

## Über Halochromie und tieffarbige Ketone.

Von R. WIZINGER,

vorgelesen am 15. November 1926 vor der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.

(Eingeg. am 13. Dezember 1926.)

Bekanntlich besitzen zahlreiche Ketone die Fähigkeit, mit Säuren und Metallhalogeniden farbige Verbindungen zu liefern. Die Gesetzmäßigkeiten dieser Farbvertiefungen, der sogenannten Halochromieerscheinungen, sind außer von anderen Forschern vornehmlich von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> untersucht worden. Besonders klare Verhältnisse herrschen bei den Verbindungen mit Überchlorsäure und mit Zinntetrachlorid. Die Verbindungen sind durchweg so zusammengesetzt, daß je eine Carbonylgruppe 1 Mol Überchlorsäure oder je zwei Ketogruppen 1 Mol Zinntetrachlorid anlagern. Es ist einwandfrei nachgewiesen, daß die Addition am Sauerstoff der Carbonylgruppe erfolgt. Also ergeben sich zunächst folgende Formelbilder:



Pfeiffer<sup>2)</sup> hat festgestellt, daß ganz allgemein die subjektiven Farben der Säureadditionsverbindungen und Zinntetrachloridadditionsverbindungen genau den gleichen Farbgesetzen folgen, ja nahezu gleich sind, wie auch aus folgender kleinen Zusammenstellung hervorgeht.

Keton	SnCl <sub>4</sub> -Verbindung pulv.	HClO <sub>4</sub> -Verbindung Lösung
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	farblos	farblos
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \end{array} > \text{C} = \text{O}$	orange gelb	orange gelb
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} \end{array} > \text{C} = \text{O}$	rot orange	satt blutrot
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \end{array} > \text{C} = \text{O}$	schwarz	undurchsichtig violettrot
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \end{array} > \text{C} = \text{O}$	schwarz	undurchsichtig bordeauxrot

Kurt H. Meyer<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß auch die Absorptionsspektren der Verbindungen des Fuchsons und Benzaurins mit Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid sich fast zur Deckung bringen lassen.

Die gleichen Farbgesetze wie bei den Additionsprodukten der Ketone herrschen auch bei den Metallsalzadditionsprodukten der Ketodichloride und der Ketonalkylchloride<sup>4)</sup>, z. B.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, S. 49 ff., daselbst weitere Literaturangaben.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer l. c., S. 23.

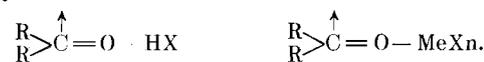
<sup>3)</sup> K. H. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2568 [1908].

<sup>4)</sup> Strauß u. Blankenhorn, Ann. Chim. 415, 240 [1908].

Keton	$\begin{array}{l} \text{R} > \text{C} = \text{O} \\ \text{R} > \text{C} = \text{O} \end{array}$ mit Säure od. SnCl <sub>4</sub>	$\begin{array}{l} \text{R} > \text{C} - \text{Cl} \\ \text{R} > \text{C} - \text{Cl} \end{array}$ mit HgCl <sub>2</sub> od. SnCl <sub>4</sub>	$\begin{array}{l} \text{R} > \text{C} - \text{Cl} \\ \text{R} > \text{C} - \text{Cl} \end{array}$ mit Säure od. SnCl <sub>4</sub>
	farblos	schwach grünelb	tiefgelb
	grün-gelb	gelb	dunkelrot
	grün-gelb	gelb	rot
	orange	rot	blauviolett

Ferner hat Lifschitz<sup>5)</sup> gefunden, daß die Absorptionsspektren der halochromen Verbindungen die größte Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren der typischen Farbsalze, etwa der Di- oder Triphenylmethanreihe aufweisen.

Die halochromen Verbindungen der Ketone geben nämlich genau wie die Farbsalze scharfe, schmale, tiefe Absorptionsbanden, während die gewöhnlichen farbigen organischen Verbindungen verwaschene, breite, wenig tiefe Banden liefern. Die Tatsachen deuten nach Lifschitz und Lourié<sup>6)</sup> unbedingt darauf hin, daß in den erwähnten Molekülverbindungen, sowie in den Farbstoffen chromophore Einzelatome vorhanden sind. Den gleichen Gedanken, daß der Chromophor ein Einzelatom, und zwar das C-Atom der Carbonylgruppe sei, drücken auch die von P. Pfeiffer vorgeschlagenen Symbole aus:



Die eben angedeutete völlige Gleichartigkeit der Farbgesetze und der Adsorptionsspektren bei den Säure- und Salzadditionsverbindungen der Ketone, Ketonalkylchloride und Ketodichloride, sowie bei den Farbsalzen, z. B. denen der Diphenylmethanreihe, verlangt auch eine völlig gleichartige theoretische Deutung und Formulierung aller dieser Körperklassen.

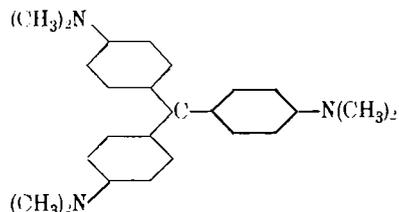
Dies ist nach der Diltheyschen Chromophortheorie<sup>6)</sup> und der darauf gründenden Theorie der Auxochrome und Antiauxochrome<sup>7)</sup> in einfachster Weise möglich.

<sup>5)</sup> Lifschitz u. Lourié, Chem. Ztrbl. 1917, II, 357.

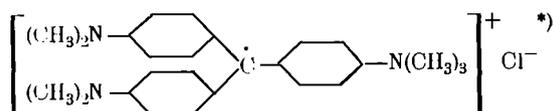
<sup>6)</sup> W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. 109, 273 [1925].

<sup>7)</sup> R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 1926, 546. Ausführlich niedergelegt in der Habilitationsschrift von R. Wizinger.

Die Diltheysche Chromophortheorie sagt kurz folgendes: Farbige organische Verbindungen enthalten ein oder mehrere koordinativ ungesättigte Atome (Beispiele: Triphenylmethyl, Azobenzol). Der Übergang eines Moleküls mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom in den ionoiden Zustand ist von sprunghafter, stärkster Farbvertiefung begleitet. So wird aus dem nur orangefarbenen Radikal<sup>6)</sup>



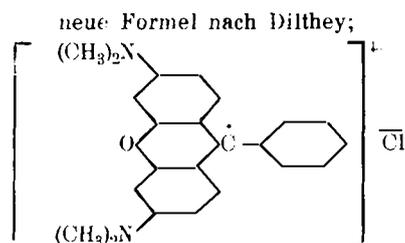
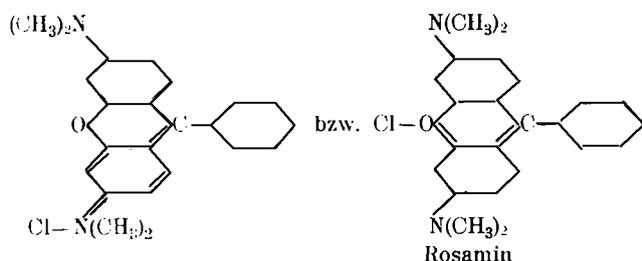
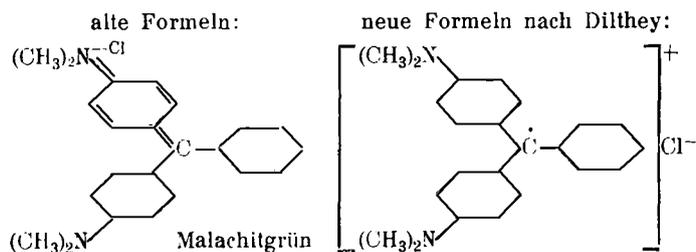
beim Übergang in den ionoiden Zustand das äußerst tiefviolette Farbion des Kristallvioletts:



Sowohl das freie Radikal wie das Farbion des Kristallvioletts enthalten ein Zentralatom, das koordinativ einfach ungesättigt ist. Beim Farbion hat außerdem der Übergang in den ionoiden Zustand stattgefunden, und damit ist auch sprunghaft Farbvertiefung und Farbverstärkung eingetreten.

Nach der Diltheyschen Chromophortheorie sind in den Farbsalzen die Hauptchromophore die koordinativ ungesättigten, elektrisch geladenen Zentralatome der farbigen Ionen. So ergibt sich eine klare Formulierung für die Farbsalze, die nicht zu willkürlichen chinoiden Systemen, vierwertigem Sauerstoff und anderen Hypothesen ad hoc ihre Zuflucht zu nehmen braucht.

Beispiel:



Ausgehend von der Diltheyschen Theorie gelangte R. Wizinger<sup>9)</sup> zu folgender Anschauung über die Auxochrome:

Es sind drei Gruppen der Auxochrome zu unterscheiden:

1. Positivierende Auxochrome (die bisherigen Auxochrome NR<sub>2</sub>, ONa, NH<sub>2</sub>, OH, OR und die Alkyle). Sie begünstigen den elektropositiven Zustand, sie erleichtern die Oxydation und analoge Reaktionen, sie wirken farbvertiefend in positiven Ionen.

2. Negativierende Auxochrome oder Antiauxochrome<sup>10)</sup> (=O, chinoid Systeme, NO, NO<sub>2</sub>, CO, —N=N— und andere). Sie begünstigen den elektronegativen Zustand, sie erleichtern die Hydrierung und analoge Reaktionen, sie wirken farbvertiefend in negativen Ionen.

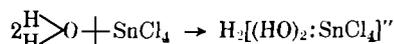
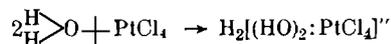
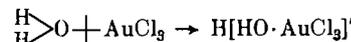
3. Amphotere Auxochrome (Aryle, >C=C<). Sie begünstigen sowohl den positiven wie den negativen Zustand, sie erleichtern die Substitution von H durch Metalle wie durch Halogene und analoge Reaktionen, sie wirken farbvertiefend sowohl in positiven wie in negativen Ionen.

Auf Grund der dargelegten Anschauungen über Chromophore und Auxochrome ist es nun möglich, ohne irgendeine Zusatzhypothese sämtliche Farbstoffe — auch die Azofarbstoffe — in ein einfaches übersichtliches System zusammenzufassen, neue Farbstoffklassen und Reaktionen vorauszusehen und rasch Gesetzmäßigkeiten zwischen Konstitution und Farbe zu erkennen.

So ist es nun auch möglich, die halochromen Verbindungen der Ketone, Ketodichloride, Ketonalkylchloride zu den Farbsalzen einerseits, andererseits zu den Küpenfarbstoffen in Beziehung zu bringen und bei all diesen Gruppen die gleichartige Ursache der Farbe festzustellen.

Die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe sind, wie schon gesagt, heteropolare Verbindungen, echte Salze. Der Hauptchromophor ist das koordinativ ungesättigte Zentralatom des farbigen Ions. Wie oben erwähnt, besitzen nun die halochromen Verbindungen der Ketone und die Farbsalze gleichgeartete Absorptionsspektren. Sie müssen also auch gleichartige Chromophore enthalten. Der Anschluß an die Farbsalze ergibt sich zwanglos, wenn man sich die Wirkung der Anlagerung von Säuren und Metallhalogeniden an Sauerstoffverbindungen vergegenwärtigt.

Durch Addition von bestimmten Metallhalogeniden an Wasser entstehen Hydroxosäuren, z. B.



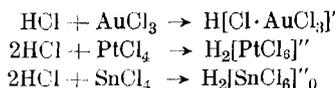
Diese Verbindungen sind alle Säuren von zum Teil beträchtlicher Stärke. Wasser ist bekanntlich nur zu einem äußerst geringen Betrage in Wasserstoffionen und Hydroxydionen dissoziiert. Die Addition von Metallhalogenid hat also den elektrischen Gegensatz, den heteropolaren Zustand gesteigert. Ganz gleich liegen die Verhältnisse bei der Addition von Metallsalzen an Chlorwasserstoff. Trockener Chlorwasserstoff ist kein Elektrolyt. Durch Addition von Metallsalzen wird aber der heteropolare Zustand hervorgerufen, es entstehen die starken Halogenosäuren:

<sup>9)</sup> R. Wizinger l. c.

<sup>10)</sup> Der Ausdruck „Antiauxochrome“ stammt von H. K a u f f m a n n (s. Valenzlehre 500, 506). Seine Anschauungen stehen obiger Auffassung schon sehr nahe.

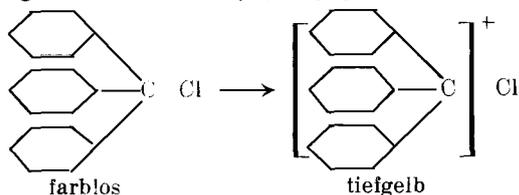
<sup>6)</sup> H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2, 1820 [1922].

<sup>\*)</sup> Das Zeichen . dient zur Hervorhebung der koordinativen Lücke am Hauptchromophor.

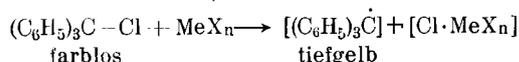


Die Dissoziation ist bei den Chlorsäuren stärker als bei den Hydroxosäuren, oder mit anderen Worten: Das Chlor läßt sich leichter in den Ionenzustand überführen als die OH-Gruppe. Daß Chloride leichter ionisieren als Hydroxyde, ist eine auch sonst allgemein beobachtete Tatsache.

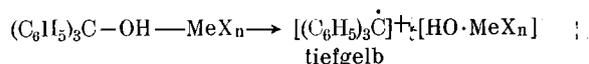
Bei Triphenylmethanderivaten und vielen anderen organischen Körperklassen ist der Übergang in den ionoiden Zustand schon äußerlich an dem Auftreten von Farbe erkennbar. So ist das nicht ionisierte Triphenylchlormethan farblos, im ionisierten Zustand, z. B. in flüssigem Schwefeldioxyd, dagegen tiefgelb:



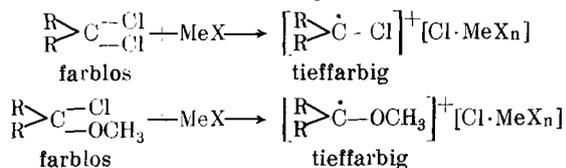
Das zentrale C-Atom wird durch den Übergang der Bindung  $\text{>C-Cl}$  in den heteropolaren Zustand koordinativ ungesättigt und damit zum Chromophor. Die Überführung in den heteropolaren Zustand gelingt noch leichter als durch bestimmte Lösungsmittel durch Addition von Metallsalzen<sup>11)</sup>:



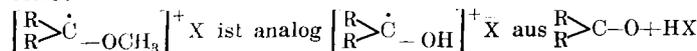
Der gleiche Vorgang vollzieht sich bei den Hydroxyden, den Carbinolen<sup>12)</sup>



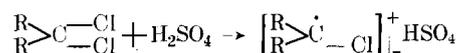
Bezug nehmend auf diese Tatsache leuchtet ein, warum die Additionsprodukte von Zinntetrachlorid u. a. an Ketodichloride und Ketonalkylchloride die Farbtiefe und das typische Adsorptionsspektrum von Farbsalzen haben. Sie sind ja Farbsalze:



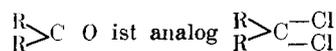
Das letzte Beispiel leitet ohne weiteres über zu den halochromen Additionsprodukten von Säuren auf Ketone:



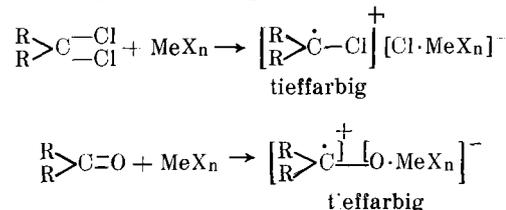
Bei der Anlagerung von Zinntetrachlorid, u. a. an Ketodichloride, geht nur eines der beiden Chloratome in den ionoiden Zustand über. Ebenso wird nur ein Chloratom als Chlorwasserstoff abgespalten beim Behandeln mit Schwefelsäure:



Dieser Vorgang gibt uns die Handhabe zur Erfassung der halochromen Ketonmetallsalzverbindungen. Die beiden einfachen Bindungen von Chlor und Kohlenstoff in den Ketodichloriden entsprechen den beiden Bindungen des Sauerstoffs an den Kohlenstoff in den Ketonen:



Genau wie bei den Ketodichloriden durch die Addition von Metallsalz die eine Bindung von Chlor mit Kohlenstoff heteropolar wird, so wird auch bei den Ketonen durch Addition von Metallsalz die eine Bindung von Sauerstoff mit Kohlenstoff heteropolar. Daß eine Bindung von Sauerstoff-Kohlenstoff heteropolar werden soll, ist durchaus nichts Neues. Es geschieht auch in dem vorerwähnten Fall der Salzaddition an ein Carbinol. Wir haben folgende Analogie:



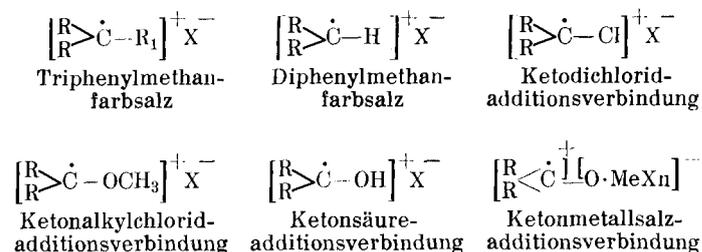
Der ionoide Zustand wird sich bei diesen Verbindungen natürlich nicht durch Auftreten von Leitfähigkeit kundgeben; Leitfähigkeitsbestimmungen ergeben den Grad der Ionenbeweglichkeit. Hier sind Kationen und Anionen unbeweglich fest durch die eine homopolare Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung verknüpft. Die Verbindungen sind Dipole wie das Betain<sup>13)</sup>

$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ , die diazotierte Sulfinalsäure  $\text{N}_2^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  u. a. mehr. Genau wie bei den Farbsalzen ist demnach auch bei den Metallsalzadditionsprodukten der Ketone ein positiv geladener Komplex vorhanden, dessen Zentralatom koordinativ einfach ungesättigt ist:



Der einzige Unterschied ist der, daß bei den Ketonmetallsalzverbindungen der positive und der negative Rest auch noch homopolar miteinander verbunden sind, während bei den meisten Farbsalzen der positive und negative Rest frei bewegliche Ionen sind. Es sei jedoch betont, daß manche Farbsalze auch Dipole sind, so z. B. Sulforhodanin, Xylenblau, die farbigen Phenophtalein-alkalisalze u. a.

Somit wären die farbigen Additionsprodukte von Säuren oder Metallsalzen an Ketone, Ketonalkylchloride, Ketodichloride sowie die Farbsalze zu einer einzigen großen Klasse zusammengefaßt. Ihre Absorptionsspektren sind völlig gleichartig. Die Farbgeseetze sind bei den verschiedenen Gruppen völlig gleichartig. Die subjektiven Farben sind vielfach zum Verwechseln gleich, d. h. die Chromophore sind gleichartig. Diese Gleichartigkeit findet in den besprochenen Formeln ihren Ausdruck:



Überall ist Hauptchromophor das koordinativ einfach ungesättigte, positiv ionoide, zentrale Kohlenstoff-Atom. Die Verbindungen sind alle Salze mit frei beweglichen Ionen oder wenigstens Dipole, auf jeden Fall heteropolare Verbindungen.

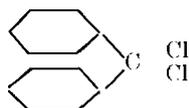
<sup>11)</sup> K e h r m a n n u. W e n z e l, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 3818 [1901].

<sup>12)</sup> H. M e e r w e i n, Ztschr. angew. Chem. 1926, 1192.

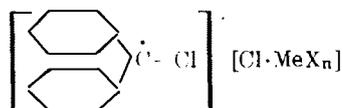
<sup>13)</sup> P. P f e i f f e r, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1762 [1922].

Man darf nun nicht zu weit gehen und die Verbindungen aller Ketone mit Säuren oder Zinntetrachlorid als heteropolar auffassen. Diese Formulierung ist vielmehr zu beschränken auf die Fälle, wo eindeutig Halochromie vorliegt.

Bei den soeben besprochenen Halochromieerscheinungen wurde der heteropolare Zustand herbeigeführt durch Bildung eines komplexen Anions, d. h. durch Verstärkung des elektronegativen Charakters des mit dem zentralen Kohlenstoff-Atom verbundenen Chlor- oder Sauerstoffatom. Der heteropolare Zustand läßt sich aber auch hervorrufen durch Verstärkung des elektropositiven Charakters des zentralen Kohlenstoff-Atoms. Nach der neuen Fassung der Auxochromtheorie ist diese Positivierung möglich durch Einführung von positivierenden Auxochromen oder von amphoteren Auxochromen (Arylen, Äthylengruppen). Dies läßt sich schön beobachten beim Vergleich der Dichloride des Benzophenons, Dimethoxybenzophenons und Michler'schen Ketons.

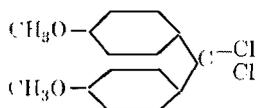


ist eine farblose Flüssigkeit, die keinerlei Salzcharakter aufweist. Durch Anlagerung von  $\text{SnCl}_4$  u. a. läßt sich der heteropolare Zustand hervorrufen. Es entsteht

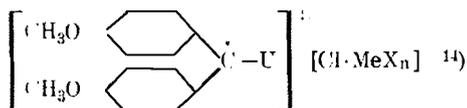


doch sind diese geenen Salze noch wenig beständig.

Das mit zwei mäßig positivierenden Auxochromen beladene

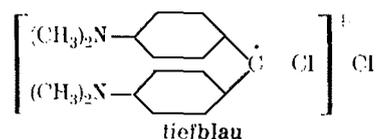


ist ein farbloser, fester Körper, der auch noch keinen Salzcharakter hat, jedoch außerordentlich leicht in den Salzzustand übergeht. Die tiefroten Komplexverbindungen



sind schon recht beständig.

Führt man nun in das Benzophenonchlorid Dimethylaminogruppen ein, so erhält man eine Verbindung von vollständig anderem Charakter als die beiden besprochenen Stoffe. Die beiden Dimethylaminogruppen positivieren so stark, daß die Verbindung schon an und für sich ein Salz ist. Das Chlorid des Michler'schen Ketons ist ein fester, tiefblauer Körper<sup>15)</sup>. In Benzol, Äther, Ligroin ist es als Salz unlöslich. Dagegen leicht löslich mit schön blauer Farbe in Wasser. Die Ionisation läßt sich in wässriger Lösung leicht durch doppelten Umsatz mit bestimmten Salzen nachweisen. Die Verbindung ist demnach heteropolar im Sinne der Formel:

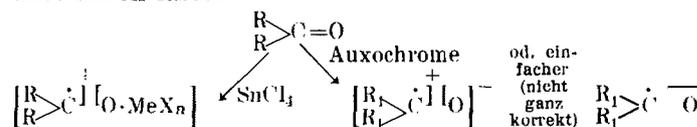


Sind die hier dargelegten Anschauungen richtig, so erhebt sich die Forderung: Genau so wie durch Anlage-

<sup>15)</sup> Strauß u. Blankenhorn l. c.

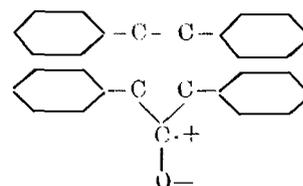
<sup>16)</sup> H. Stauchinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 3, 3981 [1909].

rung von Metallsalzen oder durch Einführung positivierender oder amphoterer Auxochrome Ketondichloride heteropolar werden, müssen auch Ketone unter den gleichen Bedingungen sich in den heteropolaren Zustand überführen lassen:



Derartige Ketone müßten ebenso tiefartig sein wie die entsprechenden Farbsalze, und ihre Absorptionsspektren müßten ebenso schmale scharfe Banden aufweisen wie diejenigen der Farbsalze.

Dies ist nun in der Tat der Fall. Natürlich tritt die Erscheinung erst dann auf, wenn mehrere stark positivierende Auxochrome oder zahlreiche amphotere Auxochrome, etwa Phenylkerne, auf das zentrale Kohlenstoff-Atom einwirken. Eine solche Verbindung ist das von Ziegler beschriebene Tetraphenylcyclopentadienon<sup>16)</sup>:



Die Verbindung ist tiefviolett-schwarz.

Nun erhebt sich die Frage, welche Möglichkeiten bestehen, den heteropolaren Zustand der einen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung experimentell nachzuweisen. Daß Leitfähigkeit auftritt, ist, wie schon oben betont, ganz ausgeschlossen, denn positiver und negativer Rest sind noch durch die andere homöopolare Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung fest verankert. Eine gewisse Kontrolle ist aber doch möglich.

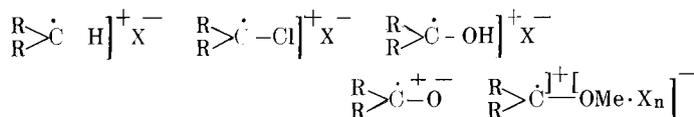
Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geht wesentlich schwerer in den heteropolaren Zustand über als die Kohlenstoffchlorbindung, wie bereits hervorgehoben wurde, und wie auch der Vergleich des Kristallvioletts mit der zugehörigen Pseudobase zeigt. Kristallviolett ist ionisiert  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]^+\text{Cl}^-$ . Die drei Dimethylaminogruppen haben das Heteropolarwerden der Kohlenstoffchlorbindung bewirkt. Die entsprechende Hydroxyverbindung ist noch nicht ionisiert (wenigstens nicht unter gewöhnlichen Umständen)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{OH}$  und damit farblos. Die drei Dimethylaminogruppen genügen also nicht, um das Heteropolarwerden der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung hervorzurufen. Wohl aber gelingt dies, wie an anderem Ort gezeigt werden soll, durch Einführung weiterer Auxochrome oder durch Anlagerung von Zinntetrachlorid. Umgekehrt ist klar, daß, wenn in einer Verbindung schon eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung heteropolar ist, die analoge Chlorverbindung sowie das Anlagerungsprodukt von Metallhalogeniden oder Säuren erst recht heteropolar sind. Wir werden also ein Keton dann heteropolar formulieren müssen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Das entsprechende Ketodichlorid und das Carbinolchlorid müssen ionisiert sein.

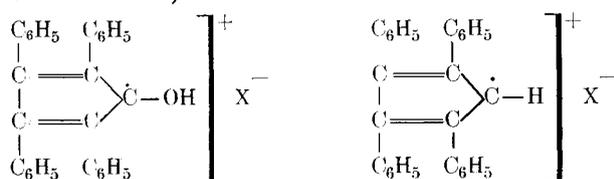
2. Die Anlagerungsprodukte von Zinntetrachlorid oder Säuren müssen im wesentlichen die gleiche Farbe besitzen; denn wenn das Keton bereits heteropolar und damit tiefartig ist, darf nicht erst durch die Anlagerung der genannten Reagenzien der heteropolare Zustand und damit die Farbe hervorgerufen werden.

<sup>16)</sup> K. Ziegler u. B. Schnell, Ann. Chim. 445, 266 [1925].

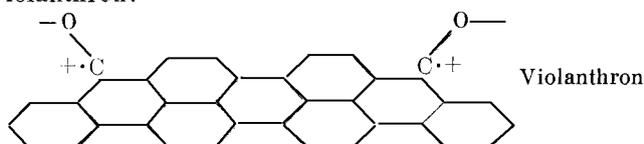
3. Die subjektiven Farben und die Absorptionsspektren des betreffenden Ketons und der genannten Derivate müssen nahezu gleich sein. Es dürfen wohl verhältnismäßig geringe Verschiebungen vorliegen, aber der Charakter des Spektrums und damit die subjektive Farbe muß gleichartig bleiben. Die Verbindungen enthalten nämlich alle den gleichen Hauptchromophor und zwei Gruppen gemeinsam, nur die dritte variiert.



Diese Voraussetzungen sind erfüllt bei dem eben erwähnten Tetraphenylcyclopentadienon. Das Keton selbst ist tiefblauschwarz. Das Additionsprodukt mit Schwefelsäure gleichfalls. Tiedunkelblau ist auch das Carbinolchlorid<sup>17)</sup>:

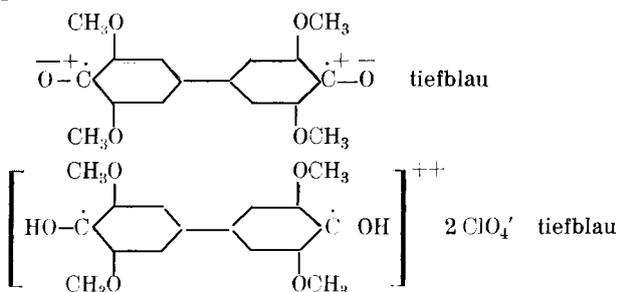


Zu der gleichen Kategorie von Ketonen gehören die wichtigen Küpenfarbstoffe Isoviolanthron und Violanthron:



Hier wirken ebenso wie im Tetraphenylcyclopentadienon die zahlreichen Phenylgruppen (amphotere Auxochrome) positivierend. Die Schwefelsäurelösung ist wie das freie Violanthron violettschwarz. Es tritt also keine Halochromie auf. Die freie Verbindung ist eben selbst schon „halochrom“.

Gleichfalls als Dipol zu deuten ist das Coerulignon, dessen Farbe man bisher durch chinoide Konstitution begründen wollte:

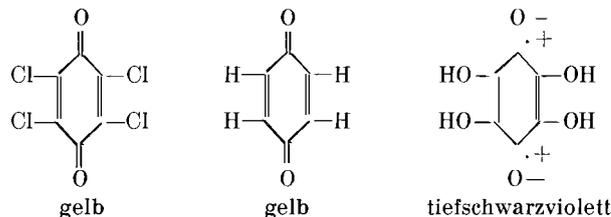


Die Verbindung ist tiefblau. Positivierend wirken hier die Äthylengruppen (amphotere Auxochrome) und die Methoxyle (positivierende Auxochrome). Gestützt wird obige Formel durch die Verbindung von Coerulignon mit 2 Mol Überchlorsäure<sup>18)</sup>, welche die gleiche tiefblaue Farbe hat und einwandfrei ionisiert ist.

Das Coerulignon leitet über zur Betrachtung der Chinone. Das Benzochinon, Anthrachinon, Phenanthrenchinon sind, verglichen mit den Farbsalzen, nur schwachfarbige Substanzen. Ihre Absorptionsspektren haben völlig anderen Charakter als die der Farbsalze. Die Banden sind verwaschen. Als Chromophore anzu-

sprechen sind in ihnen alle koordinativ ungesättigten Atome, die aber nur wenig wirksam sind, da keine ionoiden Bindungen vorliegen.

Je nachdem wir nun in das Chinon positivierende oder aber negativierende Auxochrome (Antiauxochrome) einführen, erhalten wir zwei Reihen grundverschiedener Körper. Es seien beispielsweise herausgegriffen Chloranil und Tetraoxychinon<sup>19)</sup>:

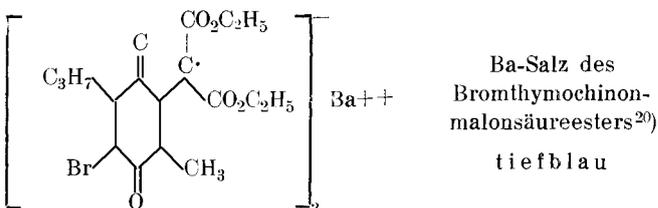


Durch Einführung von mehreren stark wirksamen positivierenden Auxochromen tritt schließlich wie im Coerulignon der ionoide Zustand zwischen C und O ein: Die Körper werden intensiv farbig. Sind nicht hinreichend Auxochrome eingeführt, daß die Verbindung schon an sich ionoid und tieffarbig sind, so tritt in der Regel durch Addition von Säuren oder Zinntetrachlorid Halochromie, d. h. der heteropolare Charakter auf. Mit steigender Zahl und Wirksamkeit der Auxochrome nimmt der eigentliche chinoide Charakter ab. Die Substanzen wirken nicht mehr dehydrierend, sie bilden auch keine Chinhydrone mehr, dagegen zeigen sie Halochromie mit Säuren und Salzen, wenn sie nicht in den extremsten Fällen, wie beim Tetraoxychinon, schon selber halochrom sind.

Führen wir dagegen Antiauxochrome (NO<sub>2</sub>, NO, Cl u. a.) ein, so kann natürlich niemals ein Übergang von C=O in C<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> stattfinden. Im Einklang damit ist Chloranil u. a. in seiner Farbe nicht wesentlich von Chinon verschieden. Mit steigender Zahl und Wirksamkeit der Antiauxochrome nimmt aber der eigentliche chinoide Charakter zu. Die dehydrierende Wirkung und die Fähigkeit zur Chinhydronebildung ist gegenüber dem unsubstituierten Chinon verstärkt. Dagegen haben diese Verbindungen nicht mehr die Fähigkeit, mit Säuren oder Zinntetrachlorid Halochromie zu zeigen. Die Antiauxochrome wirken eben dem Positivwerden des Kohlenstoffatoms entgegen.

Wir kommen zu dem bemerkenswerten Resultat, daß von den Diketonen gerade die tieffarbigsten Verbindungen keine Chinone mehr sind, während man bisher gerade die chinoide Formulierung als Symbol der Farbe gebrauchte.

Es sei gestattet, hier etwas abzuschweifen und mitzuteilen, daß nach der neuen Anschauung über Auxochrome und Antiauxochrome typisch chinoide Systeme Antiauxochrome sind, d. h. sie begünstigen die Bildung negativer Ionen und wirken farbvertiefend in negativen Ionen, wie z. B. in:



Die Annahme eines chinoiden Systems in den positiven Ionen der Triphenylmethanfarbstoffe ist auch aus diesem Grunde unzulässig.

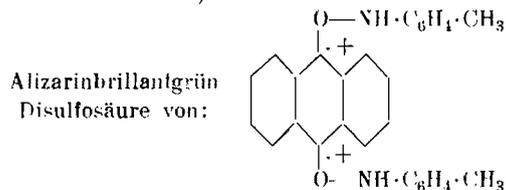
<sup>17)</sup> K. Ziegler und B. Schnell l. c.

<sup>18)</sup> Hofmann, Metzler u. Höbold, Ber. Dtsch. Chem. G. 43, 1080 [1910].

<sup>19)</sup> Auf diese Gegensätzlichkeit machte schon vor längerer Zeit F. K e h r m a n n aufmerksam. Chem.-Ztg. 1890 (14) Nr. 31.

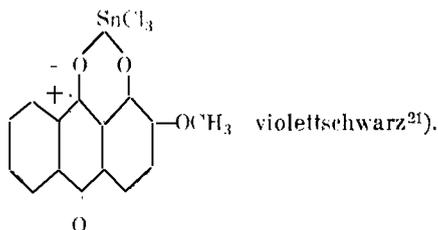
<sup>20)</sup> J. H o f f m a n n, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1558 [1901].

Zu den ionoiden Chinonderivaten zu rechnen sind eine große Zahl von violetten, blauen und grünen Anthrachinonfarbstoffen, z. B.:

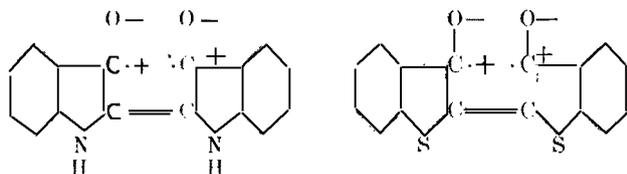


Hierzu gehören auch Indanthren und viele seiner Derivate, wie Algolblau K u. a.

Das freie Alizarin und besonders sein Dimethyläther, dessen Farbe relativ gering ist, sind nicht heteropolar zu formulieren. 2-OH oder OCH<sub>3</sub> positivieren nicht hinreichend. Bekanntlich ist aber -ONa oder ganz allgemein -OMe ein sehr starkes Auxochrom. So ist denn auch Alizarinnatrium violett und zeigt das scharfe Absorptionsspektrum eines Farbsalzes, ist also sicher ein Dipol. Ebenso sind auch die von P. Pfeiffer untersuchten Farblacke dipolar. Das an den Carbonylsauerstoff angelagerte Metallhydroxyd bzw. Zinnhalogenid und die orthoständige OMe-Gruppe verursachen den ionoiden Zustand. Das Sn bzw. Al usw. übernimmt gleichzeitig die Funktion des Metalls im Auxochrom, z. B. in:



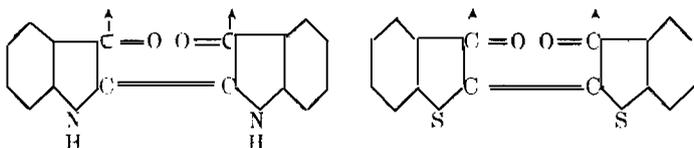
Die Klasse der ionoiden Ketone ist jedoch noch weit umfangreicher. Ihr gehören ferner an Indigo und Thioindigo:



und die meisten Farbstoffe der Indigogruppe, so auch der grüne NN-Dimethylindigo.

Positivierend auf die als Hauptchromophore anzusprechenden C-Atome wirken ein Phenylkern, der in Ortho-Stellung eine stark positivierende, sekundäre Amidogruppe bzw. eine substituierte Mercapto-Gruppe trägt, andererseits die Äthylenbrücke mit dem Auxochrom -NH- bzw. -S-.

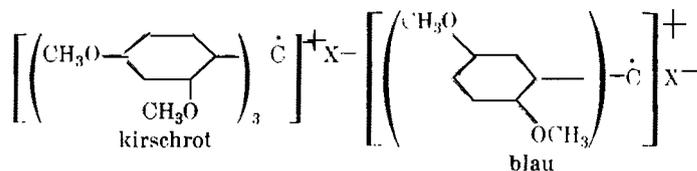
Lifschitz<sup>22)</sup> hat festgestellt und hervorgehoben, daß der Indigo das typische Farbsalzespektrum hat. Er sprach deshalb von „innerer Halochromie“ beim Indigo. Er erkannte, daß die Farbe beim Indigo und die Halochromiefarben auf gleichartige Chromophore zurückzuführen seien und versinnbildlichte diese Erkenntnis durch die Formeln:



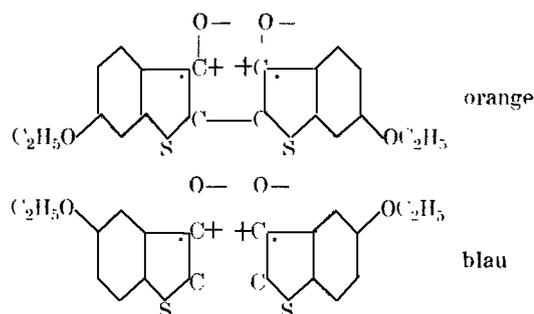
<sup>21)</sup> P. Pfeiffer. Ann. 398, 137 [1913].

<sup>22)</sup> J. Lifschitz u. H. Lourié, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 1897 [1917].

Die ionoide Formulierung stellt die Weiterentwicklung der Lifschitzschen Formel dar. Die Vorstellung, daß Indigo und Thioindigo bereits ionoid sind, also der heteropolare koordinativ ungesättigte Chromophor bereits entwickelt ist, steht in vollem Einklang mit der Tatsache, daß Zinntetrachloridaddition nur eine mäßige Verschiebung der Absorption, aber keinen prinzipiellen Farbunterschied hervorruft. Wesentlich gestützt wird auch die Auffassung durch die Farben der auxochromen Derivate. Wir beobachten genau die gleichen Farbgeseetze wie in der Triphenylmethanreihe. Wie Hugo Kaufmann<sup>23)</sup> darlegte, wirken in Triphenylmethanfarbsalzen Auxochrome dann am stärksten farbvertiefend, wenn sie in Para-Stellung (2,5) zueinander stehen, dagegen am schwächsten, wenn sie sich in Ortho- und Para-Stellung (2,4) zum Chromophor befinden:



Ganz entsprechend ist:



Wesentlich für die Entwicklung der Diltheyschen Chromophortheorie war die Tatsache, daß Triphenylchlormethan und besser noch manche seiner Homologen in einer farblosen nichtionisierten und in einer farbigen ionisierten Form bestehen<sup>24)</sup>:



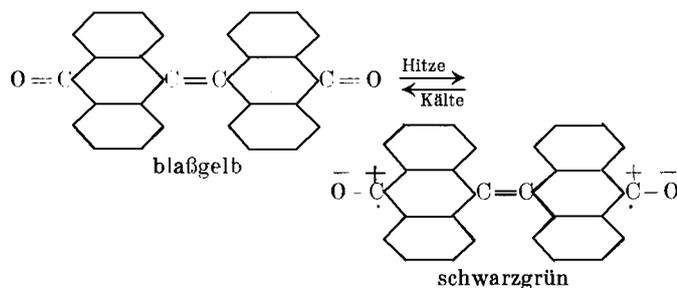
Der Übergang in die ionisierte, farbige Form vollzieht sich beim Erhitzen der Lösungen oder festen Substanz.

Wichtig für die ionoide Auffassung der tieffarbigen Ketone wäre nun die Entdeckung eines Ketons, das unter den gleichen Bedingungen, unter denen die farblosen Triphenylchlormethane unter Ionisation farbige werden, gleichfalls tieffarbig würde. Ein solches Keton ist aber seit langem bekannt. Es ist das Bianthron<sup>25)</sup>, bei gewöhnlicher Temperatur ein hellzitronengelbes Pulver, das sich mit der gleichen Farbe auflöst. Beim Erhitzen werden diese Lösungen und auch die feste Substanz tiefschwarzgrün. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder, also genau wie bei dem erwähnten Triphenylchlormethan. Die bisher unerklärliche Erscheinung findet ihre zwanglose Deutung in den Formeln:

<sup>23)</sup> H. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 2, 1423 [1919].

<sup>24)</sup> W. Dilthey. Journ. prakt. Chem. 109, 317 [1925].

<sup>25)</sup> Hans Meyer. Monatsh. Chem. 30, 175 [1909].



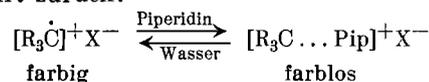
Einführung des Antiauxochroms Chlor in das Bianthron muß nach den dargelegten Anschauungen dem Ionoidwerden entgegenwirken. Das ist auch in der Tat der Fall. Gechlornte Bianthrone<sup>26)</sup> bleiben in der Hitze blaßgelb. Der positive Chromophor kommt eben nicht mehr zur Ausbildung.

Daß es dringend erwünscht ist, noch weiteres experimentelles Material beizubringen, bedarf keiner Erwähnung. Einen einfachen neuen Weg zum Nachweis des heteropolaren Charakters zeigt eine von W. Dilthey entdeckte Reaktion<sup>27)</sup>. Während echte Chinone mit Piperidin einen stark bathochromen Effekt, mindestens nie eine Farbaufhellung zeigen, werden echte Farbsalze mit Piperidin farblos. Die Ursache der Auf-

<sup>26)</sup> A. Eckert u. R. Tomascheck. Monatsh. Chem. 39, 851 [1913].

<sup>27)</sup> W. Dilthey u. R. Wizinger. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1856 [1926].

hellung ist die Bildung eines Piperidinsalzes, in dem das zentrale C-Atom koordinativ gesättigt und dadurch kein Chromophor mehr ist. Auf Zusatz von Wasser wird das Piperidin wieder abgespalten, und die ursprüngliche Farbe kehrt zurück:



Die Ausdehnung dieser Reaktion auf die tiefenfarbigen Ketone und Chinone mit Farbstoffcharakter wird zurzeit bearbeitet. Sie hat bereits in einer Reihe von Fällen (z. B. Aurin, Violonen u. a.) zu positiven Erfolgen geführt:

Zusammenfassend darf also jetzt schon gesagt werden: In den Halochromiefarben zahlloser tiefenfarbiger Mono- und Diketone (Indanthren, Indigo u. a.) ist genau wie in den Farbsalzen Hauptchromophor ein koordinativ ungesättigtes Zentralatom im ionoiden Zustand. Die Dilthey'sche Chromophortheorie und die neue Form der Auxochromtheorie gestatten demnach, alle diese Körper zwanglos zu einer Gruppe zusammenzufassen, was bisher nicht möglich war.

Es sei hervorgehoben, daß diese Gruppe sich noch viel weiter ausdehnen läßt, nämlich auf die Ketonimide, Schiff'schen Basen, Azobenzolderivate, Derivate des Stilbens, unsymmetrischen Diphenyläthylens, Tri- und Tetraphenyläthylens, wie an anderem Ort gezeigt werden soll. [A. 349.]

## Über den Gehalt von ostpreußischen Gewässern an Arsen.

Von Prof. Dr. Goy und Dr. W. Rudolph, Königsberg i. Pr.

(Eingeg. 8. Dezember 1926.)

Veranlaßt durch die Veröffentlichung von Geh. Rat Prof. Dr. Lockemann „über das Vorkommen von Arsen im Frischen Haff“ in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> sei im folgenden das Ergebnis unserer Arbeiten gelegentlich der Haffkrankheit mitgeteilt. Unsere Arbeiten unterscheiden sich von denen Lockemanns dadurch, daß sie auch eine Reihe anderer ostpreußischer Gewässer als nur das Frische Haff in den Kreis der Untersuchung ziehen und so zeigen, daß das Arsenvorkommen und die Arsenanreicherung in den Gewässern offenbar ein ganz allgemeiner Vorgang ist und nicht nur in durch Arsenzuführung aus Fabrikbetrieben stammenden Gewässern vorkommt, da auch Schlamm und Wasser von Flußläufen, an denen keine Fabriken liegen, sich als arsenhaltig erwiesen. Die Verhältnisse im Frischen Haff unterscheiden sich also nur quantitativ von denen anderer von uns untersuchter Gewässer. Es kann ja auch nicht anders sein, als daß sich der Schlamm der Gewässer an Arsen anreichert, da ja auch von Lockemann festgestellt worden ist, daß Kleinlebewesen sehr erhebliche Arsenmengen aus Wasser aufspeichern können, dagegen eine nennenswerte Arsenverflüchtigung nicht stattfindet. Nach Lockemann findet eine solche überhaupt nicht, nach Juckenaack und Mitarbeitern nur in äußerst geringem Maße statt, da sonst doch wohl ein höherer Gehalt des betreffenden Wassers an flüchtigen Arsenverbindungen hätte auftreten müssen. Unsere Beobachtungen sind bisher nur an nicht allgemein zugänglicher Stelle<sup>2)</sup> aufgeführt, sie sind in den Jahren 1924/25 ausgeführt worden. Da die Untersuchungen nicht nur für die Haffkrankheitsfrage, sondern überhaupt für die Gewässerkunde Interesse

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1446 [1926].

<sup>2)</sup> Goy und Mitarbeiter, Agrikulturchemie und Landwirtschaft. Denkschrift zum 50jährigen Bestehen der landwirtschaftlichen Versuchsstation Königsberg.

haben, seien sie hier veröffentlicht, ohne daß von uns aus bezüglich der Haffkrankheit irgendwelche Schlüsse gezogen werden.

Für den mit den ostpreußischen Verhältnissen nicht vertrauten Leser sei bemerkt, daß Ostpreußen insofern ganz eigenartige Wasserverhältnisse besitzt, als die beiden Haffe — das Frische und Kurische Haff — nicht reine Süßwassergewässer sind, sondern Brackwasser enthalten, da sie durch schmale Landstreifen abgeschnürte frühere Ostseebuchten sind, deren Wasserspiegel in derselben Höhe wie die Ostsee liegt und die durch sogenannte Tiefe, das sind schmale Verbindungen mit der Ostsee, mit dieser in Verbindung stehen, so daß je nach der Windrichtung und der durch diese bewirkten Wasserstauung nicht nur das Haffwasser in die Ostsee abströmt, sondern das Seewasser auch, und manchmal in gewaltiger Strömung, in die Haffe eindringt, so daß ein ständiges Vermischen von Haff- und Seewasser eintritt. Die Haffe wiederum erhalten durch zum Teil große Ströme, insbesondere ist das beim Kurischen Haff der Fall, Wasserzufuhr vom Lande her. In die Haffe gelangen nun auch die Abwässer von Zellstoffabriken, und zwar gelangen in das Frische Haff die Abwässer der beiden dicht bei Königsberg liegenden Zellstoffabriken Cosse und Sackheim, in das Kurische Haff diejenigen der Zellstoffabriken Waldhof bei Tilsit und Memel.

Die Zellstoffabriken im Bereich des Frischen Haffes — über diejenigen am Kurischen Haff ist uns nichts bekannt — benutzen zur Erzeugung ihrer Kocherlauge, mit welcher sie das Holz behandeln, um den Zellstoff freizulegen, schweflige Säure, welche durch Abrösten von Schwefelkies gewonnen wird. Nun enthalten Schwefelkies mehr oder weniger Arsen, das zum Teil mit in die Kocherlauge und dann weiter in die Abwässer hineingelangt. Die Königsberger Fabriken leiten ihre