

form wurde die Lösung in 20 ccm Eiswasser gegossen, die Chloroform-Schicht abgelassen, das Wasser noch 2-mal mit je 15 ccm Chloroform ausgezogen, die vereinigten Ansätze kurz mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unt. vermindert. Druck bis zum blasigen Sirup eingedampft (II). Der im Exsiccator getrocknete Sirup wurde in 12 ccm Methanol gelöst, mit 1 g Silbercarbonat 4 Stdn. geschüttelt, das Filtrat von den Silbersalzen unt. vermindert. Druck eingedampft und der Rückstand in 6 ccm denat. Alkohol gelöst. Es krystallisieren bald die Nadelchen des Triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-6-methyläthers. Der Schmp., 107–108°, stimmt mit dem früher<sup>5)</sup> angegebenen überein.

Die Drehung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.65^\circ \times 2.3881 / 0.0852 \times 1 \times 1.4705 = -12.4^\circ.$$

Die Verseifung zum freien  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther wurde wie früher beschrieben durchgeführt. Zur völligen Reinigung reichte die Menge nicht aus, doch ergab der Misch-Schmelzpunkt mit der früher hergestellten Substanz keine Depression, und die Drehung ( $[\alpha]_D^{16} = -0.35^\circ \times 0.7081 / 0.0186 \times 0.5 \times 1.01 = -26.4^\circ$  in Wasser) stimmt mit der früher beobachteten ( $-27.0^\circ$ ) überein.

## 200. W. Dilthey: Konstitution und Farbe. (Heteropolare, XIV<sup>1</sup>).

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

(Eingegangen am 12. März 1931.)

Vor fast zwei Jahren waren wir gezwungen, eine Nachprüfung von Experimental-Ergebnissen vorzunehmen, die I. Lifschitz und G. Girbes<sup>2)</sup> in dieser Zeitschrift als Stütze für ihre Farbstoff-Formulierungen gebracht hatten. Es handelte sich darum, zu ermitteln, ob irgendein stichhaltiger Beweis für die Lifschitzsche Annahme des Eingreifens von Lösungsmitteln in die Farbstoff-Molekel vorliege. Da viele Farbsalze mit Wasser krystallisieren, wäre wohl der wichtigste Beweis der gewesen, wenn hätte nachgewiesen werden können, daß Wasser als integrierender Bestandteil in Farbsalzen vorhanden sei. Demgegenüber konnten W. Dilthey und R. Dinklage<sup>3)</sup> jedoch zeigen, daß in allen Farbsalz-Klassen wasser-freie Salze erhalten werden können, ohne daß sich beim Austreiben des Wassers aus den Hydraten etwas Wesentliches an der Farbe ändert. Dann hatten Lifschitz und Girbes<sup>2)</sup> den Nachweis des Eingreifens von Lösungsmittel durch Leitfähigkeits-Messungen an den Salzen der Anisyl-carbenium-perchlorate zu erbringen versucht. W. Dilthey und W. Alfuß<sup>4)</sup> wiesen jedoch nach, daß diesen Messungen keine Beweiskraft innewohnt, da bei ihnen eine Hydrolyse nicht genügend ausgeschlossen war. Endlich hatten Lifschitz und Girbes Molekulargewichts-Bestimmungen mitgeteilt, die

<sup>1)</sup> XIII. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] 129, 189 [1931].    <sup>2)</sup> B. 61, 1463 [1928].

<sup>3)</sup> B. 62, 1834 [1929]. Die Schlußsätze dieser Arbeit sind von Lifschitz als sehr heftig empfunden worden. Dies ist deshalb verwunderlich, weil diese Sätze nur solche Wendungen enthalten, die Hr. Lifschitz uns gegenüber in der Arbeit mit Girbes auszusprechen für erlaubt hielt. Die Dissertation von Girbes haben wir uns kommen lassen. Da sie die Ausfälle der Berichte-Publikation nicht enthält, richten sich unsere Bemerkungen nicht gegen Hrn. Girbes.

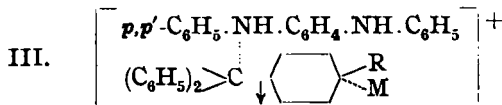
<sup>4)</sup> B. 62, 2078 [1929].

beweisen sollten, daß die in der Hitze zu beobachtende Farbtintensivierung auf einer Assoziation beruhe. W. Dilthey, W. Alfuß und Leonie Neuhaus<sup>6)</sup> wiesen demgegenüber nach, daß die behauptete Erhöhung des Mol.-Gewichts nicht eintritt, sofern man genügende Sorgfalt aufwendet, um die Zersetzung der Perchlorate in siedendem Nitro-benzol zu verhindern.

Diese unsere Ergebnisse werden nun von Hrn. Lifschitz<sup>6)</sup> ausführlich besprochen, mit zahlreichen, unrichtigen Kommentaren und befremdenden Ausrufungszeichen versehen und schließlich ohne jeden experimentellen Beleg als widerlegt oder unerheblich bezeichnet. Daß diese Art der Kritik eine sachliche Antwort erschwert und für die Zukunft vielleicht ganz unterbindet, wird man begreiflich finden. Hierdurch kann aber unsere Annahme, daß in einem farbigem Carbeniumsalz  $[R_3C \cdot]X$  das zentrale C-Atom faktisch koordinativ ungesättigt ist, in keiner Weise erschüttert werden, und da mit der Ausfüllung dieser durch einen Punkt bezeichneten Lücke in allen Fällen Farblosigkeit entsteht, so ist die Hypothese, daß die Farbe mit dieser Lücke in Beziehung stehe, von Willkür freier als alle anderen Hypothesen inklusive chinoides Strichsystem. Dem diktatorischen Ausspruch von Lifschitz<sup>7)</sup>, die Annahme einer Koordinations-Lücke (K.-L.) sei auch vom Wernerschen Standpunkt aus unbedingt abzulehnen, sei mit dem Hinweis begegnet, daß A. Werner selbst den Begriff eingeführt und hierfür je ein Beispiel aus der organischen und anorganischen Chemie beigebracht hat<sup>8)</sup>. Werner schrieb die Formel des Natriumsalzes des Phenyl-nitro-methans nach I,



also noch als nitronsaures Salz und kennzeichnete die K.-L. durch einen Punkt! Da jedoch nach den Untersuchungen von R. Kuhn<sup>9)</sup> die Nitronsäure-Formulierung hinfällig ist, bleibt nur II übrig (in der sich der bathochrome Effekt der Salzbildung durch das Auftreten der K.-L. am ionoiden C-Atom erklärt). A. Werner hat also eine K.-L. auch in Lösung für durchaus möglich gehalten. Auf die Berichtigung weiterer Unrichtigkeiten des Aufsatzes von Lifschitz, die sich durch Nachsehen in der Original-Literatur leicht korrigieren lassen, soll verzichtet werden. Nicht aber darf dies geschehen in bezug auf die Deutung einer Blaufärbung, die *symm.* Diphenyl-*p*-phenylendiamin mit Tritylsalzen und auch mit Triphenyl-chlor-methan ergibt. Als Erklärung für diese Blaufärbung gibt Hr. Lifschitz<sup>10)</sup> nämlich ohne jeden experimentellen Beleg aber in „vollster Bestätigung seiner Auffassung“ etwa die als *meri*-chinoid bezeichnete Formulierung III.



Hier wird also, abgesehen von R und M, angenommen, daß die Blaufärbung durch Addition des Diamins an ein angeblich *meri*-chinoid umgeformtes

<sup>6)</sup> B. 62, 2738 [1929].

<sup>6)</sup> B. 64, 161 [1931].

<sup>7)</sup> l. c. S. 167.

<sup>8)</sup> A. 322, 294 [1902].

<sup>9)</sup> B. 60, 1297 [1927]; s. a. R. L. Shriner u. J. H. Yong, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3332 [1930].

<sup>10)</sup> l. c. S. 177.

Trityl-Ion, und zwar an dessen zentrales C-Atom, zustande kommt. Nach unserer Auffassung aber kann ein Triphenyl-carbenium-Ion, welches nur gelb ist, durch Addition an das Zentral-Atom nur hypsochrom beeinflusst werden. Blaue Farbe wäre höchstens zu erwarten, wenn ein Eingriff in die *p*-Stellung (Anilinblau) stattfände. Da dies nicht der Fall ist, kommt für die Farbe nur eine Veränderung des Diamins in Frage.

Da der Wert oder Unwert einer Theorie am besten erprobt werden kann bei der Deutung neuer Reaktionen, haben wir uns um die Aufklärung der Blaufärbung bemüht. Hierbei hat sich die Lifschitzsche Auffassung als falsch erwiesen. Es gelingt nämlich sehr leicht, den Träger der Blaufärbung in Substanz zu fassen, dadurch, daß man die Reaktion von Diamin und Triphenyl-chlor-methan<sup>11)</sup> in Schwefelkohlenstoff vor sich gehen läßt, in dem der blaue Stoff unlöslich ist. Wenn die allmählich erfolgende Ausscheidung zu Ende ist, entspricht die Menge nur derjenigen des angewandten Diamins, so daß hiernach schon die Gegenwart eines Trityl-Restes unwahrscheinlich ist. Die blaue Verbindung ist ein salzsaures Salz vom Schmp. 182–183<sup>0</sup>, das aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Es enthält 6.4% Cl und 10% N. Der Chlorgehalt der Verbindung würde nun zwar auf die angegebene Formel von Lifschitz (ohne R und M) einigermaßen stimmen, der N-Gehalt ist aber um etwa das Doppelte zu hoch und schließt die Gegenwart eines Trityl-Restes aus. Dies wird vollends zur Gewißheit durch Isolierung der zugrunde liegenden Base. Mit Ammoniak nämlich wird das blaue Salz in eine braungelbe Base übergeführt, die alle Eigenschaften des von J. Piccard<sup>12)</sup> hergestellten Chinhydrons aus *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin und *N,N'*-Diphenyl-chinondiimin aufweist. Diese Base gibt mit HCl das blaue Salz zurück. Da nun Piccard gezeigt hat, daß Diphenyl-*p*-phenylendiamin mit  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff blaue, als *meri*-chinoid bezeichnete Salze gibt, und unser Salz rein blau, nicht violett, ist, schließen wir, daß es sich hier um ein solches *meri*-chinoides Salz handelt, wenn auch die Zusammensetzung des Salzes nicht derjenigen des von Piccard beschriebenen Pikrats entspricht. Unser Salz enthält nämlich ein Atomverhältnis von N : Cl = 4 : 1, also nur halb soviel Säure wie jenes Pikrat. Wenn wir das Ergebnis der Piccardschen Titration zugrunde legen — die Analysen allein können über das Mehr oder Weniger von Wasserstoff nicht entscheiden —, so würde die empirische Formel des Salzes die folgende sein:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5$ , HCl. Das Salz würde also bestehen aus je 1 Mol. Diamin und Diimin, die durch 1 Mol. HCl zusammengehalten werden. Eine solche Zusammensetzung ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Die Aufstellung einer Konstitutionsformel wird man erst nach weiteren Versuchen wagen dürfen. Bezüglich der Rolle, die das Chlor-methan<sup>12a)</sup> bei dieser Reaktion spielt, sei vorläufig angenommen, daß es zunächst, vielleicht unter Bildung von Triphenyl-methyl oder -methan, dehydrierend wirkt, und daß die hierbei entstehende Salzsäure dann das blaue Chinhydron-Salz liefert. Man wird kein Bedenken tragen, das hier an

<sup>11)</sup> Wir wählten das Chlorid, weil die Perchlorate in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

<sup>12)</sup> B. 46, 1843 [1913].

<sup>12a)</sup> Aumerk. bei der Korrektur: Inzwischen hat Hr. Dr. W. Schommer festgestellt, daß die Dehydrierung hauptsächlich durch Luft-Sauerstoff bewirkt wird, da die Bildung des blauen Salzes in geschlossenem Gefäß bald zum Stillstand kommt.

dem Beispiel des Triphenyl-chlor-methans ermittelte Ergebnis auch auf die Perchlorate der Anisyl-carbinole usw. zu übertragen und anzunehmen, daß auch hier die blaue Farbe auf derselben Ursache beruht. Damit hat sich wieder eine experimentelle Mitteilung von Lifschitz mit allen ihren Konsequenzen als irrig erwiesen (Lifschitz<sup>13</sup>) hält die Isolierung von Substanzen, die seiner Auffassung entsprechen, für „grundsätzlich bedeutungslos“).

Hieran anschließend, mögen noch einige Bemerkungen folgen zu den beiden Abhandlungen von A. Burawoy<sup>14</sup>), die eine Zusammenstellung an ausgemessenen Absorptionskurven bringen. Man sieht so deutlich, daß man in der Beurteilung des Einflusses chemischer Eingriffe auf die Licht-Absorption im allgemeinen das Richtige getroffen hat. Wesentlich Neues enthalten die Arbeiten jedoch nicht. Erfreulich ist, daß der von uns erstmalig 1924 betonte Unterscheidungszwang von unpolaren und heteropolaren Farbkörpern<sup>15</sup>) anerkannt ist und durch die Verschiedenartigkeit der Absorption (R- und K-Banden) ausdrücklich hervorgehoben wird, womit Burawoy von der Ansicht abrückt, die Farbe des Chinons und der chinoiden Salze besitze ähnliche Ursachen (inkonsequent ist es dann aber, die chinoide Schreibweise beizubehalten, nur um zu einem konjugierten System zu kommen). Die Stoffe mit R-Banden sind die unpolaren, die mit K-Banden die von uns als intramolekular-ionoide bezeichneten, an die sich die Farbsalze anschließen. Der Nachteil der von Decker erstmalig eingeführten En-Onium-Konjugation besteht in dem Zwang, z. B. in Xanthenium-Salzen positive Ladungen auf negativen Atomen zu lokalisieren, der bei Burawoy in dem Satz gipfelt: „Positiv geladene Atome sind die negativen Endatome konjugierter Systeme im Kation.“ So kommt es, daß dem Kohlenstoff in organischen Farbstoffen bei der Licht-Absorption überhaupt keine Rolle mehr zukommt, und dabei existieren zahlreiche farbige, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Körper unpolarer und polarer Natur, und dabei haben wir in dem nur aus Kohlenstoff bestehenden Graphit die tiefste Farbe überhaupt! Bei der konsequenten Durchführung der En-Onium-Konjugation hat Burawoy auch die *aci*-Salze der Nitro-methane behandelt und sich damit unseres Erachtens selbst widerlegt. Hier ist nämlich das konjugierte System nur unter Annahme der Nitronsäure-Formel möglich, die aber, wie schon oben bemerkt, nach den Ergebnissen von Kuhn unhaltbar geworden ist. An zwei Stellen befaßt sich Burawoy mit unserer Theorie, aber beide Male in unrichtiger Weise. Wir hatten, ganz allgemein, koordinativ ungesättigte Einzelatome als Chromophore bezeichnet, ohne dabei aber bestimmte Absorptions-Banden bestimmten Atomen zuzuweisen, wie es Burawoy unternimmt. Wenn unsere Annahme schon willkürlich genannt wird, um wieviel mehr muß dies für die viel weiter gehende von Burawoy gelten, ist doch schon bei ganz einfachen Molekeln die Verknüpfung bestimmter Absorptions-Banden mit bestimmten Atomen nach Ley und Arends<sup>16</sup>) recht unsicher. An anderer Stelle behauptet Burawoy, daß nach unserer Vorstellung die R-Banden der Radikale sich beim Übergang in den heteropolaren Zustand nach längeren Wellen, also

<sup>13</sup>) I. c. S. 169, Zeile 19 u. 20 von oben. Man lese auch S. 168, Zeile 21 von oben, die anspruchsvollen Sätze, mit denen Hr. Lifschitz unsere Auffassung auch für alle Zukunft erledigt.

<sup>14</sup>) B. 63, 3155 [1930], 64, 462 [1931].

<sup>15</sup>) Ztschr. angew. Chem. 37, 313 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] 109, 275 [1925].

<sup>16</sup>) Ztschr. physikal. Chem. (Abt. B) 12, 132 [1931].

bathochrom, verschoben müßten, während sie in Wirklichkeit ganz verschwinden. Wir haben aber im Gegenteil immer auf den Unterschied zwischen Radikal und Ion hingewiesen<sup>17)</sup> und einen Vergleich ihrer Spektren als unzulässig erachtet. Beim Übergang eines Radikals in ein Ion treten vollkommen andere Absorptions-Verhältnisse auf, und wenn diese darin bestehen, daß die den Radikalen eigentümlichen R-Banden dabei ganz verschwinden und neuen K-Banden Platz machen, so bedeutet dies eine Bestätigung unserer Theorie und keine Widerlegung. Wir betrachten die Absorptions-Banden farbiger Körper immer noch als Resultanten einer ganzen Reihe von Einzel-Absorptionen<sup>18)</sup>. Daraus folgt, daß ein Vergleich von Absorptions-Kurven nur bei analog gebauten Molekeln statthaft ist, und daß gleich verlaufende Absorption noch kein Beweis für gleiche Konstitution ist, wie denn überhaupt vor einer Überschätzung rein spektroskopischer Konstitutions-Beweise zu warnen ist. Erläutert wird dies am besten durch Hinweis auf die krampfhaften Bemühungen, den gleich absorbierenden Salzen des Wursterschen Rots, des Parafuchsins und des Dimethylamino-azobenzols die gleiche Struktur zu geben.

Gegen unsere Ablehnung chinoiden Strichsystems bei Farbsalzen ist von Kehrman, Hantzsch und neuerdings Burawoy die Nicht-Existenz von *m*-Malachitgrün, *m*-Krystallviolett ins Feld geführt worden; ferner bildet nach Burawoy *m*-Amino-azobenzol deshalb nur gelbe Salze im Gegensatz zu den violetten des *p*-Amino-azobenzols, weil jene nicht chinoid bzw. chinolid formuliert werden können, wobei es aber nicht auf den chinoiden Zustand, sondern auf das hierdurch entwickelte konjugierte System ankomme. Hier scheint uns ein logischer Fehler vorzuliegen, denn offenbar ist Hrn. Burawoy entfallen, daß er wenige Seiten vorher unter Nr. 21 für die Salze des auxochrom-freien Azobenzols eine konjugierte Formel angegeben hat. Dementsprechend müßten für *m*-Amino-azobenzol doch mindestens 2 konjugierte Formeln möglich sein! Was den ersteren Einwand angeht, so sei erwidert, daß *o*-Malachitgrün, *o*-Krystallviolett auch nicht existieren, obwohl hier chinoide Formeln möglich sind. Bei den Salzen der Nitro-phenole haben wir jedoch auch in der *m*-Reihe farbige Salze, deren Existenz bekanntlich manchen Forscher von der Annahme der Nitrosäure-Formeln abgehalten hat. Daß die Aminogruppe und ihre Abkömmlinge hauptsächlich in *p*-, die Hydroxylgruppe in *p*- und *o*-, die Nitrogruppe aber in allen drei Stellungen wirkt, ist eine Tatsache, die ihre Erklärung durch ein chinoides Strichsystem nicht finden kann.

### Beschreibung der Versuche.

Eine anfangs farblose Lösung von 4 g Triphenyl-chlor-methan (1 Mol.) und 4 g *N, N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin<sup>19)</sup> (1 Mol.) in 400 ccm Schwefelkohlenstoff färbt sich allmählich gelbbraun und scheidet langsam feine, blaue Prismen ab. Nach 3—4 Tagen ist die Krystallisation beendet, denn durch Einleiten von Chlorwasserstoff fiel nur noch eine ganz geringe Menge der blauen Blättchen aus. Diese sind schon sehr rein, ihr

<sup>17)</sup> Auf Grund dieser Unterscheidung haben wir schon vor ca. 7 Jahren die nur gelbe Farbe der Radikale von Malachitgrün und Krystallviolett gedeutet; vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 274 [1925].

<sup>18)</sup> B. **55**, 1278 [1922]. <sup>19)</sup> O. Fischer u. Wacker, B. **21**, 2615 [1888].

Schmp. liegt bei 182—183°. Sie können unter Verlust aus Methanol umkrystallisiert werden, wobei derbe, blaue Krystalle von unverändertem Schmelzpunkt erhalten werden. An der braunen Farbe der methylalkohol. Mutterlauge erkennt man jedoch, daß das Salz teilweise Säure abgegeben hat. Die Ausbeute betrug 3,8 g.

3,881 mg Subst.: 0,3312 ccm N (18°, 766 mm)<sup>20)</sup>. — 0,2511 g, 0,2196 g Subst.: 0,0646 g, 0,0561 g AgCl.

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>, HCl. Ber. N 10,1, Cl 6,4. Gef. N 10,09, Cl 6,36, 6,3.

Aus der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge des blauen Salzes wurden 1,8 g unverändertes Triphenyl-chlor-methan zurückgewonnen. Ein zweiter Ansatz, bei dem nur die Hälfte an Triphenyl-chlor-methan zur Anwendung kam, ergab annähernd dieselbe Ausbeute (3,5 g) an reinem blauen Salz<sup>21)</sup>.

Chinhydron: Wird eine Lösung bzw. Suspension des blauen Chlorids in Methylalkohol mit wenig Ammoniak versetzt, so schlägt die Farbe momentan in gelb um. Der gelbe Niederschlag schmilzt bei 130—135°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 132—135°. Die braungelben Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure momentan violett<sup>21)</sup>. In Eisessig ist die Lösung bläulichgrün, gibt man hierzu etwas Wasser, so wird die Farbe rein blau; ein Zusatz von wenig Salzsäure ändert hieran nichts, mit viel Salzsäure schlägt die Farbe nach violett um.

2,11 mg Subst.: 0,2019 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 10,8. Gef. N 11,25.

Diese Base gibt beim Einleiten von wenig Chlorwasserstoff in ihre Schwefelkohlenstoff-Lösung das blaue Chlorid vom Schmp. 182° zurück. Dasselbe Chlorid wird erhalten, wenn man in eine Schwefelkohlenstoff-Lösung gleicher Teile von Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Diphenyl-chinondiimin Chlorwasserstoff einleitet. Die Mischprobe aller drei Chloride ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. W. Schommer, danke ich für geschickte Hilfe, die er bei dieser Arbeit geleistet hat.

<sup>20)</sup> Die Mikro-Bestimmung verdanken wir Hrn. Dr. R. Hansen.

<sup>21)</sup> Das Diamin löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst farblos, erst allmählich tritt durch Oxydation Violett-färbung ein.

<sup>22)</sup> Die Mutterlauge enthielt Triphenyl-carbinol.