

Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 313—328

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

29. Mai, 1924, Nr. 22

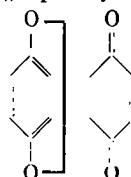
Die „chinoide Bindung“.

Im Rheinischen Bezirksverein am 22. März 1924 in Köln vorgetragen.

Von Prof. Dr. WALTHER DILTHEY, Bonn.

(Eingelegt 26.4. 1924.)

Als Kekulé nach Aufstellung seiner auch heute noch für uns maßgebenden Benzolformel sich anschickte, die „aromatischen“ Verbindungen dem Benzolschema einzuordnen, da nahm er Chinon, Chloranil und mit diesen verwandte Körper ausdrücklich von einer benzolartigen Formulierung aus, indem er meinte, diese Körper seien ihren Eigenschaften nach mit offener Kette zu formulieren. Der leichte Übergang von Hydrochinon in Chinon unter anderm veranlaßte jedoch Graebe, zwei Sechsringformeln zu diskutieren, die uns unter dem Namen der „Superoxyd“- und der „Diketon“-Formel



geläufig sind, und sich dabei ausdrücklich für die Superoxydformel zu entscheiden, während Zincke und besonders Fittig für die ketoide Formel eintraten, die denn auch bald von Kekulé und später allgemein angenommen wurde.

Die wesentlichste Eigenschaft des Chinons, welche dasselbe aus der Reihe der aromatischen Verbindungen ausschloß, war seine intensiv gelbe Farbe. Chinon war und blieb lange Zeit die einzige, einfach zusammengesetzte, farbige, organische Verbindung. Und als nun mit dem Ende der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts das Farbenzeitalter einsetzte und sich herausstellte, daß die farbigen Substanzen und die Farbstoffe ganz allgemein durch Aufnahme von Wasserstoff in farblose Verbindungen übergingen und damit eine Eigenschaft aufwiesen, die sich ebenfalls beim Chinon vorfand, da glaubten Graebe und mit ihm Baeyer und seine Schule die dem Chinon angenommene Formulierung auch bei den Farbstoffen in Anwendung bringen zu müssen. Es entstand der Begriff der „chinoide“ Bindung. Diese erschien zunächst in der Superoxydform, später in derjenigen des Diketons. Die Formulierung der farbigen Substanzen, auch diejenige der Farbsalze, sollte eben dem Chinon nachgebildet sein und mußte sich ändern, wenn die Chinonformel selbst Abänderung erfuhr. Heute haben wir uns daran gewöhnt, in der Diketonform das „chinoide“ Bindungssystem zu erblicken.

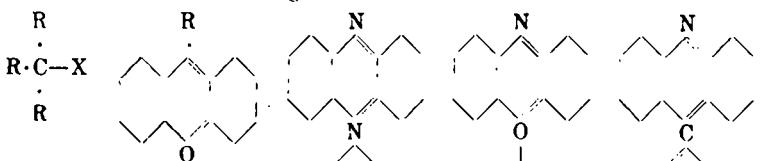
Die Anwendung dieses Bindungssystems auch auf die Farbsalze schien anfangs keine Schwierigkeiten zu bereiten, sie hat jedoch bei konsequenter Durchführung zu derartigen Unstimmigkeiten geführt, daß eine Beibehaltung ungerechtfertigt erscheint.

1. Die Salze des Triphenylmethyliums I, die zweifellos Carboniumsalze sind, sind in ihren Eigenschaften denen des Phenylxanthylums II sehr ähnlich. Die o-chinoide Formulierung dieser als Oxoniumsalze trennt aber beide Salzreihen theoretisch voneinander.

2. In den Salzen des Phenylphenazoniums III sind wir genötigt, ein mit drei aromatischen Kernen verbundenes Stickstoffatom den negativen Rest tragen zu lassen, während Triphenylamin keine Spur salzbildender Eigenschaften mehr aufweist.

3. Die Salze des Oxazoniums IV müssen wir als Oxoniumsalze schreiben und damit in einem Molekül, welches je ein Sauerstoff- und Stickstoffatom ganz gleichartig eingebaut enthält, den Sauerstoff für basischer halten als den Stickstoff.

4. Die konsequente Durchführung des chinoiden Bindungssystems hat Kehrman ¹⁾ gezwungen, in den Salzen des Diphenylakridiniums V sechswertigen Kohlenstoff anzunehmen.



¹⁾ *Herrsch. phys. Chem.* 2, 315 (1919); *Ber.* 51, 488 (1918); *Angew. Chem.* 1924, Nr. 22.

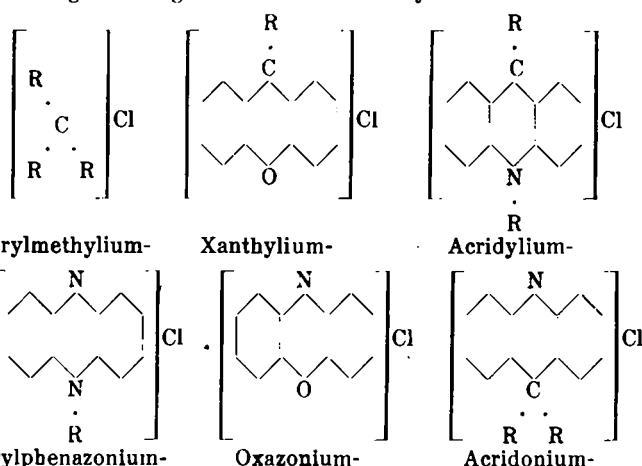
Die hier angeführten Bedenken überwindet die zuerst von Kehrman aufgestellte, später von Gomberg vertretene Chino-carboniumformel, dafür aber ergeben sich neue. Die Gomberg-sche Formel findet ihren Ausdruck in jenem eigenartigen chinol-

chinonartigen Phenylkern Nach dieser können die farbigen Chromogene der angeführten Farbstoffklassen ohne Zweifel einheitlich formuliert werden, und zwar unter Beibehaltung des chinoiden Prinzips. Wir müssen aber alsdann bei orthoständigem Auxochrom auch o-chinoide Grundsubstanzen annehmen,

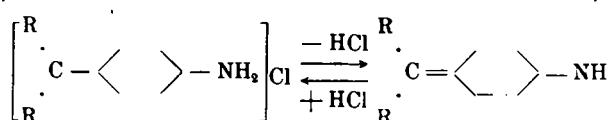
annehmen, wodurch sich eine mehr oder weniger große Anzahl von in Wirklichkeit nicht vorhandenen Isomeriemöglichkeiten ergibt, die sich bei verschiedenartigen Arylkernen noch erheblich vermehrt. Und wie sollen wir die Grundkörper farbiger Salze mit m-ständigem OH oder NH₂ formulieren? Sehr unwahrscheinlich wirkt die Übertragung dieser Formel auf die durch einfache Addition entstehenden Salze des Akridins usw.

Sehr viel komplizierter werden nun die Formulierungsfragen, wenn wir in die Chromogene auxochrome OH- oder NH₂-Gruppen einführen. Die hierbei auftretenden Schwierigkeiten haben mich, wie ich 1920 (Ber. 53, 261) an dem Beispiel des Triphenylpyryliums erörtert habe, gezwungen, die Suche nach der Haftstelle des negativen Restes im Molekül des Farbsalzes als zwecklos abzubrechen und für sämtliche derartigen farbigen ²⁾ Salze die Werner'sche Formulierung in Vorschlag zu bringen.

Chromogene einiger Farbstoffsalze in ionoider Form:



An dieser Formulierung ändert der Eintritt eines Auxochroms nichts:



Farbsalzbildung aus dem Farbsalz und Farbsalzbildung aus der Anhydrobasis gestaltet sich nach obigem Schema (die Formulierung der Ammoniumfarbbase ist entsprechend dem Salz ionoid) mit dem Vorteil, daß z. B. eine Salzsäureabspaltung von räumlich weit getrennten Chlor- und Wasserstoffatomen nicht mehr vorliegen kann, da der in der zweiten Zone befindliche, frei bewegliche negative Rest naturgemäß jedem austrittsbereiten Wasserstoffatom nahe ist, und ferner, daß bei der Salzbildung aus Anhydrobasis und Säure lediglich die Frage nach der Bindungsstelle des Wasserstoffatoms der Säure zu beantworten sein wird, während die Unterbringung des negativen Restes in der zweiten Zone keine Schwierigkeiten mehr bereitet.

Die chinoide Formulierungsart ist aber nicht auf Salze mit farbigem Kation beschränkt geblieben, sondern seinerzeit von Hantzsch ³⁾ auch auf die farbigen Alkalosalze der o- und p-Nitro-

¹⁾ Die Wernersche Salzformel muß natürlich auch für alle organischen Salze maßgebend werden. Das sich auch die Farbsalze ihr fügen, scheint sich immer mehr zu bestätigen.

²⁾ Siehe hierzu: Ann. 436, 321; Kaufmann, Ann. 435, 237.

phenole ausgedehnt worden. Nun geben aber nicht allein die m-Nitrophenole, sondern auch zahlreiche Phenole ohne Nitrogruppen tieferfarbige Alkalosalze. Logischerweise müßten wir dieselben m-chinoid oder chinocarboniumartig formulieren. Der Entschluß hierzu ist Rastelli¹⁾ vorbehalten geblieben, welcher die farbigen Alkalosalze des m-Nitrophenylhydrazons des Benzaldehyds m-chinoid formuliert. Die Farbursache in diesen ebenfalls nach Werner formulierbaren Verbindungen dürfte von derjenigen in Substanzen mit komplexem Kation nicht wesensverschieden sein und wie bei jenen vielleicht darin bestehen, daß durch den Übergang eines homöopolaren Gebildes in ein heteropolares eine koordinative Lücke entsteht.

Doch zurück zum Chinon. Dürfen wir, nachdem wir die chinoide Formulierung bei den Farbsalzen verworfen haben, diese etwa beim Chinon selbst auch in Zweifel ziehen? Nach unseren heutigen Vorstellungen haben Superoxyd- und Diketonformel gewiß nicht mehr denselben Inhalt. Erstere ist aromatisch, d. h. benzoid, da der ihr zugrunde liegende Kohlenwasserstoff Benzol ist, letzterer jedoch liegt ein Dihydrobenzol zugrunde, von dem wir heute, hauptsächlich durch Willstätter wissen, daß es nicht mehr aromatischen, sondern Olefincharakter besitzt. Chinon ketoid formuliert, bietet sich uns heute dar als eine eigenartige Verknüpfung von Carbonyl- und Äthylengruppen, womit nicht allein die chemischen Eigenschaften, sondern auch die Farbe gut harmonieren. Von dieser Formel abzugehen, haben wir um so weniger Grund, als es Willstätter bei der Herstellung des o-Chinons gelungen ist, zunächst ein farbloses Oxydationsprodukt des Brenzkatechins zu beobachten, welches spontan in das rote o-Chinon übergeht, womit die beiden Formen auch praktisch in zwei verschiedenen Individuen vorliegen, wenn wir die farblose Form benzoid, die farbige ketoid auffassen.

Eine ganz andersartige Möglichkeit der Chinonformulierung sei noch kurz gestreift.

Wir leben neuerdings im Zeitalter der Radikalchemie, deren wesentlichste Repräsentanten Triphenylkohlenstoff mit dreiwertigem Kohlenstoff und Diphenylstickstoff mit zweiwertigem Stickstoff sind. Führt die Wegnahme der Wasserstoffatome des Hydrochinons nicht auch zu einem Radikal — O — < — > — O — mit zwei einwertigen Sauerstoffatomen?

Bei Aufwerfung dieser Frage erinnern wir uns, daß der Entdecker des Chinons demselben ursprünglich den Namen „Chinoyl“ beigelegt, also analog dem damals gerade viel bemerkten Radikal „Benzoyl“ gewählt hat.

Vom rein chemischen Standpunkt aus betrachtet ist nun Chinon als Radikal doch zu wenig reaktionsfähig. Es polymerisiert sich z. B. nicht, die Wasserstoffaufnahme führt nicht spontan zum Hydrochinon, sondern bleibt zunächst bei der Chinhydrontufe stehen usw.

Auch die Tatsache der Nichtexistenzfähigkeit von m-Chinonen spricht entschieden für die ketoide Formulierung des o- und p-Chinons.

Wenn man nun also die ketoide Formel für Chinon und alle ihm analog formulierbaren Verbindungen beibehalten, für die Farbsalze jedoch verwerfen will, wo ist da die Grenze?

Auf dem Boden der Anschauungen Alfred Werners ist diese Grenze seit den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts klar vorgezeichnet und bedarf keiner weiteren Begründung.

Betrachten wir jedoch einmal diese Frage vom modernen physikalischen Standpunkt, wie ihn besonders W. Kossel vertritt. Danach lassen sich die chemischen Verbindungen in zwei große Gruppen teilen, die homöopolaren und die heteropolaren Verbindungen. In letzteren haben wir durch Elektronenabgabe und -aufnahme für sich beständig gewordene Ionen, die im Kristallverband die Gitterpunkte besetzen. Zur Bildung homöopolarer Verbindungen im weiteren Sinne neigt in erster Linie der Kohlenstoff. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen die Elektronen das ganze Molekül umlaufen (Molekülgitter). Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, daß die Farbsalze als Elektrolyte zu den heteropolaren Verbindungen zu rechnen sind, daß sie im Kristallverband Ionen-gitter aufweisen werden. Ist man nicht alsdann genötigt, dies auch in der Formel zum Ausdruck zu bringen? Ergibt sich nicht auf Grund dieser physikalischen Postulate die jonoide Formulierung der Farbsalze von selbst?

Die Einordnung der homöopolaren Verbindungen ist schwieriger, aber wenn dieser Begriff für den Chemiker überhaupt brauchbar sein soll, dann können wir ihm kaum nur die Elemente unterordnen, sondern müssen ihm auch Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Methan, Benzol usw., und auch Chinon einfügen, also annehmen, daß in diesen Verbindungen ebenfalls Molekülgitter vorliegen. Ist dies

aber der Fall, dann gibt die moderne Physik eine sehr einleuchtende Antwort auf obige Frage, indem man für homöopolare farbige Verbindungen die chinoide, für heteropolare Farbsalze jedoch die jonoide Formel handhaben muß.

Es ist nicht der Zweck dieses Aufsatzes, zu diskutieren, in welcher Weise die Farbe der Farbsalze mit der jonoiden Formel harmoniert. Es sei dieserhalb lediglich darauf verwiesen, daß 1. Chinon heute, nachdem wir eine ganze Reihe nicht chinoid formulierbarer, einfacher, farbiger Verbindungen kennen, nicht mehr die farbige Substanz schlechtweg, sondern lediglich einen Spezialfall vorstellt, den man als Vorbild zur Formulierung beim Auftreten von Farbe nicht mehr in dem Maße zu wählen genötigt ist, wie dies früher wohl der Fall war, und 2. daß man die Ionen der Farbsalze als koordinativ ungesättigt betrachten kann, wodurch dann solange eine ausreichende Erklärung für das sprungweise Auftreten von Farbe gegeben wäre, bis die Untersuchung der Feinstruktur der Absorptionsbanden vielleicht die gewünschte endgültige Aufklärung bringt.

[A. 74.]

Pyrogene Phosgenbildung.

Von ERNST BIESALSKI¹⁾.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 8./5. 1924.)

I.

1. Die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Metalloxyde und -salze zum Zwecke der Darstellung von Chloriden ist schon früher untersucht worden¹⁾. Gelegentlich wurde erwähnt, daß hierbei Tetrachlorkohlenstoff neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auch Phosgen liefert, aber die Ausbeuten an diesem praktisch wichtigen Produkt wurden nicht ermittelt.

Erst die neueste Zeit hat der Entstehung dieses giftigen Zersetzungspproduktes organischer Halogenide erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden müssen, weil der Gebrauch chlorierter Methan-, Äthan- und Äthylenverbindungen ein außerordentlich großer und vielseitiger geworden ist. Insbesondere hat wieder von obigen Verbindungen der Tetrachlorkohlenstoff die größte Bedeutung und Verbreitung z. B. in der Extraktionsindustrie und verwandten Betrieben erlangt, in letzterer Zeit auch in der Industrie der chemischen Handfeuerlöscher als nicht entzündliches Feuerlöschmittel. Wie die Praxis in einigen Fällen aber ergab, kann sich beim Auftreffen des Tetrachlorids auf die glühende oder in Brand geratene Materie soviel Phosgen entwickeln, daß bereits Unglücksfälle, zum Teil mit tödlichem Ausgang, für das Löschpersonal eintraten, und zwar unter den typischen Merkmalen der Phosgenvergiftung.

So kamen 1919 beim Ausbruch eines Brandes in einem U-Boot der amerikanischen Marine nach dem Ablöschen eines Feuers, das im geschlossenen Raum mit Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen wurde, durch die dabei auftretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte der Tetrachloridlösflüssigkeit zwei der Beteiligten zu Tode.

Dieser Unfall führte eine Untersuchung von A. C. Fieldner, Katz, Kinney und Longfellow²⁾ über die thermische Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs herbei, bei der die Autoren eine Bildung bis zu 13,2 % Phosgen feststellten.

Schon vorher war unter anderem von Wikis³⁾ gefunden worden, daß auch Chloroform in Berührung mit heißen Flammen Phosgen entwickelt.

Vorliegende Arbeit, deren Anfänge schon längere Zeit zurückliegen, befaßt sich mit der thermischen Bildung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff und verwandten gechlorten Kohlenwasserstoffen bei den verschiedensten Versuchsbedingungen.

2. Ganz allgemein entsteht Phosgen stets aus den oben erwähnten gechlorten Kohlenwasserstoffen, wenn diese bei Gegenwart von Sauerstoff einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Das Auftreten von Phosgen, das durch den außerordentlich intensiven und charakteristischen Geruch und durch Bindung an Anilin als schwer löslicher Diphenylharnstoff nachgewiesen werden kann, läßt sich nun bei der unvollkommenen Verbrennung von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und ähnlichen sehr leicht auch ohne größere

¹⁾ Unter Mitarbeit von F. Marshall.

²⁾ L. Meyer und Wilkens, B. 20, 681 [1887]; Demargay, C. r. 104, 111 u. Jahresb. d. Ch. 380 [1887]; H. Quantin, C. r. 104, 223 u. B. 214 [1887], siehe auch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natrium- u. Bariumcarbonat; ferner: Delafontaine und Linebarger, J. Amer. Chem. Soc. 18, 352; C. 1898, II, 235; desgl. Jannasch, C. 1909, II, 1375 statt Metalloxyde Metallphosphate, sowie: P. Camboulives, C. r. 150, 175; C. 1910, I, 989.

³⁾ Journ. Franklin Institute 190, 453, Pittsburgh Experiment Station: C. 1921, II, 347.

⁴⁾ C. 1921. III, 132, s. a. Schumburg, C. 1898, II, 1012.