

Bei einem großen Überschuß von Anilin geht die Reaktion natürlich ganz in die Richtung der Bildung von Amino-azobenzol; die Kupplung mit Amino-azobenzol ist zugunsten der Anilin-Kupplung ganz in den Hintergrund gedrängt.

Die Isolierung von Benzoldiazoamino-azobenzol durch J. C. Earl bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol spricht überzeugend für das Auftreten von Diazoniumsalz in der Reaktionsmischung. Sie bildet also eine weitere wichtige Bestätigung der in neuerer Zeit von K. H. Meyer³⁾ wieder ausgesprochenen und gestützten und von mir und H. Unger⁴⁾ experimentell eingehend begründeten Auffassung über den Mechanismus der Diazoaminobenzol-Umwandlung, die in einer primären Spaltung von Diazoaminobenzol in Diazoniumsalz und Anilin mit darauffolgender Kern-Kupplung der beiden Spaltstücke zu Amino-azobenzol besteht.

224. I. Lifschitz: Bemerkungen zu der Arbeit von H. W. Schwechten: Über die angeblichen *meri*-chinoiden Verbindungen aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Triarylcarboniumsalzen¹⁾.

(Eingegangen am 24. April 1931.)

Die Mitteilung von Hrn. H. W. Schwechten über das Wesen der von mir kürzlich beschriebenen Farbreaktionen von Fuchson, Chinon und Tritan-Derivaten mit Diphenyl-*p*-phenylendiamin²⁾ nötigt mich dazu, die Bedeutung seiner Versuche für meine Auffassung der Carboniumsalze kurz zu beleuchten.

Zu der Annahme, daß die erwähnten Farbreaktionen auf Bildung von Molekülverbindungen zurückzuführen sind, veranlaßte mich: das momentane Auftreten intensivster Farbe beim Zusammengeben der Lösungen von Diamin und Chinon bzw. Tritan-Salz, die Tatsache, daß farbige und selbst farblose Tritan-Derivate solche Farbreaktionen zeigten und das eigentümliche Verhalten von Tritylchlorid und -rhodanid³⁾. Es ist gewiß nicht überraschend, daß starke Oxydationsmittel, wie Dibenzoylperoxyd oder sogar noch Chinon, oxydierend auf das Diamin einwirken. Dagegen konnte kaum erwartet werden, daß Triarylcarboniumsalze oder gar Tritylchlorid eine so rasche und glatte Oxydation bewirken sollten. Weder in dem angezogenen Carboniumsalz, noch im Tritylchlorid, noch endlich in den aus ihnen durch Verdrängung entstandenen Carbinolen konnte man Oxydationsmittel erblicken, die — nach Schwechten — selbst den substituierten Chinonen an oxydierender Kraft überlegen sein sollen.

Daß dies, nach den bemerkenswerten Ausführungen von Hrn. Schwechten, dennoch zutrifft, ist bei benzoider Formulierung⁴⁾ der betrachteten

³⁾ B. 54, 2267 [1921].

⁴⁾ B. 61, 392 [1928]; vergl. auch E. Rosenhauer, B. 63, 1056 [1930].

¹⁾ B. 64, 971 [1931].

²⁾ B. 64, 161 [1931]. Die Versuche sollten das analoge Verhalten von Chinonen und Tritan-Derivaten dartun. ³⁾ vergl. a. a. O.

⁴⁾ Eine solche Formulierung wird auch von Hrn. Schwechten nicht unbedingt angenommen.

Tritan-Derivate völlig unverständlich. Ihre stark oxydierende Wirkung kann nur dann erklärlich erscheinen, wenn diese Stoffe ganz oder teilweise chinoide Struktur besitzen oder leicht und rasch in chinoide Formen übergehen können.

Durch die Versuche Schwechtens wird also „der Beweis für die chinoide Struktur der Carboniumsalze“ durchaus nicht „gegenstandslos“. Die Feststellungen dieses Forschers stützen vielmehr die „chinoide“ Auffassung der Carboniumsalze in völlig unerwarteter Weise. Fuchson, Chinon und Carboniumsalze verhalten sich auch danach vollkommen analog gegenüber dem Diamin. Durch die Versuche von Hrn. Schwechten wird somit meine Auffassung nicht nur keineswegs erschüttert, sondern in neuartiger Weise gestützt⁵⁾.

Daß aus den mit Chinon oder Carboniumsalz versetzten Lösungen des Diamins stets nur das *meri*-chinoide Salz aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin auskrystallisiert, beweist natürlich nicht, daß dieser Stoff das direkte einzige Reaktionsprodukt ist⁶⁾. Die optische Vergleichung der Reaktionslösungen erlaubt hier meines Erachtens deshalb wenig bindende Schlüsse, weil die Gesamtreaktion ungemein rasch verläuft, die Reaktionslösung stets sehr erhebliche Mengen des Endproduktes enthält und die Farbbanden der gemischt-*meri*-chinoiden Salze kaum sehr verschiedene Lage und Form besitzen werden als dasjenige des isolierten Salzes⁷⁾. Andererseits findet natürlich meine Annahme derartig gemischt-*meri*-chinoider Salze in den Beobachtungen Schwechtens keinerlei Stütze. Es erscheint aber immerhin nicht unmöglich, daß dieselben sich primär bilden, worauf intramolekular, und darum so rasch und kräftig, Oxydation des Diamins und schließlich Ausscheidung des schwerlöslichsten und wohl auch stabilsten, *meri*-chinoiden Salzes erfolgt. Zur Prüfung dieser Auffassung würden möglicherweise kinetische Untersuchungen dienen können. Aber auch wenn mit Sicherheit zu erweisen wäre, daß gemischt-*meri*-chinoide Salze nicht bestehen, würde meine Auffassung der Carboniumsalze dadurch nicht erschüttert sein.

Groningen, Anorgan. u. physikal.-chem. Laborat. d. Ryks-Universität.

⁵⁾ Das Ziel der Schwechtenschen Untersuchung war übrigens nicht, gegen meine Auffassung der Carboniumsalze zu polemisieren, sondern zu prüfen, ob hier wirklich die mehrfach gesuchten, gemischt-*meri*-chinoiden Salze gebildet würden.

⁶⁾ Bezüglich der Konstitution *meri*-chinoider Stoffe teilen wir — auch auf Grund eigener Erfahrungen — den Standpunkt von J. Piccard, s. B. 59, 1438 [1926].

⁷⁾ Es mag bemerkt werden, daß Substitution nicht nur das Oxydationspotential der Chinone, sondern auch deren Vermögen, Molekülverbindungen zu bilden, stark beeinflußt.