

stärkung des negativen Charakters des Säure-Restes zurückzuführen sein; doch ist ein exakter Beweis bereits für diese sehr wahrscheinliche Annahme kaum zu erbringen.

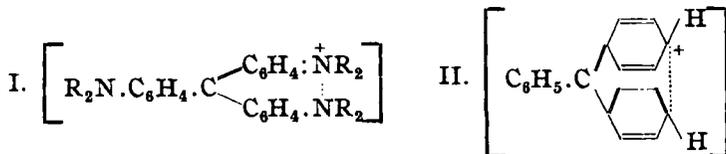
In den Lösungen der im festen Zustande farblosen, aber auch der farbigen Triaryl-methan-Derivate bestehen (soweit keine Solvolyse eintritt) im allgemeinen Gleichgewichte zwischen echten und Pseudosalzen, deren Lage gleichfalls um so mehr nach der Seite des farbigen Salzes verschoben wird, je positiver der Triaryl-methyl-Rest und je negativer der Säure-Rest ist. Auch Erhöhung der Temperatur und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wirkt in gleichem Sinne. Schließlich ist die Lage des Gleichgewichtes auch von dem Lösungsmittel abhängig. Sowohl die farblosen als auch die farbigen Derivate sind in Lösung solvatisiert, wobei die Art und der Ort der Bindung der Lösungsmittel-Moleküle offen bleiben muß.

251. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution, III. Mitteil.¹⁾: Farbige Triaryl-methyl-Salze.

(Eingegangen am 28. April 1931.)

Die bisherigen Theorien der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution behandeln im allgemeinen nur Teilprobleme und sind, wie bereits aus der sehr großen Zahl von stets vorhandenen Ausnahmen hervorgeht, selten über Spekulationen hinausgekommen. Demgegenüber ist kürzlich¹⁾ unter Verzicht auf jede Hypothese eine das Gesamtproblem umfassende Theorie entwickelt worden, die auf Gesetzmäßigkeiten aufgebaut ist, die stets durch optische Messungen gestützt sind, ausnahmslos gelten und auch weiterhin systematisch nachgeprüft werden können. Das wichtigste Ergebnis war der Nachweis, daß die Licht-Absorption organischer Verbindungen sich zurückführen läßt auf zwei verschiedenartige, einfache Chromophor-Typen: 1. Ungesättigte Atome von Radikalen (R-Chromophore). 2. Konjugierte Systeme (K-Chromophore).

Besonders deutlich tritt die bisher auf diesem Gebiet herrschende große Unsicherheit bei den sehr stark untersuchten farbigen Triaryl-methyl-Salzen hervor. Wohl alle theoretisch möglichen Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen sind geäußert worden, was bereits auf das Fehlen entscheidender Tatsachen hindeutet. Im folgenden wird gezeigt werden: Alle Triaryl-methyl-Salze bzw. ihre Kationen sind chinoid (I) bzw. chinolid (II) konstituiert. Ihre Licht-Absorption ist auf konjugierte Systeme zurückzuführen²⁾. Aus praktischen Erwägungen werden aber die durch die positiven Gruppen NR₂, O.R, S.R substituierten Triaryl-methyl-Salze und die einfachen Triaryl-methyl-Salze getrennt behandelt werden.

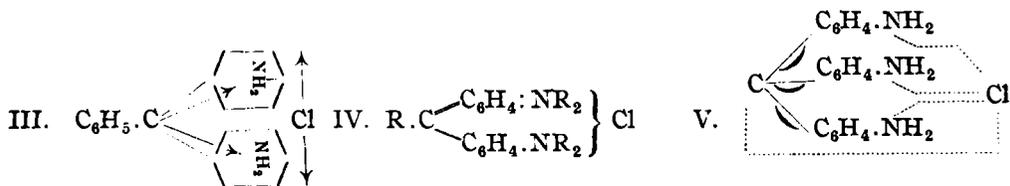


¹⁾ I. Mitteil.: B. 63, 3155 [1930]; II. Mitteil.: B. 64, 462 [1931].

²⁾ Konjugierte Systeme sollen stets durch eine punktierte Linie zwischen ihren Endatomen gekennzeichnet werden.

I. Positiv substituierte Triaryl-methyl-Salze.

Die zahlreichen Theorien über die Konstitution dieser Salze lassen sich auf zwei prinzipiell verschiedene Grundauffassungen zurückführen. Nach der einen, die von Rosenstiehl³⁾ Formel $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$ über Baeyers⁴⁾ Carboniumformel $\text{Cl} \sim \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$ zu den ähnlichen Ausführungen von H. Fierz und H. Köchlin⁵⁾, H. Kauffmann⁶⁾, K. Brand⁷⁾, W. Dilthey⁸⁾ und W. Madelung⁹⁾ $\text{Cl}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3]$ führt, besitzen die drei Peripheriereste¹⁰⁾ innerhalb der Kationen gleiche Funktionen¹¹⁾; nach der anderen Auffassung, die von den chinoiden Formeln E. und O. Fischers¹²⁾ $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2\text{Cl}$ und R. Nietzkis¹³⁾ $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}_2\text{X}$ ausgehend über die Oscillationsformel A. v. Baeyers¹⁴⁾ (III) zur konjugiert-



chinoiden Formel von A. Hantzsch¹⁵⁾ (IV) geführt hat, besitzen die drei Peripheriereste in jedem einzelnen Molekül verschiedene Funktionen¹⁶⁾.

Als wichtige und einzige Stütze der „Carbonium-Theorien“, d. i. derjenigen, bei denen die Peripheriereste gleiche Funktionen besitzen, ist bisher die Feststellung von A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁷⁾ angesehen worden, daß die Beständigkeit der Triaryl-methyl-Salze gegen Hydrolyse, ihre Carbinol-Basizität bei schrittweiser Einführung positiver Gruppen in die drei Benzolkerne gleichmäßig in Potenzen zunimmt, wodurch ihre Gleichwertigkeit bewiesen zu sein schien. Deshalb soll auch nach H. Kauffmann¹⁸⁾, der diese

³⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **33**, 342 [1880]; Compt. rend. Acad. Sciences **116**, 194, **120**, 192, 264, 331, 740 [1895].

⁴⁾ B. **38**, 569 [1905].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **1**, 210 [1919].

⁶⁾ B. **52**, 1422 [1919].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 1 [1925].

⁸⁾ B. **53**, 261 [1920]; Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 273 [1925].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 100 [1925].

¹⁰⁾ Als „Peripheriereste“ sind die an das Methyl-Kohlenstoffatom gebundenen drei Arylreste zu verstehen.

¹¹⁾ Diese Auffassungen unterscheiden sich teilweise sehr wesentlich voneinander; doch ist dies für die Entwicklungen dieser Arbeit ohne Bedeutung und deshalb nicht näher ausgeführt.

¹²⁾ B. **12**, 2348 [1879].

¹³⁾ Chemie der organischen Farbstoffe [1888].

¹⁴⁾ A. **354**, 152 [1907].

¹⁵⁾ B. **52**, 514 [1919]; s. auch die ähnlichen Ansichten von I. Lifschitz, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 654 [1924]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 1 [1925]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

¹⁶⁾ Die einzelnen Moleküle einer Verbindung können, wie in der 2. Mitteil. (I. c.) gezeigt worden ist, in verschiedenen Zuständen (elektronen-isomeren Formen) existieren. Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei deshalb betont, daß die Darlegungen dieser Arbeit der Konstitution der Moleküle in bestimmten, und zwar den begünstigsten, Zuständen gelten.

¹⁷⁾ B. **35**, 3013 [1902].

¹⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. **100**, 231 [1922].

Erscheinung zu erklären suchte, nicht ein bestimmtes Atom innerhalb des farbigen Kations das Zentrum der Basizität (Sitz der positiven Ladung) sein; vielmehr sollen z. B. im Fuchsin gemäß Formel V viele basische Zentren vorhanden sein und mit ihrer Zahl und Stärke der basische Charakter steigen.

Diese Auffassung ist nicht aufrechtzuerhalten, da sie der Salznatur der Triaryl-methyl-Salze nicht gerecht wird; denn Kationen entstehen durch die Abgabe eines Elektrons, das unteilbar ist, also nur von einem Atom herrühren kann, während man nach obiger Auffassung ein teilbares Elektron annehmen müßte.

Diese „Dezentralisation der basischen Funktion“ in jedem Molekül kann danach nicht zur Erklärung obiger Erscheinungen herangezogen werden. Vielmehr wird stets nur ein einziges Atom positiv geladen sein, aber die Zahl und Stärke der vorhandenen basischen Stellen wird die Möglichkeit (Wahrscheinlichkeit) für die Abgabe eines Elektrons, d. h. das Gleichgewicht zwischen ionisierten und nicht-ionisierten Molekülen bzw. echtem Salz und Pseudosalz bestimmen. So wird in jedem Kation des Fuchsins, aber auch in jedem *p*-Amino-triphenylmethyl-Ion zwar nur eine einzige Aminogruppe das Elektron an das Anion abgeben, doch wird die Wahrscheinlichkeit hierzu in ersterem größer sein als in letzterem. Die zuerst von A. v. Baeyer und V. Villiger festgestellten Basizitätsgesetze bzw. der positive Charakter der Triaryl-methyl-Reste^{18a)} sagt demnach nur etwas über die Zahl der sich bildenden Ionen, aber nichts über die Konstitution jedes einzelnen farbigen Kations aus¹⁹⁾. Dementsprechend bestehen auch bekanntlich zwischen Farbe und Basizität verschiedener Triaryl-methyl-Salze keinerlei Beziehungen:

Entscheidend für die Konstitution der farbigen Kationen sind die optischen Verhältnisse. Hier treten zwei charakteristische und deshalb wichtige Erscheinungen auf. Erstens zeigt ein optischer Vergleich der durch die positiven Gruppen NR₂, O. R, S. R substituierten Triaryl-methyl-Salze, wie A. Hantzsch¹⁵⁾ und K. Brand⁷⁾ fanden, die Eigentümlichkeit, daß die erste und zweite positive Gruppe²⁰⁾ stark bathochrom, hingegen die dritte positive Gruppe schwach hypsochrom wirken. Zweitens ergibt ein Vergleich der optischen Wirkung der verschiedenen positiven Gruppen, daß die ersten positiven Gruppen in der Reihe NR₂ < O. R < S. R zunehmend, die zweiten positiven Gruppen aber in der hiervon verschiedenen Reihenfolge

^{18a)} Daß Carbinol-Basizität und Ionisation bzw. Dissoziation der entsprechenden Triaryl-methyl-Salze gleichen Gesetzen folgen, haben K. Ziegler und A. Wollschitt, A. **479**, 190 [1930], zeigen können.

¹⁹⁾ Nach W. Madelung, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 100 [1925]; Ztschr. Elektrochem. **37**, 209 [1931], soll die Beständigkeit des Fuchsins (auch der Guanidoniumsalze und des Auramins) in wäßriger Lösung der Auffassung als Imoniumsalz nach allen Erfahrungen bei einfachen Imoniumsalzen widersprechen, da diese unter solchen Umständen zu Carbonylverbindungen und Ammoniumsalzen hydrolysiert werden. Aber diese Erscheinung sagt ebensowenig über die Struktur der echten farbigen Salze etwas aus wie der positive Charakter der Triaryl-methyl-Reste; denn für die Spaltung der Imoniumsalze ist im wesentlichen die Neigung zur Hydrolyse bzw. zu der stets der Spaltung vorausgehenden Bildung der Pseudobase, also der positive Charakter des Kation-Restes entscheidend, wenn auch die Reaktion etwas komplizierter verlaufen dürfte.

²⁰⁾ Als erste, zweite bzw. dritte positive Gruppe sind die in *para*-Stellung der drei Benzolkerne befindlichen positiven Gruppen zu verstehen.

O.R < S.R < NR₂ zunehmend bathochrom wirken; denn einerseits wandert die Absorptionsbande vom Triphenylmethyl-Ion zum *p*-Dimethylamino-, *p*-Methoxy- und *p*-Methylmercapto-triphenylmethyl-Ion nach Rot, wobei ihre Banden-Maxima nach den quantitativen Messungen von K. Brand bei den Schwingungszahlen > 2173, 2127 und 1831 liegen; andererseits wird das Banden-Maximum der monosubstituierten Triaryl-methyl-Salze (VI) durch Einführung der zweiten positiven Gruppe (VII) bei der Substitution durch



die Dimethylaminogruppe (A = N(CH₃)₂) sehr stark von S.-Z. (Schwingungszahl) = > 2173 nach S.-Z. = 1613, bei der durch die Methylmercaptogruppe (A = S.CH₃) und Methoxylgruppe (A = O.CH₃) wesentlich schwächer von S.-Z. = 1831 bzw. 2127 nach S.-Z. = 1667 bzw. 2000 verschoben, wobei die Differenz der Schwingungszahlen (560, 164, 127) in genannter Reihenfolge abnimmt.

Hieraus folgt: Die ersten positiven Gruppen wirken in anderer Weise bathochrom als die zweiten positiven Gruppen, während die dritten positiven Gruppen sogar schwach hypsochrom wirken. Alle drei positiven Gruppen und damit die drei Peripheriereste besitzen danach verschiedene Funktionen. Die „Carbonium-Theorien“ sind nicht aufrechtzuerhalten.

Jede Erklärung dieser verschiedenen Wirkung der positiven Gruppen ist bei Beschränkung der Betrachtung auf die Triaryl-methyl-Salze nicht nachzuprüfen und deshalb nicht eindeutig. So hat auch die bisher allein bekannte optische Indifferenz der dritten positiven Gruppe die verschiedensten Auslegungen gefunden. Eine eindeutige Erklärung ist aber auf Grund der kürzlich dargelegten Untersuchungen und Ausführungen möglich; denn hierbei sind nicht einzelne Teilgebiete, sondern möglichst alle bekannten Verbindungsgruppen berücksichtigt und infolgedessen nur allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten aufgestellt worden. Es wurde u. a. folgendes festgestellt:

Die Licht-Absorption organischer Verbindungen ist abgesehen von den hier nicht interessierenden Radikal-Chromophoren auf konjugierte Systeme zurückzuführen. Diese sind polar konstituiert. Ihre Absorption nimmt außer mit ihrer Länge mit ihrem Polaritätsgrad zu, d. h. je negativer bzw. je positiver ihre auxochromen Atome²¹⁾ sind. Die bathochrome Wirkung der positiven Gruppen beruht auf ihrer Fähigkeit, die Polarität einer Chromophorgruppe zu verstärken; denn sie wirken in der Reihe O.R < S.R²²⁾ < NR₂ zunehmend bathochrom nur, wenn sie in Konjunktion mit dem die Licht-Absorption verursachenden konjugierten System treten, also Endglieder eines Chromophorsystems sind. Demgegenüber wirken sie bei Substitution von K-Chromophoren (in Verzweigungen konjugierter Systeme), d. h. wenn sie nicht Endglieder der die Absorptionsbande hervorrufenden Chromophorgruppe sind, stets bei direkter Substitution stark hypsochrom, in Bindung an aromatische Substituenten fast gar nicht, meist schwach hypsochrom.

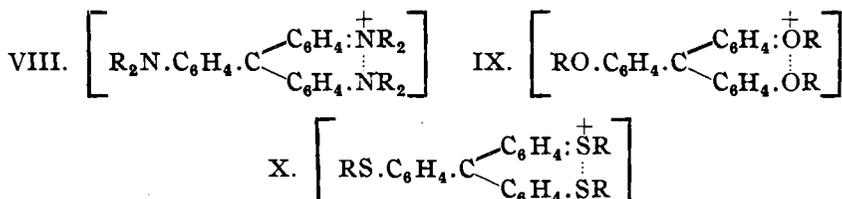
Die bathochrome Wirkung der negativen auxochromen Atome konjugierter Systeme nimmt mit ihrem negativen Charakter zu, d. h. bei den homöopolaren Verbindungen

²¹⁾ Auxochrome Atome sind die Endatome der konjugierten Systeme (K-Chromophore): s. Begründung, II. Mittelteil, 1. c.

²²⁾ Die am schwächsten positive Mercaptogruppe verhält sich anomal, da sie stärker bathochrom als die positivere Hydroxylgruppe wirkt; s. hierzu B. 63, 3167, Anm. 51 [1930].

in der Reihe der Atome $N < O < S$ der Gruppen $C : N.R. C : O, C : S$ u. a. In Kationen befinden sich dagegen, was theoretisch gefolgert und experimentell bestätigt wurde, als negative auxochrome Atome positiv geladene Atome; denn bei Vorhandensein einer positiven Gruppe in einem Kation, die alsdann stets Träger der positiven Ladung ist, nimmt ihre bathochrome Wirkung in der Reihe $+NR_2 < +O.R < +S.R$, also nicht mit ihrem positiven Charakter, sondern umgekehrt — analog den negativen auxochromen Atomen $N < O < S$ in homöopolaren Verbindungen — mit ihrem negativen Charakter zu.

Hieraus folgt für die Triaryl-methyl-Salze VIII, IX, X: Die Licht-Absorption ihrer Kationen ist auf konjugierte Systeme zurückzuführen. Die ersten positiven Gruppen sind positiv geladen²³⁾, da ihre bathochrome Wirkung in der Reihe $NR_2 < O.R < S.R$ zunimmt. Ihre Atome $+N, +O, +S$ sind negative auxochrome Atome. Die Atome O, S, N der zweiten positiven Gruppen, die in der Reihe $O.R < S.R < NR_2$ zunehmend bathochrom wirken, sind dagegen positive auxochrome Atome. Die dritten positiven Gruppen befinden sich in Verzweigungen der chromophoren konjugierten Systeme, da sie schwach hypsochrom wirken.



A. Hantzsch¹⁵⁾, der die Bedeutung der Indifferenz der dritten positiven Gruppe zuerst bei den basischen Triarylmethyl-Salzen erkannte und hervorhob, hat diese Erscheinung durch die Annahme einer Beteiligung der zweiten Aminogruppe an der Salzbildung, also durch gleichzeitige Bindung des Säure-Ions an zwei, aber auch nur an zwei Aminogruppen der Farbstoff-Kationen erklärt und durch entsprechende Konjunktionsformeln (IV) für die Di- und Triamino-triphenyl-methyl-Salze dargestellt. Diese Formeln sind nunmehr nach VIII umzuändern, da das Anion nicht an der Konjunktion beteiligt ist. Auch sind die beiden konjugierten Aminogruppen nicht gleichwertig. Schließlich ist diese Formulierung auch auf alle durch andere positiven Gruppen substituierte Triaryl-methyl-Salze (s. Formel IX, X) zu übertragen. Diese sind danach alle chinoid konstituiert; doch ist die Licht-Absorption nicht auf den chinoiden Benzolring, sondern auf das hierbei entstehende konjugierte System zurückzuführen.

Die im Sinne der „Carbonium-Theorien“ gegebenen Erklärungen der hypsochromen Wirkung der dritten positiven Gruppe sind nicht aufrechtzuerhalten. Nach H. Kauffmann²⁴⁾ soll jeder Peripherierest ein Absorptionsband, ein zweimal auftretender Peripherierest nur dasselbe infolge der gegenseitigen Konkurrenz sogar schwach hypsochrom verschobene Band hervorrufen. Dieser Auffassung widerspricht die orange Farbe der *p*-Dimethylamino-triphenyl-methyl-Salze, die den gleichen Peripherierest- $C_6H_4.N(CH_3)_2$ wie Malachitgrün und Krystallviolett besitzen, also mindestens ebenso tiefarbig sein sollten. Nach W. Madelung²⁵⁾ sollen deshalb die orangen Monoamino-triphenyl-methyl-Salze Ammoniumsalze und nur die blaugrünen bzw. violetten Di- und Triamino-tri-

²³⁾ Hierdurch wird gleichzeitig auf optischem Wege bestätigt, daß in jedem Kation nur ein einziges Atom positiv geladen ist.

²⁴⁾ B. 52, 1422 [1919]. ²⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 100 [1926].

phenyl-Salze Carboniumsalze sein. Ähnlich soll nach W. Dilthey und R. Wizinger²⁶⁾ die orange Farbe der Monoamino-triphenyl-Salze auf der noch wenig ausgeprägten Carbonium-Natur des entstandenen Ions begründet sein. Erst der Eintritt einer zweiten Aminogruppe soll im Malachitgrün endgültig das Carbonium-Ion und damit die große optische Wirkung der zweiten auxochromen Gruppe hervorrufen.

Es ist schon unwahrscheinlich, daß durch Einführung von weiteren Aminogruppen ein Ammoniumsalz in ein Carboniumsalz übergeht²⁷⁾. Auch versagt diese Erklärung bereits bei den die gleichen Erscheinungen zeigenden, durch die Methoxy- und Methylmercapto-Gruppe substituierten Triaryl-methyl-Salzen. Entscheidend ist aber die Feststellung, daß diese Indifferenz positiver Gruppen stets eintritt, wenn diese Gruppen an aromatische Reste gebunden sind und nicht dem Chromophor-System angehören, und infolgedessen sehr verbreitet auch bei homöopolaren Verbindungen²⁸⁾ ist, auf welche obige Erklärungen nicht übertragbar sind.

Mit diesen Feststellungen erledigt sich auch die Ansicht von F. Straus und A. Zeime²⁹⁾ und K. Brand³⁰⁾, der den bisherigen (aber nach meinen Untersuchungen nichtssagenden) Auxochrom-Regeln widersprechende hypsochrome Effekt der dritten positiven Gruppe sei nur scheinbar und ebenso durch Farbe zweiter Ordnung zu erklären, wie dies J. Piccard³¹⁾ an anderen Verbindungen gezeigt hätte. Diese Erklärung hat bereits J. Piccard³²⁾ selbst abgelehnt. Auch wird die Farbände des Malachitgrüns bereits bei Einführung einer Methoxylgruppe in den unsubstituierten Phenylrest nach violett verschoben und dieser Effekt bei Ersatz der Methoxylgruppe durch eine Dimethylamino-Gruppe noch verstärkt. Nach obiger Auffassung hätte man danach bereits im *p*-Methoxy-malachitgrün eine Farbe zweiter Ordnung, im Krystallviolett aber sogar eine Farbe dritter Ordnung annehmen müssen.

2. Einfache Triaryl-methyl-Salze.

Diese sind im allgemeinen unabhängig von den positiv substituierten Triaryl-methyl-Salzen untersucht worden. Die Anhänger der „Carbonium-Theorien“ haben auch für sie die gleiche Funktion der drei Peripheriereste angenommen. F. Kehrman und F. Wentzel³³⁾ und später vor allem Gombert³⁴⁾ haben dagegen die chinolide Formel XI vertreten, die der erstere später in Formel XII umgeändert hat, um den salz-artigen Charakter der Verbindungen auszudrücken. Aber alle diese Ansichten besitzen nur formelle, nicht reelle Bedeutung, da bisher keine Anhaltspunkte für irgendeine Auffassung vorhanden waren. Deshalb hat auch A. Hantzsch³⁵⁾ zwar eine Auflösung der von ihm bewiesenen Komplexformel (XIII) zu einer konjugiert-chinoliden Formel (XIV) für wahrscheinlich gehalten, aber auf eine derartige unbewiesene Annahme und somit auf eine Erklärung der Farbe verzichtet³⁶⁾.



²⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321 [1928].

²⁷⁾ s. hierzu auch A. Hantzsch, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 190 [1926].

²⁸⁾ I. Mitteil.: B. **63**, 3161, 3169 [1930].

²⁹⁾ B. **46**, 2267 [1913].

³⁰⁾ l. c.

³¹⁾ B. **46**, 1843 [1913].

³²⁾ B. **59**, 1655 [1926].

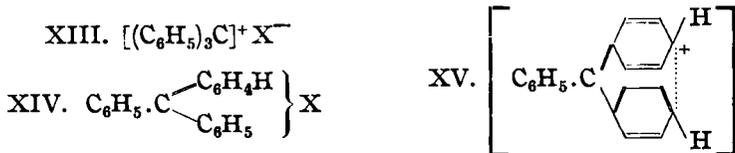
³³⁾ B. **34**, 3818 [1901].

³⁴⁾ B. **39**, 3274 [1906], **40**, 1847 [1907].

³⁵⁾ B. **54**, 2573 [1921].

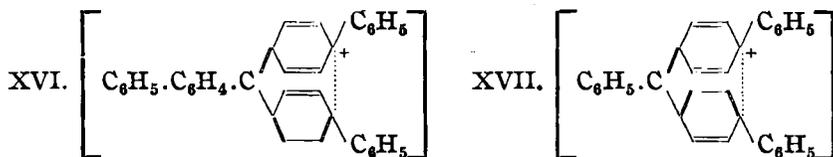
³⁶⁾ Die Unhaltbarkeit der neuerdings von I. Lifschitz, B. **61**, 1463 [1928], **64**, 161 [1931], geäußerten Auffassung der Triaryl-methyl-Salze als Molekülverbindungen ist in der voranstehenden Arbeit nachgewiesen worden.

Eine Entscheidung ermöglicht jedoch der kürzlich erbrachte Nachweis, daß die Licht-Absorption organischer Kationen stets auf konjugierte



Systeme zurückzuführen ist; denn danach ist das Triphenyl-methyl-Ion chinolid konstituiert (XV) und in ihm ein konjugiertes System mit einem positiv geladenen Kohlenstoff-Atom als negatives auxochromes Atom, mit einem ungeladenen Kohlenstoff-Atom als positives auxochromes Atom Träger der Licht-Absorption. Es ist ebenso konstituiert wie die positiv substituierten Triaryl-methyl-Ionen und unterscheidet sich nur quantitativ dadurch von den letzteren, daß die auxochromen Atome seines konjugierten Systems schwächer positiv bzw. negativ sind, dieses also schwächer polar ist und infolgedessen bei kleineren Wellenlängen absorbiert.

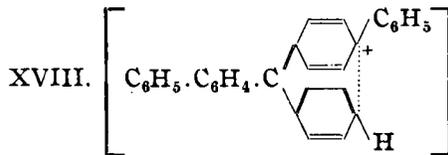
Diese Auffassung wird unabhängig hiervon durch eine Untersuchung der analog konstituierten Biphenylderivate der Triaryl-methyl-Salze direkt bestätigt. Bei gleicher Funktion der drei Peripheriereste sollte durch stufenweisen Ersatz eines Benzolrestes durch einen Biphenylrest die Absorptionsbande gleichmäßig nach Rot verschoben werden. Sind aber entsprechend obiger Auffassung die Salze chinolid, ist also ein konjugiertes System entsprechend Formel XVI Träger der Licht-Absorption, so sollten die ersten zwei neu eingeführten, direkt an die auxochromen Atome gebundenen Phenylgruppen stark, die dritte Phenylgruppe, die nur indirekt durch die Vermittlung einer anderen Phenylgruppe in Beziehung zu dem chromophoren konjugierten System steht, dagegen nur schwach bathochrom wirken³⁷⁾. Auch sollten im Spektrum des Di-biphenyl-monophenyl-methyl-Ions ebenso wie in den Spektren aller disubstituierten Triaryl-methyl-Ionen zwei Banden im sichtbaren Spektralgebiet auftreten, die zwei elektronen-isomeren Ionen der Formeln XVII und XVIII mit verschiedenen konjugierten Systemen angehören³⁸⁾.



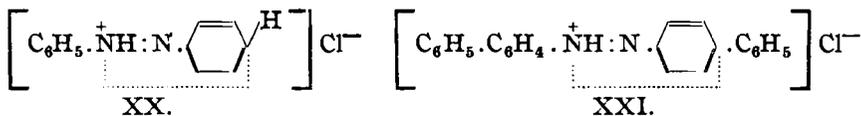
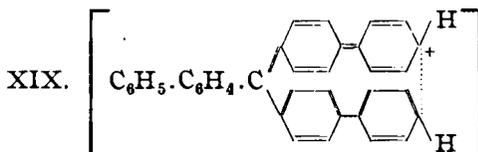
³⁷⁾ Der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms oder eines Alkylrestes als Substituenten eines Chromophors durch einen Benzolrest wirkt stets stark bathochrom, dagegen der Ersatz eines Benzolrestes durch einen Biphenylrest nur schwach bathochrom. Beispielsweise wird die R-Bande vom Azomethan, $CH_3 \cdot N : N \cdot CH_3$, zum Benzol-azo-methan, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH_3$, und Azobenzol sehr stark, vom Azobenzol $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, zum Benzol-azo-biphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, und auch Azobiphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, fast gar nicht nach Rot verschoben. I. Mittel., B. 63, 3158, 3165 [1930].

³⁸⁾ Näheres hierzu II. Mittel., B. 64, 473 [1931].

Diese Folgerung würde auch durch die Annahme, daß in den chinoliden Biphenyl-carboniumsalzen das konjugierte System durch das gesamte Bi-



phenylsystem entsprechend Formel XIX verläuft, nicht beeinträchtigt werden, da die ersten zwei neu eingeführten Phenylgruppen das chromophore konjugierte System verlängern, also auch dann stark bathochrom wirken würden. Doch ist diese Formulierung abzulehnen, weil der Biphenylrest sich im allgemeinen wie eine phenyl-substituierte Phenylgruppe ähnlich der Tolygruppe verhält.



So reagiert nach D. Vorländer³⁹⁾ *p*-Dimethylamino-biphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, in der *p*-Stellung weder mit salpetriger Säure, noch mit Aryldiazoniumsalz, wie auch Trimethyl-*p*-biphenyl-ammoniumnitrat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{NO}_3$, ebenso wie *p*-Mononitro-biphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, bei der Nitrierung in *p*-Stellung substituiert wird, und *p*-Benzolazo-*p'*-amino-biphenyl, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, im Gegensatz zu *p*-Biphenyl-azo-dimethyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, deshalb kein tief farbiges Monohydrochlorid bildet, weil der Biphenylrest der Ausbildung eines chinoiden Salzes $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}_2]^+ \text{X}^-$ entgegenwirkt und die Bildung des gelben Salzes

$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2]^+ \text{X}^-$ fördert⁴⁰⁾. Desgleichen verhält sich nach H. Wieland und A. Süßner⁴¹⁾ das Tetra-biphenyl-hydrazin dem Tetratolyl-hydrazin und nicht dem Tetraphenyl-hydrazin analog, besitzt also den Charakter eines *p*-phenyl-substituierten Tetraphenyl-hydrazins und nicht den eines Reaktions-Homologen, in dem das durchlaufende Biphenylsystem einem Benzolkern adäquat ist. Und nach R. Pummerer und J. Binapfl⁴²⁾ geht Azobenzol-Hydrochlorid (XX) mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 in das Benzol-hydrazo-biphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über, während Azobiphenyl-Hydrochlorid (XXI) diese Reaktion nicht mehr zeigt. Schließlich ist bemerkenswert die leichte Sulfurierung der Biphenyl-carbonium-Salze, der Azobiphenyl- und Nitrobiphenyl-Salze durch konzentrierte Schwefelsäure, während die Benzol-Derivate dieser Salze gegen Schwefelsäure beständig sind.

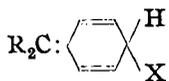
³⁹⁾ B. 58, 1898 [1925].

⁴⁰⁾ Über gelbe und rote *p*-Amino-azobenzol-Salze siehe A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 63, 1769, 3172 [1930].

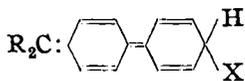
⁴¹⁾ A. 381, 217 [1911].

⁴²⁾ B. 54, 2768 [1921].

Die bisherigen Einwände gegen die chinolide Auffassung der Triphenyl-methyl-Salze sind nicht stichhaltig. Nach W. Schlenk und T. Weickel⁴⁴⁾ soll es der chinoliden Auffassung widersprechen, daß bei schrittweisem Ersatz der drei Benzolreste des Triphenyl-methyl-Salzes durch Biphenylreste die Lösungsfarbe in Eisessig-Schwefelsäure gleichmäßig von gelb über gelbrot, reinrot zu bläustichig rot sich vertieft; danach könne nicht ein einzelner chinolider Ring der Hauptfarbträger sein, da der chinolide Benzolrest (XXII) an irgendeiner Stelle in den chinoliden Biphenylrest (XXIII) übergehen und die Farbe sich alsdann sprunghaft ändern müßte. Dieser Einwand erledigt sich nicht nur, weil der chinolide Biphenylrest, wie gezeigt, dem chinoliden Benzolrest analog (XXIV) zu formulieren ist, sondern auch, weil zufolge der obigen optischen Untersuchung die Farbe sich durchaus nicht gleichmäßig bei schrittweisem Ersatz der Benzolreste durch Biphenylreste vertieft.



XXII.



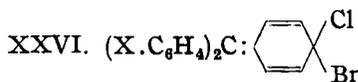
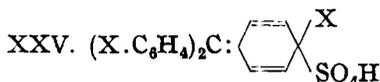
XXIII.



XXIV.

Auch die verbreitete Ansicht, Chinole seien farblos und deshalb die Farbe der Triphenyl-methyl-Salze bei einer chinoliden Konstitution nicht zu erklären, ist ebenso irrig wie die andere, daß die chinolide Struktur der basischen Triaryl-methyl-Salze die Farbe erkläre, weil Chinon farbig ist; denn die Farbbande des Chinons und die im Ultraviolett liegende Absorptionsbande des Chinols sind nicht prinzipiell verschieden; beide sind ebenso wie die Hauptbanden des gelben Phorons und farblosen Benzophenons auf Carbonylgruppen, also R-Chromophore, zurückzuführen, die Banden der chinoliden und chinoliden Salze hingegen auf die in ihren Kationen vorhandenen konjugierten Systeme, K-Chromophore. Chinon und Chinol stehen vom Standpunkte der Farbtheorie in keiner Beziehung zu den Bezeichnungen „chinoid“ und „chinolid“. Chinon selbst verdankt seine Farbe nicht seinem chinoliden Zustand⁴⁵⁾.

Nach A. v. Baeyer⁴⁶⁾ sollten die farbigen Trihalogen-triphenyl-methyl-Sulfate in Eisessig-Lösung mit Silberacetat Halogensilber abspalten, wenn ihnen die chinolide Formel XXV zukäme, welcher Umsatz aber nicht eintritt. Auch sollten Trichlor-triphenyl-methyl-Bromid und Tribrom-triphenyl-



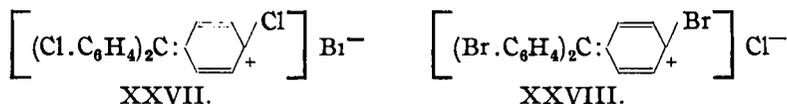
methyl-Chlorid im farbigen Zustand, etwa in Form von Eisenchlorid-Anlagerungsprodukten, die Formel XXVI besitzen, demnach beide bei der Zersetzung mit Wasser die gleiche Menge HCl oder die gleiche Menge HBr geben, während das Bromid nur HBr, das Chlorid nur HCl abspalten. Beide Einwände können sich aber nur gegen die ältere chinolide Auffassung richten, da bei der neueren Formulierung die Säure-Anionen verschieden von den Halogenatomen der Benzolreste gebunden sind und somit die obigen Ver-

⁴⁴⁾ A. 368, 295 [1909].

⁴⁵⁾ s. a. II. Mitteil., B. 64, 472 [1931].

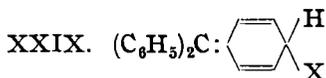
⁴⁶⁾ B. 38, 569 [1905], 40, 3083 [1907].

bindungen gemäß Formel XXVII und XXVIII verschiedenartige chinolide Reste besitzen.



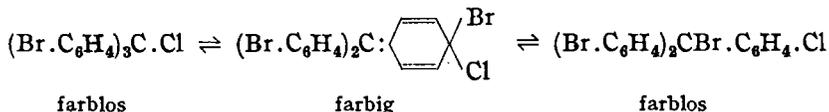
XXVII.

XXVIII.



Endlich soll nach W. Dilthey⁸⁾ die chemische Lücke des Carboniumsystems deshalb am Zentral-C-Atom zu suchen sein, weil dorthin das Hydroxyl bei der Hydrolyse gehe. Da damit in die Augen fallende Farberscheinungen plötzlich aufhören, sei anzunehmen, daß diese Lücke nicht nur die chemische Reaktionsfähigkeit, sondern auch die Farbe vorwiegend bedinge, also der Haupt-Chromophor sei. Allein derartige chemische Reaktionen sind nur mit größter Vorsicht zu Konstitutions-Bestimmungen heranzuziehen. So würde auch eine beim Übergang vom farbigen echten Salz zum Pseudosalz sich primär bildende chinolide Verbindung XXIX sich entsprechend dem bekannten Verhalten aller Chinole sofort in ihr benzoides Isomeres umlagern, also schon deshalb die Anlagerung des Hydroxyls bzw. des Säurerests an das Zentral-C-Atom nicht gegen eine chinolide Konstitution des farbigen echten Salzes sprechen.

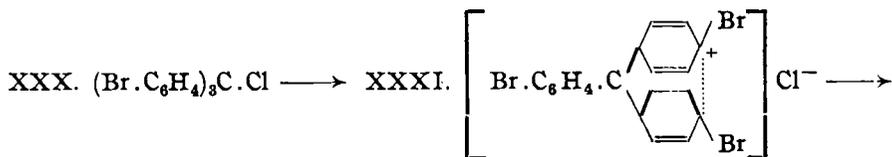
Daß aber tatsächlich primär ein chinolides Pseudosalz entsteht, geht aus den Untersuchungen von M. Gomberg und L. H. Cone⁴⁷⁾ hervor. Nach ihnen erhält man u. a. aus der Lösung von Tribrom-triphenyl-methylchlorid, $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$, in flüssigem SO_2 nach dessen Verdunsten nicht die ursprüngliche Verbindung, sondern das isomere Monochlor-dibrom-triphenyl-methylbromid, $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot \text{Br}$, wonach also ein Halogen-Austausch stattgefunden hat. Diese Reaktion ist zwar von den Autoren im Sinne der Chino-carbonium-Theorie gemäß der Gleichung:



gedeutet worden. Doch widerspricht diese Deutung der neueren Auffassung der chinoliden echten Salze, wonach die dem chinoliden Rest angehörenden beiden Halogenatome nicht gleichwertig sind, und muß modifiziert werden. Nicht die echten farbigen Salze vertauschen die Halogenatome, sondern die aus diesen primär entstehenden chinoliden Pseudosalze. Danach geht Tribrom-triphenyl-methylchlorid (XXX) in SO_2 in das chinolide farbige echte Salz (XXXI) über, und dieses in das chinolide Pseudosalz (XXXII), das die von M. Gomberg für das echte farbige Salz

⁴⁷⁾ B. 42, 406 [1909].

angenommene Konstitution besitzt, um sich endlich sofort in das stabile benzoide Monochlor-dibrom-triphenyl-methylbromid (XXXIII) umzulagern:



Danach entsteht aus dem echten Salz primär ein chinolides Pseudosalz, wodurch die chinolide Auffassung der Triphenyl-methyl-Salze, soweit derartige Reaktionen überhaupt für die Konstitution der farbigen Salze etwas aussagen, gestützt wird.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ergibt: Weder die elektrochemischen, noch die chemischen, sondern nur die optischen Eigenschaften sind für die Konstitution der Triaryl-methyl-Salze bzw. ihrer Kationen entscheidend. Diese sind alle chinoid bzw. chinolid konstituiert. Ihre Licht-Absorption wird durch konjugierte Systeme hervorgerufen.

252. Kurt Brass und Emanuel Tengler: Über die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dibrom-3.10-perylenchinon.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

Es schien uns aussichtsvoll, die Reaktion der Einwirkung von Schwefelnatrium auf *o*-dihalogenierte Chinone¹⁾ in die Reihe des Perylens zu übertragen, die in den letzten Jahren durch die Untersuchungen von A. Zinke und seinen Mitarbeitern sehr bekannt geworden ist. Neuerdings hat man Perylen-Abkömmlinge auch in Farbstoff-Synthesen zu verwenden gesucht. Das am leichtesten zugängliche Chinon des Perylens ist das 3.10-Perylenchinon (I)²⁾, das bei der Oxydation von Perylen mit Chromsäure erhalten wird. Da in den bisher veröffentlichten Arbeiten³⁾ keine zahlenmäßigen Angaben über die an Perylen und 3.10-Perylenchinon gewonnenen Ausbeuten gemacht wurden, so teilen wir unsere eigenen Erfahrungen im Versuchsteil mit. Als Ausgangsmaterial für die beabsichtigte Einwirkung von Schwefelnatrium wählten wir das von A. Zinke und E. Unterkreuter durch Einwirkung von Brom auf 3.10-Perylenchinon in Eisessig dargestellte Dibrom-3.10-perylenchinon⁴⁾. Es wurde in größeren Mengen hergestellt und bei Anwendung von kryst. Perylenchinon in einer Ausbeute bis zu 80%, bei Anwendung von rohem Perylenchinon in einer Ausbeute bis 54% erhalten.

¹⁾ K. Brass u. L. Köhler, B. 54, 594 [1921], 55, 2543 [1922]; K. Brass u. K. Heide, B. 57, 104 [1924]; K. Brass u. G. Mosl, B. 59, 1266 [1926].

²⁾ A. Zinke u. E. Unterkreuter, Monatsh. Chem. 40, 407 [1919].

³⁾ A. Zinke u. F. Hansgirk, Monatsh. Chem. 40, 403 [1919]; A. Zinke u. R. Dengg, Monatsh. Chem. 43, 125 [1922]. ⁴⁾ Monatsh. Chem. 40, 405 [1919].