

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universitäten
Bonn und Zürich

Über die Additionsreaktionen einseitig positivierter Systeme¹⁾

Von R. Wizinger

(Eingegangen am 3. August 1939)

Im Jahre 1889 veröffentlichte L. Gattermann²⁾ eine merkwürdige Farbreaktion des Dianisyläthylens: Bläst man über das feste Dianisyläthylen Bromdampf, so wird es wundervoll rotviolett. Allein schon nach wenigen Augenblicken hellt sich die Farbe wieder auf. Man kann den Versuch einige Male wiederholen; schließlich aber tritt die schöne Farbreaktion nicht mehr ein.

Auf Veranlassung von P. Pfeiffer versuchte R. Wizinger in den Jahren 1922/23 diese Reaktion aufzuklären³⁾. Es wurde festgestellt, daß Dianisyläthylen mit Brom zunächst Bromdianisyläthylen (I) und Bromwasserstoff liefert. Bei erneuter Einwirkung von Brom tritt die violette Farbe wieder auf, und es entsteht Dibromdianisyläthylen (II). Auch dieses zeigt mit Brom wieder Violettfärbung; die weitere Reaktion mit Brom führt nun zu einem kernsubstituierten Produkt (III). Mit der Bildung dieses Körpers hört die Farberscheinung mit Brom auf (vgl. nachstehende Formel I—III).

Eine Erklärung dafür zu finden, warum das Dianisyläthylen, anstatt ein normales Äthylendibromid zu bilden, in

¹⁾ Diese Abhandlung entspricht weitgehend den Ausführungen auf der Chemiedozententagung in Basel am 6. 12. 1935 [vgl. *Angew. Chem.* **49**, 25 (1936)] und in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 9. 3. 1936.

²⁾ L. Gattermann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **22**, 1131 (1889).

³⁾ R. Wizinger, *Diss. Bonn* 1924.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über beiderseitig positiviert Äthylene¹⁾ gelang es auch, mit Hilfe der neuen Anschauungen über Konstitution und Farbe sehr bald (1925) die Farbreaktion des Dianisyläthylens mit Brom aufzuklären²⁾ und eine neue Theorie über den Mechanismus der Substitutionsvorgänge und das Wesen des aromatischen Charakters aufzustellen. In der Folgezeit wurde von R. Wizinger mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern diese Theorie experimentell überprüft und weiter ausgebaut.

Im folgenden soll nun ein Überblick über diese Untersuchungen gegeben werden. An dieser Stelle sollen nur die allgemeinen Zusammenhänge geschildert werden. Die eingehendere Darlegung der experimentellen Ergebnisse und theoretischer Einzelfragen soll besonderen Veröffentlichungen vorbehalten bleiben.

Das Additionsvermögen eines Äthylens wird durch die vorhandenen Substituenten bestimmt. Wir wollen hier das Verhalten der einseitig positivierten Äthylene betrachten.

Positivierend wirken die Gruppen CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$ u. a., ferner die Kombinationen dieser Gruppen mit amphoterer Auxochromen (Aryle und Vinylengruppen), z. B. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$, schließlich auch die amphoterer Auxochrome selbst³⁾. Positivierende Gruppen befähigen das mit ihnen verknüpfte Atom, in den positiv ionoiden Zustand überzugehen⁴⁾. Durch schrittweise Einführung positivierender Gruppen gelingt es, den elektropositiven Charakter eines Systems immer mehr zu steigern. Es lassen sich dann die gleichen Vorgänge beobachten wie bei den Verbindungen verschieden stark positiver Metalle. Bei schwacher Positivierung ionisieren nur die Verbindungen mit den Resten

¹⁾ R. Wizinger, *Angew. Chem.* **40**, 675 (1927); R. Wizinger u. J. Fontaine, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 1377 (1927).

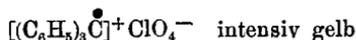
²⁾ R. Wizinger, *Angew. Chem.* **39**, 564 (1926); Habilitationsschrift, Bonn 1927; P. Pfeiffer u. R. Wizinger, *Ann. Chem.* **461**, 132 (1928).

³⁾ Vgl. hierzu: *Organische Farbstoffe* S. 24–38.

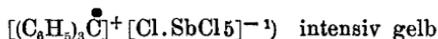
⁴⁾ Elektronentheoretisch gesprochen sind positivierende Gruppen solche, welche die Elektronen des Nachbaratoms weniger beanspruchen als Wasserstoff dies tut; sie sind Elektronenspender oder Elektronenlockernde Gruppen.

starker Säuren z. B. die Perchlorate, Sulfate, Halogenide; Verbindungen mit den Resten schwacher Säuren wie $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{CN}$ ionisieren nicht. Mit steigender Positivierung ionisieren auch die Derivate schwacher Säuren, schließlich sogar die Cyanide, Carbonate, Hydroxyde.

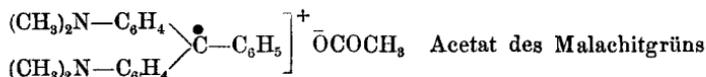
Vom Triphenylcarbinol leiten sich nur mit sehr starken Säuren ionisierte Carbeniumsalze ab, z. B.:



Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse ein. Das Triphenylchloromethan ist unter gewöhnlichen Umständen noch nicht ionoid, kann aber in flüssigem SO_2 oder durch Komplexbildung zur Ionisation gebracht werden wie in



Leichter schon ionisieren die Derivate des Trianisylcarbinols; das Acetat $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-)_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$ ist aber noch nicht ionoid. Dagegen erhalten wir bei Einführung von zwei Dimethylaminogruppen schon ein salzartiges Acetat:



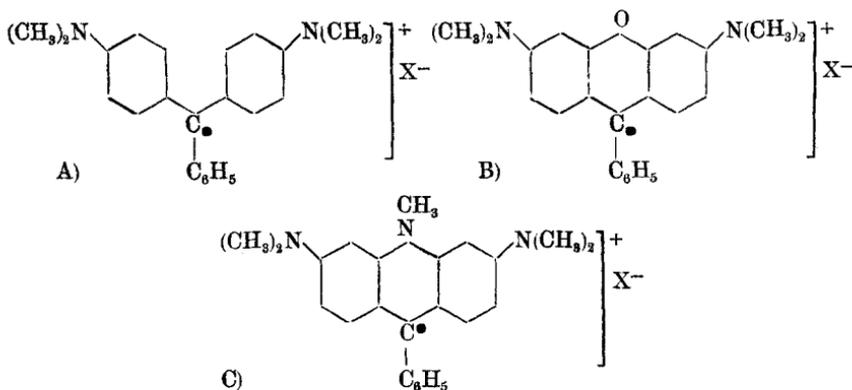
Mit Alkali geht dieses Salz in wenigen Augenblicken in das nichtionoides Carbinol über.

Ringschluß durch $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}-$ in *o*-Stellung zum Zentralatom bewirkt eine beträchtliche Verstärkung der Ionenbeständigkeit²⁾. Im Gegensatz zum Triphenylcarbeniumsalz A (Malachitgrün) sind die Xanthen- und Acridinderivate B und C (Rosamin und Acridinorange) schon gegen verdünntes Alkali beständig.

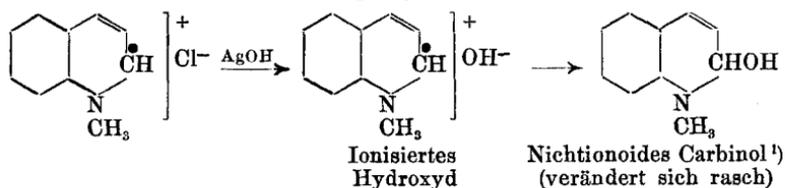
Noch wesentlich stärker wirkt der Ringschluß durch $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}-$ in unmittelbarer Bindung an das positiv ionoide C-Atom wie in den Pyrylium- und besonders in den Pyridinium- und Chinoliniumsalzen. Hier ist die Positivierung so stark, daß auch die Salze schwacher Säuren, z. B. die Carbonate, hydrolysenbeständig sind. Auf Zusatz von Silberhydroxyd zu den Chloriden entsteht sogar zunächst das ionisierte stark

¹⁾ Gomberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1822 (1902).

²⁾ Vgl. hierzu: Organische Farbstoffe, S. 40–44.

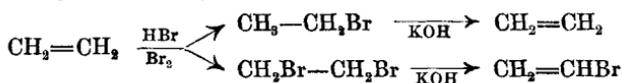


alkalisch reagierende Hydroxyd, das erst ganz allmählich in die nichtionide Form übergeht, z. B.:



Analog verhalten sich die Salze der Indolin-, Oxazol-, Thiazol- und Selenazolreihe.

Einfach gebaute Äthylene addieren Halogenwasserstoff, Säuren, Brom usw. bekanntlich unter Bildung nichtionider Verbindungen von Estercharakter, die durchaus beständig sind. Erst unter Einwirkung von alkoholischem Kali u. ä. findet Abspaltung von Halogenwasserstoff statt:



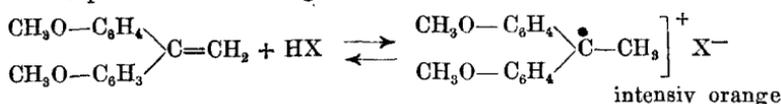
Dagegen bilden einseitig positiviert Äthylene mit Halogenwasserstoff und ganz allgemein mit Säuren HX nicht Verbindungen von Estercharakter, sondern salzartige Verbindungen, nämlich Methylcarbeniumsalze²⁾:

¹⁾ Dieser Vorgang wurde bisher fälschlich als „Umlagerung“ einer Ammoniumbase in ein Carbinol gedeutet. Im Ion beansprucht das Carbenium-C-Atom die Elektronen des Stickstoffs stark, während im Carbinol die Hydroxylgruppe den Elektronenmangel des C-Atoms befriedigt.

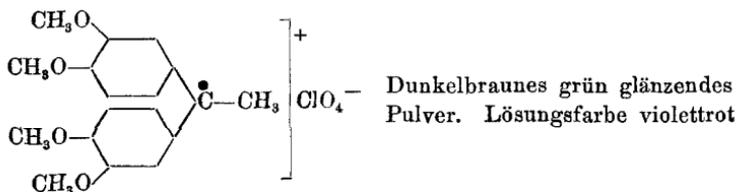
²⁾ Vgl. J. prakt. Chem. 153, 131 ff. (1939).



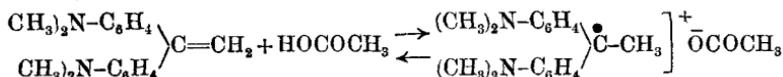
Diphenyläthylen und Dianisyläthylen bilden nur mit Überchlorsäure, Schwefelsäure u. a. sehr starken Säuren Methylcarbeniumsalze, die aber beim Verdünnen der Säure sofort weitgehend in ihre Komponenten aufgespalten werden. Der Schwerpunkt des Gleichgewichtes



liegt also noch weitgehend auf der linken Seite. Mit schwachen Säuren wie Essigsäure bildet sich noch kein Methylcarbeniumsalz. In festem Zustand wurde ein Methylcarbeniumsalz bei den beiden genannten Äthylenen noch nicht isoliert, wohl aber wurde aus dem etwas stärker positivierten Diveratryläthylen ein Perchlorat gefaßt¹⁾:



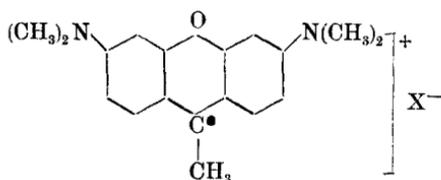
In Eisessig zerfällt es nach kurzer Zeit, in Alkohol sofort. Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gibt schon mit Eisessig bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ein tiefblaues Methylcarbeniumacetat



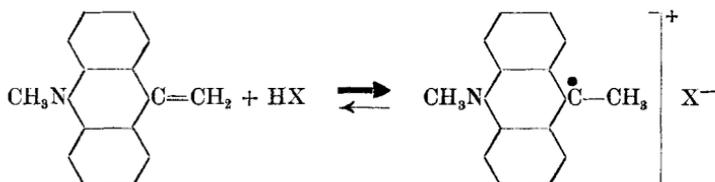
Durch Zusatz von viel Wasser wird aber schließlich die Säure vollständig abgespalten.

Führen wir in o-Stellung zum Zentralatom einen Ring-schluß durch -O- oder -NR- ein, so wird die Beständigkeit der Methylcarbeniumsalze sehr beträchtlich gesteigert. Das dem soeben angeführten Tetramethyldiaminodiphenyl-methylcarbeniumsalz entsprechende Xanthenderivat

¹⁾ P. Dreyfuss, Diss. Bonn 1933.

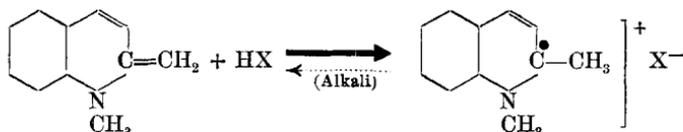


das sogenannte Methylpyronin¹⁾ ist schon durchaus hydrolysenbeständig. Sogar einzelne auxochromfreie Methylcarbeniumsalze der Xanthen- und Acridinreihe sind leicht zu fassen. So ist, wenigstens bei den Salzen starker Säuren, auch in wäßriger Lösung das Gleichgewicht



weitestgehend nach der Methylcarbeniumseite verschoben.

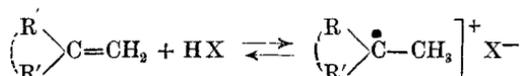
Bei unmittelbarer Bindung der ringschließenden Gruppe an das Carbenium-C-Atom sind die Methylcarbeniumsalze, auch diejenigen schwacher Säuren, noch beständiger. In der Lösung der Methylcarbeniumsalze ist freies Äthylen höchstens in Spuren vorhanden:



Um das Gleichgewicht zugunsten des Äthylens zu verschieben, muß Alkali zugesetzt werden.

Aus dieser Zusammenstellung, die sich leicht durch weitere Beispiele vergrößern ließe, geht folgende Beziehung klar hervor: Mit steigender Positivierung steigt die Beständigkeit der Methylcarbeniumsalze, bzw. ein einseitig positiviertes Äthylen addiert Säuren um so leichter nichtionoid-ionoid, je stärker die Positivierung ist. Mit steigender Positivierung verschiebt sich das Gleichgewicht

¹⁾ R. Möhlau u. P. Koch, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2895 (1894); K. Messner, Diss. Bonn 1936.

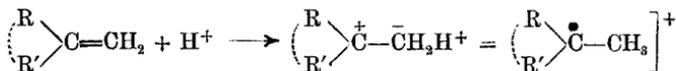


zugunsten des Methylcarbeniumsalzes.

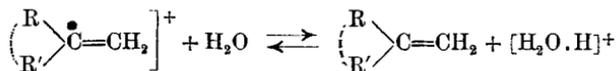
Elektronentheoretisch bedeutet dies:

Mit steigender Positivierung des α -C-Atoms eines Äthylens steigt die Protonenaffinität des β -C-Atoms.

Je größer die Protonenaffinität des β -C-Atoms ist, um so leichter vermag es einem Molekül HX das Proton zu entziehen. Dianisyläthylen kann wohl dem leicht dissoziierenden Molekül HClO_4 ein Proton entziehen, nicht aber dem schwer dissoziierenden HOCOCH_3 . Tetramethyldiaminodiphenyläthylen entzieht auch dem Essigsäuremolekül das Proton. Bei der Anlagerung des Protons an das β -C-Atom wird durch die Anziehungskraft des Protons auf Elektronen die Doppelbindung polarisiert:



Damit entsteht am α -C-Atom Elektronenmangel. Sind R und R' stark positivierende, d. h. Elektronen spendende Gruppen, so gleichen sie diesen Elektronenmangel aus. Das Carbenium-C-Atom beansprucht dann die Elektronen der Methylgruppe wenig; das Proton ist fest gebunden, das Carbeniumsalz hydrolysenbeständig. Sind aber R und R' schwach positivierende Gruppen, so bleibt am Carbenium-C-Atom ein fühlbarer Elektronenmangel bestehen. Das Carbenium-C-Atom beansprucht dann die Elektronen der Methylgruppe stark, und diese können nun ihrerseits das Proton nur schwach anziehen. Es wird beim Zusammentreffen mit dem Anion oder einem anderen Protonenacceptor z. B. HOH mehr oder weniger leicht wieder abgespalten:



Die für die Addition von HX festgestellte Beziehung bildet nur einen kleinen Ausschnitt aus einer ganz umfassenden Gesetzmäßigkeit. Genau wie HX von einseitig positivierten Äthylenen nichtionoid-ionoid addiert wird, werden auch ganz allgemein Moleküle AX nichtionoid-ionoid angelagert.

Hierbei kann — grundsätzlich wenigstens — X jeder beliebige Rest sein, der in ein negatives Ion übergehen kann, und A jeder Rest, der sich nichtionoid an Kohlenstoff zu addieren vermag.

X kann also sein: $-\text{ClO}_4$, $-\text{SO}_4\text{H}$, $-\text{J}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{OCOCH}_3$, schließlich auch $-\text{CN}$ und $-\text{OH}$.

A kann sein außer $\text{H}-$: $\text{J}-$, $\text{Br}-$, $\text{Cl}-$, $\text{ON}-$, $\text{O}_2\text{N}-$, $\text{R}-\text{CO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-$, $\text{R}-\text{SO}_2-$, $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2-$, CH_3- u. a. m., schließlich auch ein zur Komplexbildung befähigtes Metallatom.

Beispiele von AX sind: HCl , $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{Br}-\text{Br}$, $\text{J}-\text{J}$, $\text{J}-\text{Cl}$, ONCl , ONOSO_3H , $\text{O}_2\text{N}-\text{ONO}_2$, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{O}_2\text{N}-\text{OCOCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{Cl}$, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2]^+\text{Cl}^-$, $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{Cl}$ (Pikrylchlorid), $\text{Cl}-\text{CN}$, schließlich sogar CH_3-J , $\text{H}-\text{OH}$, MeX_n .
Noch zahlreiche andere Kombinationen sind denkbar.

Je stärker das α -C-Atom eines Äthylens positiviert ist, um so leichter muß die Addition von AX erfolgen zu einem Carbeniumsalz, nun aber nicht mehr zu einem einfachen Methylcarbeniumsalz, sondern zu einem in der Methylgruppe substituierten Carbeniumsalz:

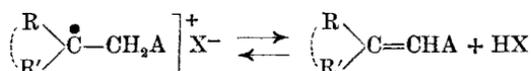


Natürlich ist die Möglichkeit zur Bildung derartiger Salze weitgehend abhängig von der Natur des Moleküls AX. Sie erfolgt um so leichter, je leichter sich der Rest A an Kohlenstoff zu addieren vermag, und je leichter X in den negativ ionoiden Zustand übergehen kann. Sehr leicht erfolgt die Addition von $\text{Cl}-\text{Cl}$, schwerer die von $\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$, noch schwieriger die von $\text{R}-\text{CO}-\text{OCO}-\text{R}$, sehr schwer und nur bei besonders stark positivierten Äthylenen diejenige von CH_3J oder gar von $\text{H}-\text{OH}$.

Hinsichtlich der Beständigkeit der substituierten Methylcarbeniumsalze müssen grundsätzlich die gleichen Beziehungen gelten wie bei den unsubstituierten Methylcarbeniumsalzen. Aus stark positivierten Äthylenen werden beständige Additionsprodukte erhalten, die leicht zu fassen sind. Genau wie aber für schwächer positivierte Methylcarbeniumsalze das Gleichgewicht gilt:



stellt sich auch bei den substituierten Methylcarbeniumsalzen aus schwächer positivierten Äthylenen das entsprechende Gleichgewicht ein:

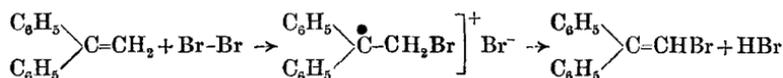


Es findet also selbsttätig Abspaltung von HX statt. Hierbei ist aber nicht das ursprüngliche Äthylen wieder entstanden, sondern ein Substitutionsprodukt, genau wie bei den Substitutionsreaktionen am Benzol und seinen Derivaten. Diese einseitig schwach positivierten Äthylene haben somit völlig aromatischen Charakter.

Der typisch aromatische Charakter ist aber nur dann vorhanden, wenn die Positivierung des α -C-Atoms nicht zu stark ist. Denn dann sind, wie bereits betont, die Additionsprodukte schon so beständig, daß selbsttätige Abspaltung von HX nicht mehr stattfindet. Die Reaktion bleibt dann beim nichtionoiden Zwischenprodukt stehen. Um zu Substitutionsprodukten zu gelangen, müssen hier schon säureabspaltende Mittel genommen werden. Die stark positivierten Äthylene haben somit den typischen aromatischen Zustand bereits überschritten.

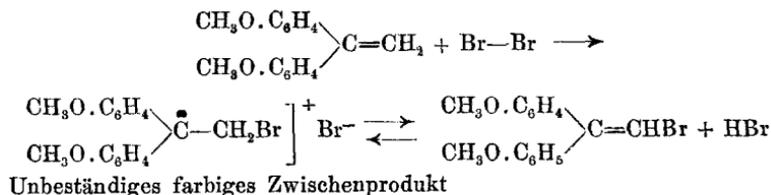
Durch schrittweise Steigerung der Positivierung hat man es somit weitgehend in der Hand, die Beständigkeit der nichtionoid-ionoiden Zwischenstufen immer mehr zu erhöhen, so daß man sie schließlich isolieren oder wenigstens gut beobachten kann. Auf diese Weise läßt sich der Mechanismus der Substitutionsreaktionen genau verfolgen.

Wenn Diphenyläthylen mit Brom zusammengebracht wird, bildet sich augenblicklich das Substitutionsprodukt unter HBr-Abspaltung:



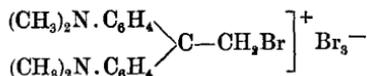
Dianisyläthylen gibt ein schon etwas beständigeres Zwischenprodukt. Man kann es deutlich beobachten, wenn man Bromdampf über auf festes Dianisyläthylen einwirken läßt. So

findet die reizvolle Beobachtung Gattermanns, von der der ganze Arbeitszyklus seinen Ausgang nahm, ihre Erklärung:



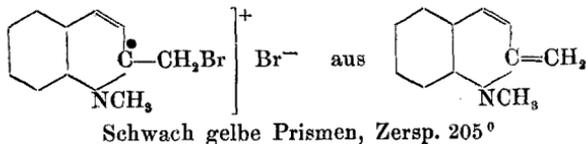
Eine Lösung des Brommethylcarbeniumsalzes läßt sich bequem erhalten, wenn man durch überschüssigen Bromwasserstoff das Gleichgewicht zugunsten des Carbeniumsalzes verschiebt, d. h. wenn man die Bromierung in Eisessig-Bromwasserstoff vornimmt. Die durchaus haltbare Lösung ist schön karminrot.

Durch weitere Positivierung verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr zugunsten des Bromomethylcarbeniumsalzes. Beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen kann man durch Zusammengeben der Komponenten in Äther, wie eingangs erwähnt, ein Tetrabromid, das Carbeniumsalz, in fester Form fassen. Seine Konstitution ist nunmehr klar; es ist ein Bromo-perbromid:



Das Perbromidion läßt sich durch doppelten Umsatz gegen andere Ionen wie ClO_4^- , NO_3^- austauschen¹⁾. Das Perbromid ist nicht sehr beständig.

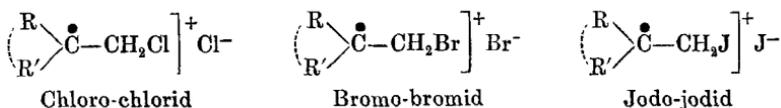
Dagegen ist das Bromo-bromid I auch in wäßriger Lösung schon recht beständig²⁾:



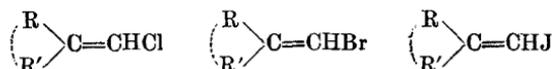
¹⁾ P. Pfeiffer u. R. Wizinger, Ann. Chem. **461**, 136 (1928)
P. Pfeiffer u. P. Schneider, J. prakt. Chem. [2] **129**, 129 (1931);
R. Wizinger, unveröffentlicht.

²⁾ E. Rosenhauer, J. prakt. Chem. (2) **107**, 232 (1924).

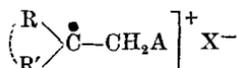
Durch geeignete Auswahl der Äthylene gelingt es, eine ganze Anzahl von Bomo-bromiden, Chloro-chloriden und Jodo-jodiden herzustellen¹⁾:



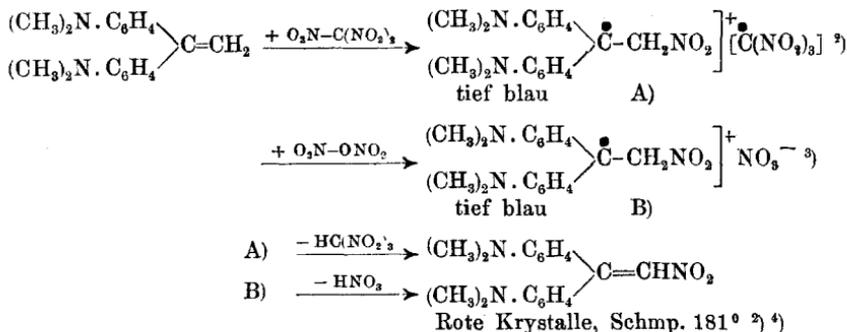
Aus diesen sind durch Entzug von Halogenwasserstoff die entsprechenden halogenisierten Äthylene zugänglich²⁾:



Es hat sich tatsächlich ergeben, daß alle Substitutionsreaktionen mit Stoffen der Zusammensetzung AX nach dem gleichen Schema verlaufen. Die Zwischenprodukte haben stets die Zusammensetzung



So verläuft die Nitrierung des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens mit Tetranitromethan und mit Salpetersäureanhydrid in folgender Weise:



In manchen Fällen können die Carbeniumsalze eine tau-tomere Umlagerung erfahren, und zwar dann, wenn der Rest A eine Stelle enthält, welche leicht Protonen anzulagern vermag.

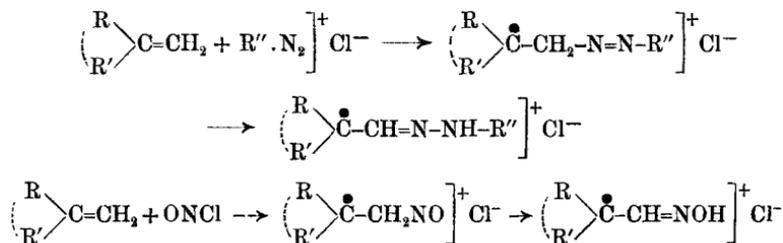
¹⁾ K. Dickhaus, Diss. Bonn 1938; R. Wizinger, unveröffentlicht.

²⁾ J. Bulich, Diss. Bonn 1933.

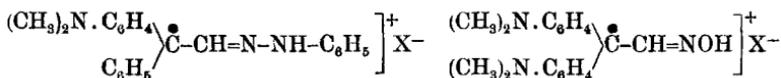
³⁾ R. Wizinger u. J. Fontaine, unveröffentlicht.

⁴⁾ W. Josten, Diss. Bonn 1938.

Dies ist der Fall bei den Einwirkungsprodukten von Diazoniumsalzen und von Nitrosylchlorid oder von Natriumnitrit und Säure auf unsere Äthylene:



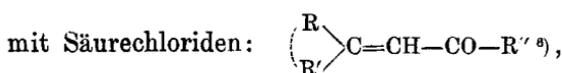
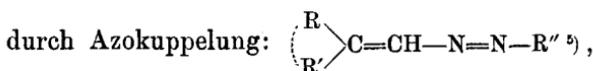
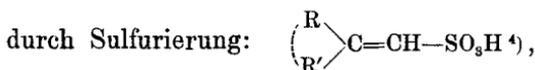
z. B.:



Perchlorat: Goldig grün glänzende
Krystalle. Lösung blaugrün¹⁾

Perchlorat: Metallisch grün
glänzende Nadeln. Lösung
tiefgrün²⁾

An den einseitig positivierten Athylen lassen sich sämtliche Substitutionsreaktionen durchführen wie am Benzol, den Phenolen und Aminen. Daher ist nun eine ganze Reihe interessanter Körperklassen gut zugänglich geworden, wie z. B.



¹⁾ B. Cyriax, Diss. Bonn 1935.

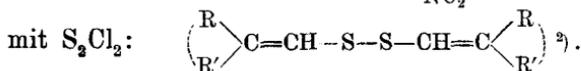
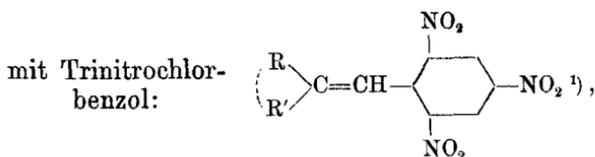
²⁾ K. Messner, Diss. Bonn 1936.

³⁾ J. Bulich, Diss. Bonn 1933; W. Josten, Diss. Bonn 1938.

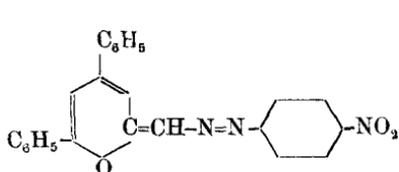
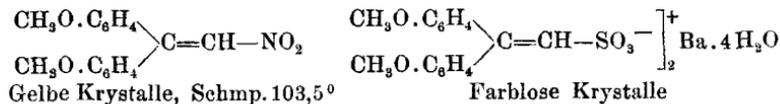
⁴⁾ H. Günther, Diss. Bonn 1937.

⁵⁾ R. Wizinger u. Auguste Grüne, unveröffentlicht; F.P. 769 113, A.P. 2029 647; B. Cyriax, Diss. Bonn 1935; K. Riemer, Diss. Bonn 1938.

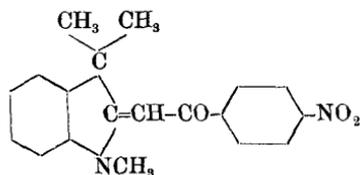
⁶⁾ M. Coenen, Diss. Bonn 1935.



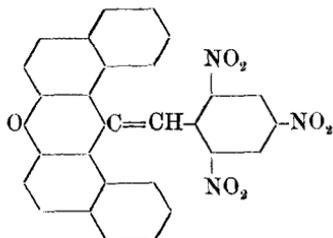
Von der großen Zahl neu hergestellter Verbindungen seien nur einige wenige angeführt:



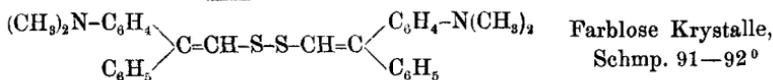
Schwarzviolette Krystalle,
Benzollösung violettrot



Intensiv gelb, Schmp. 192°



Dunkelrote Krystalle,
Zersp. 265°



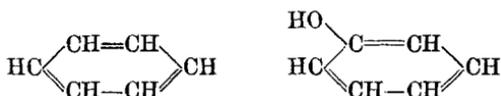
Aus dem Gesagten geht hervor, daß Äthylene, welche einseitig mäßig stark positiviert sind, oder allgemeiner ausgedrückt, daß Äthylene mit mäßig starker Protonenaffinität ausgesprochenen aromatischen Charakter besitzen. Der aromatische Charakter ist also nicht an die ringförmige Struktur gebunden, wie sie beim Benzol vorliegt. Es ist vielmehr so, daß das

¹⁾ M. Coenen, Diss. Bonn 1935; R. Wizinger u. M. Coenen, J. prakt. Chem. 153, 127 (1939).

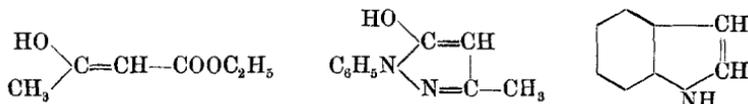
²⁾ H. Debrus, Diss. Bonn 1938.

Benzol, die Phenole und die aromatischen Amine nur eine Unterabteilung der mäßig stark positivierten Äthylenderivate bilden. Freilich ist diese Unterabteilung wegen der großen Zahl der verhältnismäßig bequem zugänglichen Derivate von mannigfacher Anwendbarkeit besonders wichtig.

Im Benzol erfolgt die schwache Positivierung durch das amphotere Auxochrom $-\text{CH}=\text{CH}-$, im Phenol durch das amphotere Auxochrom und das positivierende Auxochrom $-\text{OH}$:

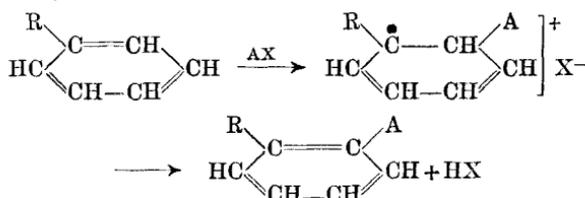


Nicht der Benzolreihe angehörende Verbindungen mit aromatischem Charakter sind z. B. die Enolform des Acetessigesters, das Phenylmethylpyrazolon und das Indol:



Im Acetessigeste wird die Positivierung hervorgerufen durch $\text{HO}-$ und CH_3- , im Phenylmethylpyrazolon durch $\text{HO}-$ und die ringschließende Gruppe $-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5-$, im Indol wiederum durch eine ringschließende Phenylaminogruppe¹⁾.

Im Benzol und seinen Derivaten verläuft die Substitution ganz entsprechend wie bei den nichtcyclischen einseitig positivierten Äthylenderivaten nach folgendem Schema (für die Orthosubstitution):



Bei den einfachen Benzolderivaten fallen die ioniden Zwischenprodukte wegen ihrer Kurzlebigkeit und geringen

¹⁾ Auf die Wirkung der Carbonylgruppe im Acetessigeste und der Azomethingruppe im Phenylmethylpyrazolon (Herabsetzung der Protonenaffinität) soll hier nicht eingegangen werden.

Farbtiefe meist nicht auf. Bei geeignet zusammengesetzten Derivaten jedoch sind sie deutlich zu beobachten¹⁾.

Schon 1925 hatte Meerwein die Anschauung vertreten, daß die Substitution beim Benzol über ein nichtionoid-ionoides Zwischenprodukt verlaufen müsse²⁾. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist nunmehr erbracht. Das Auftreten einer ionoiden Zwischenstufe ist für das Eintreten der Substitution deshalb unerlässlich, weil wie oben (S. 8) gezeigt wurde, erst unter dem Einfluß des Carbenium-C-Atoms der Wasserstoff am Nachbaratom beweglich wird.

Das mit der Konstitution von Cyclohexatrienen auf den ersten Blick unvereinbare gesättigte Verhalten des Benzols und seiner Derivate hängt mit der Tatsache zusammen, daß es zwei Möglichkeiten der gleich spannungsfreien, d. h. besonders energiearmen und beständigen Anordnung von Kohlenstoffatomen gibt: einmal die räumliche Anordnung in den Ecken eines symmetrischen Tetraeders, wie sie im Diamanten und in Methanderivaten mit vier gleichen Liganden vorliegt — hier umschließen drei C-Atome spannungsfrei einen Winkel von $109^{\circ}, 28'$ —, sodann die ebene Anordnung in den Ecken regulärer Sechsecke, wie sie im Graphit, im Benzol und in symmetrischen Carbeniumionen vorliegt, wo sich am C-Atom nur drei Liganden befinden; hier umschließen drei C-Atome spannungsfrei einen Winkel von 120° . Diamant und Graphit haben praktisch die gleiche Verbrennungswärme.³⁾

Der ungesättigte Charakter des Cyclooctatetraens erklärt sich daher, daß der Winkel des ebenen Achtecks 135° beträgt, also nicht spannungsfrei sein kann. Durch Übergang in nicht ebene gesättigte Derivate weicht dieses System bei Additionsreaktionen diesem Zwangszustand aus.

Wie nun schon mehrfach betont, hat die Positivierung des α -C-Atoms eines Äthylens erhöhte Protonenaffinität des β -C-Atoms zur Folge. Infolgedessen muß ein sehr stark positiviertes Äthylen im wesentlichen alle Reaktionen zeigen, wie

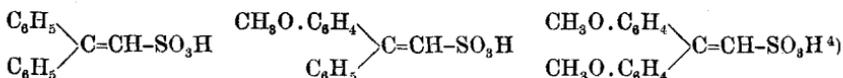
¹⁾ Z. B. beim Trianisylbenzol. Vgl. hierzu P. Pfeiffer u. R. Wizinger, a. a. O.

²⁾ H. Meerwein, *Angew. Chem.* **38**, 816 (1925).

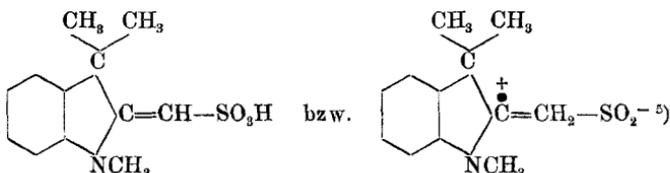
³⁾ Über die Ursache von Farbe und Leitfähigkeit des Graphits vgl. *Organ. Farbstoffe*, S. 35 u. LX.

andere Gruppen mit starker Protonenaffinität¹⁾, d. h. wie die Anionen HO⁻, NC⁻, SO₃⁻, ferner wie NH₃ und OH₂, d. h. es muß sich an Ansolvosäuren²⁾, also an SO₃, SO₂, sogar an CO₂, ferner an Metall- und Metalloidhalogenide, wie SnCl₄, AlCl₃, ZnCl₂, SbCl₃, SbCl₅ usw. addieren können, schließlich muß es sogar wie Ammoniak oder Wasser zur Komplexsalzbildung befähigt werden. Dies ist in der Tat der Fall.

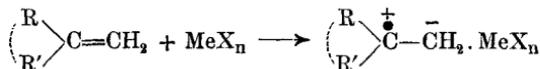
Beim Behandeln mit dem Additionsprodukt von SO₃ an Pyridin³⁾, also bei Abwesenheit von freier Schwefelsäure läßt sich SO₃ leicht an einseitig positivierte Äthylene anlagern, wobei Sulfosäuren entstehen, z. B.:



Die Anlagerung von SO₂ gelingt erst bei starker Positivierung. So bildet das Trimethylmethylenindolin mit SO₂ eine Sulfinsäure:



Auch mit SnCl₄, AlCl₃, ZnCl₂ und anderen Halogeniden wurden Additionsprodukte beobachtet. Die Additionsprodukte an Diaryläthylene sind tiefarbig, denn wie bei der Anlagerung von Protonen findet auch hier eine Polarisierung der Äthylenbindung statt:



Erwähnt sei das Additionsprodukt von Aluminiumbromid an Methylendinaphthoxanthen (auch das entsprechende Chlorid und Jodid wurde gefaßt):

¹⁾ Vgl. auch R. Wizinger u. M. Coenen, a. a. O.

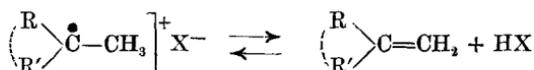
²⁾ H. Meerwein, Ann. Chem. 455, 227 (1927).

³⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1166, 1976 (1926); 64, 1502 (1931).

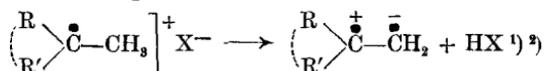
⁴⁾ H. Günther, Diss. Bonn 1937.

⁵⁾ St. Krämer, Diss. Bonn 1938.

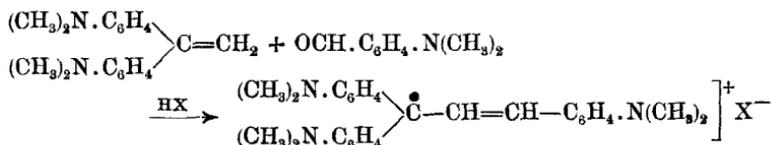
Abwesenheit von Säure. Wohl ist in einer derartigen sauren Lösung entsprechend dem wiederholt erwähnten Gleichgewicht



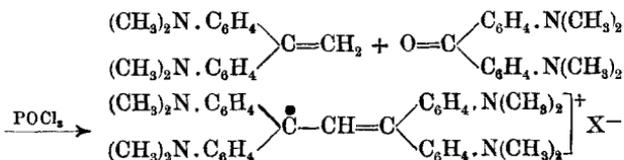
stets etwas freies Äthylen vorhanden, auf jeden Fall ist aber in der sauren Lösung weniger Äthylen vorhanden als bei Abwesenheit von Säure. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit bei Anwesenheit von Säure ist vielmehr so zu erklären, daß bei der Abspaltung des Protons aus dem Methylcarbeniumion im ersten Augenblick, wenn auch nur für außerordentlich kurze Zeit, das Äthylen in stark polarisierter und damit besonders reaktionsfähiger Form vorliegt:



Durch diese Kondensationsreaktionen ist eine große Zahl neuartiger Methinfarbstoffe zugänglich geworden³⁾. So bilden sich aus Diaryläthylenen und aromatischen Aldehyden Triarylmonovinylencarbeniumsalze, z. B.:



Durch Kondensation mit aromatischen Ketonen werden Tetraarylmonovinylencarbeniumsalze erhalten, z. B.:

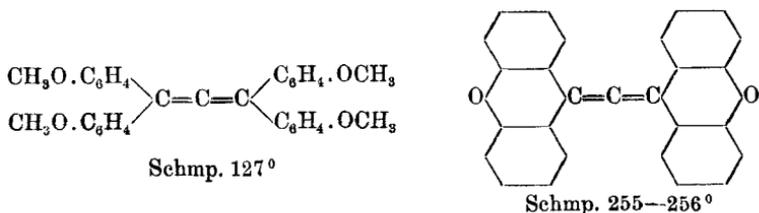


¹ Vgl. hierzu A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935 u. B. Cyriax, Diss. Bonn 1935.

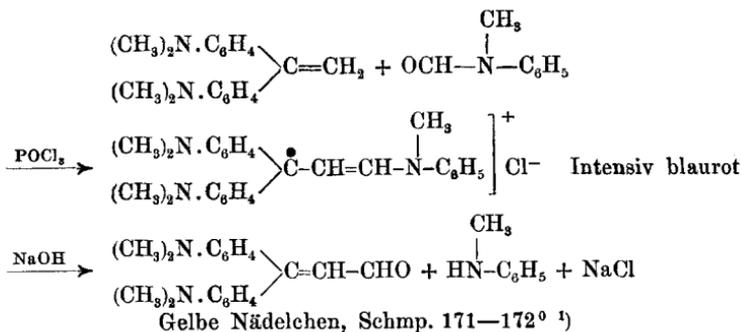
² Vgl. die Beobachtungen von O. Schmitz-Dumont, K. Hamann u. A. Diebold bei der Dimerisation von Äthylenen in saurer Lösung, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 205 (1938).

³ R. Wizinger, DRP. 639910 (angemeldet am 23. November 1930); derselbe, Angew. Chem. 52, 383 (1939); R. Wizinger u. Auguste Grüne, unveröffentlicht; A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; A. Renckhoff, Diss. Bonn 1937.

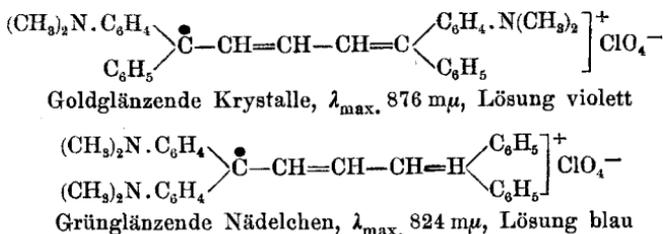
Durch Abspaltung von HX lassen sich aus diesen Farbsalzen die verschiedensten Tri- und Tetraaryllene darstellen, z. B.:



Mit Hilfe der Aldehydsynthese nach Vilsmeier (Kondensation mit Formylmethylanilin und anschließende Hydrolyse) lassen sich aus den Diaryläthylenen und aus anderen einseitig positivierten Äthylenen Diarylacroleine und andere neue ungesättigte Aldehyde aufbauen, z. B.:

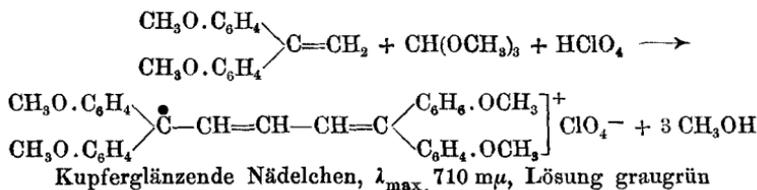


Durch Kondensation dieser Aldehyde mit Diaryläthylenen sind die bisher unbekanntenen Tetraaryl-divinyl-carbeniumsalze zugänglich geworden. Ihre Absorption reicht vielfach schon beträchtlich in das Ultrarot¹⁾, z. B.:



¹⁾ Zum Patent angemeldet; bearbeitet gemeinsam mit A. Bellefontaine, M. Coenen u. H. Lorenz; H. Lorenz, Diss. Bonn 1939; R. Wizinger, Angew. Chem. 52, 383 (1939).

Die symmetrischen Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze sind auch zugänglich durch Kondensation von 2 Mol Diaryläthylen mit Orthoameisensäureester, z. B.:

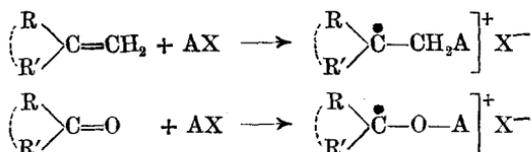


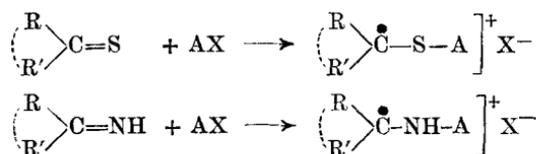
Mit diesen Beispielen von Kondensationsreaktionen ist aber nur ein kleiner Teil der Möglichkeiten angegeben.

Die experimentellen Tatsachen, über welche hier zusammenfassend berichtet wurde, zeigten immer wieder, daß mit steigender Positivierung des α -C-Atoms eines Äthylens auch die Protonenaffinität des β -C-Atoms steigt, und daß damit auch zunimmt die Fähigkeit zur nichtionoid-ionoiden Addition im Sinne des Formelbildes:



Wenn nun die Positivierung des α -C-Atoms die Hauptursache der Protonenaffinität des β -C-Atoms ist, so erscheint es denkbar, daß beim Ersatz der Gruppe $=\text{CH}_2$ durch eine andere Gruppe mit Doppelbindung bei hinreichend starker Positivierung des α -C-Atoms schließlich auch die Protonenaffinität dieser Gruppe so weit gesteigert werden kann, daß wie bei den Äthylenen HX und AX nichtionoid-ionoid addiert werden können. Es wird also die Hypothese ausgesprochen, daß Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Carbonsäureester, Lactone, Säureamide), Thiocarbonylverbindungen (Thioaldehyde, Thioketone, Thioamide, Derivate von Thiocarbonsäuren), Imide (Aldimide, Ketimide, Amidine, Imidoäther u. a. m.), sofern nur das α -C-Atom hinreichend positiviert ist, genau wie einseitig positivierte Äthylene AX nichtionoid-ionoid anzulagern vermögen:





Es liegt auf der Hand, daß die Additionsfähigkeit weitgehend von der Natur des β -Atoms beeinflußt wird, aber es wird die Hypothese ausgesprochen, daß es grundsätzlich möglich sein muß, Ketone, Thioketone, Ketimide usw. schließlich dazu zu zwingen, daß sie wie einseitig positivierte Äthylene Halogene, Nitrosylchlorid, Säurechloride, Tetranitromethan, Trinitrochlorbenzol, Diazoniumsalze, Halogenalkyle, ferner SO_3 , SO_2 , Metall- und Metalloidhalogenide, sowie geeignete Metallsalze u. a. m. addieren.

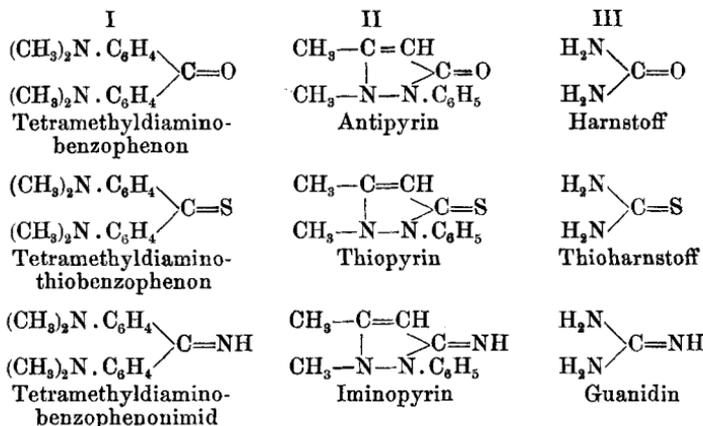
Beim Studium der Literatur ergab sich, daß eine überraschend große Zahl derartiger Additionsprodukte schon beschrieben sind. Bereits mit den vorhandenen Material ist es möglich, für die allermeisten der hier aufgestellten Forderungen Beispiele zu erbringen. Diese ionoiden Verbindungen sind jedoch in ganz anderem Zusammenhang aufgebaut worden; in der Regel wurden sie als Ammonium-, Imonium-, Oxonium- und Sulfoniumsalze aufgefaßt, so daß der Blick auf die großen Zusammenhänge unmöglich war. Eine wirklich umfassende Bearbeitung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus unterblieb daher¹⁾.

Es würde an dieser Stelle zu weit führen und ergäbe eine allzu erdrückende und beim gegenwärtigen Stand der Dinge noch ungleichmäßige Zusammenstellung von Beispielen aus den verschiedenartigsten Körperklassen, sollte jede der vorgesehenen Möglichkeiten mit Beispielen belegt, bzw. auf die sich neu erschließenden Arbeitsgebiete hingewiesen werden. Das Wesentliche ist, daß nunmehr Bildungsweise, Konstitution und Verhalten großer Körperklassen verständlich geworden sind, und daß sich neue Arbeitshypothesen ergeben.

Die Berechtigung der dargelegten Anschauungen sei nur dargetan durch eine knappe vergleichende Schilderung von drei

¹⁾ An dieser Stelle sei jedoch nachdrücklichst hingewiesen auf eine äußerst interessante Arbeit von W. Madelung, J. prakt. Chem. [2] 114, 1 ff. (1926), über die Konstitution der Additionsprodukte von Säuren und Halogenalkylen an Ketone, Thioketone, Ketimide und Schiffsche Basen.

kleinen Gruppen analog gebauter Verbindungen. Das Tatsachenmaterial ist zum großen Teil der Literatur entnommen (unter Anwendung der neuen Konstitutionsformeln), zum Teil aber auch neu geschaffen¹⁾. Folgende drei Gruppen von Verbindungen sollen verglichen werden:



In jeder dieser drei Gruppen haben wir je drei analoge Verbindungen vor uns mit den ungesättigten Systemen $\text{>C}=\text{O}$, $\text{>C}=\text{S}$, $\text{>C}=\text{NH}$. In den untereinander stehenden Verbindungen ist das C-Atom stets gleich stark positiviert; die Unterschiede im Verhalten sind also zurückzuführen auf das verschiedenartige Additionsvermögen von $=\text{O}$, $=\text{S}$, $=\text{NH}$. In den nebeneinander stehenden Verbindungen ist daß β -Atom gleich, verschieden aber ist die Positivierung des C-Atoms.

In den Verbindungen der Gruppe I ist das C-Atom verbunden mit zwei Dimethylanalinresten. Die Dimethylamino-Gruppe ist ein stark positivierendes Auxochrom, doch wird dieser Einfluß durch die Benzolkerne nur zum Teil hindurchgeleitet; das C-Atom ist daher nur mäßig stark positiviert, nämlich so wie im Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

In den Verbindungen der Gruppe II befindet sich am C-Atom eine Vinylengruppe, also ein amphoterer Auxochrom, sowie der substituierte Hydrazinrest $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{N}- \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, welcher ein stark positivierendes Auxochrom ist. Dieser wirkt sowohl unmittelbar

¹⁾ Gemeinsam mit M. Heilmann, Diss. Bonn 1937.

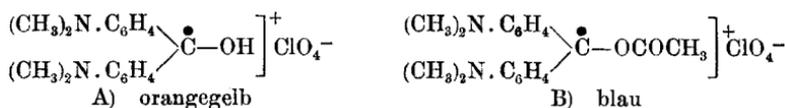
auf das C-Atom ein, als auch indirekt und auf diesem Wege geschwächt über die Vinylengruppe. In diesen Verbindungen ist die Positivierung schon wesentlich stärker als in jenen der Gruppe I.

Noch stärker aber ist die Positivierung bei der Gruppe III. Hier befinden sich zwei Aminogruppen unmittelbar am C-Atom; sie kommen daher voll zur Wirkung.

Sauerstoff verbindet sich bekanntlich leicht mit Wasserstoff und mit Metallen, schwierig aber mit Halogenen. Schwefel verbindet sich ebenfalls leicht mit Metallen, außerdem aber leicht mit Halogenen, mit Sauerstoff und mit Alkylgruppen, wie dies in der Bildung der Sulfoniumsalze zum Ausdruck kommt. Außerdem vereinigen sich S-Atome auch leicht mit sich selbst. Die Additionsfähigkeit des Amin- und Imin-Stickstoffes für Säuren, Halogenalkyle, Säurechloride und Säureanhydride, sowie seine Fähigkeit zur Komplexsalzbildung bedarf keiner näheren Erwähnung.

Die Fähigkeit zur nichtionoiden-ionoiden Addition wird also zunehmen in der Reihenfolge I, II, III, sowie in der Reihenfolge >C=O , >C=S , >C=NH .

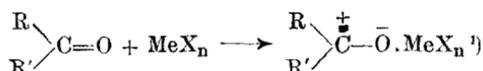
Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlers Keton) bildet außer den schon lange bekannten farblosen Ammoniumsalzen auch ein einsäuriges Salz, bei dem sich die Säure an die Carbonylgruppe addiert hat, wie W. Madelung 1926 zeigte¹⁾. Das Perchlorat A ist intensiv orangegelb und läßt sich leicht acetylieren zu dem intensiv blauen Salz B:



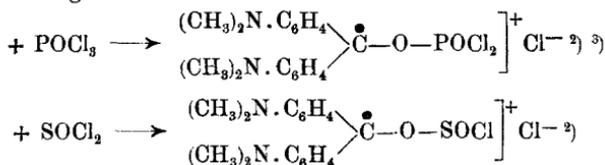
Die Addition von Metallsalzen an das Michlersche Keton ist noch weniger untersucht. Wie Vorversuche ergaben, ist es aber durchaus möglich, derartige Komplexe herzustellen. Sie sind orangegelb bis scharlach²⁾. Ihre Farbe erklärt sich, wie bei allen Halochromieerscheinungen von Ketonen mit SnCl_4 usw., aus der Polarisierung der Carbonylgruppe und der damit verbundenen Entstehung des Carbeniumchromophors:

¹⁾ W. Madelung, a. a. O.

²⁾ M. Heilmann, Diss.; vgl. auch L. Semper, Liebigs Ann. Chem. 381, 264 (1911).

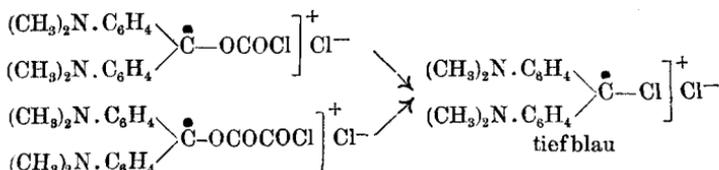


Besonders interessant sind einige Additionsprodukte von Metalloidalhalogeniden:



Die erste Verbindung — dunkelblaue metallglänzende Kristalle — hat große praktische Bedeutung wegen ihres ausgezeichneten Kondensationsvermögens. Man beobachtet diese Verbindung (tiefblaue Lösungsfarbe) stets bei der Synthese des Krystallvioletts aus Michlerschem Keton und Dimethylanilin unter Anwendung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel. Auch die zweite Verbindung ist intensiv blau.

Ebenfalls mit Phosgen und Oxalylchlorid bilden sich tiefblaue nichtionoid-ionoide Additionsprodukte. Sie sind aber unbeständig und gehen unter Abspaltung von CO_2 bzw. CO und CO in das ionoide Chlorid des Michlerschen Ketons über⁴⁾:



Bei verschiedenen anderen Säurechloriden, desgleichen bei Halogenalkylen erfolgt die Addition ausschließlich an den Aminogruppen. Brom, nitrierende und nitrosierende Agenzien greifen an den Benzolringen an. Die Positivierung ist noch

¹⁾ R. Wizinger, *Angew. Chem.* **40**, 939 (1928); *Organ. Farbstoffe* S. 54ff. Die Farbe dieser Verbindungen ist wie bei allen Carbeniumsalzen um so tiefer, je länger die Kette konjugierter Doppelbindungen zwischen Carbenium-C-Atom und dem positivierenden Auxochrom ist. Hingewiesen sei auch auf die Zusammenstellung derartiger Verbindungen in P. Pfeiffers Molekülverbindungen; daselbst Angabe weiteren Schrifttums.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 24.

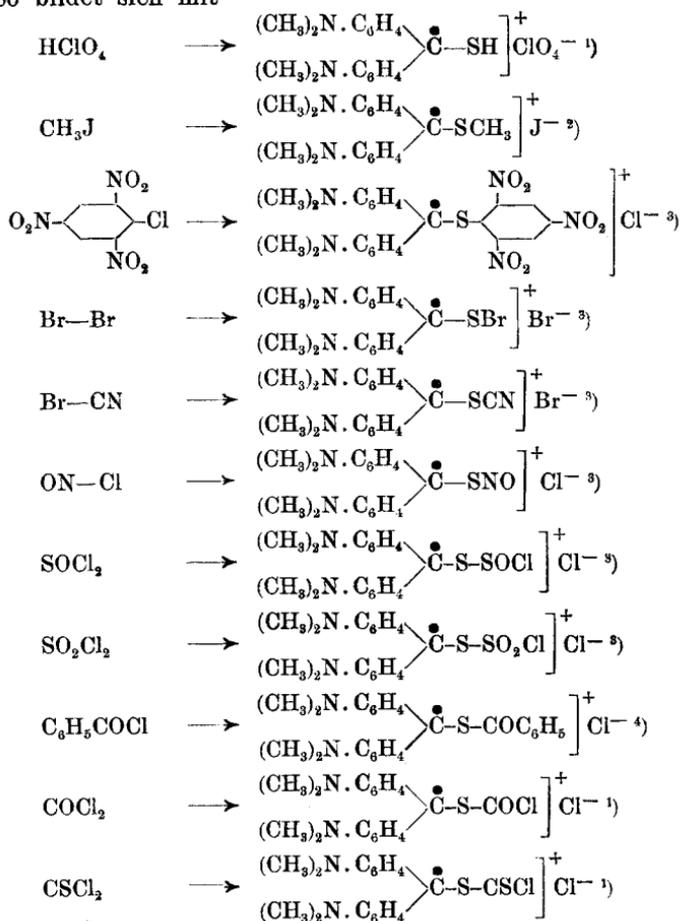
³⁾ R. Wizinger u. E. Gern, unveröffentlicht.

⁴⁾ H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 3966 (1909).

nicht stark genug, um die Carbonylgruppe zum alleinigen Ort der Addition zu machen.

Beim Tetramethyldiaminothiobenzophenon ist infolge der größeren Additionsfähigkeit des S-Atoms das Bild schon viel einheitlicher. Hier gelingt es, mit Leichtigkeit die verschiedenartigsten Verbindungen AX nichtionoid-ionoid an die Gruppe >C=S anzulagern.

So bildet sich mit



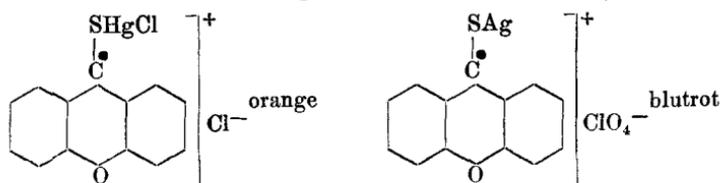
¹⁾ M. Heilmann, Diss.

²⁾ O. Baither, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1734 (1887); vgl. auch W. Madelung, a. a. O.

³⁾ M. Heilmann, Diss. — ⁴⁾ O. Baither, Ber. **20**, 3293 (1887).

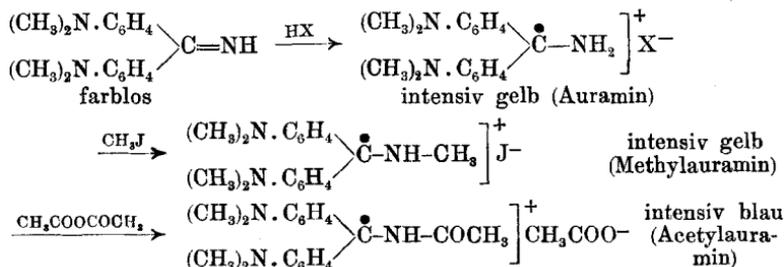
Mit Überchlorsäure oder mit Natriumperchlorat lassen sich diese Verbindungen — meist sogar in wäßriger Lösung — glatt in die entsprechenden Perchlorate überführen. Auch mit SnCl_4 , AlBr_3 , HgCl_2 bilden sich Additionsprodukte. Die angeführten Verbindungen sind sämtlich intensiv farbig, und zwar tiefviolettblau bis tief grün.

Hingewiesen sei hier noch auf die Additionsprodukte von Mercurichlorid und Silberperchlorat an Xanthion¹⁾:



An dieser Stelle könnte man auch anführen interessante Metallkomplexe aus Thiocumarin, Thiopyridonen u. a. positivierten Thiocarbonylverbindungen.

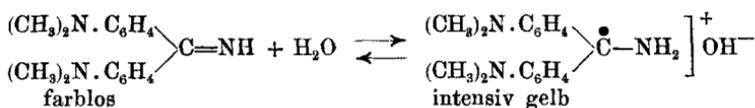
Beim Tetramethyldiaminobenzophenonimid haben wir — natürlich unter Berücksichtigung der typischen Eigenschaften des N-Atoms — das gleiche Bild. Das Additionsvermögen für Säuren, Säurechloride und Halogenalkyle ist noch stärker ausgeprägt; auch Säureanhydride, Pikrylchlorid und Dinitrochlorbenzol werden glatt addiert. Nur einige altbekannte Beispiele seien angeführt:



Schon die schwächsten Säuren werden addiert unter Bildung der bekannten Auraminsalze. A. Semper²⁾ hat festgestellt, daß in wäßrig-alkoholischer Lösung sogar bis zu einem gewissen Gleichgewicht Wasser addiert wird unter Bildung des ionisierten Auraminhydroxyds:

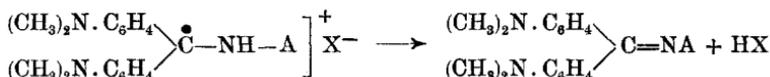
¹⁾ A. Schönberg u. Th. Stolp, Ber. 63, 3102 ff. (1930).

²⁾ A. Semper, Liebigs Ann. Chem. 381, 234 ff. (1911).



Dieses Ketimid hat also bereits den Charakter einer schwachen Ansolvbase.

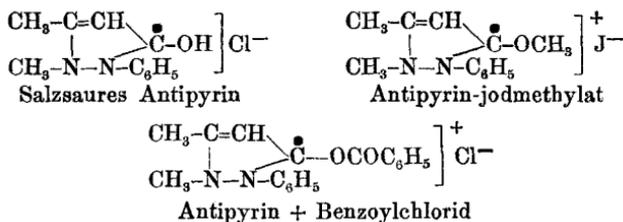
Spaltet man aus den nichtionid-ionoiden Additionsprodukten Säure ab, so erhält man N-Substitutionsprodukte. Dies ist genau der gleiche Vorgang wie die Substitutionsreaktionen an den einseitig positivierten Äthylenen und bei der Benzolsubstitution:



Die Fähigkeit des Tetramethyldiaminobenzophenonimids zur Komplexsalzbildung ist noch wenig untersucht; SnCl_4 , AlBr_3 , HgCl_2 werden addiert¹⁾.

Die beim Tetramethyldiaminobenzophenon und seinen Analogen festgestellte Fähigkeit zur nichtionid-ionoiden Addition tritt in der Gruppe II (Antipyrin-Thiopyrin-Iminopyrin) noch viel klarer in Erscheinung. Die Additionsprodukte sind hier noch viel beständiger. Eine sehr große Zahl ist schon seit Jahrzehnten bekannt, aber die übliche Formulierung als Ammoniumsalze verschleierte auch hier die klare Erkenntnis der Zusammenhänge. Die Verbindungen fanden als mehr oder weniger belanglose Ammoniumsalze keine besondere Beachtung.

Das Antipyrin addiert Säuren, Halogenalkyl und Säurechloride glatt an der Carbonylgruppe:



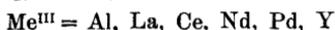
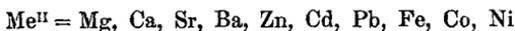
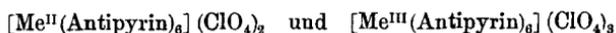
Gegenüber dem Michlerschen Keton hat also eine bedeutende Steigerung der Additionsfähigkeit stattgefunden. Dies tritt noch deutlicher in Erscheinung in der beträchtlichen Nei-

¹⁾ M. Heilmann, Diss.

gung zur Bildung von Komplexsalzen. M. C. Schuyten¹⁾ beschrieb folgende Anlagerungsverbindungen:



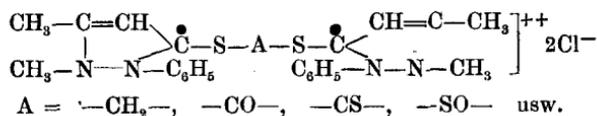
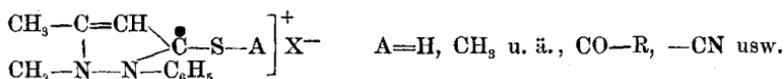
Einlagerungsverbindungen sind in großer Zahl bekannt. Besonders hingewiesen sei auf die Perchlorate der Hexa-antipyrin-komplexe zwei- und dreiwertiger Metalle:



Nach E. Wilke-Dörfurt können einzelne seltene Erden mit Hilfe dieser Komplexe getrennt werden²⁾.

Mit Brom, Rhodan, Salpetersäure, Nitrit und Säure reagiert das Antipyrin unter Bildung von Substitutionsprodukten (in 4-Stellung) an der Kohlenstoffdoppelbindung. Diese ist einseitig positiviert und daher zur Substitution befähigt.

Beim Thiopyrin tritt diese letztere Reaktionsweise völlig in den Hintergrund. Noch mehr als beim Tetramethyldiaminothiobenzophenon ist hier die Thiocarbonylgruppe die Anlagerungsstelle für AX. Thiopyrin lagert noch leichter als Antipyrin Halogenalkyle, Dimethylsulfat und Säurechloride an³⁾. Wir erhielten auch die Additionsprodukte mit Bromcyan, Phosgen, Thiophosgen und Thionylchlorid⁴⁾. Diese Produkte besitzen die allgemeine Konstitution:



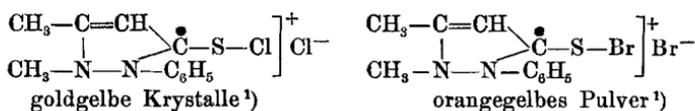
Besonders beachtenswert sind die Additionsprodukte mit Chlor und Brom:

¹⁾ M. C. Schuyten, C. 1897, II, 614; 1899, II, 37; 1901, II, 1362.

²⁾ E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. allg. Chem. 170, 129 (1928).

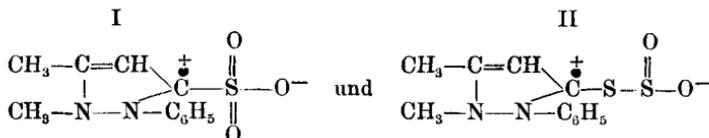
³⁾ A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 320, 1 ff. (1901).

⁴⁾ M. Heilmann, Diss.



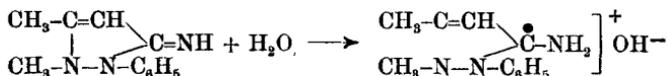
Bezeichnend für die Fähigkeit zur Komplexbildung ist die Eigenschaft des Thiopyrins AgCl, AgBr und auch AgJ glatt aufzulösen, und zwar werden zur Lösung eines Mols Silberhalogenid 2 Mol Thiopyrin benötigt ²⁾.

Interessant sind außerdem zwei von A. Michaelis hergestellte Verbindungen, denen wir heute folgende Konstitution zuerteilen:



Verbindung I entsteht aus Thiopyrin mit den verschiedensten Oxydationsmitteln oder durch Umsatz von Antipyrynchlorid mit Natriumsulfit. Gegen Alkali ist dieser Körper durchaus beständig. Er ist aufzufassen als besonders interessanter Typ eines Dipols; es ist ein inneres Carboniumsulfonat. Verbindung II entsteht aus Thiopyrin und SO₂ als gelber krystalliner Niederschlag. Sie ist ebenfalls ein Dipol.

War im Tetramethyldiaminobenzophenonimid der Charakter einer Ansolvobase schon schwach angedeutet, so ist er im Iminopyrin ganz ausgeprägt entwickelt. Das Iminopyrin bildet bei 63° schmelzende Krystalle, die aber bereits an der Luft Wasser anziehen unter Bildung eines alkalisch reagierenden ionisierten Hydroxyds:



In benzolischer Lösung addiert das freie Iminopyrin dementsprechend außerordentlich leicht Halogenalkyl, Säurechloride und Chlorkohlensäureester ³⁾. Aus diesen nichtionoid-ionoiden Additionsprodukten lassen sich mit Alkali Substitutionsprodukte erhalten. Die eingehendere Untersuchung des Iminopyrins

¹⁾ Vgl. Anm. 3, S. 29. — ²⁾ M. Heilmann, Diss.

³⁾ F. Stolz, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3279 (1903).

steht noch aus, aber das bereits vorliegende Tatsachenmaterial zeigt, daß die Gruppe =NH im Iminopyrin durch die starke Positivierung des C-Atoms ein außerordentlich starker Protonenacceptor geworden ist. Einseitig positivierte Systeme, die sogar Wasser nichtionoid-ionoid addieren können, vermögen dies auch mit nahezu allen Stoffen AX und müssen gute Komplexbildner sein.

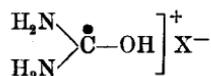
Wie bereits oben betont, muß in der Reihe Harnstoff-Thioharnstoff-Guanidin (Gruppe III) die Fähigkeit zur nicht-ionoid-ionoiden Addition noch stärker entwickelt sein als bei der soeben besprochenen Gruppe Antipyrin-Thiopyrin-Iminopyrin. Die beiden unmittelbar am C-Atom befindlichen Aminogruppen bewirken, daß das C-Atom außerordentlich leicht in den ioniden Zustand übergehen, d. h. außerordentlich leicht ein Elektron abgeben kann.

Dies hat zur Folge, daß die Carbonylgruppe des Harnstoffs schon sehr stark polarisiert ist. Harnstoff hat nahezu den

Charakter eines Zwitterions: $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \left\langle \overset{+}{\text{C}} - \overset{-}{\text{O}} \right.$

Dementsprechend ist Harnstoff in Äther, Benzol u. a. Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante schwer löslich, leicht löslich dagegen in Wasser; sein Schmelzpunkt (133°) liegt verhältnismäßig hoch.

Durch die starke Positivierung des C-Atoms hat das O-Atom ein sehr großes Additionsvermögen für Protonen und andere elektronenarme Reste. So erscheint es geradezu selbstverständlich, daß Harnstoff einsäurige Salze folgender Konstitution bildet:

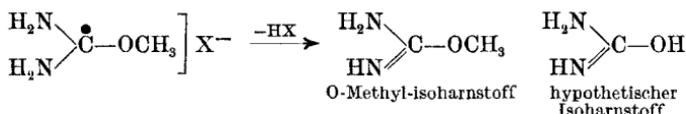


Diese Tatsache war vielfach als höchst auffällig und eigentlich regelwidrig empfunden worden und hatte zu komplizierten Betrachtungen über die Konstitution des Harnstoffs und seiner Salze Anlaß gegeben.

Halogenalkyle werden ebenfalls glatt addiert, naturgemäß in gleicher Weise wie HX:

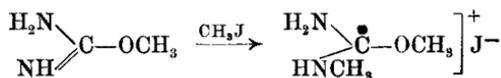


Das Säureabspaltungsprodukt leitet sich von einer tautomeren Form des Harnstoffs, dem sog. Isoharnstoff, ab:

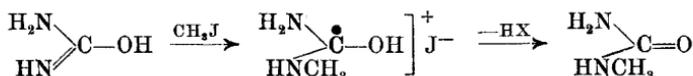


Es wurde deshalb verschiedentlich die Hypothese ausgesprochen, daß Harnstoff die Konstitution der Isoform besitzen könne.

In den O-Alkyl-isoharnstoffen ist nicht der Sauerstoff, sondern der Iminstickstoff die am stärksten additionsfähige Stelle. Der Sauerstoff trägt hier bereits zwei Liganden und ist daher wesentlich gesättigter als in der gewöhnlichen Harnstoffform. Dagegen ist der Imidstickstoff sehr additionsfähig, weil das C-Atom durch eine Aminogruppe und eine Alkoxygruppe sehr stark positiviert ist, und außerdem ein ungesättigtes Stickstoffatom ohnehin Säuren und Halogenalkyl ganz unvergleichlich leichter addiert als der Äthersauerstoff oder auch der Hydroxylsauerstoff. Infolgedessen addieren die O-Alkyl-isoharnstoffe Säuren und Halogenalkyle weit leichter als der Harnstoff; auch die allerschwächsten Säuren werden addiert. Die O-Alkyl-isoharnstoffe sind schon ausgesprochene Ansolvo-basen, die mit Wasser ionisierte Hydroxyde geben. Bei diesen Reaktionen tritt die Alkolgruppe bzw. das Proton an den Imidstickstoff:



Isoharnstoff müßte entsprechend reagieren:

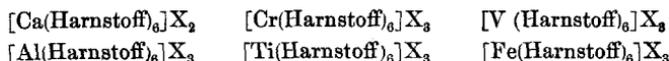


Bei der Säureabspaltung würde aber ein Derivat des normalen Harnstoffs entstehen.

Also: Gerade die Tatsache, daß Harnstoff mit Halogenalkylen O-Alkyl- und nicht N-Alkylderivate gibt, zeigt, daß er die normale und nicht die Isoform besitzt.

Entsprechend seinem ausgezeichneten Additionsvermögen für Säuren und Halogenalkyle ist Harnstoff ein sehr guter

Komplexbildner. Hier seien nur einige besonders anschauliche Beispiele erwähnt:

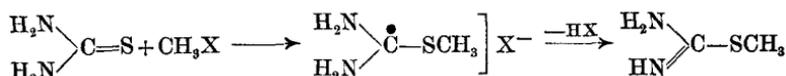


Im Übrigen sei auf die Zusammenstellung in P. Pfeiffers „Molekülverbindungen“ verwiesen.

Beim Thioharnstoff macht sich der Einfluß des Schwefels bemerkbar in einer noch höheren Mannigfaltigkeit der Additionsreaktionen als beim Harnstoff.

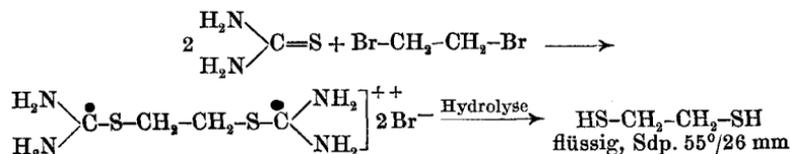
Auch der Thioharnstoff addiert Säuren, Alkylhalogenide, Dimethylsulfat, außerdem Methylnitrat, Halogen-carbonsäureester und viele andere Halogenverbindungen an der Thiocarbonylgruppe. Er besitzt, wie Harnstoff, stark polare Natur und für seine Konstitution gilt das Gleiche wie beim Harnstoff: Die Isoform ist abzulehnen.

Die S-Alkylderivate der Isoform können aus den Halogenalkylaten durch Säureentzug dargestellt werden:



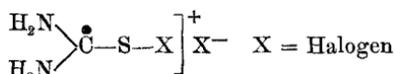
Sie sind sehr starke Ansolvobasen, die an der Luft rasch zerfließen. Ihre Darstellung bereitet schon Schwierigkeiten.

Die Addition von Halogenalkyl an Thioharnstoff geht schon so glatt vor sich, und die Alkylgruppen haften so sehr fest am Schwefel, daß die Hydrolyse dieser Additionsprodukte eine sehr bequeme und sehr allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Merkaptanen ist. H. Rheinboldt und H. J. Antweiler ist es neuerdings gelungen, nach diesem Verfahren auch zweiwertige Merkaptane zu synthetisieren¹⁾, z. B.:

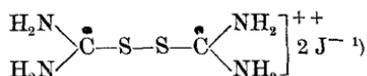


Interessant ist das Verhalten des Thioharnstoffs gegen Halogene. Verbindungen des Typus

¹⁾ H. J. Antweiler, Diss. Bonn 1935.

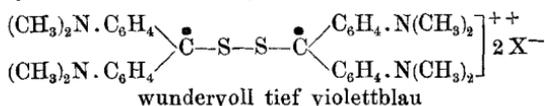


wie wir sie analog beim Thiopyrin und Tetramethyldiaminothiobenzophenon kennen lernten, sind noch nicht bekannt. Aus Thioharnstoff und Jod bildet sich unter disulfidischer Verknüpfung zweier Moleküle das Salz:

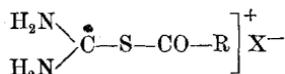


Die Bildungsweise dieses Salzes hat inzwischen analytische Bedeutung erlangt.

Ein analog gebautes Salz hat W. Madelung²⁾ auch aus Tetramethyldiaminothiobenzophenon und Ferrichlorid erhalten:



Auf die zahlreichen Additionsprodukte von Säurechloriden braucht nicht näher eingegangen zu werden; sie besitzen sämtlich die Konstitution:



Mit Metallsalzen gibt Thioharnstoff außerordentlich zahlreiche Komplexsalze, die den Harnstoffkomplexen an die Seite zu stellen sind³⁾. Besonders hervorgehoben seien nur die Komplexe mit Silbersalzen und mit Merkurichlorid. Silbernitrat bildet die Komplexe:

1 Thioharnstoff: 1 AgNO₃ und 3 Thioharnstoff: 1 AgNO₃

Die Komplexe mit Silberchlorid und Silberbromid haben dagegen die Zusammensetzung:

2 Thioharnstoff: 1 AgX

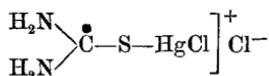
Thioharnstoff verhält sich also dem Thiopyrin weitgehend analog. Die Bildung derartiger Komplexe spielt in der Entwicklung von Farbenphotographien nach dem sog. Silberbleich-

¹⁾ Alphonse Werner, J. chem. Soc. London 101, 2166.

²⁾ W. Madelung, a. a. O.

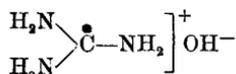
³⁾ Näheres vgl. P. Pfeiffer, Molekülverbindungen.

verfahren ein wichtige Rolle. Der Komplex 1 Thioharnstoff: 1 HgCl_2 dissoziiert in Lösung, wie Prafulla Chandra Ray feststellte¹⁾, in zwei Ionen, und zwar erreicht der Dissoziationsgrad denjenigen des Ammoniumchlorids. Das Salz besitzt somit zweifelsfrei die Konstitution:



Es liegt auf der Hand, daß das Guanidin, welches eine Imidogruppe in Nachbarschaft zu einem durch zwei Aminogruppen stark positivierten C-Atom besitzt, alle bisher betrachteten Systeme an Additionsfähigkeit übertreffen und alle überhaupt in Frage kommenden Additionsreaktionen zeigen muß. Es muß die verschiedenartigsten Komplexsalze von großer Beständigkeit geben. Da bereits Iminopyrin eine Ansolvobase ist, muß dies beim Guanidin erst recht der Fall sein.

Die Durchsicht der Literatur zeigte aber sehr bald, daß die mit Sicherheit zu erwartenden Additionsreaktionen überhaupt noch nicht beobachtet worden sind, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil noch niemand mit freiem Guanidin gearbeitet hat. Reines, freies Guanidin ist nämlich bis heute noch nicht bekannt! Guanidin ist tatsächlich eine derart additionsbegierige Ansolvobase, daß man dem Guanidinhydrat das Wasser noch nicht völlig entziehen konnte. W. Markwald und F. Struwe²⁾ ließen Guanidinhydrat wochenlang i. V. über Phosphorpentoxyd stehen und erhielten so Substanzproben, die 92 bis 99,5-⁰/₁₀₀ ig waren. Sämtliche Umsetzungen, die bisher vermeintlich mit Guanidin durchgeführt worden sind, sind nicht mit diesem selbst, sondern mit seinem nichtionid-ioniden Wasseranlagerungsprodukt, dem Guanidoniumhydroxyd oder Triaminocarbeiumhydroxyd durchgeführt worden. Dieses Hydroxyd



ist eine ebenso starke Base wie Kaliumhydroxyd; die Titrationskurven sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch³⁾. Das Guanidin ist also tatsächlich das am stärksten nichtionid-

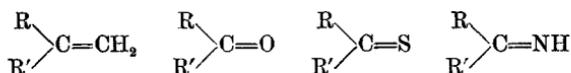
¹⁾ Prafulla Chandra Ray, J. chem. Soc. London, 115, 552 (1919).

²⁾ W. Markwald u. F. Struwe, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 457 (1922).

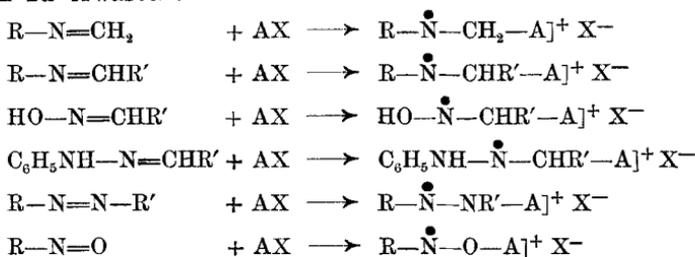
³⁾ T. C. Davis u. R. C. Elderfield, J. Amer. chem. Soc. 54, 1500 (1932).

ionoid addierende System aus den besprochenen drei Gruppen von einseitig positivierten Verbindungen.

Das bisher geschilderte Tatsachenmaterial zeigt, daß bei den Systemen



mit steigender Positivierung des α -C-Atoms die Fähigkeit zur nictionid-ioniden Addition zunimmt. Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen: Es ist vielleicht gar nicht nötig, daß das positivierte Atom ein C-Atom ist, denn das Wesentliche für die Additionsfähigkeit der β -Stellung ist doch die Positivierung der α -Stellung. Die Natur des Atoms in α -Stellung wird wohl einen quantitativen, aber keinen grundsätzlichen Einfluß haben. Vielleicht läßt sich also das positivierte α -C-Atom ersetzen durch ein anderes positiviertes Atom, vor allem durch ein positiviertes N-Atom. Analoge zu den Äthylenen wären dann die Schiffischen Basen, Oxime und Phenylhydrazone (positivierende Gruppen HO- bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-}$). Analoge zu den Imiden wären die Azokörper, und Analoge zu den Carbonylverbindungen wären die Nitrosokörper. Folgende Reaktionsmöglichkeiten wären dann zu erwarten:

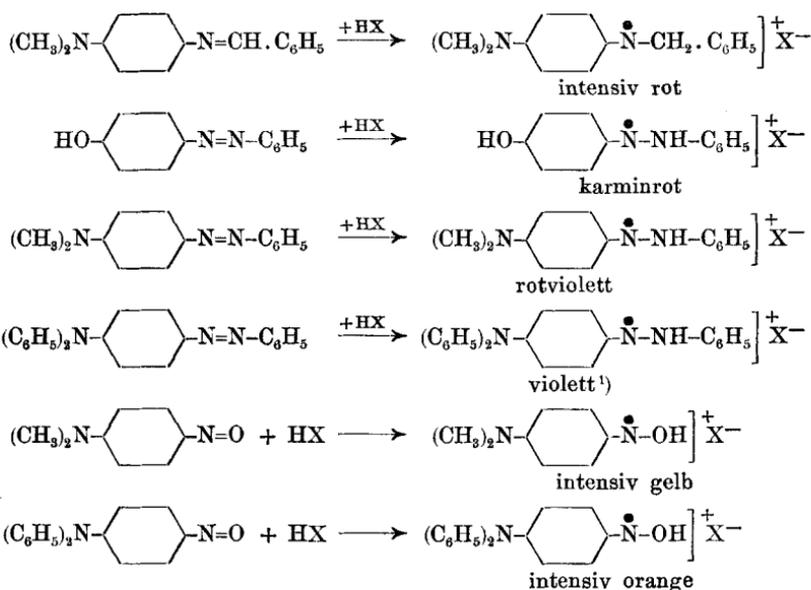


Die Zahl der Möglichkeiten ist mit dieser Zusammenstellung noch keineswegs erschöpft.

Die systematische Bearbeitung der sich neu ergebenden Problemstellungen steht noch aus. Im Schrifttum zerstreut findet sich aber eine große Zahl von Einzeltatsachen, die nun ihre Deutung finden. Hier seien nur einige Reaktionen angeführt.

Einseitig positivierte Schiffische Basen, einseitig positivierte Azokörper, sowie positivierte Nitrosokörper addieren Säuren unter Bildung farbiger Azeniumsalsze¹⁾:

¹⁾ Vgl. hierzu: Organ. Farbstoffe, Kapitel Halochromieerscheinungen.



Besonders hingewiesen sei auf die Tatsache, daß auch Diphenylaminoazobenzol und Nitrosotriphenylamin Säure addieren. Da Triphenylamin keine Ammoniumsalze mehr zu bilden vermag, kann die Säure sich nur an die Azo- bzw. Nitrosogruppe angelagert haben. Nitrosodimethylanilin addiert an der Nitrosogruppe auch Jodmethyl²⁾ und Benzoylchlorid^{3) 4)}.

In den einfachen Azokörpern und Nitrosokörpern ist die Fähigkeit zur Komplexsalzbildung nur schwach ausgeprägt; allerdings stehen genaue vergleichende Versuche noch aus. Wenn aber durch o-ständige Hydroxyl- oder Carboxylgruppen usw. die Möglichkeit zur Bildung innerer Komplexsalze gegeben wird, so entstehen Komplexe von zum Teil außerordentlicher Beständigkeit. Es sei nur erinnert an die Komplexe von Nitroso- β -naphthol und Dinitrosoresorzin, sowie an die hervorragend schöne Gruppe der Komplexe aus o,o'-Dioxyazofarbstoffen. Durch eine Reihe sehr interessanter Arbeiten

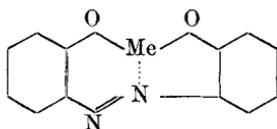
¹⁾ H. Corr, Diss. Bonn 1932.

²⁾ L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 933 (1897).

³⁾ P. Ehrlich u. G. Cohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1756 (1893).

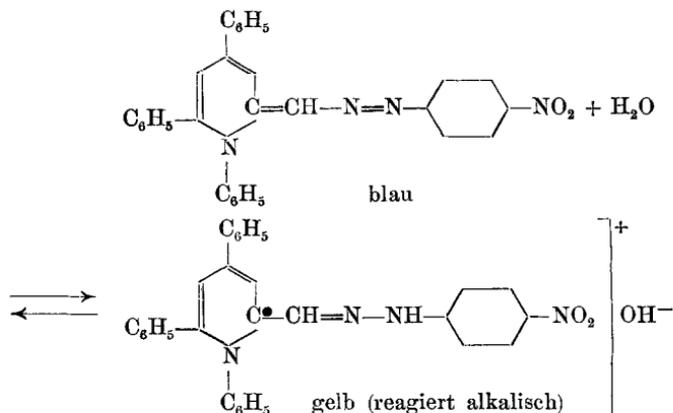
⁴⁾ Auf die Frage, ob die Nitrosogruppe nicht unter Umständen auch am N-Atom addieren kann, soll hier nicht eingegangen werden.

P. Pfeiffers und seiner Schule aus neuester Zeit¹⁾ wurde festgestellt, daß diese Komplexe folgenden allgemeinen Aufbau besitzen:

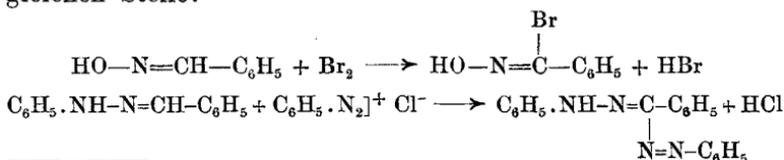


Die bei der Komplexbildung eintretende Polarisierung der Azogruppe bewirkt eine erhebliche Farbvertiefung.

Neuerdings erhielten wir auch Azokörper, die schon nahezu den Charakter von Ansolvobasen besitzen²⁾, z. B.:



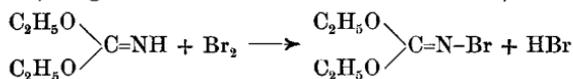
In den Oximen und Phenylhydrazonen haben wir vor uns Azomethine, deren N-Atom durch HO- bzw. C₆H₅NH- mäßig stark positiviert ist. Daher zeigen Aldoxime und Aldehydphenylhydrazone weitgehende Ähnlichkeit mit den mäßig stark positivierten Äthylen, d. h. diese Azomethine substituieren in der CH-Gruppe. So wird Benzaldoxim sehr leicht bromiert, und Benzaldehydphenylhydrazon kuppelt sehr glatt an der gleichen Stelle:



¹⁾ Zahlreiche Veröffentlichungen der letzten Jahre (J. prakt. Chem., Liebigs Ann. Chem., Ber. deutsch. chem. Ges.).

²⁾ B. Cyriax, Diss. Bonn 1935.

Ein Azomethinkörper, bei dem umgekehrt das C-Atom mäßig stark positiviert ist, und der infolgedessen am Stickstoff substituiert, liegt im Imidokohlensäureester vor¹⁾:



Die Fähigkeit, mit Stoffen des Typs AX an Stelle von bestehenden Additionsprodukten Substitutionsprodukte zu liefern, ist also keineswegs auf die Benzol- oder auch die Äthylenreihe beschränkt, sondern sie ist bei allen einseitig mäßig stark positivierten ungesättigten Systemen vorhanden, deren nicht-ionoid addierendes Atom ein H-Atom trägt.

Durch die hier dargelegten Anschauungen ist es nun möglich geworden, ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial in einfacher Weise zu überblicken, und vor allem, es ergeben sich auch neue experimentell überprüfbare Arbeitshypothesen. Cyclische und nichtcyclische Äthylene, die Benzolderivate, Aldehyde und Ketone, Carbonsäureester, Lactone, Carbonsäureester, Säureamide, Pyrone, Cumarine, Pyridone und Chinolone, die entsprechenden Thiocarbonylverbindungen und Imide, Azokörper und viele andere mehr lassen sich nun in ein einheitliches System einordnen, das uns sofort auf experimentelle Lücken aufmerksam macht.

Die neuen Erkenntnisse seien noch einmal kurz zusammengefaßt:

Jedes ungesättigte System ist imstande nichtionoid-ionoide Additionsprodukte zu bilden, wenn das eine Atom der ungesättigten Gruppe hinreichend positiviert wird.

Mit steigender Positivierung nimmt die Beständigkeit der Additionsprodukte zu.

Bei sehr starker Positivierung haben die Systeme den Charakter von Ansolvobasen und sind sogar zur Anlagerung von Metallsalzen unter Komplexsalzbildung befähigt.

Trägt das nichtionoid addierende Atom ein H-Atom, und ist die Positivierung nur mäßig stark, so tritt selbsttätiger Zerfall des nichtionoid-ionoiden Additionsproduktes unter Säureabspaltung und Bildung eines Substitutionsproduktes ein. Alle derartigen Systeme haben somit aromatischen Charakter.

¹⁾ A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2470 (1895).