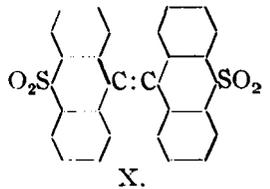
IX.



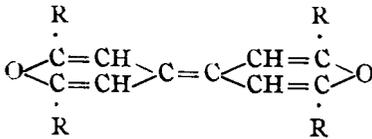
VIII.



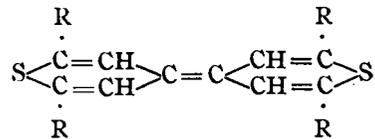
XI.



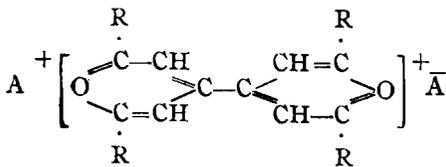
X.



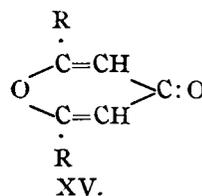
XII.



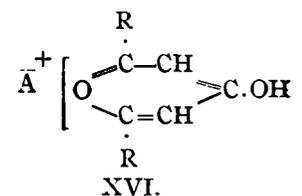
XIII.



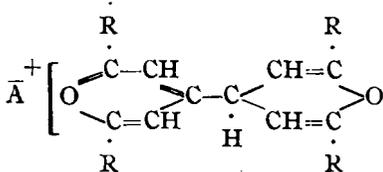
XIV.



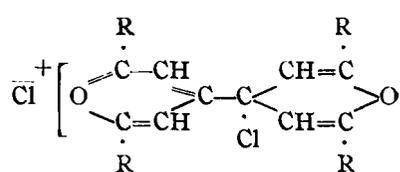
XV.



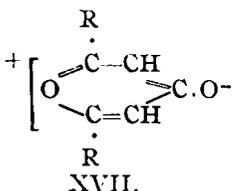
XVI.



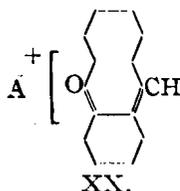
XVIII.



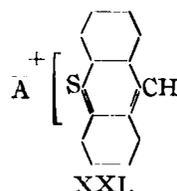
XIX.



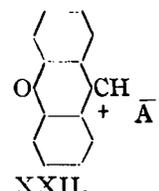
XVII.



XX.



XXI.



XXII.

dann bildet sich aus dem Dipyrylen XII und der Säure das *meri*-Dipyrylium-Salz XVIII. Diese Salzbildung entspricht grundsätzlich der Bildung von XVI aus XV, nur mit dem Unterschied, daß in dem *meri*-Salz noch ein chinoider Pyronring vorhanden ist. Diese aus Dipyrylen und Säure entstandenen *meri*-Salze stellen noch die gleiche Oxydations-Stufe dar wie das Dipyrylen selber. Dagegen bedeutet Fall 2 eine Oxydation um zwei Einheiten, denn Entziehung von Elektronen ist ja gleichbedeutend mit Oxydation. Es entsteht also aus dem Dipyrylen oder aus dem *meri*-Salz, bei Anwesenheit der nötigen Anionen, durch Oxydation das *holo*-Dipyrylium-Salz XIV.

Die *meri*-Salze sind tief gefärbt, tiefer als das Dipyrylen selber, was sich auf das „*meri*-chinoide Prinzip“ zurückführen läßt. Die *holo*-Salze sind im allgemeinen erheblich schwächer gefärbt. Von uns wurden das schwarze *meri*-Perchlorat XVIII, $R = C_6H_5$, und das intensiv rote *meri*-Perchlorat, $R = COOC_2H_5$, dargestellt. Ein braunrotes *meri*-Salz des Dixanthylens mit Ferrichlorwasserstoffsäure ist kürzlich von Nierenstein¹⁶⁾ beschrieben worden. Das tiefviolette Perchlorat, das Baeyer und Piccard¹⁷⁾ durch Reduktion von Dimethyl-pyron erhielten, wird von Piccard und Oppenheim¹⁸⁾ ebenfalls als *meri*-Perchlorat XVIII, $R = CH_3$, aufgefaßt. Das *holo*-Perchlorat XIV, $R = C_6H_5$, wurde von uns durch Erhitzen von XII in 70-proz. Überchlorsäure gewonnen, wobei letztere als Oxydationsmittel wirkt; das Salz ist, ebenso wie das von XIII, rot gefärbt. Beim Erwärmen der tiefroten Lösung des Dipyrylen-tetracarbonsäure-esters in konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure tritt Farbumschlag nach grün ein; dies beruht zweifellos auf Oxydation von *meri*- zu *holo*-Salz, denn der gleiche Farbumschlag tritt in Eisessig-Überchlorsäure auch in der Kälte bei Zusatz von Brom ein, während Brom ohne Überchlorsäure entfärbend wirkt, siehe oben. Bei dem Tetracarbonsäure-ester sind die basischen Eigenschaften des Ring-Sauerstoffs so geschwächt, daß nur stärkste Säure-Wirkung die Pyrylium-Form ermöglicht, anderenfalls geht das Brom an die Doppelbindungen. Zu den *holo*-Salzen gehören auch die schon erwähnten Werner-schen Dixanthyliumsalze. Nierenstein¹⁶⁾ hat aus Dixanthylen mit Ferrichlorwasserstoffsäure unter Oxydation mit Chlor ein *holo*-Salz mit den Anionen $FeCl_4'$ erhalten; dieses müßte mit dem schon von Werner, a. a. O. beschriebenen identisch sein.

Am einfachsten bilden sich *holo*-Salze aus Dipyrylenen mit Chlor oder Brom, wobei die Halogene als Oxydationsmittel wirken, das entstandene Cl' oder Br' gleichzeitig die Rolle des Anions übernimmt und das Br' noch je eine Molekel Br_2 addiert; so kommen die oben behandelten Hexabromide und Dichloride zustande. Bei den Dichloriden treten jedoch, wie an denen von XII und XIII näher verfolgt wurde, zwei isomere Formen auf, eine rote und eine schwarze, die äußerst leicht und in unkontrollierbarer Weise ineinander übergehen. Wir nehmen an, daß die roten Dichloride die *holo*-salze XIV ($A^- = Cl^-$) sind, entsprechend den roten *holo*-Perchloraten, die schwarzen dagegen der Formel XIX entsprechen: die Chlor-Molekel hat sich in Cl^- und Cl^+ aufgeteilt, und das Cl^+ ist an das eine der mittleren Kohlenstoffatome getreten wie der H^+ bei der Addition von Säure. Solche Salze

¹⁶⁾ Malkin u. Nierenstein, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2864 [1930].

¹⁷⁾ A. 384, 208 [1911], 407, 346 [1914].

¹⁸⁾ Oppenheim, Thèse, Lausanne 1924.

sind dem Bindungssystem nach *meri*-Salze, daher die tiefe Farbe, dagegen ist ihre Oxydations-Stufe (wegen des Ersatzes von H durch Cl) um zwei Einheiten höher, also gleich der der *holo*-Salze. Ähnliche Erscheinungen treten auch beim Dixanthylen auf, gleichzeitig aber Chlorwasserstoff-Entwicklung, also Substitution an den Benzolkernen, die eine analytische Verfolgung verhinderte. Auch die Brom-Addition an Benzal-xanthen ist oben entsprechend, nach Formel XI, aufgefaßt worden; nur ist XI kein *meri*-Salz, weil nur ein Pyronring, und zwar ein benzoider, vorhanden ist; daher ist es nicht sehr tief gefärbt. Solche Benzal-pyrene können auch Säure addieren, was gar nicht anders denn als Pyryliumsalz-Bildung aufgefaßt werden kann¹⁹⁾.

Zum Schluß ist die Farbe der *holo*-Salze zu diskutieren. Bei den roten *holo*-Perchloraten von XII und XII, sowie den Wernerschen Dixanthylum-salzen kann kein Zweifel bestehen, daß die Farbe dem organischen Kation als solchem zukommt; andererseits entsprechen die roten Dichloride von XII und XIII zweifellos den roten Perchloraten. Bei den Perbromiden kann dem Anion BrBr_2 kein wesentlicher Anteil an der Farbe zukommen, da das Perbromid des Dixanthylens wesentlich dieselbe Farbe zeigt wie die Wernerschen Salze. Bei dem goldgelben Hexabromid von XIII muß, wie gesagt, die Möglichkeit einer Brom-Addition am Schwefel offenbleiben; jedoch kann es sich auch hier um ein polares Perbromid handeln. Die viel tiefere Farbe des Sauerstoff-Isologen wäre dann nur durch Beimengung geringer Spuren von *meri*-Tetrabromid zu erklären. Die in allen Fällen zweifellos bestehende Eigenfarbe des Dipyrylium-Kations ist aber aus der Formel nicht vorauszusehen, da diese zwei wesentlich gesättigte, benzoide Pyrylium-Ringe zeigt. Bei den Dixanthylum-salzen könnte man die Farbe zwei *ortho*-chinoiden Benzolringen zuschieben; aber das widerspräche dem Sinn dieser Formeln⁸⁾ und würde bei den nicht-kondensierten Dipyrylium-salzen im Stiche lassen. Wir nehmen daher an, daß für alle diese Stoffe die Dipyrylium-Formel zwar ihrem Zustande am nächsten kommt, daß aber die Farbe auf einem Rest von Carbenium-Ungesättigtheit an den Kohlenstoffatomen beruht. Die Zwischenstufe zwischen Dicarbenium- und Dipyrylium-Salz wird dann um so mehr zugunsten des letzteren liegen, je basischer das zugrundeliegende Pyron ist. Hierzu stimmt gut, daß das *holo*-Salz, welches sich von dem basischsten Pyron, nämlich Dimethylpyron, ableitet, von Baeyer und Piccard (die es „Dehydro-Körper“ nennen) als farblos beschrieben wird, während die von dem kaum basischen Chelidonsäure-ester herstammenden *holo*-Salze intensiv grün sind.

Die Annahme einer Zwischenstufe zwischen Dicarbenium- und Dipyrylium-Zustand schließt es in sich, daß dann auch eine gewisse Ungesättigtheit des Ring-Sauerstoffs bzw. -Schwefels an der Farbe Anteil hat; denn nur in dem reinen Pyrylium-Zustand wäre das Hetero-Ringatom koordinativ gesättigt. Dadurch wird erklärlich, daß das Hexabromid des Dithioxanthylens tiefer (carminrot) gefärbt ist als das des Dixanthylens: Denn immer, wenn koordinativ ungesättigter Sauerstoff bzw. Schwefel an einer Farbe mitwirkt, ist diese bei der Schwefel-Verbindung tiefer als bei der Sauerstoff-Verbindung (Thio-indigo und Oxindigo; Halochromie der Thio-chromanone und Chromanone usw.). Dies gilt auch für die einfachen Xanthylum-salze, nach

¹⁹⁾ A. Löwenbein u. Rosenbaum. A. 448, 233, 246 [1926].

Werner²⁰⁾ XX bzw. XXI, die aus Xanthydrol bzw. Thio-xanthydrol mit geeigneten Säuren unter Wasser-Abspaltung entstehen und in der Thio-Reihe rot, in der Sauerstoff-Reihe gelb sind. Von Werner wurde dies darauf zurückgeführt, daß der Sulfonium-Komplex stärker farbgebend sei als der Oxonium-Komplex. Beide Gruppen haben aber, als solche, überhaupt keine Farbwirkung²²⁾; die Farben und ihr Unterschied sprechen also gerade dafür, daß die Onium-Form XX bzw. XXI in Richtung auf die Carbenium-Form XXII verschoben ist.

Beschreibung der Versuche²¹⁾.

Dixanthylen²²⁾: Aus wenig Xylol gut kristallisierbar. Schwach grünlich-gelbe Nadeln, Schmp. 325⁰ (k. Th.). Lösung in *o*-Dichlor-benzol heiß blaugrün, kalt hellgelb; Schmelze blaugrün. Unter der „Analysen-Quarzlampe“ zeigt Dixanthylen ungemein intensive hellblaue Fluoreszenz. Fein gepulvertes Dixanthylen wurde mit Bromdampf bis zur Gewichtskonstanz behandelt: es entstand das früher behandelte Hexabromid.

Thio-xanthon: Das nach Davis und Smiles²³⁾ gewonnene gelbe Produkt wurde in ziemlich viel heißer 70-proz. Überchlorsäure gelöst; nach Erkalten braune, kristalline Ausscheidung, die bei längerem Stehen auf Ton hell wurde und dann aus Benzol umkristallisiert wurde. Fast farblose (ganz schwach gelbliche) Kryställchen vom Schmp. 213⁰. Im ultravioletten Licht schön gelbe Fluoreszenz, welche die unreineren, gelben Präparate nicht zeigen.

Thio-xanthion²⁴⁾: 1 g Thio-xanthon wurde mit 4 g Phosphor-pentasulfid und 50 ccm Xylol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, dann das Xylol im Vakuum verjagt. Der Rückstand wurde mit Ammoniumsulfid-Lösung behandelt und das darin Ungelöste aus Xylol kristallisiert. Lange, dunkle Nadeln von grünem Oberflächenglanz. Schmp. 176⁰. Lösung in Benzol in der Durchsicht rot, in der Aufsicht und in dünnen Schichten grün, in Chloroform rein grün, in konz. Schwefelsäure dunkelorange.

$C_{13}H_8S_2$. Ber. C 68.4, H 3.5, S 28.1. Gef. C 68.4, H 3.6, S 28.3.

Di-thioxanthylen (IX)²⁴⁾: 1 g Thio-xanthion wurde mit 4 g „Naturkupfer C“ im Kohlendioxyd-Strom 1 Stde. auf 200⁰ erwärmt und nach Erkalten mit heißem Xylol ausgezogen: In der Kälte kristallisierte Di-thioxanthylen in fast farblosen Kryställchen vom Schmp. 365⁰ (k. Th.). Schmelze klar und farblos. Im ultravioletten Licht blaue Fluoreszenz, schwächer und dunkler als beim Dixanthylen. Durch Reduktion von Thio-xanthon nach F. Mayer²⁵⁾ und Krystallisieren aus Xylol wurde ein Präparat erhalten, das bei 346⁰ eine braune Schmelze gab, sich aber gegen Brom wie Di-thioxanthylen verhielt.

$C_{22}H_{16}S_2$. Ber. C 79.5, H 4.1, S 16.4. Gef. C 79.6, H 4.3, S 16.5.

Di-thioxanthylen-disulfon (X): 0.3 g derb kristallisiertes Di-thioxanthylen wurden mit 150 ccm Eisessig und 10 ccm Perhydrol gekocht: innerhalb 5 Min. waren die derben Krystalle in Lösung gegangen

²⁰⁾ B. 34, 3301 [1901]. ²¹⁾ Analysen-Daten usw. siehe Dissertation Lorenz.

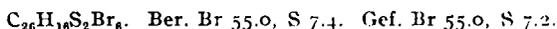
²²⁾ vergl. auch Schönberg u. Schütz, B. 61, 478 [1928]; Arndt u. Lorenz, B. 61, 869 [1928]. ²³⁾ Journ. chem. Soc. London 97, 1296 [1910].

²⁴⁾ vergl. auch Schönberg, B. 61, 1382, 1384, 1385 [1928]. ²⁵⁾ B. 42, 1136 [1909].

und statt dessen ein feinkristalliner Stoff ausgeschieden. Dieser wurde abfiltriert und zur Entfernung von Di-thioxanthylen mehrfach mit *o*-Dichlorbenzol ausgekocht. Farblose Kryställchen, die sich zwischen 380° und 500° allmählich etwas dunkel färben und auf dem Platinblech bei Rotglut zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Selbst in reinem Sauerstoff schwer verbrennlich; zur Analyse wurde mit Vanadinpentoxyd gemischt. Brom in Lösungen oder als Dampf in der Kälte und in der Wärme bewirkte keine Veränderung.



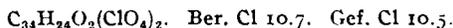
Dixanthionium-perbromid: Zu einer Lösung von 0.3 g Di-thioxanthylen in 70 ccm *o*-Dichlorbenzol wurde eine Lösung von 0.36 g Brom in Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Der entstandene carminrote Niederschlag setzte sich innerhalb von 2 Stdn. zu Boden, wurde scharf abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Bei 220° Dunkelfärbung und Erweichen, bei 245° Zersetzung. Mit Eisessig und Zinkstaub wurde halogen-freies Di-thioxanthylen zurückerhalten, Schmp. 365°.



meri-Perchlorat aus Tetraphenyl-dipyrylen: 0.1 g Tetraphenyl-dipyrylen⁶⁾ (durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser feinst verteilt) wurde — alles in Kohlendioxyd-Atmosphäre — mit 500 ccm Eisessig gekocht, die Lösung filtriert und das dunkle Filtrat mit einigen Tropfen 70-proz. Überchlorsäure versetzt und erkalten lassen. Braunschwarzer krystalliner Niederschlag, schwach blau fluorescierende Lösung. Das Perchlorat zersetzt sich bei 287—288° mit zienlicher Brisanz. Die Analyse nach Piccard²⁶⁾ weist auf einen Gehalt an *holo*-Salz, infolge nicht ganz zu vermeidender Oxydation.



holo-Perchlorat aus Tetraphenyl-dipyrylen: Das Dipyrylen wurde mit 70-proz. Überchlorsäure auf gegen 200° erhitzt, bis die anfangs dunkle Lösung rot gefärbt war. Nach Erkalten rote Ausscheidung, die beim Erhitzen für sich energisch verpuffte. Das Schwefel-Isologe zeigt gleiches Verhalten.



meri-Perchlorat aus Dipyrylen-tetracarbonsäure-ester: Zu der roten Lösung des Esters²⁷⁾ in heißem Eisessig wurde 70-proz. Überchlorsäure zugegeben, wobei die Farbe der Lösung viel tiefer wurde. In der Kälte Ausscheidung roter Nadeln, die auf Ton getrocknet wurden.



Bei Erwärmen der Lösung des Esters in konz. Schwefelsäure oder 70-proz. Überchlorsäure tritt Farbumschlag von tiefrot nach grün ein, ebenso auch beim Versetzen der kalten Eisessig-Lösung mit Überchlorsäure und Brom. Isolierung der grünen Produkte gelang nicht.

Tetraphenyl-dithiopyrylen und Chlor: Zu einer Lösung von 0.25 g des Di-thiopyrylens in 150 ccm Chloroform wurde eine Lösung von

²⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1088 [1918].

²⁷⁾ Arndt u. Nachtwey, B. **56**, 2406 [1923].

Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, die in 10 ccm 0.175 g Chlor enthielt, aus einer Bürette zugetropft. Nach Zugabe der ersten Tropfen färbte sich die Lösung schwarz, so daß, außer schwarzen Flöckchen am Rande, nichts in ihr zu beobachten war. Nach Zugabe von 2 ccm = 2 Atomen Chlor trat plötzlich Farbumschlag nach hellrot ein; gleichzeitig ergab Tüpfelprobe auf Jodkalium-Stärke-Papier erstmalig Bläuung. Der gebildete Stoff wurde mit 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgefällt. Nach Zusammenflocken des Niederschlages (2 Stdn.) wurde abfiltriert und mit 50 ccm wasser-freiem Äther mehrere Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann wieder abfiltriert und so meist ein hellroter Stoff erhalten. Isonitril-Probe minimal oder negativ. Im Vakuum-Exsiccator ging der rote Stoff in $\frac{1}{4}$ Stde. — 5 Tagen in den schwarzen über. Dieser löste sich leicht in Chloroform und ging beim Versetzen mit einer Spur Chlor wieder in den roten über, der im Exsiccator wieder schwarz wurde. Bei Versuchen, den zuerst entstehenden schwarzen Stoff, vor Zugabe von 2 Atomen Chlor, mit Chlorkohlenstoff auszufällen, ergab sich der rote Stoff, und die Lösung zeigte noch den Farbton des Di-thiopyrylens. Der rote Stoff wird bei gegen 80° dunkel, beide sintern bei 100° und schmelzen bei $300-310^{\circ}$.

$C_{34}H_{24}S_2Cl_2$. Ber. C 71.9, H 4.3, S 11.3, Cl 12.5.

Gef. für schwarzen Stoff: C 72.0, H 4.4, S 11.4, Cl 12.6.

für roten Stoff: „ 72.1, „ 4.4, „ 11.4, „ 12.6.

Mit Zinkstaub und Eisessig wurde halogen-freies Di-thiopyrylen zurück-erhalten, Schmp. und Misch-Schmp. 325° (k. Th.). Zweimal wurde beobachtet, daß der schwarze Stoff sich wieder aufhellte und beinahe die Farbe des roten annahm.

Tetraphenyl-dipyrylen und Chlor: Versuche wie beim Schwefel-Isologen. Es gelang nicht, den roten Stoff näher zu untersuchen; er entstand manchmal bei Zugabe von 2 Atomen Chlor, ging aber bei Versuchen zur Isolierung rasch in den schwarzen über. Dieser sintert gegen 100° , um bei 305° zu schmelzen.

$C_{34}H_{24}O_2Cl_2$. Ber. C 76.3, H 4.5, Cl 13.3. Gef. C 76.4, H 4.6, Cl 13.3.

Mit Zinkstaub und Eisessig Rückbildung von halogen-freiem Dipyrylen, Schmp. und Misch-Schmp. 323° (k. Th.).

Tetraphenyl-dithiopyrylen und Brom: Zu einer Lösung von 0.3015 g des Di-thiopyrylens in 250 ccm heißem Chloroform wurde nach Erkalten eine Lösung von Brom in Chloroform, die im Kubikzentimeter 0.0165 g Brom enthielt, zugetropft, wobei sich ein feiner, goldgelber Niederschlag ausschied. Nach Zusatz von 18.3 ccm (0.3020 g Brom, ber. für 6 Atome 0.2913 g) wurde die tief dunkle Lösung hellrot, gleichzeitig ergab Tüpfelprobe auf Jodkalium-Stärke-Papier erstmalig Bläuung. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit 50 ccm wasser-freiem Äther stehen gelassen, wieder abgesaugt und längere Zeit im Vakuum-Exsiccator belassen.

$C_{34}H_{24}Br_6S_2$. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 49.1, S 6.6.

Gef. „ 41.9, „ 2.6, „ 49.1, „ 6.7.

Der Silber-Niederschlag war reines AgBr, wie durch Rösten im Chlorstrom festgestellt wurde.

Versuche in Tetrachlorkohlenstoff und o-Dichlor-benzol verliefen ebenso.

Der Stoff spaltet bei langsamem Erwärmen auf 80–100° Brom ab und wird schwarz, bleibt aber kristallin; bei 120° beginnt Verschmierung. Bei längerem Stehen an der Luft wird er ohne Gewichts-Verlust mehr braunrot. Mit Eisessig und Zinkstaub Rückbildung des reinen Di-thiopyrylens.

Werden zu der Di-thiopyrylen-Lösung zwischen 6 und 10 Atomen Brom zugegeben, so entspricht die Zusammensetzung des Niederschlages, bei gleichem Aussehen, der zugesetzten Brommenge. Das über 6 Atome hinaus aufgenommene Brom wird bei längerem Stehen unter Äther wieder abgegeben.

479. H. Staudinger und O. Schweitzer: Über hochpolymere Verbindungen, 48. Mitteil.¹⁾: Über die Molekül- größe der Cellulose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 17. November 1930.)

Durch Viscositäts-Messungen wurde nachgewiesen, daß in kolloiden Lösungen von Cellulose-acetaten Moleküle gelöst sind²⁾ und nicht, wie man früher annahm, Micellen. Weiter wurden bei einer polymer-homologen Reihe von Cellulose-acetaten die gleichen Zusammenhänge zwischen Molekülgröße und Viscosität gefunden³⁾, wie sie sich bei synthetisch hergestellten Hochpolymeren ergeben hatten.

Der Molekül-Begriff hatte sich in der organischen Chemie dadurch herausgebildet, daß die Moleküle, die durch physikalische Methoden als kleinste Teile nachgewiesen worden waren, auch bei chemischen Umsetzungen als die kleinsten Teile auftraten. Bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen ist ein analoger Nachweis für die Existenz der Kolloid-Moleküle geführt worden, und zwar bei hemi-kolloiden Produkten durch die Überführung der Poly-indene in Hydro-polyindene⁴⁾, der Poly-styrole in Hydro-polystyrole⁵⁾ von gleichem Durchschnitts-Polymerisationsgrad. Ebenso blieb bei der Überführung von verschiedenen polymer-homologen Poly-vinyl-acetaten in Poly-vinylalkohole die durchschnittliche Kettenlänge, nach Viscositäts-Untersuchungen zu schließen, erhalten⁶⁾.

Wenn man bei den polymer-homologen Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten einen analogen Beweis erbringen könnte, so wäre dies eine wesentliche Stütze für unsere Auffassung über den Bau derselben. Wir verseiften deshalb eine Reihe von Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten, deren Molekulargewicht nach der Methode von M. Bergmann und H. Machemer⁷⁾ und weiter durch Viscositäts-Messungen bestimmt war. Man

¹⁾ 46. Mitteil.: H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **53**, 19 [1930]; die 47. Mitteil. erscheint gleichzeitig in den Annalen.

²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2317 [1930].

³⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930].

⁴⁾ H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann u. V. Wiedersheim, Helv. chim. Acta **12**, 968 [1929].

⁵⁾ H. Staudinger u. V. Wiedersheim, B. **62**, 2406 [1929].

⁶⁾ H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, B. **60**, 1782 [1927].

⁷⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, B. **63**, 316, 2304 [1930]; vergl. weiter dazu K. Hess, K. Dziengel u. H. Maaß, B. **63**, 1922 [1930].