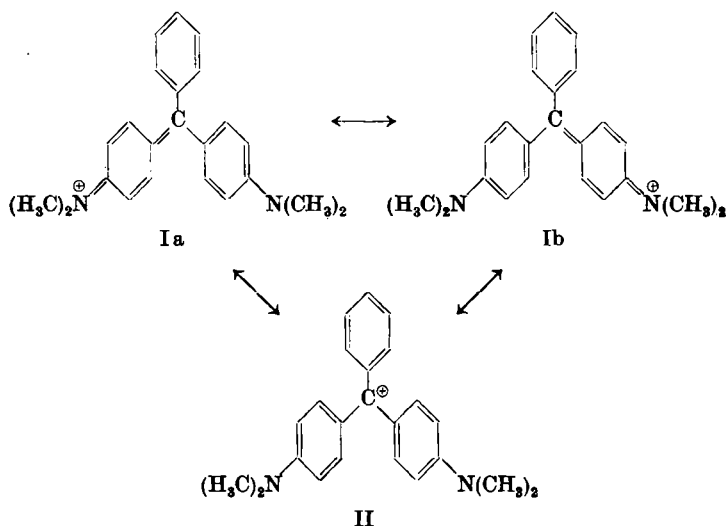


28. **Walter Theilacker und Werner Schmid\***): Untersuchungen zur Farbstofftheorie: Triarylmethanfarbstoffe der Biphenylreihe, I.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]  
(Eingegangen am 16. Oktober 1950)

Es wurde das phenylhomologe Malachitgrüncarbinol dargestellt, das erst bei höherer Temperatur ein bei Zimmertemperatur nicht stabiles Farbsalz liefert. Daraus wird geschlossen, daß der Carbeniumformel der Triphenylmethanfarbstoffe keine Bedeutung zukommt. Die Darstellung eines phenylhomologen Kristallviolettcarbinols gelang nicht.

Der jahrzehntelange Streit über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe hat durch die Mesomeriebetrachtung insofern ein Ende gefunden, als die beiden (zum Beispiel beim Malachitgrün) zur Diskussion stehenden Formeln, die chinoide Ammoniumformel (I) und die Carbeniumformel (II) gleichberechtigt sind und mesomere Grenzformeln darstellen<sup>1, 2)</sup>. Direkte Beweise für diese Anschauung lassen sich nicht beibringen, dagegen könnte man gewisse Aussagen darüber erhalten, wenn es gelänge, eine der beiden mesomeren Grenzformeln auszuschließen.



Schon Th. Förster<sup>2)</sup> betonte bei der theoretischen Behandlung dieses Problems, daß I und II durchaus nicht gleichwertig sind, da I eine Bindung mehr enthält und deshalb energetisch bevorzugt ist. Da im vorliegenden Falle, bei

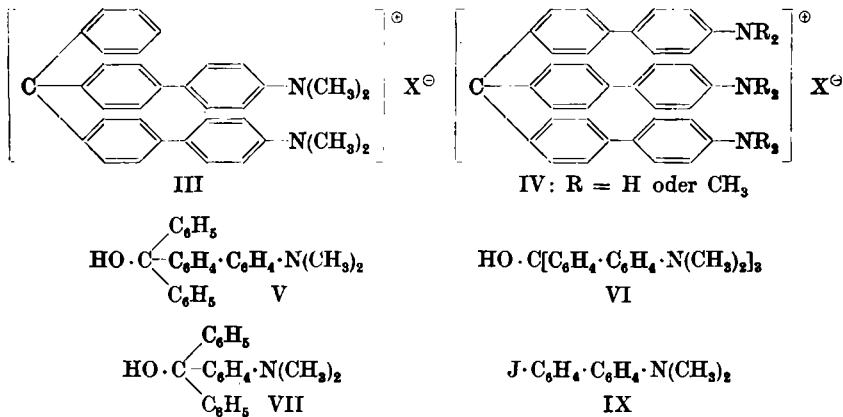
\*) Dissertat. Tübingen 1950, vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung in Bonn 23.-25. April 1950; s. *Angew. Chem.* 62, 336 [1950].

<sup>1)</sup> Siehe z.B. B. Eistert, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart 1938, S. 179 usw.; *Habilitationsschrift*, Heidelberg 1942, S. 30 usw. Auf die dort zitierten theoret. Vorstellungen von H. Kauffmann, W. König, H. E. Fierz, W. Dilthey u. R. Wizinger, E. Weitz, W. Madelung kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden.

<sup>2)</sup> Th. Förster, *Ztschr. Elektrochem.* 45, 567 [1939].

dem Malachitgrün-Kation, 2 mesomere Ammoniumstrukturen Ia u. Ib zur Verfügung stehen, werden sowohl der Grundzustand als auch der erste angeregte Zustand im wesentlichen aus Ia u. Ib gebildet; II ist von untergeordneter Bedeutung. Auch B. Eistert<sup>3)</sup> sieht in II nur ein „Durchgangs“-Stadium des mesomeren Ausgleichs.

Für einen Weg, auf dem wir eine der beiden mesomeren Formeln I bzw. II ausschließen wollten, war für uns zunächst die Kenntnis von Farbstoffen der Biphenylreihe vom Typ eines phenylhomologen Malachitgrüns (III) bzw. *p*-Fuchsins oder Kristallviolett (IV) notwendig. Darüber war zu Beginn unserer Untersuchungen, die durch den Krieg eine langjährige Unterbrechung erfahren hatten, noch kaum etwas bekannt<sup>4)</sup>; inzwischen erschien jedoch eine Arbeit von A. A. Morton u. W. H. Wood<sup>5)</sup>, die durch Kondensation von



Benzophenon bzw. Kohlensäureester und 4-Brom-4'-dimethylamino-biphenyl mit Hilfe von Natrium die Carbinole V u. VI dargestellt haben. VI ist ein amorphes Pulver, von dem es sehr zweifelhaft ist, ob es die angegebene Konstitution hat; es muß deshalb für unsere Betrachtungen ausscheiden. Zum Unterschied von 4-Dimethylamino-triphenyl-carbinol (VII) löst sich V farblos in verd. Säuren und gibt erst mit konz. Mineralsäuren die für Triaryl-carbinole charakteristische Halochromie. Da aber VII noch kein Farbstoff ist, kann daraus kein Schluß gezogen werden.

Wir versuchten deshalb zunächst das phenylhomologe Malachitgrün-carbinol (VIII) darzustellen. Der für das Malachitgrün übliche Weg ist dabei nicht gangbar, da sich *p*-Dimethylamino-biphenyl nicht mit Benzaldehyd kondensieren läßt<sup>6)</sup>. Es wurde deshalb zunächst das 4-Jod-4'-dimethylamino-biphenyl (IX) dargestellt und dieses nach A. A. Morton u. J. R. Stevens<sup>7)</sup>

<sup>3)</sup> Habilitationsschrift, Heidelberg 1942.

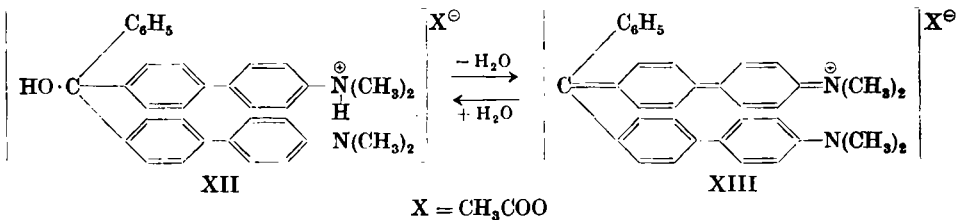
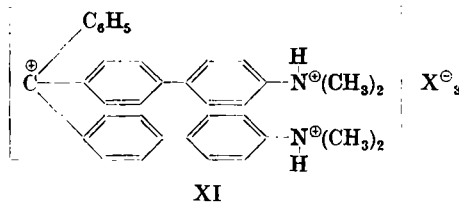
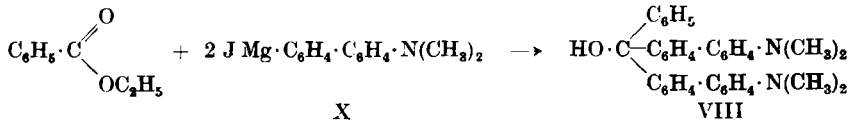
<sup>4)</sup> Die von W. Dilthey und Mitarbb. (Journ. prakt. Chem. [2] 134, 188 [1932]) beschriebenen Farbstoffe vom Malachitgrüntyp gehören nicht hierher, da bei ihnen lediglich der unsubstituierte Benzolkern durch Biphenyl ersetzt ist.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 61, 2902 [1939].

<sup>6)</sup> A. G. Banus u. J. F. Tomas, C. 1923 III, 1220.

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2244 [1931].

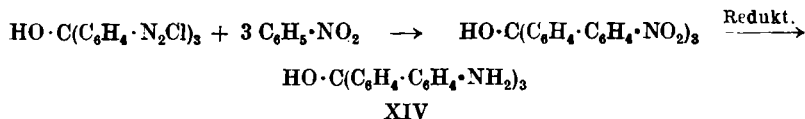
mit Benzoesäureester und Natrium umgesetzt, wobei jedoch nur amorphe Produkte erhalten werden konnten. Die Darstellung einer Lithium- oder Magnesiumverbindung aus IX ist deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil IX in Äther sehr schwer löslich ist und in siedendem Benzol, Dioxan und Isoamyläther mit Lithium oder Magnesium nicht reagiert. Dagegen ist Tetrahydrofuran ein geeignetes Lösungsmittel. Die Lithiumverbindung aus IX läßt sich zwar so nicht darstellen, da sie mit Tetrahydrofuran reagiert, dagegen erhielt man mit aktiviertem Magnesium die Grignardsche Magnesiumverbindung X, die in Tetrahydrofuran mit Benzoesäureester umgesetzt wurde. Es entsteht so VIII als gelber Stoff vom Schmp. 214–216°, der sich in konz. Schwefelsäure, konz. Überchlorsäure, aber auch in konz. Ameisensäure mit tieferer Farbe löst. Setzt man zu diesen Lösungen Wasser, so verschwindet die Färbung vollkommen, wie sich auch VIII in verd. Säuren farblos löst. Lösungen von VIII in Eisessig oder Essigsäureanhydrid sind ebenfalls farblos, werden aber beim Erhitzen grün bis blaugrün und beim Erkalten wieder farblos. Dieses Spiel läßt sich beliebig wiederholen, der Vorgang ist reversibel. Auch die an Kieselgel adsorbierte Substanz färbt sich bei vorsichtigem Erhitzen grün, doch tritt dann rasch Zersetzung ein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich mit konz. Mineralsäuren, aber auch mit der noch verhältnismäßig starken Ameisensäure die Carbeniumsalze XI bilden, mit der schwachen Essigsäure jedoch XII entsteht, das beim Erhitzen in das Farbsalz XIII übergeht. Dieses ist bei gewöhnl. Temperatur nicht beständig und geht durch Hydrolyse (bzw. Acetolyse) wieder in XII (bzw. dessen Essigsäureester) über.



Daß die Grünfärbung in Eisessig dem einsäurigen Farbsalz XIII entspricht, geht aus dem ganz analogen Verhalten des Malachitgrün-carbinols hervor. Dieses löst sich in konz. Überchlorsäure orangerot, in konz. Schwefelsäure und in konz. Ameisensäure gelb, in Eisessig dagegen – nun aber schon in der

Kälte! – tiefblau. Vergleicht man nun unsubstituierte Carbinole, so ist z. B. Tribiphenylcarbinol stärker basisch als Triphenylcarbinol und gibt dementsprechend schon mit weniger konz. Mineralsäuren Carbeniumsalze<sup>6)</sup>. Die Carbeniumstruktur wird also durch Einführung von Biphenylresten stabiler, d. h. energieärmer. Die chinoiden Struktur andererseits wird durch die Einführung des Biphenylrestes energiereicher, denn die Diphenochinongruppierung ist instabiler als die Benzochinongruppierung<sup>8)</sup>. Würde der Carbeniumstruktur (II) bei den Triphenylmethanfarbstoffen die entscheidende Bedeutung zukommen, wie z. B. die Dilthey-Wizingersche Theorie es annimmt, so sollte man demnach erwarten, daß Tribiphenylmethanfarbstoffe noch stabiler wären<sup>9)</sup>. Gerade das Gegenteil wäre zu erwarten, wenn die chinoiden Ammoniumstrukturen I für diese Farbstoffe maßgebend wären. Da der letztgenannte Fall den Tatsachen entspricht, folgt daraus, daß die Carbeniumstruktur in dem mesomeren System der Triphenylmethanfarbstoffe nur eine untergeordnete Rolle spielen kann und im wesentlichen eine Mesomerie zwischen den chinoiden Ammoniumstrukturen Ia u. Ib anzunehmen ist.

Da die Stabilität der Farbstoffe vom Malachitgrün zum Kristallviolett zunimmt, war zu erwarten, daß auch ein Phenylhomologes der Triaminotriphenylmethanreihe stabiler wäre. Wir haben deshalb versucht, ein phenylhomologes *p*-Rosanilin (XIV) durch Kupplung von diazotierten *p*-Rosanilin mit Nitrobenzol in neutraler bzw. schwach essigsaurer Lösung und Reduktion des entstandenen Kupplungsproduktes darzustellen<sup>10)</sup>:



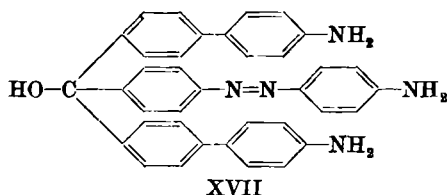
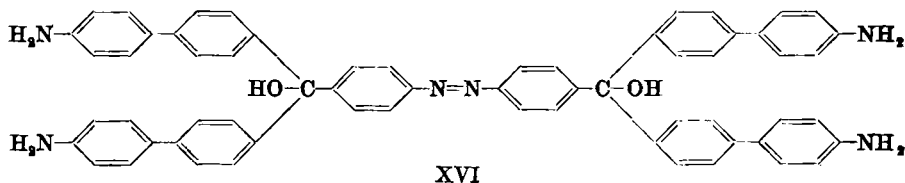
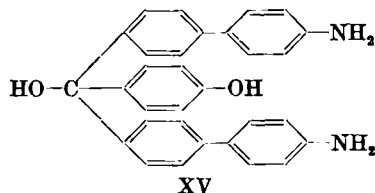
Bei der Umsetzung wird eine rotbraune, in allen Lösungsmitteln unlösliche Nitroverbindung erhalten, die sich mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Methanol reduzieren läßt. Aus der so erhaltenen tiefroten Lösung bildet sich durch Zusatz von Natriumcarbonat ein tiefroter Niederschlag, der die gefärbten Reduktionsprodukte an Zinnhydroxyden adsorbiert enthält. Durch Extraktion dieses Niederschlags mit organischen Lösungsmitteln ließen sich verschiedene Substanzen von den Zinnhydroxyden ablösen. Mit Aceton wurde ein dunkelviolettes Produkt erhalten, das über das Pikrat gereinigt werden konnte; der Analyse nach liegt das Pikrat von XV vor. Extrahiert man weiter mit Dioxan, so erhält man eine kirschrote Verbindung, deren Reinigung über das Oxalat möglich ist und in der der analytischen Zusammensetzung nach offenbar ein Salz von XVI vorliegt. Aus dem Rückstand läßt sich mit Methanol eine tief blaurot gefärbte Verbindung ablösen, die dunkelgefärbte, grünschillernde Blättchen bildet, welche dem *p*-Fuchsin täuschend ähnlich sind. Der Analyse nach liegt ein Chlorid von XVII vor, doch ist eine Azoverbindung dieser Art bei solchen Umsetzungen bis jetzt noch nicht aufgefunden worden, so daß wir die Formel XVII, wie auch die Formeln XV u. XVI mit Vorbehalt wiedergeben. Das Carbinol XIV konnte unter den Reduktionsprodukten nicht aufgefunden werden.

<sup>6)</sup> So ist Diphenochinon instabiler als Benzochinon, der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff viel reaktionsfähiger als der Thielesche Kohlenwasserstoff.

<sup>9)</sup> Darauf hat schon Morton hingewiesen, s. Anm. 7).

<sup>10)</sup> Die Kupplung erfolgt in *p*-Stellung zu der NO<sub>2</sub>-Gruppe; sie kann auch in *o*-Stellung eintreten, doch ist sie in *p*-Stellung wahrscheinlicher.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, es ist der spektrale Vergleich von Malachitgrün mit XIII, sowie die Darstellung von XIV geplant.



Hrn. Direktor Dr. Reppe, Bad. Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen, danken wir verbindlichst für die Überlassung von Tetrahydrofuran und anderen Chemikalien.

### Beschreibung der Versuche

#### 4-Jod-4'-amino-biphenyl

Darstellung nach P. Gelmo<sup>11)</sup> aus halbdiazotiertem Benzidin und Kaliumjodid, wobei in Abänderung der Vorschrift das Rohprodukt zunächst mit Äther extrahiert, um 4,4'-Dioxy-biphenyl und 4,4'-Dijod-biphenyl zu entfernen, und dann mit Natronlauge verrieben wurde, um 4-Oxy-4'-amino-biphenyl herauszulösen. Dann wurde das 4-Jod-4'-amino-biphenyl mit Äther extrahiert (Ausb. 40–45% d.Th., Schmp. 148–153°), i. Vak. destilliert (Sdp.<sub>2,3</sub> 234–236°; Sdp.<sub>1,6</sub> 205–206°) und dann abwechselnd aus Toluol und Alkohol umkristallisiert. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 166–167°.

#### 4-Jod-4'-dimethylamino-biphenyl (IX)

Eine Lösung von 29.5 g (0.1 Mol) 4-Jod-4'-amino-biphenyl in 1 l Methanol wird mit 60 g trockenem Kaliumcarbonat und 47 g (0.33 Mol) Methyljodid 4½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom Reaktionsprodukt ab, dampft die Methanollösung trocken, zerkleinert den Rückstand und das abfiltrierte Produkt und wäscht mehrere Male mit heißem Wasser aus; 31.0 g Rohprodukt (96% d.Th.) vom Schmp. 218°. Aus Benzol und dann aus Essigester (Aktivkohle) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 223–224°.

$C_{14}H_{14}NJ$  (323.2) Ber. N 4.33 J 39.27 Gef. N 4.45 J 39.05

#### Phenyl-bis-[4-dimethylamino-biphenyl-(4')]-carbinol (VIII)

Eine Lösung von 10 g IX in 75 ccm trockenem Tetrahydrofuran wird mit 2 g aktiviertem<sup>12)</sup> Magnesiumpulver unter intensivem Rühren in einer Stickstoffatmosphäre

<sup>11)</sup> B. 39, 4179 [1906].

<sup>12)</sup> H. Gilman u. R. H. Kirby, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 577 [1935].

24 Stdn. gekocht. Man gibt nun zu der grün fluoreszierenden Lösung langsam 4 g Benzoesäureäthylester, wobei sich die Fluoreszenz vertieft, und erhitzt unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre weitere 12 Stdn. zum Sieden. Nach 1 Stde. ist die Fluoreszenz verschwunden und die Lösung hat sich gelbbraun gefärbt. Man destilliert nun das Tetrahydrofuran weitgehend ab, verdünnt mit Wasser, fügt festes Ammoniumchlorid zu und läßt über Nacht stehen. Die abgetrennten, gelben Flocken werden abfiltriert und auf Ton getrocknet. Ausb. 10.3 g Rohprodukt (noch esterhaltig!) vom Schmp. 168–207°, die aus 500 ccm Toluol umkristallisiert werden, wobei zunächst eine geringe Menge einer bei 302–332° schmelzenden Substanz erhalten wird, die aus Toluol umkristallisiert fast farblose Flocken bildet; diese färben sich mit konz. Schwefelsäure blauviolett und gehen auf Zusatz von etwas Wasser mit blauvioletter Farbe in Lösung. Die Menge dieser Substanz reichte für weitere Reinigung und Analyse nicht aus. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge schieden sich mehrere Fraktionen vom Schmp. 196–208° (insgesamt 3.1 g = 40% d.Th.) ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol in bernsteingelben tropfenförmigen Gebilden vom Schmp. 214–216° erhalten wurden.

$C_{36}H_{34}ON_2$  (498.6) Ber. C 84.30 H 6.87 N 5.62 Gef. C 84.24 H 6.80 N 5.27

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure, konz. Überchlorsäure und konz. Ameisensäure mit tieferer Farbe. In heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid löst es sich mit grüner bis blaugrüner Farbe; die Farbe verschwindet beim Erkalten, tritt aber beim Erhitzen wieder auf. Geschmolzene Benzoesäure löst ebenfalls blaugrün, bei weiterem Erhitzen wird jedoch die Schmelze gelb und schließlich braun (Zersetzung!).

#### Kupplung von diazotiertem *p*-Rosanilin mit Nitrobenzol

25 g *p*-Rosanilin werden in einem Gemisch von 55 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst und mit 17.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser unter Eiskühlung diazotiert. Nach 2 Stdn. wird mit 150 g Nitrobenzol versetzt und unter intensivem Rühren eine Lösung von 75 g Natriumacetat in 150 ccm Wasser langsam zugetropft<sup>13)</sup>, wobei sich nach 48 Stdn. ein hellbraun gefärbtes Produkt abgeschieden hat. Man destilliert das überschüss. Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, wobei sich unter Stickstoffentwicklung noch mehr rotbraune Substanz abscheidet, saugt das Reaktionsprodukt ab, verreibt es zur Entfernung des entstandenen Aurins innig mit konz. Natronlauge und wäscht solange mit Wasser, bis das Waschwasser nur noch blaßrot gefärbt ist. Das so erhaltene Produkt besitzt keinen Schmelzpunkt und ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln; Ausb. 26–29 g.

#### Reduktion des Kupplungsprodukts

12.4 g Kupplungsprodukt werden in eine Lösung von 48 g Zinn(II)-chlorid (71-proz.) in 300 ccm Methanol und 50 ccm konz. Salzsäure langsam eingetragen, wobei sofort eine tiefrot gefärbte Lösung entsteht. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß, engt dann weitgehend ein und fällt noch heiß mit der ber. Menge Natriumcarbonatlösung<sup>14)</sup>. Der tiefrote körnige Niederschlag wird sofort abgesaugt und zunächst auf Ton, dann im Vakuumexsiccator getrocknet.

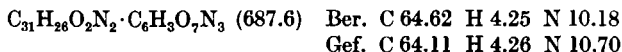
#### 4-Oxy-phenyl-bis-[4-amino-biphenyl-(4')]-carbinol (XV)

Das trockene feingepulverte Reduktionsprodukt wird mit Aceton im Soxhlet-Apparat solange extrahiert, bis das ablaufende Lösungsmittel nur noch schwach gefärbt ist. Man verdampft den Acetonextrakt, trocknet den Rückstand i. Vak. und erhält so 2.3 g schmierige dunkelviolette, an der Oberfläche metallisch glänzende Substanz, die in 10 ccm Eisessig gelöst und mit gesätt., wäbr. Pikrinsäure-Lösung gefällt wird. Das Pikrat wird durch Umfällen aus Acetonlösung mit Äther gereinigt und bildet ein schwarzblaues fein-

<sup>13)</sup> Nach J. Elks, J. W. Haworth u. D. H. Hey, Journ. chem. Soc. London 1940, 1284.

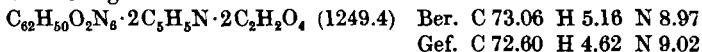
<sup>14)</sup> Bei Anwendung von Kaliumcarbonat oder eines Überschusses von Natriumcarbonat erhält man nur braune Produkte.

kristallines Pulver, das unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, wenig löslich in Methanol ist und über 400° schmilzt. Zur Analyse wurde die Substanz i. Hochvak. bei 100° getrocknet.



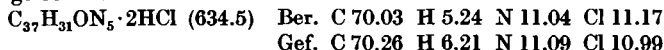
*p-p'*-Bis-{oxy-bis-[4-amino-biphenyl-(4')]-methyl}-azobenzol (XVI)

Man extrahiert den Rückstand der Acetonextraktion mit Dioxan, engt die tiefrote Lösung ein und versetzt mit der 4–5fachen Menge Äther. Nach 1–2 Tagen hat sich eine schmierige kirschrote, an der Oberfläche metallisch glänzende Substanz abgeschieden, die abgesaugt und in Eisessig gelöst wird. Man verdünnt mit Wasser und versetzt mit konz. Ammoniumoxalat-Lösung, wobei sich nach 1–2 Tagen feine dunkelrote, grün glänzende Nadeln abgeschieden haben, die sich durch Umfällen aus Pyridin-Lösung mit Chloroform reinigen lassen. Die Substanz ist unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Butylacetat und Dekalin, wenig löslich in Alkoholen, Eisessig und Tetrahydrofuran, sehr leicht löslich in Anilin und Pyridin und schmilzt über 400°. Zur Analyse wurde sie i. Hochvak. bei 80° getrocknet.



*p*-Amino-*p'*-{oxy-bis-[4-amino-biphenyl-(4')]-methyl}-azobenzol (XVII)

Der Rückstand der Dioxanextraktion wird weiter mit Methanol erschöpfend extrahiert, der kirschrote Methanolextrakt trockengedampft, der erhaltene Rückstand in sehr wenig Methanol gelöst und die Lösung mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach kurzem Stehenlassen scheiden sich dunkel gefärbte grünschillernde Blättchen (0.9 g) ab, die durch Lösen in Methanol und Fällen mit Benzol gereinigt werden. Die Substanz ist unlöslich in Chloroform, Butylacetat, Benzol und Tetralin, schwer löslich in Aceton und Cyclohexanon, leicht löslich in Alkoholen mit tieferer Farbe. Sie wurde zur Analyse i. Hochvak. getrocknet.



## 29. Fritz Micheel und Egon Dinkloh: Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen aus Proteinen und 1-Fluor-*d*-glucose (Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen, VIII. Mittel.\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1950)

Durch Umsatz von 1-Fluor-*d*-glucose mit verschiedenen Proteinen werden Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen erhalten.

Vor einiger Zeit wurden mehrere Methoden beschrieben, mit deren Hilfe es gelingt, Mono-, Oligo- und Polysaccharide bzw. deren Derivate durch biologisch mögliche Bindungen mit verschiedenen Proteinen zu kondensieren\*). Von der gebräuchlichsten Methode, Amino- oder Oxygruppen mit Hilfe von

\*) Frühere Mitteilungen: I.: F. Micheel u. H. Dörner, Ztschr. physiol. Chem. **280**, 92 [1944]; II.: F. Micheel, Angew. Chem. [A] **59**, 212 [1947]; III.: F. Micheel u. J. Ewers, Makromol. Chem. **3**, 200 [1949]; IV.: F. Micheel u. K. Schmidt, Makromol. Chem. **3**, 210 [1949]; V.: F. Micheel u. U. Heuer, Makromol. Chem. **3**, 217 [1949]; VI.: F. Micheel u. A. Beckmann, Makromol. Chem. **3**, 247 [1949]; VII.: F. Micheel u. B. Herold, Naturwiss. **36**, 157 [1949].