

Radikale, Quasi-Radikale, merichinoide Verbindungen und Chinhydrone

Ein Beitrag zur Farbentheorie

Von Prof. Dr. ERNST WEITZ†

Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Hochschule (ehem. Universität) Gießen¹⁾

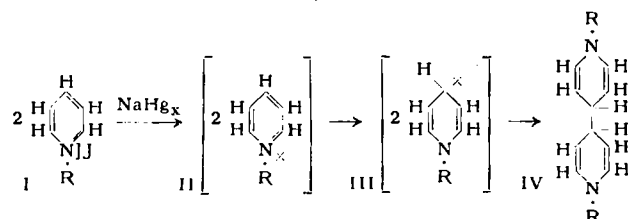
Bei der Reduktion von quartären Pyridinium(usw.)-salzen entstehen Dimerisationsprodukte der Pyridinium-Radikale, die noch ausgesprochene Radikaleigenschaften zeigen. Von den di-quartären γ,γ' -Dipyridiniumsalzen leiten sich Verbindungen ab, die Dipyridinium-Diradikale entsprechen; ihre valenztautomeren Zwischenzustände mit einer chinoiden Formel werden „Quasi-diradikale“ genannt. Von ihnen lassen sich merichinoide Monosalze ableiten, die gleichzeitig einwertige Radikale sind. Verteilte Heteropolarität (Mesomerie) wird als Grund für ihre intensive Farbe angenommen. Die Wurster-schen Salze sind analog als monomolekulare radikalartige Salze zu formulieren. Gleiche Verteilungen der positiven Ladung liegen bei den basischen Triphenylmethan-Farbstoffen vor, die ihrer Zusammensetzung nach keine Radikale sind. Die Darstellung des Malachitgrün-Radikals in kristallisierter Form wird beschrieben. Die sog. „Überoxydation“ der Triphenylmethan-Farbsalze mit „Chlortetroxyd“ führt zu Disalzen. Die Chinone werden als anionische Quasi-diradikale formuliert, von denen ebenfalls merichinoide Monosalze ableitbar sind. Triaryl-amine und Tetraaryl-hydrazine können als einwertige Kation-Quasiradikale behandelt werden: sie liefern radikalartige Aminium- und Hydrazinium-salze. Diaryl-stickstoff verhält sich als Anion-Radikal. Die Bildung und Konstitution von Chinhydrone wird erläutert. Farbige Verbindungen nach O. N. Witt werden im Rahmen der entwickelten Anschauungen untersucht.

Nachdem Davy 1808 die Alkalimetalle entdeckt hatte, versuchte er, aus Ammoniumsalzen durch Elektrolyse oder Einwirkung von Alkalimetall das freie Ammonium zu gewinnen. Berzelius arbeitete in der gleichen Richtung. Diese Bemühungen, ebenso wie die anderer Forscher um die Darstellung von organischen Ammonium-radikalen NR_3 , sind gescheitert. Man kennt das Ammonium und die quartären Ammoniumradikale NR_3 nur in Gestalt der Amalgame oder der tiefblauen Lösungen in flüssigem Ammoniak, die den Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak entsprechen²⁾. Die Ammonium-Radikale sind offenbar nur dann existenzfähig, wenn ein Teil ihrer freien Affinität durch Bindung an Hg oder durch Komplexbildung mit Ammoniak abgesättigt ist.

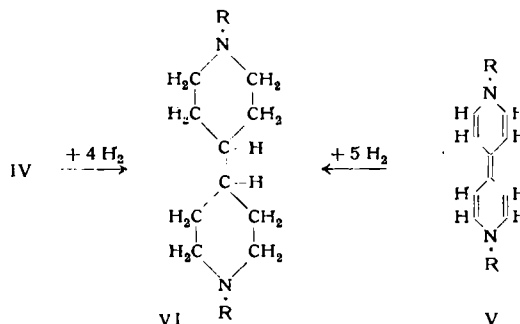
Meine im folgenden beschriebenen, mit einer Reihe ausgezeichneten Mitarbeiter unternommenen Versuche, die sich über mehr als 3 Jahrzehnte erstrecken, gingen aus von Verbindungen der Pyridin-Reihe.

N,N'-disubstituierte Tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle (dimere Pyridinium-Radikale)

Vor mehr als 70 Jahren hat A. W. Hofmann³⁾ durch Reduktion von quartären N-Alkyl- bzw. N-Benzyl-pyridinium-Salzen I Verbindungen erhalten, welche die Zusammensetzung der betr. Pyridinium-Radikale haben, jedoch dimolekular sind. Von ihrem Entdecker ursprünglich als N,N'-disubstituierte Tetrahydro- α,α' -dipyridyle aufgefaßt, sind sie später von B. Emmert⁴⁾ als die entspr., nach dem Reaktionsschema⁵⁾



entstandenen γ,γ' -Dipyridyl-Abkömmlinge IV formuliert worden, da sie bei der Zinkstaub-Destillation γ,γ' -Dipyridyl liefern. Der einwandfreie Beweis für die γ,γ' -Verknüpfung ist kürzlich (mit G. Frank⁶⁾) gelungen durch den Nachweis, daß das N,N'-Dibenzyl-dihydro- γ,γ' -dipyridyl V, dessen Zugehörigkeit zur γ,γ' -Dipyridyl-Reihe einwandfrei feststeht (s. w. u.), bei der katalytischen Hydrierung mit H_2 und Raney-Nickel dasselbe Dibenzyl- γ,γ' -dipiperidyl VI gibt wie die Tetrahydro-Verbindung.



Analoge dimolekulare Reduktionsprodukte sind auch aus den quartären Salzen der Picoline, der Lutidine und des Collidins erhalten worden. In all diesen Tetrahydrodipyridyl-Abkömmlingen ist die Verknüpfung der beiden Pyridin-Kerne sehr locker; sie werden schon durch gelinde Oxydationsmittel (z. B. Jod oder freien Sauerstoff + CO_2) leicht unter Bildung der entspr. monomolekularen quartären Pyridinium-Salze (Jodid bzw. Bicarbonat) gespalten, besonders leicht, wenn sie, wie das 4-Picolin-, das 2,4-Lutidin- und das Collidin-Derivat eine CH_3 -Gruppe in 4-Stellung enthalten^{6a)}. Die dimolekularen Produkte verhalten sich oft geradezu wie latente monomolekulare Pyridinium-Radikale von starker Reduktionswirkung und werden von uns deshalb kurz als „Bis-Verbindungen“, z. B. Bis-N-benzylpyridinium ($Py \cdot C_6H_5$)₂, Bis-N-äthylcollidin (Coll- C_2H_5)₂, usw. bezeichnet^{6b)}.

Im Zusammenhang mit dem leichten Zerfall der Bis-Verbindungen steht offenbar auch die merkwürdige Zersetzung,

¹⁾ Über die hier zusammengefaßten Versuchsergebnisse und Anschauungen hat der Autor in den letzten 15 Jahren u. a. in einer Reihe von Chemischen Gesellschaften sowie von Bezirksvereinen und Ortsgruppen des VDCh bzw. der GDCh (mit Experimenten) vorgetragen. Vgl. auch den zusammenfassenden Vortrag auf der Bunsentagung in München 1928 (Z. Elektrochem. 34, 538 [1928]).

²⁾ Vgl. H. H. Schlubach u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1689 [1920], 54, 2811, 2825 (dort die ältere Literatur) [1921]; 56, 1891 [1923].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1503 [1881].

⁴⁾ Ebenda 52, 1351 [1919].

⁵⁾ Das liegende Kreuz \times bedeutet hier und im folgenden ein freies Elektron.

⁶⁾ Dissertat. Frankfurt/M. 1953.

Fußnote 6a und 6b siehe Seite 659.

die sie nach Versuchen mit *Th. König* und *W. Richter*⁷⁾ — beim Erhitzen ihrer Toluol- oder Xylol-Lösungen erleiden und bei der außer dem Pyridin(-Homologen) das Dimerisationsprodukt des Restes R (wenn R = Benzyl, also das Dibenzyl) entsteht.

Es liegt nahe anzunehmen, daß hierbei zunächst Spaltung zwischen den beiden Pyridin-Kernen eintritt und das primär entstandene C-Radikal (III) sich dann in das quartäre Pyridinium-Radikal (II) umlagert; dies ist nicht existenzfähig und zerfällt in das Pyridin und den — sich dimerisierenden — Rest R. Beweisend ist, daß 1.) nach Versuchen mit *G. Frank*⁸⁾ beim Verkochen eines Gemisches von zwei Bis-Verbindungen, die sich durch den Rest R unterscheiden, also etwa von $(\text{Coll.R})_2$ und $(\text{Coll.R}')_2$, neben den symmetrischen Dimerisationsprodukten R—R und R'—R' auch die unsymmetrische Verbindung R—R' entsteht, und 2.) nach Versuchen mit *K. Frank*⁹⁾ beim Einleiten von NO in die siedende Lösung der Bis-Verbindung das aus dem primär gebildeten Nitroso-Produkt RNO durch Umlagerung hervorgegangene Oxim entsteht, z. B. Benzaldoxim, wenn R ein Benzyl-Rest ist¹⁰⁾.

Die Bildung der dimolekularen Verbindung R—R bzw. R—R' verläuft bei den in 4-Stellung methylierten Pyridinen, wenn R eine durch einen ungesättigten Rest aktivierte Methyl-Gruppe (etwa Benzyl oder Allyl) ist, mit so guter Ausbeute, daß sie als eine Art von *Wurtz*-scher Synthese gelegentlich präparativen Wert haben kann.

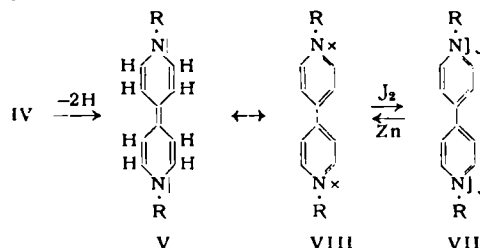
Disubstituierte Dihydro- γ,γ' -dipyridyle (Dipyridinium-quasi-diradikale)

Besonders auffällig ist die in den alkoholischen Lösungen der Bis-Verbindungen des Pyridins und seiner in γ -Stellung unsubstituierten Homologen nach einiger Zeit, schneller bei schwachem Erwärmen, auftretende tiefe Blau- (bzw.

wenn R = C_6H_5 ist, Grün-)Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, nach kurzer Zeit wiederkehrt usw. Reduziert man die wäßrig-alkalische Lösung des aus Pyridin und Chloressigsäure entstehenden Pyridin-betains $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^{\ominus}$ mit Na-Amalgam¹⁰⁾, so läßt sich in genügend verd. Proben das Erscheinen und Verschwinden der Blaufärbung bis zu dreißigmal in der Minute beobachten. Sowohl *B. Emmert*¹¹⁾ als auch wir¹²⁾ glaubten zunächst, dies (scheinbare) „Triphenylmethyl-Phänomen“ auf die Dissoziation des dimeren in das monomere Pyridinium-Radikal (dessen blaue Farbe derjenigen der freien Radikale NR_4 in flüssigem NH_3 entspräche) zurückführen zu müssen; es gelang (mit *A. Nelken* l. c.) auch, aus alkoholisch-ätherischen Lösungen des Bis-N-benzylpyridiniums braunrote, sofort mit tiefblaue Farbe lösliche Kristalle zu isolieren.

Wir fanden (mit *R. Ludwig*) aber bald¹³⁾, daß in den braunroten Kristallen in Wirklichkeit eine Dipyridyl-Verbindung vorlag; denn bei der Einwirkung von Jod (bis zum Verschwinden der Blaufärbung) entstand, unter Verbrauch von 1 Mol J_2 auf 2 Pyridin-Reste, das γ,γ' -Dibenzyl-dipyridinium-dijodid (Di-jodbenzylat des γ,γ' -Dipyridyls) VII, d. h. die rotbraunen Kristalle haben die Zusammensetzung eines Dibenzyl-dipyridinium-Diradikals VIII. Auch das Verhalten wies darauf hin. So wie die blauen alkoholischen Lösungen durch Jod oder $\text{NO}^{14)}$ fast augenblicklich entfärbt werden, so wird aus der Lösung des Dijodids die blaue Farbe durch Reduktionsmittel, z. B. Zinkspäne, wieder hervorgebracht¹⁵⁾.

Der glatte und leichte Übergang zwischen den oxydablen, blauen Lösungen und den farblosen Dipyridinium-disalzlösungen entspricht so sehr dem Übergang zwischen Ammonium-Radikal und dem Ammonium-Salz, daß es nahe liegt, in den braunroten Kristallen tatsächlich das freie Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium VIII zu sehen. Bei seiner Entstehung aus dem Bis-benzylpyridinium (Tetrahydrodipyridyl IV) sind zwei H-Atome eliminiert worden; anscheinend geschieht dies im wesentlichen durch eine Disproportionierungsreaktion, die langsam schon bei Zimmertemperatur, schneller in der Wärme verläuft, und die sich daran zeigt, daß ältere oder erhitzte Lösungen der Bis-Verbindung (IV) mit Jod außer dem monomolekularen Pyridinium-jodid auch das Dipyridiniumdijodid geben¹⁶⁾, erkennbar an der mit Zink auftretenden oxydablen Blaufärbung.



^{a)} Zusatz bei der Korrektur: In dem ursprünglichen, umfangreicheren Manuskript stand an dieser Stelle noch folgendes (*H. M. Weitz*): Die Tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle (IV) und ihre Homologen sind Abkömmlinge des Tetraaryl-äthans und somit vergleichbar den symmetrischen Tetraaryl-äthanen $\text{Ar}_2\text{CH}-\text{CHAr}_2$, die bekanntlich im allgemeinen weder eine Neigung zur Dissoziation noch zur Aufspaltung durch J_2 oder O_2 zeigen. Da die Zerfallsneigung der substituierten Äthane sicher irgendwie mit der „ungesättigten“ Natur der Substituenten zusammenhängt und ein Vinyl-Rest stärker „ungesättigt“ ist als ein Phenylrest, erscheint das leichte Dissoziieren der Vinyl-Abkömmlinge verständlich. Sehr wahrscheinlich spielt hier aber noch der Umstand mit, daß in den Tetrahydro- γ,γ' -dipyridylen die Vinyl-Reste unter dem Einfluß des Aminstickstoffs stehen (s. dazu u. u.). — Die besonders leichte Spaltbarkeit der von Collidin und den anderen γ -substituierten Pyridinen abgeleiteten Bis-Verbindungen entspricht der Tatsache, daß auch bei den Tetraaryl-äthanen der Ersatz der beiden letzten H-Atome durch Alkyle, insbesondere solche von größerer Raumerfüllung, Dissoziationsneigung hervorruft. (*K. Ziegler*, Liebigs Ann. Chem. 557, 150 [1942], 567, 123 [1950]; s. a. *W. Hüchel*, Theor. Grundl. d. org. Chemie I. (7. Aufl.) Leipzig [1952] S. 143–144 und *G. W. Wheland*, The theory of resonance, New York [1944] S. 192–193). — Diese große Neigung der Bis-Verbindungen des Collidins und des 2,4-Lutidins zum Aufspalten ist offenbar auch der Grund dafür, daß bei der katalytischen Hydrierung der Bis-Verbindungen des Collidins überhaupt kein N,N'-disubstituiertes Hexamethyl-piperidin entsteht, sondern nur monomolekulare Di- oder Hexahydro-collinderivate; bei den Bis-Verbindungen des 2,4-Lutidins bilden sich mono- und dimolekulare Hydrierungsprodukte nebeneinander⁸⁾.

^{b)} Zusatz bei der Korrektur (s. Anm. zu ^{a)}): Von dieser leicht erfolgenden Dissoziation streng zu unterscheiden ist die hinterher eintretende Stabilisierung des entstandenen Radikals, für welches die Möglichkeit der intramolekularen Absättigung, z. B. Resonanz mit den drei aromatischen Resten (9 „Doppelbindungen“) im Triphenylmethyl, entscheidende Bedeutung hat. Bei den 1,4-Dihydro-pyridylen (III), die bei der Dissoziation der Bis-Verbindungen zunächst entstehen würden, ist der mögliche Gewinn an Resonanzenergie (nur zwei Doppelbindungen) recht klein, darum sind diese Radikale nicht existenzfähig; der Eintritt von drei Phenyl-Resten in den Stellungen 2,4,6 hingegen führt, wie *K. Ziegler* und *F. A. Fries* (Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 244 [1926]) gezeigt haben, zu tieffarbenen, fast ganz im monomolekularen Zustand existierenden freien Radikalen.

⁷⁾ *E. Weitz* u. *Th. König*, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2872 [1922]; *W. Richter*, Dissertat. Halle [1927].

⁸⁾ Dissertat. *G. Frank*, Frankfurt 1953.

⁹⁾ Diplomarbeit *K. Frank*, Gießen 1953.

¹⁰⁾ Zusatz bei der Korrektur (s. Anm. zu ^{a)}): Das Auftreten von Radikalen bei der Zersetzung der Bis-Verbindungen des Collidins und des Lutidins zeigt sich auch darin, daß sie die Polymerisation von Acrylnitril katalysieren⁹⁾.

¹⁰⁾ Dissertat. *R. Ludwig*, Münster i. W. [1922]. Diese oxydable Blaufärbung ist beim Pyridin-betain schon vor vielen Jahren von *E. v. Gerichten* (Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 1253 [1882]) beobachtet, aber nicht erklärt worden.

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 370 [1920].

¹²⁾ *E. Weitz* u. *Annemarie Nelken*, Liebigs Ann. Chem. 425, 188 [1922].

¹³⁾ *E. Weitz* u. *R. Ludwig*, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 397 [1922].

¹⁴⁾ Das NO wird dabei zu N_2O reduziert (vielleicht nach intermediärer Bildung von Hyponitrit).

¹⁵⁾ Wie sich später herausgestellt hat, enthalten die durch Reduktion des Disalzes entstehenden blauen Lösungen nicht das freie Diradikal, sondern die Monosalze (s. w. u.), und die blaue Farbe der Lösungen der braunen Kristalle des Diradikals ist durch eine kaum vermeidbare, geringfügige Oxydation zum Monohydroxyd verursacht.

¹⁶⁾ Frische, unzersetzte Lösungen der Bis-Verbindungen geben nur Mono-pyridinium-jodid, während bei den analog (zu IV) zusammengesetzten, z. B. bei der *Hantzsch*-schen Pyridin-Synthese entstehenden (monomolekularen) Dihydropyridinen die Oxydation zum Pyridin, entsprechend $\text{IV} \rightarrow \text{VII}$, sehr leicht möglich ist.

Nach dem, was oben über die einwertigen freien Ammonium-Radikale gesagt ist, erscheint die Existenz eines freien und gar doppelten Ammonium-Radikals mit Recht auffällig. Tatsächlich ist auch die Formulierung als chinon-artiges N,N'-Dibenzyl-dihydro-dipyridyl (V) möglich, dessen Entstehung aus der Bis-Verbindung IV besonders einleuchtend ist. Bei näherer Betrachtung zeigt sich aber, daß der Unterschied zwischen den Formeln V und VIII nicht groß ist. Die Verbindung V enthält eine lange Kette konjugierter ungesättigter C=C-Gruppen; wie *D. Vorländer*, *R. Willstätter* u. a. immer wieder betont haben, ist aber auch der dreiwertige Amin-Stickstoff ungesättigt, und *I. W. Brühl* sowohl wie *K. v. Auwers* haben bei ihren Untersuchungen über die Molekülrefraktion mehrfach darauf hingewiesen, daß, genau wie zwischen zwei konjugierten C=C-Doppelbindungen, so auch in einem System C=C-NH₂ eine partielle Absättigung, d. h. eine zusätzliche Bindung zwischen dem N und dem benachbarten „ungesättigten“ C-Atom eintritt. Wenn also in der chinoiden Verbindung V die am Ende der langen ungesättigten C-Kette vorhandenen Affinitätsreste mit denen der N-Atome in Wechselbeziehung treten, so entsteht an diesen eine zusätzliche, vierte Bindung, und die Amine werden gleichsam Ammonium-Radikale. So haben wir es vor Jahren ausgesprochen¹⁷⁾. Moderner ausgedrückt: Man muß annehmen, daß eines der an den Enden der konjugierten Kohlenstoff-Kette besonders locker sitzenden π -Elektronen (in jeder Molekelhälfte) mit einem der freien Elektronen des Amin-Stickstoffs sich zu einem Elektronenpaar vereinigt, was einer neuen Bindung entspricht. Dann bleibt von den beiden einsamen Elektronen des Stickstoffs noch eins übrig, und dies „neunte Elektron“ entspricht dem Valenz-Elektron eines einwertigen Metalls; es wird mehr oder weniger leicht abgegeben und bewirkt, daß das Amin sich wie ein Ammonium-Radikal bzw. das Dihydro-dipyridyl sich wie ein doppeltes Pyridinium-Radikal verhält.

Daß chinoiden Verbindungen mit einer fortlaufenden Kette von konjugierten Doppelbindungen sich gelegentlich verhalten wie ein durch Vertauschen der einfachen und der doppelten Bindungen formulierbares (Di-)Radikal, hat *H. Wieland*¹⁸⁾ am Beispiel des Chinons und des Chinon-diimids (bzw. der davon abgeleiteten Indamine) gezeigt und für diese Art von Isomerie, bei der nicht die gegenseitige Lage der Atome, sondern nur die Art der Bindung (d. h. der Ort der Elektronen) verschieden ist, die Bezeichnung „Valenztautomerie“ eingeführt. Ganz analoge Valenztautomerie besteht offensichtlich zwischen den beiden durch die Formeln V und VIII ausgedrückten Verbindungen.

Da aber, wie bereits betont, die Existenz eines vollkommen freien Ammonium-Radikals nicht möglich erscheint, haben wir von vornherein angenommen, daß der wahre Bindungszustand in unseren Dipyridinium-Diradikalen weder der (doppelten) Ammonium- noch der chinoiden Formel entspricht; wir vertraten vielmehr schon damals (i. J. 1922)¹⁹⁾ die Anschauung, daß ganz allgemein im Falle einer Valenztautomerie nicht, wie bei einer gewöhnlichen Tautomerie, ein Teil der Verbindung, nämlich X %, in der einen, der andere Teil, (100-X) %, in der anderen Form vorliege, sondern daß sämtliche Molekeln sich in einem bestimmten, zwischen den Extremformen liegenden (evtl. je nach der Natur des Lösungsmittels, des Restes R oder etwaiger anderer Substituenten verschiedenen) Zwischenzustand befinden²⁰⁾.

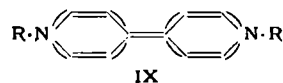
¹⁷⁾ *E. Weitz* u. *R. Ludwig*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 399 [1922].

¹⁸⁾ *H. Wieland*, ebenda 53, 1318 [1920].

¹⁹⁾ *E. Weitz* u. *Th. König*, ebenda 55, 2868 [1922].

²⁰⁾ Über die Möglichkeit einer Valenztautomerie oder Mesomerie zwischen der chinoiden und der Biradikal-Form s. *Eugen Müller*, Fortschr. chem. Forsch. 7, 405 [1949].

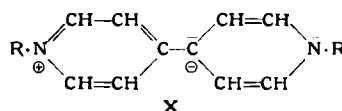
Wir haben diese Auffassung früher durch eine Formel IX ausgedrückt, die, je nachdem wo man die „wirklichen“ Doppelbindungen annehmen will, jede der beiden möglichen Extremformeln bedeutet²¹⁾.



Nachdem dann bald darauf (1924) *K. Arndt*²²⁾ einen ähnlichen Zwischenzustand bei den Pyridonen angenommen hat, ist später für derartige „Tautomerie“-Fälle durch *Ch. K. Ingold*²³⁾ das Wort, bzw. (mit der seit 1922 fortgeschrittenen Erkenntnis vom Wesen der homöopolaren Bindung) der exakter ausgelegte Begriff „Mesomerie“²⁴⁾ geprägt worden^{24a)}.

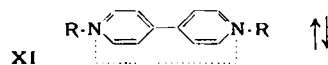
Wenn *B. Eister*²⁵⁾, gelegentlich einer Kritik unserer Formulierung der Dipyridinium-Diradikale, sagt, „da man die . . . Fälle vermeintlicher Valenztautomerie auf das allgemeine Mesomerie-Prinzip zurückführen kann, erhebt sich die Frage, ob man den Begriff der Valenztautomerie überhaupt noch benötigt“, so ist das ein Spiel mit Worten, das den Tatsachen nicht gerecht wird.

An der Formel VIII für unser Dipyridinium-Diradikal ist beanstandet worden, daß sie der Oktett-„Regel“ widerspricht, daß außerdem das Fehlen des Paramagnetismus²⁶⁾ mit der Radikalformel nicht in Einklang steht. *B. Eister*²⁷⁾ hat einige valenztautomere Formeln, z. B. X



aufgestellt, gegen welche diese Bedenken nicht bestehen; danach wären aber die Dipyridinium-Diradikale Dipole, wenn nicht gar Zwitterionen, was ihrem chemischen Verhalten durchaus widerspricht.

Daß die Ammonium-Radikale NH₄ und N(CH₃)₄ existieren, kann nicht abgeleugnet werden, und wenn auch in den Amalgamen das „9te Elektron“ sich wie bei einem Alkalimetall im Elektronengaszustand befindet, also gar nicht dem Molekelverband angehört, so enthalten die Lösungen in flüssigem NH₃ die Radikale doch nur als relativ lockere NH₃-Komplexe. Wenn damit auch jedenfalls eine gewisse Absättigung, d. h. Energieabgabe, verbunden ist, so ist sicher keine vollkommene Abtrennung des 9ten Elektrons eingetreten. Der hier mit der Komplexbildung verbundenen intermolekularen Stabilisierung entspricht dann bei den Dipyridinium-Radikalen die intramolekulare Wechselwirkung der beiden „9ten“ Elektronen. Die Verbindungen zeigen dann keinen Paramagnetismus mehr. Die Absättigung ist aber trotz „antiparalleler Spins“ entsprechend der Formel XI nur so schwach²⁸⁾, daß das chemische Verhalten das eines (Di-)Radikals ist^{29, 30)}.



²¹⁾ Heute drückt man diese Beziehung durch einen die beiden Extrem- oder Grenzformeln verbindenden Doppelpfeil \longleftrightarrow aus. *K. Arndt*, *E. Scholz* u. *P. Nachtwey*, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1906 [1924].

²²⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 1124.

²³⁾ Der oft gebrauchte Ausdruck „mesomere Formeln“ für die beiden, gerade nicht einen mittleren, sondern einen Extremzustand darstellenden Formeln erscheint nicht ganz richtig; Mesomerie bedeutet die Existenz eines durch eine Formel schwer ausdrückbaren Zwischenzustands, in dem die Verbindung sich tatsächlich befindet.

^{24a)} S. hierzu auch das Kapitel „Überblick über die Entwicklung der Theorie der chem. Bindung“ bei *H. Hartmann*, Theorie der chem. Bindung, Berlin [1954], insbes. S. 5–6.

²⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2397 [1936].

²⁶⁾ Vgl. *W. Hückel*: Theoret. Grundl. d. organ. Chem. II, 369 (5. Aufl.) [1948].

²⁷⁾ Tautomerie u. Mesomerie S. 84 [1938].

²⁸⁾ Dies soll durch die punktierte Linie angedeutet werden.

²⁹⁾ Vgl. *Eug. Müller*, Naturwiss. 25, 553 [1937].

³⁰⁾ In neuester Zeit hält auch *Eug. Müller*, Chem. Ber. 86, 1124 [1953] mesomere Grenzformeln mit Elektronen-nonetts bei unseren Dipyridinium-Radikalen für zulässig.

Bei der Analogie der Ammonium-Radikale mit den Alkalimetallen erscheint es aber auch denkbar, daß dieses sog. „neunte“ Elektron sich gar nicht in den Verband des Oktetts unter Bildung eines „Nonetts“ einfügt, sondern gewissermaßen eine neue Elektronen-Schale eröffnet.

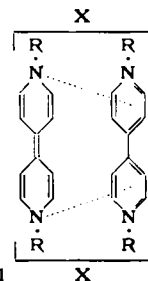
Nachdem der Begriff „Radikal“ immer schärfer gefaßt worden ist als der einer Molekel, die ein ganz freies Elektron (oder deren mehrere) enthält und infolgedessen Paramagnetismus zeigt, gebrauchen wir jetzt³¹⁾ für solche radikalartige Verbindungen, die im Zustand der Valenztautomerie mit einer nicht radikalartigen Form stehen, allgemein den Ausdruck „Quasi-(di-)radikal“³²⁾.

Im allgemeinen ist beim Vorliegen einer Valenztautomerie zwischen einem Biradikal- und einem nicht-radikalartigen Zustand der letztere der energie-ärmere, begünstigte, und die Biradikal-Form entspricht einem energiereicheren, „angeregten“ Zustand. Bei den Dipyridinium-Quasi-diradikalen ist aber die Radikalform als aromatisches System relativ energiearm, wodurch der Zustand der Molekel mehr nach der Radikalform hin verschoben wird.

Die sich daraus ergebende „mittlere“ Lage zwischen den beiden Grenzformen ist bei den Dipyridinium-Quasi-diradikalen aber nicht festliegend, sondern kann sich verschieben, je nach den Substituenten, in den Lösungen außerdem je nach dem Lösungsmittel. Die Oxydierbarkeit der Lösungen des Dibenzoldipyridiniums ist am größten in wasserhaltigen und in sauren Lösungen, kleiner in rein alkoholischen, noch kleiner in Aceton-, CHCl_3 - und besonders Benzol-Lösung; diese „Zunahme der Edelkeit“ entspricht nach unserer Auffassung einer Verschiebung vom Diradikal- gegen den chinoiden Zustand hin und hat sich auch potentiometrisch feststellen lassen³³⁾. Sie äußert sich sehr klar darin, daß die Dibenzoldipyridinium-disalze sich in Aceton-Lösung schon durch Kupfer reduzieren lassen, in alkoholischer Lösung dagegen nur durch unedle Metalle, z. B. Zink. Der Einfluß des Substituenten zeigt sich u. a. darin, daß Ersatz von H-Atomen am Pyridin-Kern durch Alkyl-Reste die Verbindungen unedler, oxydabler macht. Ein größerer Unterschied besteht zwischen dem N,N'-Dibenzyl- und dem N,N'-Diphenyldipyridinium (Formel V, worin $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), das aus dem Bis-N-phenylpyridinium durch Selbstzersetzung in Pyridin-Methanol-Lösung entsteht und rote Kristalle bildet; es ist zwar in seinen grünen, alkoholischen Lösungen noch recht ungesättigt, aber doch deutlich weniger als die N,N'-Dibenzyl-Verbindung. Entsprechend dem — nach Messungen mit *Fr. Richter* (l. c.) — um 0,2 V positiveren Reduktionspotential in n/40 alkoholischer Lösung läßt sich sein Dichlorid schon in Methanol-Lösung durch Kupfer reduzieren. Die N,N'-Dibenzyl-Verbindung schließlich, die bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Pyridin und Benzoylchlorid entsteht (dunkelbraune, mit ebensolcher Farbe lösliche Kristalle) und die ursprünglich als monomeres Benzoyldipyridinium aufgefaßt wurde³⁴⁾, hat kaum noch Radikalcharakter; ihr „Zustand“ entspricht also weitgehend dem eines N,N'-Dibenzyl- γ,γ' -dihydrodipyridyls (Formel V, worin $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$).

Merichinoide Verbindungen; Wurstersche Salze

Die Dipyridinium-Quasi-diradikale sind nach Zusammensetzung und Verhalten den zweiwertigen Metallen vergleichbar. Es erschien daher möglich, daß sie, außer den Salzen der Oxydationsstufe 2 (den Di-salzen), auch solche der Oxydationsstufe 1 (Mono-salze) geben. Tatsächlich ist es (mit *Th. König* und *L. v. Wistinghausen*)³⁵⁾ gelungen, solche Monosalze — genau wie man Cu(I) -chlorid aus dem Dichlorid + Cu-Metall gewinnt — aus den Lösungen von Dihalogenid + Diradikal als bronzeglänzende, tief blauviolette, mit intensiv blauer (bzw. bei der N-Phenyl-Verbindung grüner) Farbe lösliche Kristalle zu erhalten. Die Monosalze entstehen auch bei der Reduktion der Di-salze durch unedle Metalle oder durch die als kräftige Reduktionsmittel (s. o.) wirkenden Bispyridinium-Verbindungen und sind aus solchen Lösungen zuerst von *Emmert* und Mitarbeitern³⁶⁾ dargestellt worden. Allerdings faßten diese Autoren die so erhaltenen Verbindungen nicht als Monosalze auf, sondern als dimolekulare, den bekannten *Wursterschen Salzen* entsprechenden Chinhydrone *XII*. Sie sahen — ebenso wie *O. Dimroth*³⁷⁾, der analoge Verbindungen (worin $\text{R} = \text{H}$) aus den Dipyridyl-Salzen dargestellt hat — in diesen „Chinhydrone“ einen Beweis für ihre Ansicht, daß unsere „Dipyridinium-Radikale“ Chinone seien.



Der Nachweis, daß hier Salze eines monomolekularen³⁸⁾ Kations vorliegen, war einwandfrei möglich. Bestimmungen der Siedepunkterhöhung in Methanol unter peinlichem Luftabschluß ergaben sowohl für das Dibenzyl- wie für das Diphenyldipyridinium-monochlorid bei genügender Verdünnung (n/40 Lösungen) Siedepunkterhöhungen, die etwa das Vierfache derjenigen betrug, die sich für ein un-ionisiertes dimolekulares Chinhydrone berechnen lassen. Dies ist nur möglich, wenn das Kation monomolekular und wenn — was allerdings ein glücklicher „Zufall“ (s. dazu w. u.) ist — das Monosalz vollkommen in die Ionen zerfällt.

In besonderen Versuchen hatten wir gefunden, daß die Monosalze beim Verdünnen ihrer Lösungen keine Farbaufhellung zeigen, also nicht etwa wie Chinhydrone in die Komponenten zerfallen. Aber auch dann hätte die Siedepunkterhöhung nicht den hohen Wert geben können; denn im Gegensatz zu den Dipyridinium-monohalogeniden ist bei den Dihalogeniden in Methanol-Lösung nicht einmal das eine Halogen-Ion vollkommen abdissoziiert: Ein Mol „Chinon“ und ein Mol des Dichlorids würden daher eine Siedepunkte-Erhöhung geben, die kaum dem 3fachen des für das undissoziierte dimolekulare Chinhydrone berechneten Wertes entspricht.

Daß die (in festem Zustand braunroten bzw. roten) Dipyridinium-Quasi-diradikale sich mit der gleichen dunkelblauen bzw. grünen Farbe lösen wie die Mono-salze, ist auffällig. *Emmert* hat gelegentlich sogar vermutet, in unseren „Diradikalen“ lägen in Wirklichkeit irgend welche Chinhydrone vor, — was allerdings im Widerspruch mit dem Jod-Verbrauch steht. Tatsächlich enthalten die aus den isolierten, festen Substanzen dargestellten Lösungen, was bei ihrer ungeheuren Oxydierbarkeit nicht zu vermeiden ist, immer etwas Oxydationsprodukt, und zwar

³¹⁾ Z. Elektrochem. 47, 71 [1941] u. Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1923 [1942].

³²⁾ G. Wittig (Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2091 [1936]) sowie *Eug. Müller* (Fortschr. chem. Forsch. 7, 375 [1949]) gebrauchen statt dessen die Bezeichnung Biradikaloid oder Biradikalett.

³³⁾ Das Reduktionspotential (Übergang des Dibenzoldipyridinium-dichlorids in Äthylalkohol um 0,19 Volt, in einem Gemisch von Aceton/Äthylalkohol (4:1) um 0,29 Volt positiver als in Wasser, vgl. *Frieda Richter*, Dissertat. Halle 1924.

³⁴⁾ E. Weitz, A. Roth u. A. Nelken, Liebig's Ann. Chem. 425, 161 [1921]; s. a. E. Weitz u. R. Ludwig, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 403 [1922]. Nach neueren, unveröffentlichten Versuchen mit R. Wörth (Titration mit Chlor) steht es fest, daß tatsächlich die Dihydrodipyridyl-Verbindung vorliegt.

³⁵⁾ E. Weitz, Th. König u. L. v. Wistinghausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 155 [1924].

³⁶⁾ B. Emmert u. O. Varenkamp, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2322 [1922].

³⁷⁾ O. Dimroth, ebenda 55, 1223 [1922]; auch W. König hat sich der Ansicht von Emmert und von Dimroth angeschlossen, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 753 [1923].

³⁸⁾ Eine monomolekulare Formel der merichinoiden Salze (allerdings ohne Verteilung der Ladung) ist von A. Hantzsch (Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 519 [1916]) schon im Jahre 1916 „für wenigstens diskutabel“ gehalten worden.

offenbar Mono-hydroxyd (Hydroxydul), das den Monosalzen entspricht und sich in kleinsten Mengen durch seine intensive Farbe verrät³⁹⁾.

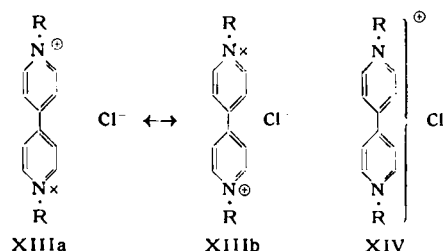
Diese geringe Verunreinigung durch Monohydroxyde läßt sich entfernen, indem man die Lösungen (am besten in OH-freien Medien) eine Zeitlang am Rückflußkühler kocht⁴⁰⁾. Dadurch werden die Monohydroxyde, offenbar nach Umlagerung in die Pseudobasen, zerstört, und man erhält die Lösungen der Quasi-diradikale mit ihrer wahren, braun- bzw. rotgelben Farbe⁴¹⁾. Bei Luftzutritt, bei Zugabe eines Halogens oder von Dipyridinium-disalz erscheint dann sofort die tiefe Farbe des Monohydroxydes bzw. Monohalogenids und mit überschüssigem Oxydationsmittel tritt schließlich Entfärbung ein.

Solche Lösungen des Dibenzylidipyridiniums lassen sich leicht herstellen, indem man 0,1 g Bis-N-benzylpyridinium IV mit 15 cm³ Aceton in einem zugeschmolzenen Reagenzglas auf etwa 80 °C erhitzt, bis die Lösung nur noch braungelb ist; durch Disproportionierung der Bis-Verbindung hat sich dann ein gewisses Quantum an Dibenzyl-dipyridinium (IV → V) gebildet und beim Öffnen des Rohres tritt schlagartig die (bei weiterer Luftwirkung wieder verschwindende) Blaufärbung auf.

Die Mono-salze sind eine selbständige Oxydationsstufe. Ihre weitere Reduktion zu den Quasi-diradikalen verläuft in alkoholischer Lösung mit Zn und dergl. sehr langsam, am besten mit Na-Metall. Auf jeden Fall sind auch die Monosalze (in ihren blauen bzw. grünen Lösungen) sehr oxydabel, „radikalartig“, und es erhebt sich die Frage, wie man dies chemische Verhalten durch eine geeignete Konstitutionsformel erklärt.

Am einfachsten erscheint die Formulierung XIII (a oder b), bei der die eine Molekelhälfte noch Ammonium-salz, die andere ein freies Ammonium-Radikal ist. Das würde auch der großen Oxydierbarkeit der Mono-Salze entsprechen. Diese Auffassung haben wir aber von vornherein abgelehnt, da ja vollkommen freie Ammonium-Radikale, z. B. gerade auch die einfachen quartären Pyridinium-Radikale, nicht existenzfähig sind. Wir haben daher angenommen, daß in den Monosalzen die positive Ladung und der Radikalzustand gleichmäßig auf die beiden Molekelhälften verteilt sind, das Anion also zu beiden Ammonium-Gruppen „gehört“ (aber nicht an sie gebunden ist). Einfach läßt sich dies durch die Formel XIV ausdrücken. Da die Halbierung einer Einheitsladung nicht in Frage kommt, haben wir⁴²⁾ uns 1926 die Verteilung der positiven Ladung folgendermaßen vorgestellt: Die Dipyridinium-Quasi-diradikale besitzen eine gerade Anzahl von Valenzelektronen, ebenso ihre durch Abgabe von zwei Elektronen (den „9ten“ Elektronen der beiden N-Atome) entstehenden 2-wertigen Kationen der Di-salze. Bei der Bildung der Monosalze hingegen wird nur an einem der beiden N-Atome ein Elektron abgegeben; das zum anderen N-Atom gehörende 9te Elektron bleibt dann aber nicht an seinem Platz, sondern „oszilliert“⁴³⁾ zwischen den Molekelhälften, gehört also bald der einen, bald der anderen Molekelhälfte an. „Immer hat die Hälfte, die im Augenblick das ‚ungerade‘ Elektron nicht enthält, eine ganze positive Ladung und die andere Hälfte eine ganze ‚freie Valenz‘. Im Zeitdurchschnitt

erscheint also jede Molekel-Hälfte mit einer halben Ladung und mit einer ‚halben freien Valenz‘“. (E. Weitz u. K. Fischer l. c.). Die Formeln XIIIa und XIIIb unterscheiden sich durch die Elektronenanordnung, sind also valenztautomere Grenzformeln^{44, 44a)}.

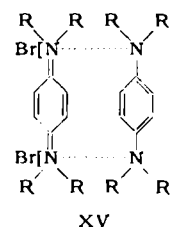


Diese unsere Vorstellung vom Zustandekommen einer Mesomerie ist dann 1930 von F. Arndt⁴⁵⁾ auf das Beispiel der Pyrone und der Pyridone angewandt und später Allgemeingut geworden. Nur spricht man heute nicht mehr von der Oszillation der Elektronen, sondern von der über die Molekel ausgebreiteten Elektronenwolke und von der Wahrscheinlichkeit, mit der das Elektron sich an einer bestimmten Stelle dieser Wolke befindet.

Nach unserer Ansicht^{45a)} ist die verteilte Heteropolarität, d.h. das nicht feststehende Elektron, verantwortlich für die tiefe Farbe der Monosalze. Der ungesättigte Zustand spielt eine viel kleinere Rolle, wie der Vergleich mit den viel schwächer und heller farbigen (roten bis braunroten) Quasi-diradikalen zeigt und wie unten durch weitere Beispiele belegt werden wird.

Die Dipyridinium-monosalze sind nicht nur Salze, sondern ihrer Zusammensetzung (z. B. C₂₄H₂₂N₂Cl für das Dibenzyl-dipyridinium-monochlorid) nach auch Monoradikale. Sie enthalten eine ungerade Elektronenzahl und sind, wie G. M. Schwab und Mitarbeiter⁴⁶⁾ und Eugen Müller und K. A. Bruhn⁴⁷⁾ festgestellt haben, paramagnetisch. Daß hier ein einwertiges Ammonium-Radikal existenzfähig ist, hängt damit zusammen, daß der Radikalcharakter — genau wie der Salzcharakter — über beide Molekelhälften verteilt ist und das 9. Elektron keinen festen Platz hat; wir haben die Monosalze deswegen auch als „Halbradikale“ bezeichnet.

Wie erwähnt, sind nach Emmerl und Mitarbeitern die „Chinhydrone der Dihydro-dipyridyle“ (die Dipyridinium-monosalze) vergleichbar mit den sog. Wursterschen Salzen, die bei der partiellen Oxydation der p-Phenylendiamine (z. B. durch Halogene) entstehen und von R. Willstätter und J. Piccard⁴⁸⁾ als dimolekulare, aus 1 Mol Phenylendiimonium-disalz und 1 Mol Phenylendiamin bestehende Chinhydrone XV formuliert worden sind.



Die Wursterschen Salze unterscheiden sich von den meisten Chinhydronen dadurch, daß sie in Lösung nicht in die (hellfarbigen oder farblosen) Komponenten zerfallen. Nach Willstätter und Piccard ist der Grund der, daß nicht, wie

³⁹⁾ Im Falle des Diphenyl-dipyridiniums hat sich diese Base in Gestalt des tiefgefärbigen Mono-hydrogencarbonats (durch Einleiten von O₂ + CO₂ in die Chloroform-Lösung des Quasi-diradikals) kristallisiert isolieren lassen.

⁴⁰⁾ Wobei der Dampf des Lösungsmittels die Luft fernhält.

⁴¹⁾ Diese Umlagerung verläuft bekanntlich umso leichter, je wasserunähnlicher das Lösungsmittel und je schwächer die Pyridiniumbase ist. Dementsprechend haben wir die Entstehung der hellfarbigen Lösungen zuerst beim Diphenyl-dipyridinium beobachtet.

⁴²⁾ E. Weitz u. K. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 436 [1926].

⁴³⁾ Systeme von konjugierten Doppelbindungen sind ja geradezu „Leiter“ für chemische Affinitätsbeziehungen, da die π -Elektronen bei ihnen keine festen Plätze haben.

⁴⁴⁾ Im Gegensatz zu den für die Dipyridinium-Diradikale aufgestellten Grenzformeln haben die Verbindungen XIIIa und XIIIb den gleichen Energie-Inhalt, was die Herausbildung eines Zwischenzustandes begünstigt.

^{44a)} Außer den beiden angegebenen Grenzformeln sind hier und bei den meisten folgenden Beispielen noch weitere Grenzzustände formulierbar.

⁴⁵⁾ F. Arndt, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2964 [1930]; Arndt gebraucht dort den Ausdruck Verweilzeit.

^{45a)} Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 437 [1926] u. Z. Elektrochem. 34, 542 [1928].

⁴⁶⁾ G. M. Schwab, E. Schwab-Agallidis u. N. Agliardi, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 279 [1940].

⁴⁷⁾ Eugen Müller u. K. A. Bruhn, Chem. Ber. 86, 1124 [1953].

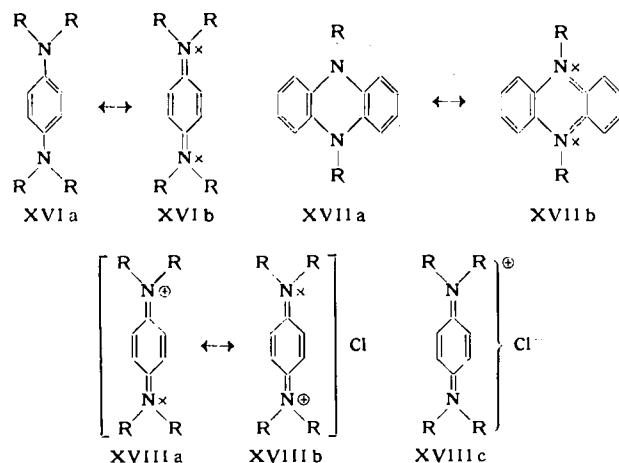
⁴⁸⁾ R. Willstätter u. J. Piccard, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1464 [1908].

es das starre Formelbild ausdrückt, die eine Molekelhälfte sich ausschließlich im chinoiden, die andere im benzoiden Zustand befindet, sondern daß der Oxydationszustand irgendwie über die beiden „zu einem homogenen Gesamtmolekül von eigentlich ausgleichendem Zustand verbundenen“ Komponenten verteilt ist.

Diese „Verteilung des chinoiden Zustandes in der ganzen Verbindung“ bezeichnen die Autoren als merichinoid. Später hat J. Piccard⁴⁹⁾ noch festgestellt, daß es keine gemischten merichinoiden Salze gibt, z. B. bei der Oxydation eines Gemisches von N,N'-Dimethyl- und von N,N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin (in Lösung) nebeneinander nur die beiden „einheitlichen“ Chinhydrone Wursters Rot und Wursters Blau entstehen, was man am Absorptionsspektrum klar erkennen kann. Wenn allerdings Piccard dann sagt, gemischte merichinoide Salze seien in festem Zustand bekannt, so entspricht das nicht den Tatsachen. Es gibt nur gemischte „Chinhydronebasen“ (d. h. Verbindungen von Diimiden mit Diaminen), die ganz anders als die merichinoiden Salze gebaut und tatsächlich echte, leicht dissozzierende Chinhydrone sind (s. auch w. u.).

Die Ansicht von Emmert und Mitarbeitern, daß die „Chinhydrone“ der Dihydrodipyridyle und die Wursterschen Salze vergleichbare Verbindungen sind, ist richtig. Die Analogie besteht aber nicht darin, daß es sich beidemale um Chinhydrone handelt, sondern umgekehrt darin, daß auch die Wursterschen Salze monomolekular sind. Dann ist es selbstverständlich, daß sie nicht „in ihre Komponenten dissozzieren“ können, und daß es keine gemischten merichinoiden Salze gibt. Der Beweis ist wiederum durch die ebullioskopische Bestimmung des Mol-Gewichts (in Methanol-Lösung) erbracht worden, und zwar (mit K. Fischer)⁵⁰⁾ am Beispiel des merichinoiden Bromids aus Tetramethyl-p-phenyldiamin. Das gefundene Mol-Gewicht beträgt wieder $\frac{1}{4}$ von dem für die un-ionisierten dimolekularen „Chinhydrone“ berechneten, d. h. auch hier ist die Ionisation so gut wie vollständig und das Kation ist nicht dimolekular. Die gleichen Ergebnisse sind (mit H. W. Schwechten)⁵¹⁾ bei den viel kochbeständigeren, ebenfalls tieffarbigen merichinoiden Phenazoniumsalzen, dem merichinoiden N-Methylphenazoniumbromid⁵²⁾ und dem merichinoiden Ditolytolazonium-nitrat⁵³⁾ erhalten worden.

Wie die Dipyridinium-monosalze, so sind auch die Wursterschen Salze aufzufassen als Mono-salze von 2-wertigen



⁴⁹⁾ J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 381, 362 [1911].

⁵⁰⁾ E. Weitz u. K. Fischer, diese Ztschr. 38, 1110 [1925]; Dissertat. K. Fischer, Halle 1926.

⁵¹⁾ Dissertat. Halle 1927.

⁵²⁾ F. Kehrman, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 341 [1913]; A. Hantzsch, ebenda 49, 512 [1916].

⁵³⁾ H. Wieland, ebenda 47, 3490 [1908]; F. Kehrman, ebenda 45, 2644 [1912].

Quasiradikalen (Quasi-diradikalen), nämlich der Diimonium- (XVIb) bzw. Phenaz-dionium-Radikale (XVIIb), der valenztautomer Form der p-Phenyldiamine (XVIa) bzw. Dihydro-phenazine (XVIIa). Wie in den Dihydrodipyridylen die beiden Vinyl-Gruppen, so bewirkt hier der Eintritt von einem oder zwei Phenyl-Resten, daß das Amin Ammonium-artig wird.

Auch bei den aromatischen Aminen findet eine solche Konjugation, d. h. eine zusätzliche Absättigung (Resonanz) zwischen dem Amin-Stickstoff und dem aromatischen Kern statt; dies zeigt sich sehr deutlich im UV-Spektrum (s. Bild 1). Beim Anilin (λ_{\max} : 280 m μ in H₂O) ist das

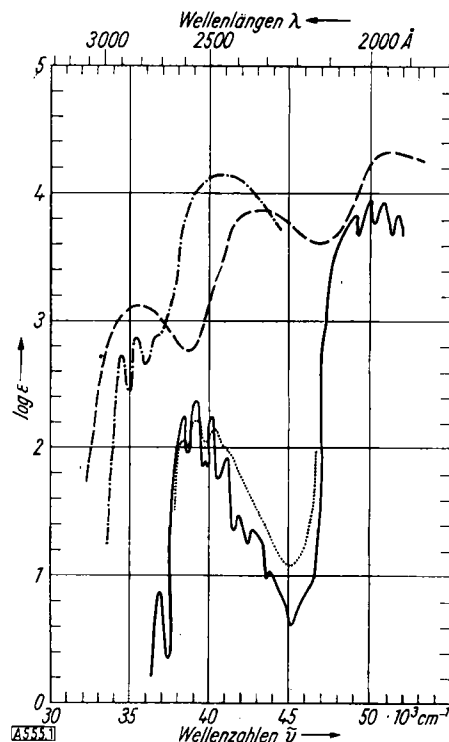


Bild 1

Absorptionsspektren von Benzol — (in H₂O); Styrol - - - (in H₂O); Anilin ····· (in H₂O); Anilinsulfat - · - · (in 0,1 m H₂SO₄; (Lit.: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie usw. 6. Aufl. Berlin 1951, I, S. 89 ff.)

längstwellige Absorptionsmaximum genau so weit nach längeren Wellen hin verschoben wie beim Styrol (λ_{\max} : 282 m μ in H₂O), während beim Anilinsulfat (λ_{\max} : 254 m μ in 0,1 m H₂SO₄), in dem kein einsames Elektron mehr für die Resonanz mit einem π -Elektron des Benzolkerns zur Verfügung steht, das Maximum der Absorptionsbande mit dem des Benzols (λ_{\max} : 254 m μ in H₂O) zusammenfällt. Da immerhin ein Benzolkern lange nicht so stark unabgesättigt ist wie eine Vinyl-Gruppe, ist es verständlich, daß der Absättigungsstand in den Phenyldiaminen stärker nach der Seite des Diamins hin liegt, d. h., daß die Dihydrodipyridyle viel unedler, oxydabler sind als die p-Phenyldiamine. Die Radikalform ist hier auch weniger begünstigt, weil sie chinoid, also energiereicher ist^{53a)}.

Die Konstitution der Wursterschen Salze (und der merichinoiden Phenazin-Abkömmlinge) stellen wir uns wiederum so vor, daß die positive Ladung gleichmäßig über

^{53a)} Zusatz bei der Korrektur (S. Anm. zu ^{53a)}): Während in der Phenyldiamin- und der Benzidin-Reihe die oxydierte Stufe chinoid, die reduzierte hingegen benzoide Struktur besitzt, ist es bei den Abkömmlingen der Dipyridyle gerade umgekehrt (s. Formel V und VII); das Wort „chinoid“ sagt über das chemische Verhalten der betr. Verbindungen also hier gar nichts aus.

die beiden Molekelhälften verteilt ist, daß also Mesomerie zwischen den Formen XVIIIa und XVIIIb besteht; wiederum läßt sich dies durch eine Formel (XVIIIc) ausdrücken. Das „nicht festsitzende“ Elektron ist auch hier wieder die Ursache der tiefen Farbe. Die Phenylendiamine und die Dihydrophenazine selbst sind farblos, die zugehörigen Di-oniumdisalze höchstens schwach gelb.

Ihrer Zusammensetzung nach sind die merichinoiden Salze einwertige Radikale mit einem ungraden Elektron und daher paramagnetisch⁶⁴). Sie haben eine eigene, selbständige Oxydationsstufe und sind ihrem chemischen Charakter nach nicht nur Salze, sondern auch einwertige Ammonium-Radikale, — als solche existenzfähig, weil wiederum der Radikalzustand über die beiden Ammonium-Gruppen verteilt ist. Den stark ungesättigten Zustand, die große Oxydierbarkeit der Dipyridiniummonosalze, zeigen sie aber nicht im geringsten. Bei näherer Betrachtung ist dies verständlich: In den Dipyridiniummonosalzen, die eine mittlere Oxydationsstufe zwischen den Dipyridinium-Quasi-diradikalen und den elektrochemisch indifferenten Disalzen darstellen, ist ein Teil der ungeheuren Oxydierbarkeit der „Diradikale“ noch erhalten. Die Wursterschen Salze und die merichinoiden Phenazin-Abkömmlinge hingegen nehmen eine Mittelstellung ein zwischen den doch erheblich weniger oxydablen Diaminen und den ganz-chinoiden Diimonium- bzw. Phenazindionium-disalzen, die, als kräftige Oxydationsmittel, oft überhaupt kaum darstellbar sind. Stickoxyd wirkt übrigens sowohl auf die Phenylendiamine wie auf die Wursterschen Salze ein, allerdings meist in undurchsichtiger Weise.

Wie J. Piccard⁶⁵) fand, existieren die Wursterschen Salze in konzentrierteren Lösungen noch in einer zweiten, durch ihr Absorptionsspektrum unterschiedenen, offenbar höhermolekularen, der sog. β -Form. Nachdem wir gezeigt haben, daß die merichinoiden Salze in Lösung monomolekular sind, vertritt er dann⁶⁶) den Standpunkt, daß in dieser β -Form die wahren dimolekularen „Chinhydrone“ vorliegen.

Piccard findet z. B., daß das merichinoide Bromid des unsubstituierten p-Phenylendiamins in stark verdünnter wässriger Lösung vollkommen verläßt und faßt das als einen Zerfall in das Diimonium-dibromid und freies Diamin auf.

Es besteht wohl kein Zweifel daran, daß diese scheinbare Komponenten-Dissoziation eine Folge der Hydrolyse ist, daß also nicht das merichinoide Salz zerfällt, sondern die daraus entstandene „merichinoide Base“. Denn selbst wenn die β -Formen der Wursterschen Salze Dimerisationsprodukte der monomeren α -Form oder wirkliche Chinhydrone sein sollten⁶⁷), beim Verdünnen ihrer Lösungen (etwa mit Alkohol) entstehen jedenfalls einwandfrei die monomolekularen α -Formen.

Ebenso wie aus den Phenylendiaminen, so entstehen auch aus den Benzidinen durch Einwirkung von Halogenen oder FeCl_3 tiefgefärbte „Chinhydrone“, die große Ähnlichkeit mit den Wursterschen Salzen haben, auch analog zusammengesetzt sind, jedoch in verd. Lösung meist relativ leicht zerfallen. Wie W. Schlenk⁶⁸) gefunden hat, gibt es aber auch hier einzelne Vertreter, die nahezu die Beständigkeit der Wursterschen Salze zeigen, so daß zwischen den von den Phenylendiaminen und den von den Benzidinen abgeleiteten Produkten nur ein gradueller Unterschied besteht. W. Schlenk (vor ihm schon F. Kehrman⁶⁹)) lehnt daher die Formulierung von R. Willstätter

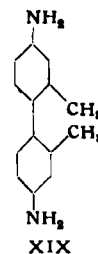
und J. Piccard und den Begriff der merichinoiden Salze (nach ihm „teilchinoide Imonium-Salze“), als einer besonderen, durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Klasse von Chinhydrone überhaupt ab. In Wirklichkeit liegen die Dinge wohl so, daß auch die teilchinoide Imoniumsalze der Benzidin-Reihe zur Klasse der merichinoiden Salze gezählt werden müssen. Daß ein Teil von ihnen so leicht zerfällt, beruht nicht auf einer Komponentendissoziation, sondern ist ausschließlich eine Folge der Hydrolyse, die um so leichter eintritt, je schwächer basisch das betr. Diamin (und die aus ihm entstehende Diimoniumbase) ist.

Wie wir⁶⁰) nämlich festgestellt haben, wird das merichinoide Chlorid des Tetramethylbenzidins beim Verdünnen mit einer absol. alkoholischen Lösung von freiem Tetramethylbenzidin (d. h. der einen „Chinhydrone-Komponente“) ebenso leicht zersetzt wie durch Alkohol allein. Andererseits neigt das besonders leicht spaltbare merichinoide Chlorid aus dem (schwach basischen) o,o'-Dichlor-o-tolidin weniger zum Zerfall, wenn man seine Lösung mit schwach HCl-haltigem, statt mit reinem Alkohol verdünnt.

Sehr beachtenswert ist W. Schlenks⁶¹) Befund, daß Benzidine, die in meta-Stellung zu der NH_2 -Gruppe je einen einwertigen Substituenten tragen, also z. B. das m-Tolidin XIX, nicht mehr in der Lage sind, ein teilchinoide Imoniumsalz zu geben, während ein 2-wertiger Substituent, wie SO_2 (im Benzidinsulfon) oder CH_2 , der die beiden Benzolkerne verbindet, die Bildung dieser farbigen Salze nicht verhindert. Dies hat offenbar einen stereochemischen Grund: Die für die Entstehung eines Diphenodichinon-Abkömmlings (als solche sind die merichinoiden Benzidinsalze ja anzusehen) nötige komplanare Lage der beiden Benzolkerne ist z. B. beim Benzidinsulfon von selbst gegeben, während schon je eine m-ständige CH_2 -Gruppe eine Behinderung verursacht, wie dies W. Theilacker⁶²) am 3,3'-Substitutionsprodukt des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs gezeigt hat⁶³).

Mit den merichinoiden Verbindungen hat sich von 1931 ab auch L. Michaelis⁶⁴) eingehend beschäftigt. Aus dem Spannungsverlauf bei der potentiometrischen Titration der Quasi-diradikale und der Disalze konnte er schließen, daß zwischen diesen beiden Endstufen eine radikalartige, selbständige Oxydationsstufe existiert, die tatsächlich monomolekular ist. Damit bestätigte er unsere früheren Feststellungen und besonders das Ergebnis unserer Mol-Gewichtsbestimmungen, deren Beweiskraft er bezweifelt hatte. Was die Verteilung der Ladung anbelangt, so schloß Michaelis sich unserer Ansicht an. Leider schlug er für die merichinoiden Salze den — wie uns scheint — überflüssigen Namen „Semichinone“ vor.

Die Aufnahme der potentiometrischen Titrationskurven erwies sich als recht brauchbar zum Nachweis von merichinoiden Zwischenstufen in all den Fällen, in denen man das Monosalz nicht rein isolieren kann oder eine Mol-Gewichtsbestimmung — etwa wegen Hydrolyse — nicht angängig ist.



⁶⁴) H. Katz, Z. Physik 87, 238 [1934].

⁶⁵) Liebigs Ann. Chem. 381, 353 [1911].

⁶⁶) Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1438 [1926].

⁶⁷) Daß die radikalartigen Monosalze auch in kondensiertem Zustand existenzfähig sind, ergibt sich aus der Feststellung von H. Katz (l. c.), daß es paramagnetisch kristallisierte merichinoide Salze gibt. In anderen Fällen mögen im kristallisierten Zustand dimerisierte Produkte vorliegen; vgl. dazu auch Eug. Müller u. K. A. Bruhn, Chem. Ber. 86, 1125 [1953].

⁶⁸) Liebigs Ann. Chem. 363, 330 [1908]; 368, 274 [1904].

⁶⁹) Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2340 [1908].

⁶⁰) Dissertat. K. Fischer, Halle 1926.

⁶¹) W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem. 368, 275 [1904], hat bereits darauf hingewiesen, daß Benzidine, die durch Substitution im Kern oder am Stickstoff zu schwach basisch geworden sind, keine tiefgefärbigen Oxydationsprodukte mehr geben.

⁶²) W. Theilacker, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 33, 898 [1940].

⁶³) Mit der Möglichkeit, in den diphenodichinoiden Zustand überzugehen, hängt offenbar auch die Fähigkeit zur Bildung substantieller Benzidin-Farbstoffe zusammen.

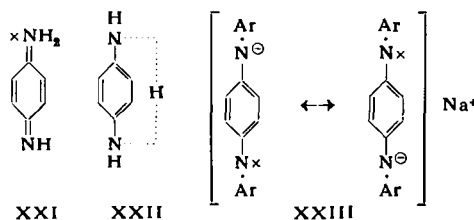
⁶⁴) J. Amer. chem. Soc. 53, 2953 [1931], J. biol. Chemistry 92, 211 [1931], J. Amer. chem. Soc. 55, 1481 [1933], Chem. Rev. 16, 243 [1935] u. a.

Aus den vielen wertvollen Ergebnissen der Untersuchungen von Michaelis⁶⁵⁾ sei noch erwähnt, daß das Bis-dimethylamino-durol XX nicht imstande ist, ein merichinoides Salz zu geben, weil der Übergang in den komplizierten chinoiden Zustand durch die zur NR₂-Gruppe o-ständigen Methyl-Reste sterisch behindert ist.

Die merichinoiden Salze, sowohl diejenigen der Dipyridin-Reihe wie die Wursterschen Salze usw. werden im allgemeinen durch Säuren leicht zersetzt. Die Wursterschen Salze geben dabei ein Gemisch von chinoidem Diimonium- und benzoidem Diammoniumsalz.

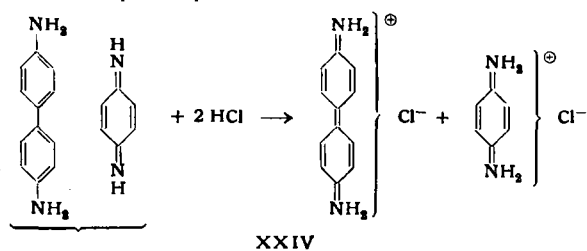
Die den merichinoiden Salzen „zugrunde liegenden“ sog. Chinhydronbasen, von der Zusammensetzung 1 Mol Chinondiimid und 1 Mol Diimin, sind echte dimolekulare, meist sehr leicht dissoziierende Chinhydrone und konstitutionell grundsätzlich verschieden von den merichinoiden Salzen.

Wollte man etwa die Chinhydronbase aus Chinondiimid und p-Phenylendiamin monomolekular formulieren, so bestünden zwei Möglichkeiten: entweder die Formel XXI, die aber als freies Ammonium-Radikal ausgeschlossen ist, oder die Formel XXII mit einem den beiden N-Atomen „zugehörenden“ H-Atom; auch diese ist unmöglich, da ein Amin-H-Atom kein Ion, sondern

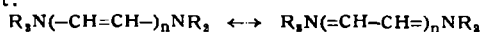


fest an eines der beiden N-Atome gebunden ist und nicht, wie das Elektron in dem Kation eines merichinoiden Salzes, „oszillieren“, d. h. über zwei entfernt liegende Stellen der Molekel verteilt sein kann⁶⁶⁾.

Da die Chinhydronbasen dimolekular sind, gibt es natürlich auch gemischte Typen, d. h. solche, die nicht aus einem Diamin und dem zugehörigen Diimid bestehen, z. B. eine Verbindung von 1 Mol Benzidin und 1 Mol Chinondiimid XXIV⁶⁷⁾. Mit verd. Säuren entsteht dann aber ein Gemisch von zwei monomolekularen merichinoiden Salzen, wie am Absorptionsspektrum einwandfrei zu erkennen ist.



Alle bisher betrachteten Diamine und zweiwertige Quasiradikale sind ringförmige Verbindungen. Grundsätzlich müßte auch ein offenes Diamin möglich sein, dessen Amino-Gruppen durch eine gerade Anzahl von Methin-Gruppen getrennt sind und das sich also in seiner valenztautomeren Form wie ein doppeltes Ammonium-Radikal verhält:



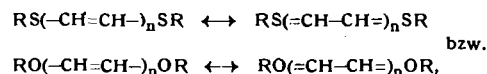
Solche Diamine sind jedoch noch unbekannt.

⁶⁵⁾ L. Michaelis, M. R. Schubert u. S. Granick, J. Amer. chem. Soc. 61, 1981 [1939].

⁶⁶⁾ Durch Einwirkung von Natrium-amid auf eine Pyridin-Lösung von Chinon-dianil und p-Dianilido-benzol entsteht hingegen eine tief grünschwarze Verbindung, in der das ungerade H-Atom durch Na ersetzt ist und die als heteropolares Amid XXIII (allerdings mit merichinoidem Anion, siehe dazu w. u.) zu formulieren ist (Dipl.-Arbeit I. Braun, Gleßen 1948).

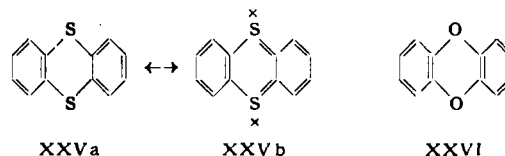
⁶⁷⁾ Dissertat. H. W. Schwechten, Halle 1927; vgl. W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem. 368, 279 [1909].

Was von den Diaminen gesagt⁶⁸⁾ ist, gilt auch für die entspr. gebauten Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen, im einfachsten Fall für die Verbindungen



(wo R auch H sein kann), die mit den Dithionium- bzw. Dioxonium-Radikalen valenztautomer, also Quasi-diradikale sind. Auch hier kennt man nur die ringförmigen Verbindungen. Jedenfalls aber haben auch die Hydrochinone, die Mono- und Di-thiohydrochinone und besonders die Äther dieser Verbindungen den Charakter von Oxonium- bzw. Thionium-Quasi-diradikalen⁶⁹⁾.

Dem Dihydrophenazin, das dem Phenazonium-Diradikal valenztautomer ist, entspricht das Thianthren und das ihm valenztautomere Dithionium-Radikal (XXVa bzw. b).



Das quasi-diradikalartige Verhalten des Thianthrens zeigt vortrefflich die Beobachtung von Fries und Engelbertz⁷⁰⁾, daß das 3,7-Dimethoxy-thianthren sich in konz. H₂SO₄ unter Entwicklung von SO₂ und Bildung von Dithionium-salz auflöst, ganz wie ein Metall. Allerdings entsteht nicht das Di-, sondern das — seinerzeit noch als dimolekulares Chinhydron formulierte — tiefblaue, merichinoide Mono-salz (Hydrosulfat).

Ein merichinoides Mono-salz eines Oxonium-Quasi-diradikals, ein Dipyrylium-monosalz, liegt wahrscheinlich in den von A. v. Baeyer und J. Piccard⁷¹⁾ durch Reduktion von Dimethylpyron in Eisessig mit Mg erhaltenen violetten Salzen vor, die danach Analoga der Dipyridinium-monosalze wären.

Das O-Analogon des Thianthrens ist das o-Diphenylenedioxyd XXVI, welches sich beim Erhitzen in konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe löst. Wie wir fanden, tritt die Blaufärbung viel schneller und intensiver ein, wenn man Persulfat zusetzt; offenbar entsteht dabei ein merichinoides Di-oxonium-monosalz.

Basische Triphenylmethan-Farbstoffe

Die an den merichinoiden Salzen entwickelten Anschauungen von der Verteilung der Heteropolarität und besonders vom Vorliegen eines Zwischenzustandes zwischen zwei Extremformen haben wir sogleich⁷²⁾ auch auf die basischen Triphenylmethan-Farbstoffe, auf die Polymethin-Farbsalze (z. B. den „Pyridin-Farbstoff“ von Th. Zincke und W. König) und auf die verschiedenen Cyanin-Farbsalze übertragen. Nach der berühmten Oszillationstheorie von A. v. Baeyer⁷³⁾ ist in den Triphenylmethan-Farbsalzen der fortlaufende Wechsel des benzoiden und des chinoiden Zustandes (s. Formel XXVII) der beiden (oder drei) Amino-substituierten Phenyl-Reste die Ursache der „rhythmischen Ätherschwingungen“, d. h. der

⁶⁸⁾ Ein den Phenazin-Verbindungen analoges, arsen-haltiges merichinoides Salz des nebenstehenden 9,10-Dihydrophenarsazins ist von G. Rasuwajew beschrieben worden (Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 608 [1929]). Von dem p-Dimethylaminoanisol, das ebenfalls einen gemischten Typus darstellt, hat H. Wieland (Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 271 [1910]) ein offenbar als merichinoides Perbromid aufzufassendes Tribromid dargestellt.

⁶⁹⁾ Vgl. E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 545 [1928].

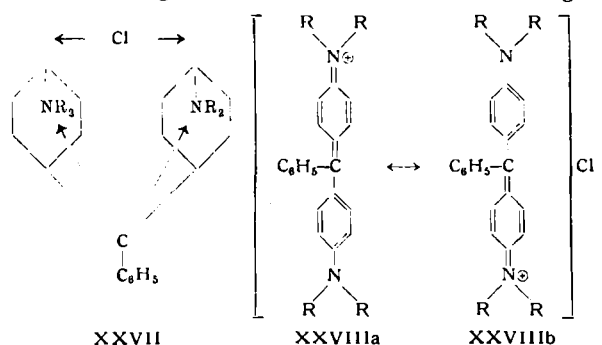
⁷⁰⁾ K. Fries u. E. Engelbertz, Liebigs Ann. Chem. 407, 200, 218 [1915].

⁷¹⁾ A. v. Baeyer u. J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 384, 209 [1911]; 407, 346 [1915].

⁷²⁾ E. Weitz, diese Ztschr. 38, 1111 [1925]; Z. Elektrochem. 34, 543ff. [1928].

⁷³⁾ Liebigs Ann. Chem. 354, 163 [1907].

Farbe. Im Grunde genommen kommt es hier wieder darauf hinaus, daß wiederum ein Elektron „zwischen den beiden (oder 3) Amino-Gruppen oszilliert“, wie dies für das Malachitgrün die Formeln XXVIIIa und b zeigen.



Willstätter und Piccard⁷⁴⁾ haben dann auf die große Ähnlichkeit zwischen den merichinoiden Salzen und den Farbsalzen hingewiesen und die Farbe der letzteren auf ihren teilweise chinoiden Zustand zurückgeführt. Nachdem jetzt feststeht, daß die merichinoiden Salze monomolekular sind, ist das Gemeinsame zwischen ihnen und den Farbstoffsalzen und die Ursache für die Farbe nicht der Umstand, daß sie einen benzoiden und einen chinoiden Kern enthalten, sondern wiederum die verteilte Heteropolarität.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den merichinoiden und den Farb-Salzen ist aber der, daß bei letzteren die kationischen Gruppen durch eine ungerade, bei den merichinoiden Salzen durch eine gerade Anzahl von Methin-Gruppen getrennt und daß die Farbsalze ihrer Zusammensetzung nach keine Radikale sind. Bei den beiden Extremformeln XXVIIIa und b der Farbsalz-Ionen hat die ungeladene Amino-Gruppe den Charakter eines freien Amins, bei den Ionen der merichinoiden Salze hingegen den eines Ammonium-Radikals (XXVIIIa und b).

Die Farbstoffradikale

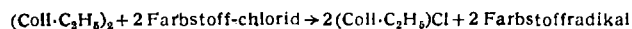
Die durch Entladen des einwertigen Farbstoff-Ions entstehenden freien Farbstoffradikale hingegen sind, auch ihrer Zusammensetzung nach, echte, einwertige Radikale mit einem ungeraden, freien Elektron.

Bei den von H. Wieland⁷⁵⁾ durch Hitzezersetzung der substituierten Phenylazo-triphenylmethane, z. B. $((\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, erhaltenen Farbstoffradikalen, z. B. dem Kristallviolett-Radikal $((\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{C}$, hatte es (vor 30 Jahren) große Überraschung hervorgerufen, daß sie — trotz ihres überaus ungesättigten Charakters — relativ helle gelbrote Farbe besitzen (Analogie zu den oben beschriebenen Dipyridinium-Diradikalen). Nachdem nun feststeht, daß die Farbe viel mehr durch die Verteilung der Heteropolarität verursacht wird, ist die helle Farbe der Triphenylmethan-Farbstoffradikale nicht mehr erstaunlich. Diese Radikale, bzw. deren Lösungen, lassen sich, wie ich mit L. Müller und K. Dinges⁷⁶⁾ gefunden habe, sehr einfach herstellen durch Reduktion der Farbsalze in Pyridin-Lösung mit Zinkstaub; die so (aus Kristallviolett und aus Malachitgrün) erhaltenen Lösungen werden durch Luft schlagartig wieder zu den Farbstofflösungen zurückoxydiert.

Das Malachitgrün-Radikal ist kürzlich mit K. Dinges⁷⁷⁾ aus der Kaliumverbindung mit Hilfe von Tetramethyläthylen-dibromid (Methode nach K. Ziegler) auch in

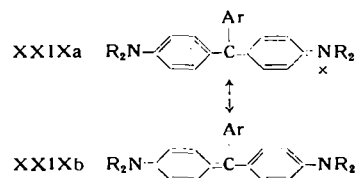
festem Zustand (rote Kristalle) erhalten worden. Wie wir fanden, ist es in Lösung weitestgehend, wahrscheinlich vollkommen, monomolekular.

Zur Illustration der Radikalnatur (Verhalten wie ein unedles Metall) der Bis-collidinium-Radikale ist von Interesse, daß man mit ihnen die Farbsalze ebenfalls zu den Radikalen reduzieren kann. Beim Malachitgrün verläuft die Reduktion (in heißer Chloroform-Lösung) schon mit der theoretischen Menge des Reduktionsmittels fast quantitativ nach der Gleichung:



Die Überoxydation der Triphenylmethan-Farbsalze

Die Radikale der Triphenylmethan-Farbstoffe kann man als substituierte Triphenylmethyle auffassen; daneben sind aber auch noch andere, valenztautomere Formeln in Betracht zu ziehen, z. B. die Grenzformeln XXIXa und b, wonach



der Ammonium-Radikalzustand über die beiden Amino-Gruppen verteilt ist. Bei der Addition von einem Atom Halogen werden die Farbsalze gebildet, die nicht mehr radikalartig sind, in denen also der Radikalcharakter der beiden Amino-Gruppen abgesättigt ist. Durch Einwirkung eines weiteren Halogenatoms oder Säureradikals auf die Farbsalze mußten nun Verbindungen entstehen, in denen auf jede der beiden Amino-Gruppen nicht $1/2$, sondern ein ganzer Säurerest kommt. Solche „Disalze“ wären ihrer Zusammensetzung nach radikalartig. Im allgemeinen bewirkt eine solche „Überoxydation“ eine völlige Zerstörung des Farbsalzes. Es ist aber bekannt⁷⁸⁾, daß einzelne Triphenylmethan-Farbsalze (meist Abkömmlinge des Malachitgrüns) sich in ganz verd. Lösung durch KMnO_4 u. a. zu rotgelben Produkten oxydieren lassen, die durch Reduktionsmittel wieder grün werden, — worauf ihre Anwendung als Indikatoren bei oxydimetrischen Titrations beruht. Über die Natur der Oxydationsprodukte ist man sich bisher noch völlig im Unklaren gewesen. Wir glauben, daß es sich um die theoretisch möglich erscheinenden Disalze handelt. Da Halogene durch Bildung von Substitutionsprodukten oder Perhalogeniden Komplikationen geben konnten, haben wir auf Grund unserer Erfahrungen bei der Oxydation der Triarylamine zu den Aminiumsalzen (s. w. u.) das „Chlortetroxyd“, d. h. ein Gemisch von AgClO_4 und Jod, als Oxydationsmittel angewandt.

Um evtl. zu besonders schwerlöslichen Dipерchloraten zu kommen, gingen wir aus von den Farbstoffperchloraten. Wie wir fanden, wird gerade ein Äquivalent ClO_4 benötigt, um bei dem Perchlorat des Setoglaucons, eines m-chlor-substituierten Malachitgrüns (alles in gekühlter Acetanhydrid-Lösung), die grüne Farbe ganz zum Verschwinden zu bringen. Die entstandene gelbe Lösung, die wohl das (in festem Zustand noch nicht isolierte) Dipерchlorat⁷⁹⁾

⁷⁸⁾ J. Knop, Z. analyt. Chem. 77, 111, 125 [1929], 85, 253, 401 [1931].

⁷⁹⁾ Dieses hellfarbige Disalz des Malachitgrüns darf nicht verwechselt werden mit den um ein H-Atom reicheren sauren Salzen (XXXI), die durch Einwirkung von Säure auf das Farbsalz entstehen. Die Aufhellung nach Gelb hängt hier damit zusammen, daß eine „Amino-Gruppe“ des Farbsalzes in den Ammonium-Zustand übergegangen ist und dann natürlich für die Verteilung der Heteropolarität nicht mehr in Frage kommt.

⁷⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1467 [1908].

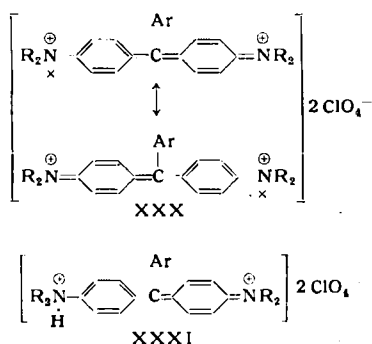
⁷⁵⁾ H. Wieland, E. Popper u. H. Seefried, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1820 [1922].

⁷⁶⁾ E. Weitz, L. Müller u. K. Dinges, Chem. Ber. 85, 878 [1952].

⁷⁷⁾ K. Dinges, Dissertat. Frankfurt/M. 1953.

enthält, zersetzt sich aber schnell unter Rückkehr der grünen Farbe. Das Disalz ist nicht mehr grün, da, wenn beide Amino-Gruppen in den Imonium-Zustand übergegangen sind, keine Verteilung der Heteropolarität mehr möglich ist. Das Perchlorat des Kristallvioletts zeigt nach Zusatz von einem Äquivalent ClO_4 eine tief schwarzviolette Farbe und eine neue starke Absorptionsbande im Blau. Daß hier das in der Lösung angenommene Diperchlorat noch tieffarbig ist, erscheint verständlich, da auf drei Amino-Gruppen nur zwei Säurereste vorhanden sind, also noch eine Verteilung der positiven Ladung über die dritte Amino-Gruppe möglich ist.

Strukturchemisch sind die neu beobachteten Disalze zu den Aminiumsalzen zu zählen, da, wie w. u. ausgeführt wird, das Anilin bereits einen gewissen Ammonium-Charakter besitzt. Welche von den beiden Amino-Gruppen Imonium- und welche Aminiumsalz-artig ist, kann nicht angegeben werden. Offenbar besteht wiederum ein Mesomeriezustand (Formeln XXX).



Anomal hoher Ionisationsgrad der merichinoiden Salze und der Triphenylmethan-Farbsalze

Die von uns beobachtete 100proz. Ionisation der merichinoiden Salze (in Methanol-Lösung!) ist von verschiedenen Seiten mit Skepsis aufgenommen worden. Es besteht aber kein Zweifel an der Zuverlässigkeit der von meinen Mitarbeitern *Th. König*, *H.-W. Schwechten* und *K. Fischer* mit äußerster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen, wohl hingegen ein Staunen über die Höhe des Dissoziationsgrades. Wir glauben, den Grund angeben zu können: Nach der *Debye-Hückelschen* Theorie sind starke Elektrolyte vollständig ionisiert; daß dies in dem osmotischen Verhalten nicht zum Ausdruck kommt, hängt damit zusammen, daß die einzelnen Ionen nicht — wie *Arrhenius* angenommen hat — vollkommen frei sind, sondern daß jedes Ion von einer „Wolke“ entgegengesetzt geladener Ionen vorzugsweise umgeben ist. Wenn, wie in den merichinoiden Salzen angenommen, die positive Einheitsladung auf einen größeren Raum verteilt ist, muß die „Wolke“ der negativen Ionen weniger dicht sein und die Abweichung von der 100proz. Dissoziation entsprechend kleiner.

Genau das gleiche muß dann aber auch für die Triphenylmethan-Farbsalze gelten, in denen die positive Ladung ebenfalls „verteilt“ ist. Vor mehr als 50 Jahren hat *F. Krafft*⁸⁰⁾ bereits Molekulargewichts-Bestimmungen von Farbsalzen in alkoholischer Lösung ausgeführt und nur eine geringe Ionisation festgestellt. Wie ich zusammen mit *W. Bayer*⁸¹⁾ jetzt gefunden habe, sind in Wirklichkeit auch Kristallviolett, Malachitgrün und Methylenblau (jeweils die Jodide) in siedender n/40 Methanol-Lösung zu

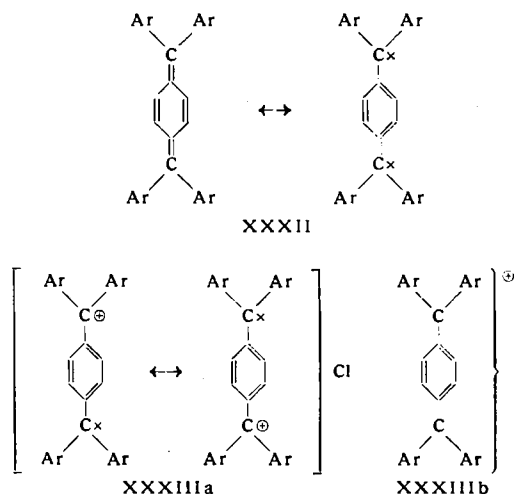
95 bis 100% ionisiert^{81a)}, — während der (scheinbare) Dissoziationsgrad bei den typischen starken anorganischen Elektrolyten KJ , LiCl , NaBr , AgNO_3 unter den gleichen Bedingungen nur 65 bis 80% beträgt und quartäre Ammonium- sowie Pyridinium-salze etwa 50proz. Ionisation zeigen.

Merichinoide Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Bei den bisher betrachteten merichinoiden Salzen handelte es sich um Monosalze von ungesättigten N-, S- oder O-Verbindungen, die in der Lage waren, in einen Dicationium-Zustand überzugehen.

Es gibt aber, nach Versuchen mit *Fr. Schmidt*⁸²⁾, auch merichinoide Salze, die sich von zweiwertigen, mit einer chinoiden Form valenz-automeren, Kohlenstoff-Quasiradikalen ableiten. Das bekannteste Beispiel ist der violettrote *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff⁸³⁾. Im Gegensatz zu den Dipyridinium-Quasi-diradikalen, für die wir von Anfang an eine Valenzautomerie zwischen der chinoiden und der Diradikal-Form angenommen haben, ist der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff im allgemeinen als doppeltes Triphenylmethyl-Radikal, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, später wegen des fehlenden Paramagnetismus als chinoider Verbindung⁸⁵⁾ formuliert worden. Im Laufe der Zeit hat sich die Anschauung herausgebildet, daß auch hier ein ähnlicher Zwischenzustand^{86, 87)} zwischen der Biradikal- und der chinoiden Formel („Biradikalett“-Zustand nach *Eug. Müller*⁸⁷⁾) besteht wie bei den Pyridinium-Quasi-diradikalen.

Erheblich weniger radikalartig ungesättigt ist der von *J. Thiele* und *H. Balhorn*⁸⁸⁾ dargestellte erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, das gelbrote Tetraphenyl-p-xylylen XXXII, in dem aber immer noch eine schwache



^{81a)} Zusatz b. d. Korr., vgl. ^{8a)}: Kontrollversuche mit Triphenylmethan-Abkömmlingen, in denen die Ladung an einer Stelle der Molekel lokalisiert ist, ergaben erwartungsgemäß einen viel kleineren Dissoziationsgrad, so ist z. B. Leukomalachitgrün-monojodmethylat in Methanol nur zu 58% dissoziiert. Farbsalze mit ungleicher (unsymmetrischer) Verteilung der Ladung (p-Methoxy-p'-dimethylamino-triphenylcarbenium-perchlorat) oder Farbsalze mit einer nicht sehr langen Kette konjugierter Doppelbindungen (Polymethinfarbstoffe mit wenig CH-Gliedern) zeigen in Übereinstimmung damit Werte des Ionisationsgrades, die zwischen denen der echten Farb- und merichinoiden Salze und denen der quartären Ammoniumsalze liegen. (Dissertation *W. Bayer*, Frankfurt/M. 1953). Erscheint ausführlich in Kürze an anderer Stelle.

⁸²⁾ *E. Weitz* u. *Fr. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1921 [1942].

⁸³⁾ *A. E. Tschitschibabin*, ebenda 40, 1810 [1907].

⁸⁴⁾ *W. Schlenk* u. *M. Brauns*, ebenda 48, 717 [1915]; *G. Wittig* u. *W. Wiemer*, Liebigs Ann. Chem. 483, 144 [1930].

⁸⁵⁾ *Eug. Müller* u. *I. Müller-Rodloff*, ebenda 577, 142 [1935].

⁸⁶⁾ *Eug. Müller*, Naturwiss. 25, 552 [1937].

⁸⁷⁾ *Eug. Müller*, Fortschr. chem. Forsch. 7, 375 [1949]; *Chemiker-Ztg.* 77, 204 [1953].

⁸⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1463 [1904].

⁸⁰⁾ *F. Krafft*, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1610 [1899].

⁸¹⁾ Dipl.-Arbeit Frankfurt/M. 1951; vgl. diese Ztschr. 64, 429 [1952].

Verschiebung zur Diradikalseite angenommen werden kann, wonach es ein doppeltes Triphenyl-methyl (mit einem gemeinsamen Benzolkern) wäre.

Dieser Kohlenwasserstoff gibt — erwartungsgemäß — mit seinem Dichlorid kein merichinoides Salz, da das Dichlorid nicht heteropolar ist. Macht man es heteropolar, entweder durch Lösen in flüssigem Schwefeldioxyd oder durch Komplexbildung mit ZnCl_2 und dergl., so entstehen aus den gelbroten Lösungen der Komponenten tiefer farbige, braunviolette Lösungen der betreffenden merichinoiden Monosalze XXXIII.

Da die Triphenylmethyl-Verbindungen der Sauerstoffsäuren schon an sich heteropolar sind, ist bei diesen eine Komplexbildung mit Zinkhalogeniden oder die Anwendung von Schwefeldioxyd-Lösungen unnötig. Die merichinoiden Monosalze entstehen hier schon, wenn man Tetraphenyl-p-xylylen und das Disalz in geeigneten organischen Medien, wie z. B. Chloroform oder Methylenchlorid, zusammenbringt. Eine Lösung des mit W. Bayer⁸⁹⁾ näher untersuchten Tetraanisyl-p-xylylens und seines Dipercchlorats in Methylenchlorid, die tiefviolettbraune Farbe besitzt, ist nach Messungen von Privatdoz. Dr. Honerjäger (Physikal. Inst. d. Univers. Frankfurt/M.) paramagnetisch; sie zeigt die paramagnetische Resonanzabsorption.

Damit ist eindeutig erwiesen, daß ein von einem Kohlenstoff-Quasi-diradikal abgeleitetes merichinoides Salz entstanden ist.

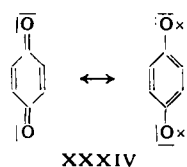
Sehr beachtenswert ist, daß die Lösungen der merichinoiden Salze, z. B. des ZnCl_2 -Doppelsalzes des Tetraphenyl-p-xylylen-monochlorids (in Chloroform), viel oxydabler sind als die des ungesättigten Kohlenwasserstoffs selber, während doch sonst die Oxydierbarkeit der Monosalze immer zwischen derjenigen der Quasi-diradikale und der Disalze liegt. Im Kohlenwasserstoff ist eben der Radikalcharakter nur ganz schwach ausgeprägt, während das Monosalz einwandfrei ein einwertiges Kation-Radikal ist und die Disalze keine oxydierende Wirkung haben (vgl. dagegen die Wursterschen Salze).

Bei dem von W. Schlenk und M. Brauns⁹⁰⁾ untersuchten Tetraphenyl-m-xylylen, das wegen der Unfähigkeit, chinoid zu werden, ein vollkommenes Diradikal ist, zeigt das Monochlorid, das gleichzeitig ein Monoradikal ist, nur die gelbe Farbe eines einfachen Triarylmethyls. Ein Übergang in eine tieffarbige merichinoide Form erscheint hier nicht möglich.

Anionische Quasi-diradikale und deren merichinoide Monosalze

In eine ganz andere Klasse als die bisher betrachteten kationischen Quasi-diradikale gehört das Benzochinon. Von ihm ist bereits erwähnt worden, daß es nach H. Wieland als Diradikal reagieren kann. Es ist das entladene zweiwertige Anion des Hydrochinons, ist demnach ein zweiwertiges Anion-Quasi-radikal. Es wirkt daher

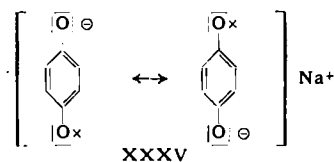
oxydierend und ist imstande bzw. bestrebt, zwei negative Ladungen aufzunehmen, z. B. durch Addition von zwei Atomen eines einwertigen Metalls. Es ist ein Elektronen-Acceptor, da seine beiden Sauerstoffatome je ein Elektronen-Septett tragen, während die Kation-Quasi-radikale mit ihren „Nonetts“ Elektronen-Donatoren sind. Auch bei den Anion-Quasiradika-



len⁹¹⁾ liegt der wahre, mesomere Zustand der Molekel zwischen den beiden valenztautomeren Extremformeln XXXIV.

Nach M. J. S. Dewar⁹²⁾ spricht auch die am Benzochinon festgestellte Resonanzenergie (ca. 20 Cal.) für einen gewissen „aromatischen Zustand“ dieses Chinons; das gleiche gilt für andere chinoide Substanzen.

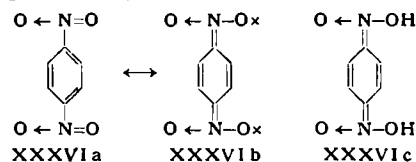
Wie bereits 1928 ausgeführt⁹³⁾, ist zu erwarten, daß ein solches zweiwertiges Anion-Quasi-radikal nicht nur zwei, sondern auch ein Atom Alkalimetall zu addieren vermag, d. h. nur eine negative Ladung aufzunehmen unter Bildung von merichinoiden Salzen mit radikalartigem einwertigen Anion. Der einfachste Fall liegt vor in dem von St. Goldschmidt⁹⁴⁾ aus Chinhydron mit Natrium-methylat dargestellten tiefblauen Chinhydron-Natrium. Von seinem Entdecker noch als dimolekulares Chinhydronsalz aufgefaßt, ist es jetzt als monomolekulares merichinoides Salz XXXV



zu formulieren, wobei die Verteilung der Ladung analog den Wursterschen Salzen angenommen werden muß. Wiederum ist diese Verteilung der Ladung die Ursache der tiefen Farbe.

Der Beweis für die monomolekulare Formel kann beim Chinhydron-Natrium nicht durch Molekulargewichtsbestimmung erbracht werden, weil es als Salz einer sehr schwachen Säure weitgehende Alkoholyse erleidet. Dagegen ist es einige Jahre später L. Michaelis⁹⁵⁾ gelungen, durch magnetochemische Messungen nachzuweisen, daß bei der Reduktion von Chinonen, z. B. von Phenanthrenchinon-3-sulfosäure in alkalischer Lösung, solche merichinoide Anionen auftreten. Natürlich sind diese merichinoiden Verbindungen nur in alkalischer Lösung, als Salze, existenzfähig.

Zur Klasse der zweiwertigen Anion-Quasi-radikale sind außer den erwähnten $\text{C}=\text{O}$ - bzw. $\text{C}=\text{NH}$ -Verbindungen auch solche zu rechnen, welche die ungesättigten Gruppen $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$ und $-\text{N}=\text{N}-$, getrennt durch eine gerade Anzahl von Methin-Gruppen, enthalten und die, wie z. B. das p-Dinitrobenzol, in zwei valenztautomeren Formen XXXVIa und b reagieren können, von denen die eine (XXXVIb) nichts anderes ist als das entladene Anion der zweiwertigen Säure (XXXVIc).



Die vom p-Dinitrobenzol abgeleitete, der Formel XXXV analog gebaute „Mono“-säure müßte sogar stärker sein als die Monosäure des p-Benzochinons, ihre Salze müßten sich also leichter isolieren lassen. Unsere Versuche haben aber bisher noch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis geführt.

⁹¹⁾ Die nach Wieland (l. c.) valenztautomere Form des Chinon-dilimids ist ebenfalls ein zweiwertiges Anion-Quasiradikal, denn die Amino-Gruppe ist in geeigneten Medien (und in Bindung an geeignete Partner) anionisch, wie die Betrachtung des NaNH_2 und des in Pyridin-Lösung den elektrischen Strom leitenden Tetramethylammonium-diphenylamids von W. Schlenk und J. Holtz (Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 276 [1917]) zeigt.

⁹²⁾ The Electronic Theory of Organic Chem., Oxford [1949], S. 194.

⁹³⁾ E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 538 [1928].

⁹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 714 [1924].

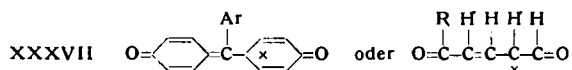
⁹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 202 [1938]. Zus. b. d. Korrr., vgl. ⁹⁶⁾: Die Na-Verb. des Durochinhydrons (vgl. XXXV), die bei partieller Reduktion von Durochinon (alkalibeständiger als Benzochinon) entsteht, ist in alkal. Lösung ebenfalls paramagnetisch (ebenda 60, 1682 [1938]).

⁸⁹⁾ Dissertat. Frankfurt/M. 1953.

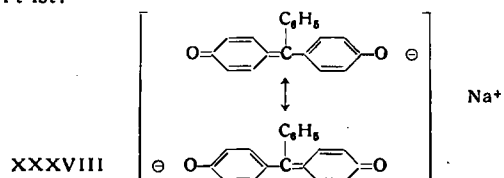
⁹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 661 [1915].

Saure Triphenylmethan-Farbstoffe und analoge Verbindungen⁹⁶⁾

Verbindungen, die zwei ungesättigte anionische Gruppen enthalten, die nicht durch eine gerade, sondern durch eine ungerade Anzahl von Methin-Gruppen voneinander getrennt sind, etwa von der Formel XXXVII,

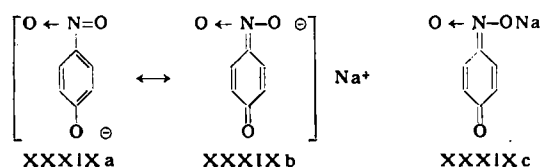


und die nach Zusammensetzung und Verhalten echte einwertige Anion-radikale wären, sind im Gegensatz zu den entspr. Kation-radikalen (den Radikalen der basischen Triphenylmethan-Farbstoffe) nicht bekannt. Man kennt nur die durch Addition von einem Atom Wasserstoff oder Alkalimetall entstehenden einwertigen Säuren bzw. deren Salze, die, genau wie die basischen Triphenylmethan-Farbsalze, nicht radikalartig sind. Dem Malachitgrün entspricht das Benzaurin, das selbst nur gelbrote Farbe besitzt, dessen Alkalisalze XXXVIII hingegen tief karminrot sind. Diese Farbvertiefung hängt wiederum damit zusammen, daß in den Ionen der Salze (die Säure selbst ist als Phenol kaum ionisiert) die negative Ladung nicht lokalisiert ist:



In diese Kategorie gehören auch viele einfachere Verbindungen, die — im geeigneten Abstand — eine anionische (wie CO, NO₂, NO, N=N) und eine saure Gruppe (wie $\text{H}-\text{C}=\text{OH}$, $\text{H}-\text{N}=\text{OH}$, $\text{H}-\text{N}=\text{O}$) enthalten; die schwachen, freien Säuren sind oft vollkommen farblos, die Salze — wegen der verteilten Heteropolarität — farbig. Bekannte Beispiele sind die Nitrosäuren, die α -Isonitrosoketone und die durch die intensive Farbe ihrer Alkalisalze ausgezeichneten α -Oxyanthrachinone.

Eine Formel mit verteilter Heteropolarität gemäß XXXIXa und b, statt der früher angenommenen ausschließlich chinoiden Formel XXXIXc, ist auch bei den



Alkalisalzen der o- und p-Nitrophenole anzunehmen. Die Tatsache, daß das m-Nitrophenol ebenfalls gelbe Alkalisalze gibt, hat zwar immer wieder Zweifel an der Zulässigkeit der alten chinoiden Formulierung der drei Nitrophenole wachgerufen. Da jedoch nach E. Hückel⁹⁷⁾ unter den grundsätzlich möglichen Bindungszuständen im Benzolkern auch die Formel XL auftritt, erscheinen — obwohl es kein in Substanz faßbares m-Chinon gibt — doch intermediäre Zustände (Aufenthaltswahrscheinlichkeiten) denkbar, die einen gewissen Zeitanteil für die Existenz eines metachinoiden — mit den benzoiden valenztautomerem — Ions bedeuten und damit Farbe bedingen⁹⁸⁾

XL



⁹⁶⁾ Sulfosäuren von basischen Triphenylmethan-farbstoffen gehören im Rahmen unserer Betrachtung zu den basischen Triphenylmethan-farbstoffen.

⁹⁷⁾ Z. Elektrochem. 43, 760 [1937].

⁹⁸⁾ S. a. G. Kortüm, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 411 [1941].

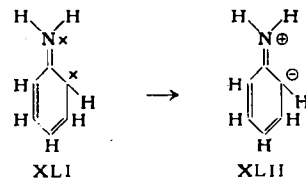
Ammonium-Charakter der Arylamine, insbes. der Tri- und der Di-arylamine: Aminiumsals

Nach unseren Erfahrungen bei zweiwertigen Aminen, lag es nahe, zu untersuchen, ob es auch einwertige ungesättigte Amine mit Quasiradikalcharakter gibt. Bekannt ist der Einfluß, den Aryl-Gruppen auf die Basenstärke des Ammoniaks ausüben und der so groß ist, daß die Triarylamine überhaupt noch kaum zur Ammoniumsalzbildung imstande sind. Man hat dies früher mit der „negativen Natur“ des Phenyl-Restes — der ja auch aus dem Wasser eine schwache Säure, das Phenol, entstehen läßt — in Verbindung gebracht. In Wirklichkeit ist für den Übergang eines Amins in ein Ammoniumsalz das Vorhandensein des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff zur Bindung des Protons wesentlich. Tritt nun eines dieser Elektronen mit einem π -Elektron eines Aryl-Restes unter Bildung eines neuen Elektronen-Dubletts in Wechselwirkung, so ist der „basische“ Charakter des Amins, d. h. die Fähigkeit des N-Atoms, ein Proton zu addieren, abgeschwächt oder ganz aufgehoben⁹⁹⁾. Damit ist das Amin, wie bei den Diaminen bereits ausgeführt, mehr oder weniger zu einem Ammonium-Quasiradikal¹⁰⁰⁾ (Kationradikal) geworden¹⁰¹⁾. Schon das Anilin, besonders das Dimethyl-anilin, zeigt einen gewissen Ammonium-Charakter (Auftreten von Chinhydron-Farbe mit anionischen Quasi-radikalen¹⁰²⁾). Die Di- und insbes. die Tri-arylamine werden mit abnehmender Basizität immer mehr zu Ammonium-Quasiradikalen. Als solche können sie zwar noch Salze bilden, aber genau wie ein Metall nicht mehr durch Addition einer Säure-molekel, sondern eines Säure-radikals (Anion-radikals). Unedle Metalle reagieren zwar auch mit (nicht oxydierenden) Säuren unter Salzbildung und gleichzeitiger Wasserstoff-Entwicklung; die Triarylamine sind aber Säuren gegenüber im

⁹⁹⁾ Triphenylamin gibt nur noch mit Überchlorsäure ein sehr zersetzliches Triphenylammonium-perchlorat (K. A. Hofman, A. Metzler u. K. Höboid, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1080 [1910]); wie ich zusammen mit Fr. Becker gefunden habe (s. Fr. Becker, Chem. Ber. 86, 1151 [1953]), werden Triphenyl- und Tritolylamin von Kieselgel aus Benzol-Lösung bei Anwesenheit von trockenem HCl, offenbar unter Bildung der Triarylammonium-chloride adsorbiert, da die bei der Adsorption auftretende Polarisation die Entstehung heteropolarer Verbindungen begünstigt; bei Abwesenheit von HCl werden diese Amine nicht adsorbiert.

¹⁰⁰⁾ Zur Theorie des Übergangs eines Amins in ein Aminium-Ion (durch Abgabe eines Elektrons) s. a. Fr. Becker, Chem. Ber. 86, 1150 [1953].

¹⁰¹⁾ Bei dieser Formulierung der Arylamine als Ammonium-Radikale ist nicht berücksichtigt, daß durch die zusätzliche Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Benzolkern bzw. den Benzolkernen diese im Ganzen ein anteiliges Elektron mehr erhalten; dessen Sitz kann man an einem der o- oder p-ständigen C-Atome annehmen, und es entsteht dann ein doppeltes Radikal wie z. B. XLI. Im allgemeinen wird angenommen, daß dies nicht existiert, sondern daß das am Stickstoff sitzende neunte Elektron sich mit



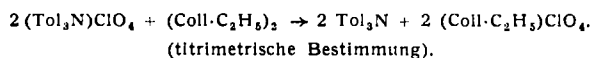
dem am Kohlenstoff sitzenden freien Elektron vereint zu einem freien Elektronenpaar. Das C-Atom erhält dadurch eine negative Ladung, die Amino-Gruppe eine positive, und das Anilin wird zu einem Zwitterion XLI. Dieser Effekt muß besonders stark werden, wenn ein zweiter und ein dritter Benzolkern mit drei bzw. sechs weiteren Doppelbindungen hinzutritt. Die Zwitterionen-Formel soll dann erklären, daß der basische Charakter der arylierten Amine immer schwächer wird. Dieser Schluß erscheint nicht zwingend. Als Zwitterion wäre Anilin ein Ammonium-carbeniat. Da ein Methyl sicher sehr stark nukleophil, d. h. ein substituiertes Methan eine äußerst schwache Säure ist, müßte man annehmen, daß schon durch eine mäßig schwache Säure, sicher aber durch HCl, die anionische Seite des Zwitterions ein Proton addiert, d. h. daß aus dem negativ geladenen Methyl das neutrale Methan entsteht. Der Säurerest (also etwa das Cl⁻) müßte dann mit der kationischen Seite das saure Salz der tautomerem Form des Anilins geben. Das müßte erst recht bei den Di- und Tri-arylaminen der Fall sein, während ja gerade das Gegenteil zutrifft. Die Zwitterionen-Formel ist also nicht imstande, das Verhalten der Arylamine zu erklären.

¹⁰²⁾ M. J. S. Dewar: The Electronic Theory⁹³⁾, S. 252, hält das Auftreten des Kations $\langle \text{C} \rangle^+ - \text{NR}_3$ bei der Oxydation von Dimethylanilin im Polarographen für wahrscheinlich.

allgemeinen indifferent¹⁰³⁾, und sie können, wenn überhaupt, nur das Verhalten von edleren Metallen zeigen, deren Überführung in Salze die Anwendung oxydierender Säuren, von Halogenen oder dergl. erfordert.

Durch Einwirkung von Brom auf Tri-p-tolylamin¹⁰⁴⁾ hat *H. Wieland*¹⁰⁵⁾ vor Jahren ein sehr zersetzliches, tiefblaues Tribromid der Zusammensetzung $(\text{Ar}_3\text{N})\text{Br}_3$ erhalten, dem er eine chinolide Formel zuschrieb, das man jedoch auch als Perbromid $(\text{Br}-\text{Br}_2)^-$ des Radikals $(\text{Ar}_3\text{N})^+$ auffassen kann. Klarere Verhältnisse waren zu erwarten bei Anwendung eines Säureradikals, das nicht (wie die Halogene) zur Bildung von Persalzen neigt. Ein solches ist das nach *M. Gomberg* aus Jod + AgClO_4 in organischen Medien entstehende „Chlortetroxyd“¹⁰⁶⁾. Bei dessen Umsetzung mit Tri-p-tolylamin ist es zusammen mit *H. W. Schwichten* gelungen¹⁰⁷⁾, tatsächlich ein tiefblaues, kristallisiertes, relativ beständiges Salz der Zusammensetzung $(\text{Ar}_3\text{N})\text{ClO}_4$ darzustellen, das sich ganz wie ein Perchlorat verhält und welches wir als Salz des als Ammonium-Radikal fungierenden Tritolylamins auffassen und als Tritolyl-aminium-perchlorat bezeichnet haben. Mit Pikrinsäure + PbO_2 wurde ein kristallisiertes Aminumpikrat erhalten.

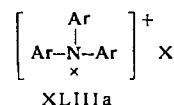
Entsprechend dem edlen Charakter des Kation-Quasiradikals sind die Tritolylaminium-Salze sehr leicht reduzierbar, z. B. durch Fe^{II} -Salze; das Jodid ist nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Amin + Jod; mit Bis-N-äthyl-collidinium reagiert das Perchlorat unter Entfärbung nach der Gleichung:



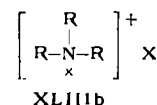
Seiner Zusammensetzung nach ist das Aminiumsalz ein einwertiges Radikal, es hat eine ungerade Anzahl von Elektronen, dementsprechend ist es paramagnetisch¹⁰⁸⁾. Das Triaryl-amin selbst ist nach seinem chemischen Verhalten ein Ammonium-Quasi-radikal, seiner Zusammensetzung nach hingegen nicht radikalartig. Da in den Triarylaminiumsalzen alle drei Arylreste miteinander über das N-Atom hinweg in Resonanz stehen, müssen sie mit dem N-Atom möglichst in einer Ebene liegen, genau wie dies für das Triphenylmethyl der Fall ist. Nach Untersuchungen von *G. Karagounis* und *T. Jannakopoulos*¹⁰⁹⁾ besitzt das Triphenylamin ein sehr kleines, kaum von Null verschiedenes Dipolmoment; man muß daraus schließen, daß auch im freien Triphenylamin (und für das noch nicht gemessene Tritolylamin kann man das gleiche annehmen) die Benzolkerne mit dem N-Atom in einer Ebene liegen. Das ist, von physikalischer Seite her, eine Bestätigung der

auf Grund des chemischen Verhaltens angenommenen Konjugation der Benzol-Doppelbindungen mit dem Amin-Stickstoff, d. h. der Ammonium-Natur des Amins.

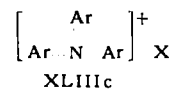
Meist werden die Aminium-Salze so formuliert, daß das Stickstoff-Atom ein freies Elektron trägt (XLIIIa):



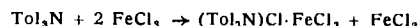
Diese Formel läßt nicht erkennen, warum nur aromatische Amine zur Bildung von Aminiumsalzen befähigt sind und warum es keine aliphatischen Salze (XLIIIb) gibt.



Man muß eben annehmen, daß das scheinbar ungepaarte Einzel-Elektron des N-Atoms sich mit einem π -Elektron eines der drei Benzolkerne paart, so daß bald in einem, bald im anderen Benzolkern ein o- oder p-ständiges C-Atom ein ungepaartes Elektron trägt, der Radikal-Charakter also genau wie beim Triphenyl-methyl über die ganze Molekel verteilt ist; man kann dies etwa durch das Symbol XLIIIc ausdrücken.

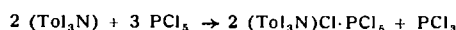


Wie *H. Wieland*¹¹⁰⁾ gefunden hat, gibt das Tri-p-tolylamin auch eine Reihe von tiefblauen Additionsverbindungen mit Halogeniden, wie z. B. mit SbCl_5 oder PCl_5 . Auch diese farbigen Komplexverbindungen sind als Aminium-Salze, und zwar mit komplexem Anion, zu formulieren. Die nähere Untersuchung mit *H. W. Schwichten*¹¹¹⁾ und *Fr. Gieseke*¹¹²⁾ hat nämlich ergeben, daß nur mit Halogeniden, die oxydierend wirken, farbige Komplexverbindungen gebildet werden. AlCl_3 , ZnCl_2 , SbCl_3 und BiCl_3 geben z. B. keinerlei Färbung; wohl hingegen, sobald etwas Chlor oder Brom zugefügt wird. Mit FeCl_3 in Chloroform entsteht nach der Gleichung:



das sehr beständige Tritolylaminium-tetrachloroferrat(III), mit SbCl_5 , je nach den Mengenverhältnissen, verschieden zusammengesetzte Gemische von SbCl_5 - und SbCl_3 -Komplexen des Tritolylaminium-chlorids. Sehr beständig sind auch merkwürdige, HgCl_2 -reiche Komplexverbindungen des sonst nicht existenzfähigen Aminium-jodids, die man erhält, wenn man zu Chloroform-Lösungen des Amins, in denen HgCl_2 suspendiert ist, freies Jod zugibt.

Besonderes Interesse verdient noch die mit PCl_5 nach der Gleichung:



entstehende Verbindung $(\text{To}_3\text{N})\text{Cl} \cdot \text{PCl}_5$ ¹¹³⁾.

Aminiumsalze und Komplexsalze mit anderen Arylresten, wie Tolyl, Xylol und Anisyl, sind zusammen mit *F. Gieseke*¹¹²⁾ in größerer Zahl hergestellt worden. Das beständige (anders formulierte) Tribromid des Trianisylamins hat *H. Wieland*¹¹⁴⁾ bereits dargestellt.

Wie die Triarylamine, so sind auch die Diarylamine imstande, Aminiumsalze zu bilden, die allerdings meist nur in Lösung nachgewiesen sind^{115, 116)}. Von dem N-Methylditolyl-amin konnte jedoch mit HgCl_2 + Jod ein komplexes Ditolylaminium-salz in festem Zustand dargestellt werden. Zu den Diarylaminen kann man auch die Dihydroacridine rechnen; damit erklärt es sich, daß sie, im Gegensatz zu den Acridinen, kaum noch basisch sind.

¹⁰³⁾ Triarylamine, die Xylol- oder gar Anisyl-Reste enthalten und dadurch unedler sind, geben eine mehr oder weniger starke Blaufärbung (Aminiumsalz-Bildung) schon beim Erhitzen mit konz. HCl .

¹⁰⁴⁾ Beim Triphenylamin verursacht das leicht eliminierbare p-H-Atom Komplikation durch Nebenreaktionen.

¹⁰⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4268 [1907]; 43, 699 [1910].

¹⁰⁶⁾ Nach neueren Untersuchungen (vgl. *M. Schmeisser*, diese Ztschr. 65, 324 [1953]) entsteht bei dieser Umsetzung nicht das dimolekulare Tetroxyd $(\text{ClO}_4)_2$, sondern die Verbindung $\text{J} \cdot \text{ClO}_4$. Diese könnte mit dem Amin grundsätzlich ein Gemisch von $(\text{Ar}_3\text{N})\text{J}$ und $(\text{Ar}_3\text{N})\text{ClO}_4$ geben; da die erstere Verbindung nicht existenzfähig ist, wird nur das Perchlorat gefaßt.

¹⁰⁷⁾ *E. Weitz* u. *H. W. Schwichten*, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2307 [1926]; 60, 545 [1927].

¹⁰⁸⁾ *H. Katz*, Z. Physik 87, 238 [1934]. *Eug. Müller* u. *W. Wiesemann*, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2157 [1936], *P. Rumpf* u. *F. Trombe*, C. B. hebdom. Séances Acad. Sci. 206, 671 [1938]; *J. Chim. physique* 35, 110 [1938].

¹⁰⁹⁾ *G. Karagounis* u. *T. Jannakopoulos*, Z. physik. Chem. (B) 47, 343 [1940]. *G. K.*, der dies kleine Dipolmoment bereits durch eine ebene Anordnung der drei Phenyl-Kerne mit dem Stickstoff-Atom erklärt hat, ist es offenbar entgangen, daß diese Anordnung für die Kation-Quasiradikal-Natur der Triarylamine verantwortlich ist. Allerdings beteiligen sich an der Herausbildung der planaren Molekel nicht, wie *K.* glaubt, die beiden einsamen Elektronen, sondern nur eines, das andere bleibt frei und stellt das charakteristische „neunte“ Elektron eines einwertigen Kation-radikals dar.

¹¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4268 [1907].

¹¹¹⁾ *E. Weitz* u. *H. W. Schwichten*, ebenda 60, 547 [1927].

¹¹²⁾ *Fr. Gieseke*, Dissertat. Gießen 1932.

¹¹³⁾ Die Entstehung von PCl_3 ist von uns nachgewiesen worden.

¹¹⁴⁾ *H. Wieland*, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 700 [1910].

¹¹⁵⁾ *E. Weitz* u. *H. W. Schwichten*, ebenda 60, 549 [1927].

¹¹⁶⁾ Vom Dianisylamin hat *H. Wieland* (Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 711 [1910]) ein Reaktionsprodukt mit SbCl_5 erhalten.

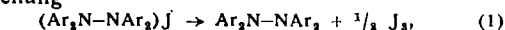
Was für die Diarylamine ausgeführt ist, gilt sinngemäß auch für die Divinylamine (Trivinylamine sind unbekannt), so u. a. für die bei der Hantzschschen Pyridin-Synthese zunächst entstehenden (in Säuren unlöslichen) Dihydropyridin-Abkömmlinge, sowie ganz besonders für das Pyrrol, bei dem das Fehlen des basischen Charakters seit langem zu Spekulationen über die Wechselwirkung zwischen den C=C-Bindungen und dem „ungesättigten“ dreiwertigen Stickstoff geführt hat. Wie ich zusammen mit *Fr. Schmidt*¹¹⁷⁾ ausgeführt habe, muß das Pyrrol eher die Eigenschaften eines Ammoniums als die eines Amins haben. Im Einklang damit steht, daß die Pyrrole mit Chinonen (zweiwertigen Anion-Quasiradikalen) Chinhydrone geben (s. u.). Der Versuch, die Ammonium-Natur der Pyrrole auch durch die Bildung von — dem Tritolylaminium-perchlorat analogen — Pyrrolium-perchloraten zu bekräftigen, ist mit dem von uns angewandten Pyrrol bzw. den Methylpyrrolen leider nicht gelungen. Umso erfreulicher ist es, daß *R. Kuhn* und *H. Kainer*¹¹⁸⁾ kürzlich aus dem vollkommen phenylsubstituierten Pyrrol mit „Chlortetroxyd“ das tief dunkelblaue Pentaphenylpyrrolium-perchlorat darstellen konnten, dessen Radikal-Natur auch magnetochemisch bewiesen wurde. Hier hat sich wieder einmal gezeigt, wie die Einführung von aromatischen Resten die Stabilisierung von sonst nicht faßbaren Radikalen bewirkt^{118a)}.

Was oben über den Kation-Quasiradikal-Charakter des Anilins bzw. der alkylierten Aniline gesagt ist, gilt in gleicher Weise für die Phenole und Thiophenole sowie ihre Äther.

Ammonium-Charakter der Tetraarylhydrazine: Hydraziniumsalze; die Diarylstickstoff-Radikale als Anionradikale

Ganz besonderes Interesse verdienen die Tetraarylhydrazine. Daß hier ungewöhnliche Bindungs- bzw. Ab-sättigungsverhältnisse bestehen, geht bereits hervor aus der von *H. Wieland* gefundenen Spaltbarkeit in die Diarylstickstoff-Radikale. *H. Wieland*¹¹⁹⁾ hat außerdem gezeigt, daß bei Einwirkung von Brom, von Mineralsäuren sowie von Metall- und anderen Halogeniden auf das Tetratolylhydrazin intensiv violette Produkte entstehen, die von ihm als chinoide Salze bzw. Komplexsalze formuliert wurden.

Nach den Erfahrungen bei den Triarylaminen erschien es uns denkbar, daß auch ein Tetraarylhydrazin sich wie ein „Onium-Quasiradikal“ verhalten würde. Tatsächlich reagiert Tetratolylhydrazin — wie mit *H. W. Schwechten*¹²⁰⁾ gefunden wurde — mit Chlortetroxyd glatt unter Bildung eines tiefvioletten Perchlorats $(Ar_2N-NAr_2)ClO_4$, das wir als „Tetratolylhydrazinium“-perchlorat bezeichnet haben. Lösungen solcher Hydraziniumsalze entstehen auch bei Einwirkung von Oxydationsmitteln (PbO_2 , $Pb(IV)$ -acetat oder Benzoylperoxyd¹²¹⁾) auf das in Eisessig gelöste Hydrazin. Das Tetratolylhydrazin ist ein unedleres Kation-Quasiradikal als das Tritolylamin; denn auf Zusatz des Hydrazins zu den Aminiumsalz-Lösungen tritt sofort die violette Farbe der Hydraziniumsalze auf. Immerhin ist das Hydrazin noch so edel, daß sein Jodid nicht existenzfähig ist; schon in vollkommen neutraler Lösung zerfällt das bei Zusatz von KJ erwartete Jodid glatt nach der Gleichung



¹¹⁷⁾ J. prakt. Chem. (2) 158, 211 [1941].

¹¹⁸⁾ Chem. Ber. 85, 498 [1952].

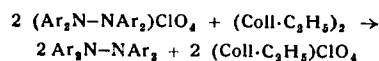
^{118a)} Zusatz bei der Korrektur: vgl. ^{118b)}.

¹¹⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4261 [1907].

¹²⁰⁾ Ebenda 60, 1203 [1927].

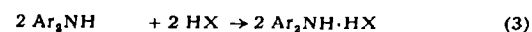
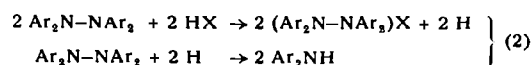
¹²¹⁾ Das Benzoylperoxyd ist das dimere Radikal der Benzoesäure und entspricht vollkommen dem Cl_2 , dem dimeren Radikal der Salzsäure, vgl. *E. Weitz* u. *H. W. Schwechten*, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1213 [1927].

was für die quantitative Bestimmung von Hydraziniumsalz von Bedeutung ist. Auch Bis-N-äthylcollidinium reduziert das Hydraziniumsalz leicht (unter Entfärbung, Titrationsmethode) nach der Gleichung:



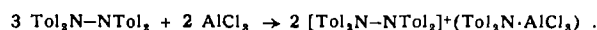
Ihrer Zusammensetzung nach sind die Tetratolylhydraziniumsalze Radikale, genau wie die Aminiumsalze, und sind dementsprechend paramagnetisch¹²²⁾.

Wie die nähere Untersuchung gezeigt hat, enthalten auch die (nach *H. Wieland*) bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren aus dem Tetratolylhydrazin entstehenden violetten Produkte als farbgebenden Bestandteil das betr. Hydraziniumsalz. Außerdem enthalten sie noch Ditolylammoniumsalz¹²³⁾. Offenbar haben sich hier zwei gekoppelte Reaktionen abgespielt: das Hydrazin kann, da es zu edel ist, mit Säure allein nicht unter Bildung von Hydraziniumsalz und Wasserstoff reagieren. Es bedarf dazu noch eines Oxydationsmittels (wie PbO_2 s. o.), d. h. eines Wasserstoff-Acceptors. Als solcher kann auch der durch Dissoziation des Tetraarylhydrazins entstehende Diarylstickstoff fungieren, indem er in Diarylamin übergeht:



Im Ganzen müssen also aus drei Molekeln Tetratolylhydrazin zwei Molekeln Tetratolylhydraziniumsalz und zwei Molekeln Ditolylammoniumsalz entstehen, was sich auch analytisch nachweisen läßt^{123a)}.

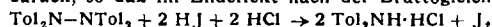
Die Formulierung der nach *H. Wieland* (l. c.) aus Tetratolylhydrazin mit $FeCl_3$, $SbCl_5$, PCl_5 sowie mit $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ entstehenden tiefvioletten Produkte macht keine Schwierigkeit bei den drei erstgenannten Chloriden, die oxydierend wirken können: Mit $FeCl_3$ kann, genau wie beim Tritolylamin (s. o.), ein komplexes Hydraziniumsalz $(To_2N-NTo_2)Cl \cdot FeCl_3$, mit $SbCl_5$ ein Komplexsalz des Hydraziniumchlorids mit $SbCl_5$, „ $SbCl_4$ “ oder $SbCl_5$, mit PCl_5 die Verbindung $(To_2N-NTo_2)Cl \cdot PCl_5$ entstehen. Bei den Chloriden des Al und Zn, bei denen (unter normalen Bedingungen) nur eine Oxydationsstufe des Metalls existiert und die, wie wir fanden, auch in reinstem Zustand die violetten Hydraziniumsalze entstehen lassen, ist eine solche Formulierung ausgeschlossen. Hier muß wiederum wie bei der Bildung der „Säureprodukte“, der durch Dissoziation entstehende Ditolylstickstoff $(To_2N \cdot)$ als Oxydationsmittel, als Anionradikal, wirken. Die Ditolylamino-Gruppe liefert dann das Anion (To_2N^-) , allerdings nicht für sich allein, sondern nur als Komplex-Verbindung mit $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$. Es läuft z. B. die folgende Reaktion ab¹²⁴⁾:



¹²²⁾ *H. Katz*, Z. Physik 87, 238 [1934], *Eug. Müller* u. *W. Wiesemann*, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2157 [1936].

¹²³⁾ Kleine Mengen dieses Salzes aus vermutliche Verunreinigung hat schon *H. Wieland* (l. c.) beobachtet.

^{123a)} Das mit Na-acetat vollkommen neutralisierte Gemisch macht auf 3 Mol angewandtes Hydrazin 2 Atome Jod frei und enthält dann das Tetratolylhydrazin und Ditolylamin im Mol-Verhältnis 1:1. Unterläßt man die Neutralisation, so bildet das Hydrazin nach Gleichung (4) immer wieder Hydraziniumsalz zurück, so daß im Endeffekt nach der Bruttogleichung



durch 1 Mol Hydrazin 2 Atome Jod freigesetzt werden; 1 Mol Hydraziniumsalz setzt dann natürlich 3 Atome Jod in Freiheit.

¹²⁴⁾ Nach unveröffentl. Versuchen mit Fräulein *I. Teutsch*.

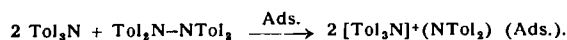
Daß eine (Diaryl-)Amino-Gruppe, von deren Funktion als Anion (in NH_3 - oder Pyridin-Lösung) bereits die Rede war, auch durch Komplexbildung mit AlCl_3 oder ZnCl_2 anionisch werden kann, habe ich zusammen mit *I. Braun*¹²⁵⁾ u. a. am Beispiel des homöopolaren, farblosen Diphenylamino-triphenylmethans $\text{Ar}_2\text{C}\cdot\text{NAr}_2$ ¹²⁶⁾ gezeigt, das mit AlCl_3 eine braungelbe, als Salz des Triphenylmethyl-Kations mit dem komplexen Anion $(\text{Ar}_2\text{N}\cdot\text{AlCl}_3)^-$ aufzufassende Verbindung gibt. Wie AlCl_3 , so gibt auch das SbCl_5 mit dem Tetratolyl-hydrazin sofort die tiefviolette Hydraziniumsalzfarbe, wohl unter Bildung des Salzes $(\text{To}_4\text{N}\cdot\text{NTol}_2)^+(\text{To}_4\text{N}\cdot\text{SbCl}_5)^-$. Das Tritolylamin gibt mit SbCl_5 erst auf Zusatz von etwas Chlor oder Brom die Aminiumsalz-Farbe.

Das Tetratolyl-hydrazin hat also gleichsam ein doppeltes Gesicht: als Ganzes verhält es sich wie ein Kation-Quasiradikal; sein Dissoziationsprodukt, der Diaryl-stickstoff, ist jedoch ein Anion-Radikal¹²⁷⁾.

Das Tetratolyl-hydrazin gibt aber auch bei der bloßen Adsorption an Kieselgel und dgl. die violette Hydraziniumsalz-Färbung¹²⁸⁾. Eine Erklärung für diese zunächst überraschende Feststellung ergab sich auf Grund der zusammen mit *Fr. Schmidt* und *J. Singer*¹²⁹⁾ gewonnenen Erkenntnis, daß salzähnliche, d. h. aus einer kationischen und einer anionischen Komponente bestehende, aus irgend einem Grunde aber unpolare oder unvollkommen heteropolare Verbindungen (nach *A. Hantzsch* Pseudo-Salze) durch Adsorption an großoberflächigen Stoffen, z. B. Kieselgel, polarisiert, ionisiert werden. Dies zeigt sich besonders charakteristisch darin, daß Pseudo-Salze, die eine anomale Farbe besitzen, in adsorbiertem Zustand die Farbe annehmen, die auf Grund der Farbe ihrer Ionen zu erwarten ist. So z. B. wird Quecksilber(II)-jodid (entsprechend der Farblosigkeit seiner Ionen) farblos adsorbiert und das Triphenylchloromethan hingegen mit der braungelben Farbe des Triphenylmethyl-Kations. Wie mit *I. Braun*¹³⁰⁾ gefunden worden ist, zeigen nun auch die Adsorpte von Diphenylamido- und Ditolylamido-triphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{NAr}_2$ braungelbe Farbe. Hier muß also eine substituierte Amino-Gruppe, genau wie durch Addition an AlCl_3 , so auch durch Adsorption an Kieselgel anionisch geworden sein. Es liegt dann auf der Hand, die violette Farbe des Adsorptes von Tetratolyl-hydrazin an Kieselgel durch Bildung des heteropolaren Tetratolyl-hydrazinium-ditolylamids zu erklären:



Die halogenartige Wirkung des Hydrazins kommt auch darin sehr schön zum Ausdruck, daß eine benzolische Lösung von (wenig) Tetratolyl-hydrazin und Tritolylamin mit Kieselgel ein tiefblaues Adsorpt gibt, offenbar unter Bildung des heteropolaren Tritolylaminium-ditolylamids:



¹²⁵⁾ Dipl.-Arbeit *Ilse Braun*: „Über die anionische Natur der Amino-Gruppe“, Gießen 1948. *E. Weitz* u. *I. Braun*, diese Ztschr. 61, 443 [1949].

¹²⁶⁾ *H. Wieland* u. *H. Lecher*, Liebigs Ann. Chem. 381, 214 [1911].

¹²⁷⁾ Wenn die Amino-Gruppe sich wie ein Anion $(\text{NR}_2)^-$ oder der freie Amido-Rest $(\text{R}_2\text{N}\cdot)$, wie ein Anionradikal verhält, so ist die logische Folgerung, daß wir den dimeren Amino-Rest, d. h. das Hydrazin oder besser Diamid $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{NR}_2$, als ein Analogon des Chlors $\text{Cl}\cdot\text{Cl}$ betrachten. Allerdings spricht man zwar von „Dicyan“ $\text{CN}\cdot\text{CN}$, niemals aber von „Dichlor“. Vgl. ¹³¹⁾.

¹²⁸⁾ *E. Weitz* u. *Fr. Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1742 [1939].

¹²⁹⁾ *E. Weitz* u. *Fr. Schmidt*, ebenda 72, 2099 [1939]; *E. Weitz*, *Fr. Schmidt* u. *J. Singer*, Z. Elektrochem. 46, 222 [1940]; 47, 65 [1941].

¹³⁰⁾ *E. Weitz* u. *I. Braun*, diese Ztschr. 61, 443 [1949]; Dipl.-Arbeit *I. Braun*, Gießen 1948.

¹³¹⁾ Der Zusatz „(Ads.)“ zur Formel soll bedeuten, daß die Verbindung nur in adsorbiertem Zustande existenzfähig ist.

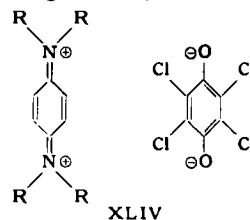
Hier, wie bei der Bildung des Hydrazinium-ditolylamids, hat die Gegenwart des Adsorptionsmittels die Bildung einer Verbindung ermöglicht, die nur im adsorbierten Zustand existenzfähig ist. Weitere Fälle einer solchen Umsetzung s. unten.

Weitere einwertige Anion-Radikale sind die von *St. Goldschmidt*¹³²⁾ gefundenen Triphenyl-hydrazyle, $\text{Ar}_2\text{N}\cdot\dot{\text{N}}\text{Ar}$, die, ebenso wie die Diarylstickstoff-Radikale, oxydierend wirken und natürlich gegen Sauerstoff unempfindlich sind, worüber man sich, bevor zwischen Anion- und Kation-Radikalen unterschieden wurde, gelegentlich gewundert hat. Das einzige Reagenz auf Radikale schlechterdings ist, wie *H. Wieland* fand, das Stickoxyd, das durch (reduzierend wirkende) Kation-Radikale häufig zu N_2O oder zu untersalpitriger Säure reduziert wird, mit (oxydierend wirkenden) Anion-Radikalen hingegen Nitroso-Verbindungen, d. h. Abkömmlinge der salpetrigen Säure gibt.

Ein gewisser Anion-Quasiradikal-Charakter muß auch den Verbindungen eines Benzolkerns mit einer ungesättigten Gruppe wie $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ usw. zugesprochen werden; besonders deutlich zeigt sich dies an den aromatischen Nitro-Verbindungen, die bekanntlich häufig als Oxydationsmittel wirken.

Die Chinhydrone

Bei der Besprechung der merichinoiden Salze ist ausgeführt worden, daß bei der Einwirkung von einem oder zwei Atomen Halogen bzw. Alkalimetall auf zweiwertige Kation- bzw. Anion-Quasi-radikale echte heteropolare Verbindungen entstehen. Es bilden sich entweder die radikalartigen merichinoiden Monosalze oder die Disalze. Es liegt nun nahe zu fragen, was entsteht, wenn organische Kation- und Anion-(Quasi-)diradikale aufeinander einwirken. Nächstliegend wäre, daß aus einem Kation-(Quasi-)diradikal K^{II} und einem Anion-(Quasi-)diradikal A^{II} ein Salz K^2+A^{2-} entstünde, — daß also z. B. Chloranil und Tetramethyl-p-phenyldiamin ein Salz XLIV ergäben. Dies Salz müßte, der Farbe der Ionen entsprechend, farblos oder höchstens hellgelb sein, während in Wirklichkeit



eine bronzeglänzende, rote, leicht in die Komponenten zerfallende Verbindung, ein Chinhydron, entsteht^{132a)}.

Die genauere Untersuchung hat gezeigt, daß für die Wechselwirkung zwischen anionischen und kationischen Radikalen (bzw. Quasi-radikalen) vier Möglichkeiten in Betracht kommen:

- 1.) Es entstehen wirklich heteropolare Verbindungen und zwar, je nach dem Mengenverhältnis von anionischen und kationischen Resten, entweder Disalze oder merichinoide Monosalze;
- 2.) Es bilden sich lockere, farbige, unvollständig heteropolare Additionsprodukte, Chinhydrone, oder
- 3.) Stabile, homöopolare Verbindungen.

Sowohl die Chinhydrone wie die homöopolaren Verbindungen können durch Adsorption an großoberflächigen Stoffen heteropolar werden.

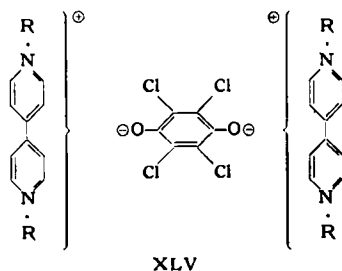
- 4.) Eine Reaktion tritt überhaupt nur ein, wenn die Komponenten an einer oberflächenaktiven Substanz adsorbiert werden; die entstehenden heteropolaren Verbindungen sind nur in adsorbiertem Zustand existenzfähig.

¹³²⁾ *St. Goldschmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 44 [1920]; *St. Goldschmidt* u. *K. Renn*, ebenda 55, 628 [1922].

^{132a)} Zusatz b. d. Korr., vgl. ^{9a)}: Nach der von anderen Autoren benutzten Schreibweise wären die Verbindungen XLIV u. XLV als Typ $\text{A}^{\cdot-}\text{D}^{\cdot+}$ bzw. $\text{A}^{\cdot-}\text{D}^{\cdot+}$ zu bezeichnen (A = Elektro-nenacceptor B = Donator).

Welche von diesen Umsetzungen eintritt, hängt sowohl von der Natur der betreffenden „Radikale“ ab, wie auch von der Höhe ihres Oxydations- bzw. Reduktionspotentials.

1.) Das kationisch sehr unedle, d. h. leicht oxydable Dibenzyldipyridinium gibt mit einer Molekel des anionisch unedlen, d. h. stark oxydierend wirkenden Chloranils eine farblose Verbindung, das Hydrochinonsalz des Dibenzyldipyridiniums. Mit weniger Chloranil entstehen tiefblaue Lösungen, aus denen sich eine Verbindung von der Zusammensetzung 1 Dipyridinium + $\frac{1}{2}$ Chloranil in tiefblauen Kristallen isolieren läßt. Sie ist als merichinonides, radikalartiges Monosalz XLV ($R = \text{Benzyl}$) zu formulieren, in dem $\frac{1}{2}$ Mol. Chloranil einem Atom Chlor entspricht^{135b}).



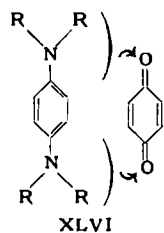
2.) Schon wenn eine der beiden Komponenten edler, d. h. wenn das Anion-Quasiradikal ein schwächeres Oxydationsmittel oder das Kation-Quasiradikal weniger leicht oxydierbar ist, tritt auch bei Anwendung von 1 Mol Chinon auf 1 Mol Kation-Quasi-diradikal keine Entfärbung auf, sondern es entstehen tieffarbige, offenbar unpolare Additionsprodukte, sog. Chinhydrone, — so, wenn in dem eben besprochenen Beispiel entweder das Chloranil durch Benzochinon oder das Dibenzyldipyridinium durch das edlere Diphenyldipyridinium ($R = \text{Phenyl}$) bzw. durch das ebenfalls edlere Dihydrophenazin (Phenazonium-Quasi-diradikal) ersetzt wird.

Auch die p-Phenylendiamine, z. B. die as. Dimethyl- oder die Tetramethyl-Verbindung, die Radikale des Wursterschen Rots bzw. Wursterschen Blaus, geben mit Chinon oder Chloranil weder die dem Rot bzw. Blau entsprechenden Mono-salze (beim Mol.-Verhältnis $\frac{1}{2}$ Chinon auf 1 Diamin), noch die farblosen Di-salze (beim Mol.-Verhältnis 1 : 1), sondern in jedem Falle dunkle, aber mit wenig intensiver Farbe lösliche Chinhydrone, die beim Verdünnen ihrer Lösungen leicht in die Komponenten zerfallen.

Wie die Chinone, so gibt z. B. auch das p-Dinitrobenzol (als Anion-Quasi-diradikal) mit den p-Phenylendiaminen leicht dissoziierbare „Chinhydrone“.

Da, wie ausgeführt, auch das Hydrochinon ein kationisches Quasi-diradikal ist, ist seine Verbindung mit Benzochinon, das Chinhydrone, hier ebenfalls zu nennen.

Bei der Bildung all dieser lockeren Additionsverbindungen sind die Valenzelektronen des kationischen Anteils



noch nicht abgetrennt und auf den anionischen Teil übergegangen, sondern es ist nur eine mehr oder weniger starke Verzerrung der Elektronenwolke, das Hinüberziehen je eines Elektrons von der kationischen in der Richtung zur anionischen Komponente hin eingetreten. Wir drücken dies durch einen gekrümmten Pfeil aus (XLVI). Wiederum ist also unvollständige Heteropolarität die Ursache für die Farbe.

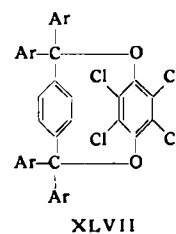
^{135b}) E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 545 [1928], Dissertat. E. Meitzner, Gießen 1930 und weitere, noch unveröffentlichte Versuche.

Für das Zustandekommen einer genügend tiefen Farbe darf allerdings das Oxydations- bzw. Reduktionspotential der beiden Chinhydrone-Komponenten ein gewisses Maß nicht unterschreiten. Das geht einwandfrei hervor aus den Untersuchungen von P. Pfeiffer¹³³), wonach Substituenten, die ein Kation-Quasiradikal unedler machen, wie CH_3 oder NR_2 , farbvertiefend wirken, wenn sie in die kationische Komponente eintreten. Im anionischen Teil hingegen wirken sie farberhöhend, da sie dessen Oxydationspotential verringern. Bei Substituenten wie NO_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$, Halogen usw. ist die Wirkung gerade umgekehrt.

Als salzähnliche, aus einem relativ edlen Kation und edlen Anion aufgebaute Verbindungen sind die Chinhydrone vergleichbar mit den Salzen von relativ edlen Metallen und edlen Säureresten, z. B. dem HgJ_2 , das bekanntlich nicht vollkommen heteropolar ist und allein diesem Umstand seine Farbe verdankt (s. oben). Das organische Analogon hierzu sind die farbigen Salze organischer Onium-Radikale (Pyridinium-, Dipyridinium-salze), deren Farbe umso tiefer ist, je edler das Kation (z. B. durch Einführung von NO_2 -Gruppen)^{135a}) oder das Anion ist. Der Parallelismus zwischen Farbtiefe der Salze und Edelkeit des Anions hat sich (nach Versuchen mit E. Meitzner¹³⁴)) bei den Dibenzyldipyridinium-salzen besonders deutlich gezeigt.

Chinhydrone entstehen aber nicht nur aus Chinonen mit zwei-, sondern auch mit einwertigen Kation-Quasiradikalen. Außer den Phenolen (vgl. das Phenochinon) und den Phenoläthern ist hier besonders das bereits erwähnte Pyrrol zu nennen, dessen Fähigkeit zur Chinhydrone-Bildung wir geradezu als Zeichen für seine Ammonium-Natur angesehen haben¹³⁵).

3.) Homöopolare Verbindungen entstehen, wenn Anion-(Quasi-di-)radikale sich nicht mit einem Onium-, sondern einem „Methyl“-Radikal vereinigen. Hierher gehören der bekannte, aus Chinon und Triphenylmethyl entstehende, farblose doppelte Triphenylmethyl-äther des Hydrochinons und die analogen, ebenfalls farblosen Äther der Triphenylmethan-Farbstoffradikale¹³⁶). Die Tetraaryl-p-xylylene (gleichsam doppelte Triarylmethyle) geben (nach schnellem Durchlaufen der heteropolaren Merichinon-Stufe) die entspr. Äther¹³⁷), z. B. der Formel XLVII.



Diphenylstickstoff-Radikale und Triphenyl-methyl vereinigen sich nach H. Wieland¹³⁸) zu den Diarylamido-triphenylmethanen; die Reaktion der Diphenylstickstoff-Radikale mit den Triphenylmethan-Farbstoffradikalen ergibt die entsprechenden amido-substituierten Verbindungen¹³⁸).

Zu 2.) und 3.). Unvollkommen heteropolare Verbindungen werden durch Adsorption an großoberflächigen Stoffen heteropolar (s. o.). Ganz das Analoge findet sich auch bei den aus einer anionischen und einer kationischen organischen Komponente bestehenden Chinhydrone. Wird z. B. eine Lösung von Chloranil und

¹³³) Organische Molekülverbindungen 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 284, s. a. E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 545 [1928].

^{135a}) Vgl. E. Weitz, Th. König u. L. v. Wistinghausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 163 [1924] u. E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 546 [1928].

¹³⁴) E. Weitz u. E. Meitzner, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2909 [1931]; Chlorid: farblos (Norm.-Potential von Chlor: $E_0 = +1,36\text{V}$), Nitrit: hellgelb ($E_0 = +1,23\text{V}$), Bromid: gelb ($E_0 = +1,08\text{V}$), Rhodanid: orange ($E_0 = +0,77\text{V}$), Jodid: rotgelb ($E_0 = +0,54\text{V}$), Thiosulfat: rot ($E_0 = +0,18\text{V}$) und Selenocyanid: tief dunkelrot.

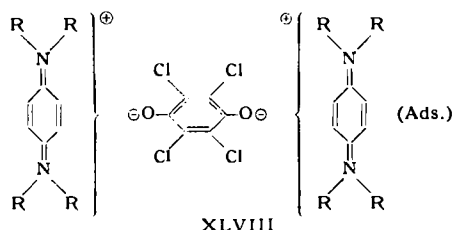
¹³⁵) E. Weitz u. Fr. Schmidt, J. prakt. Chem. (2) 158, 211 [1941].

¹³⁶) Nach Versuchen von K. Dinges, Dissertat. Frankfurt/M. 1953.

¹³⁷) Dissertat. W. Bayer, Frankfurt/M. 1953.

¹³⁸) H. Wieland u. H. Lecher, Liebigs Ann. Chem. 387, 214 [1911].

Di- oder Tetramethyl-p-phenylendiamin, die noch die uncharakteristische Chinhydrone-Farbe zeigt oder infolge starker Verdünnung schon vollkommen entfärbt ist, mit Kieselgel versetzt, so nimmt dies sofort die intensive Farbe des Wursterschen Rots bzw. Blaus an. Die beiden Komponenten, die vorher kein Salz gebildet haben, geben also an der Oberfläche des Adsorptionsmittels eine heteropolare Verbindung^{138a}). Es entsteht allerdings nicht das Di-salz K^2+A^{2-} , sondern das merichinoide Monosalz XLVIII, in dem ein halbes Tetrachlorhydrochinon-Anion einem Chlor-Ion entspricht. Genau so verhält sich das Gemisch eines Phenylendiamins mit p-Dinitrobenzol.



Daß auch vollkommen homöopolare, aus einer kationischen und einer anionischen Komponente bestehende Verbindungen durch Adsorption heteropolar werden, ist bereits ausgeführt worden (Diaryl-amido-triphenylmethan). Auch die farblosen Hydrochinonäther des Triphenylmethylen und der Triphenylmethan-Farbstoffe¹³⁹) werden mit gelbbrauner bzw. mit der intensiven Farbe der Farbsalze adsorbiert.

4.) Daß ein Anion- und ein Kation-(Quasi-)radikal überhaupt nur bei Gegenwart eines Adsorptionsmittels miteinander reagieren und ihre Verbindung nur adsorbiert existenzfähig ist (es handelt sich also nicht um eine Katalyse), wurde schon beim Tetratolyl-hydrazin behandelt. Beachtung verdient auch das folgende Beispiel: Tetramethyl-p-phenylen-diamin und Tetraphenylhydrazin reagieren nicht miteinander, auch wenn ihre Benzol-Lösung zum Sieden erhitzt wird.

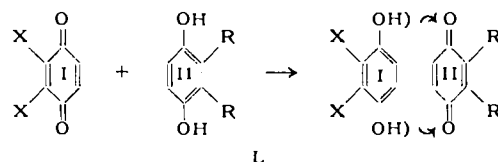
XLIX

Fügt man jedoch Kieselgel hinzu, so nimmt dies sofort die tiefe Farbe des Wursterschen Blaus an, offenbar unter Bildung des heteropolaren merichinoiden Diarylamids XLIX, in dem wiederum die NR_2 -Gruppe die Rolle eines Halogens spielt.

Was die Formulierung der Chinhydrone anbelangt, so nimmt P. Pfeiffer¹⁴⁰) an, daß sich die benzoide Molekel mittels ihrer ungesättigten C-Atome an die chinoide Komponente bindet. Die wichtige Rolle, die dabei die Substituenten am Benzolkern, z. B. bereits eine größere Anzahl von Methyl-Gruppen, spielen, kommt hierbei nicht zum Ausdruck.

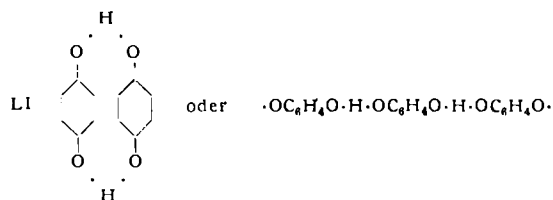
Unsere Auffassung der Chinhydrone als Pseudo-Salze ist eindeutig bei den Verbindungen eines Chinons mit einem p-Phenylendiamin. Hier bleibt immer klar, welches der kationische und welches der anionische Teil ist. Bei der Kombination von Chinon mit Hydrochinon kann es hingegen vorkommen, daß der Oxydationszustand nicht

— wie bei der normalen Chinhydrone-Bildung — „auf halbem Wege“ stehen bleibt, sondern ein vollkommener Umtausch des Oxydationszustandes eintritt. Dies ist der Fall beim Zusammentreffen eines stark oxydierend wirkenden unedlen Chinons mit einem unedlen leicht oxydierbaren Hydrochinon. Die etwa im folgenden Beispiel L,



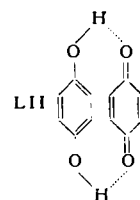
in dem X ein Atom Chlor, R ein Methyl bedeutet, aus dem Chinon I und dem Hydrochinon II neu entstehenden edleren Komponenten, das Hydrochinon I und das Chinon II, können zwar nachträglich ein Chinhydrone bilden, wie die gekrümmten Pfeile anzeigen sollen, ihre Neigung hierzu ist jedoch nur mehr gering (s. dazu w. o.). So erklärt es sich, daß stark oxydierende Chinone und stark reduzierende Hydrochinone kaum noch imstande sind, Chinhydrone zu bilden.

Ein anderer Fall, der besondere Beachtung verdient, sind die symmetrischen Chinhydrone, bei denen ein Chinon mit dem zugehörigen (um 2 H-Atome reicheren) Hydrochinon kombiniert ist, z. B. das einfache (Benzo-)Chinhydrone. Man kann zwar annehmen, daß auch hier ein Teil des Chinons das Hydrochinon zum Chinon oxydiert und selbst zum Hydrochinon reduziert wird. Für eine solche Reaktion, die chemisch nicht nachweisbar wäre, besteht jedoch keine „chemische Triebkraft“, sie ist nur als energetisch bedeutungslose Austauschreaktion (s. unten) denkbar. Andererseits ist aber bekannt, daß gerade diese Kombination zu besonders tieffarbigem Chinhydrone führt. Man muß annehmen, daß hier eine Verbindung entsteht, in welcher der Unterschied im Oxydationszustand der beiden Komponenten weitgehend ausgeglichen ist. Einer solchen mittleren Oxydationsstufe für beide Komponenten des Chinhydrone entspräche die Formulierung LI, wie man sie gelegentlich findet und die nichts anderes



als eine di- oder polymere merichinoide Formel bedeuten würde. Eine solche Formel ist aber abzulehnen, denn freie Phenole sind nicht genügend heteropolar.

Im allgemeinen formuliert man das Chinhydrone heute entsprechend LI; d. h. man nimmt eine Wasserstoff-Brücke zwischen dem O-Atom des Chinons und dem H-Atom des Hydrochinons an. Zu Unrecht besteht allerdings vielfach die Neigung, den Unterschied zwischen der homöopolaren und der H-Bindung ganz zu ignorieren; man käme wieder zu der dimeren Merichinon-Formel. Daß aber in einem symmetrischen Chinhydrone der ursprüngliche Oxydationszustand der beiden Komponenten noch erhalten bleibt, hat A. A. Bothner-By¹⁴¹) kürzlich gezeigt. Er fand, daß ein Durochinhydrone, in dem eine Methyl-Gruppe der chinoide oder der benzoide Komponente durch ¹⁴C markiert ist, bei



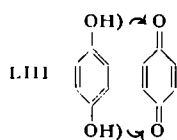
^{138a}) E. Weitz, Fr. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. 47, 71 [1941]. — Die erwähnten Chinhydrone aus Pyrrol(-Homologen) und Chinonen (z. B. die braunviolette Lösung der Verb. von Indol mit Chinizarinchinon, l. c. S. 227) verlieren ebenfalls bei der polarisierenden Adsorption ihre Chinhydrone-Farbe.

¹³⁹) Diese Farbstoffäther sind, ebenso wie das Tetramethyl-ammonium-diphenylamid von W. Schlenk u. J. Holtz (Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 276 [1917]), auch in Pyridin-Lösung heteropolar und dann natürlich tieffarbig.

¹⁴⁰) P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. [1927], S. 281.

¹⁴¹) J. Amer. chem. Soc. 73, 4228 [1951].

der Zersetzung im Hochvakuum noch diejenige Chinon-Komponente abgibt, die das kristallisierte Chinhydron ursprünglich enthielt. In der Lösung der Chinhydronen, d. h. bei deren Darstellung, hatte allerdings schon eine partielle, mit der Chinhydron-Bildung in keinem Zusammenhang stehende Austauschreaktion stattgefunden, die aber in dem festen Chinhydron nicht mehr fortschritt.

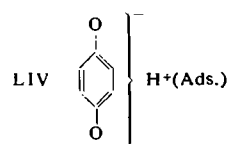


Im übrigen ist es noch fraglich, ob die Verknüpfung durch eine H-Brücke wirklich das Auftreten von Farbe „erklärt“¹⁴²⁾, d. h. ob eine H-Brücke in anderen Fällen ähnliche Farbeffekte verursacht; wenn nicht, so muß die

Formulierung als prae-heteropolare Verbindung LIII doch noch als die beste angesehen werden.

Leider wird auch in der Lehrbuch-Literatur häufig nicht genügend scharf unterschieden zwischen Chinhydronen und merichinoiden Verbindungen. Besonders nachdem L. Michaelis für die m. E. durchaus klar definierten Merichinone den Namen „Semichinone“ eingeführt hat und für die Chinhydronen den Ausdruck Merichinone gebraucht, hat sich eine gewisse Verwirrung breit gemacht. Als Chinhydronen sind die aus einem Chinon und einem Hydrochinon in neutraler oder schwach saurer Lösung entstehenden, leicht zerfallenden, dimolekularen Produkte zu bezeichnen. Aus diesen Chinhydronen entstehen durch Alkalilauge die Mono-alkali-Verbindungen der Chinone, die merichinoiden Salze mit verteilter negativer Ladung, die nur in alkalischer Lösung existenzfähig (wenn auch nur selten isolierbar) sind. Die aus den p-Phenylendiaminen, den Dipyridinium-Quasi-diradikalen usw. durch einstufige Oxydation (oder auf einem der anderen oben angegebenen Wege) entstehenden merichinoiden Salze, die ein Kation mit verteilter Ladung enthalten, sind dagegen nur in neutraler oder schwach saurer Lösung existenzfähig.

Da die merichinoiden Verbindungen ihrem Wesen nach heteropolar und sowohl die Phenole wie die aromatischen Amine zu schwache Säuren bzw. Basen sind, können sie als solche keine Merichinone geben; es sei denn, daß man ihre Heteropolarität irgendwie verstärkt (z. B. durch die Adsorption, s. o.). Wie an anderen Beispielen (zusammen mit H. M. Weitz und Marg. Kissel) früher gezeigt worden ist¹⁴³⁾, werden polarisierbare Verbindungen nicht nur bei der Adsorption aus Lösung, sondern häufig auch bereits beim Zerreiben mit den trockenen Adsorptionsmitteln, sogar auch mit kristallisierten Substanzen wie NaCl usw. oder beim festen Aufstreichen auf porösen Ton heteropolar. Da die Polarisation auf der Influenzwirkung der Oberflächen-Atome bzw. -Molekeln des Adsorptionsmittels beruht, sind Stoffe, die in Schichtengittern kristallisieren, die also, wie z. B. das Cadmiumjodid, Ebenen mit lauter gleichgeladenen Ionen enthalten, besonders stark wirksam. Dementsprechend nimmt Chinhydron beim trockenen Zerreiben mit Cadmiumjodid eine tiefviolette Farbe an, offenbar unter Bildung des einwertigen Anions des Chinons, das



in reinem Zustande blau ist (St. Goldschmidt, l. c.). Das frei nicht existenzfähige, schwach saure merichinoide „Phenol“ LIV wird also durch die Adsorption heteropolar und dadurch nachweisbar. Merk-

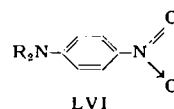
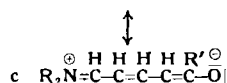
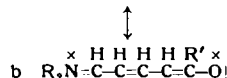
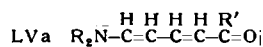
würdigerweise nimmt das Chinhydron, wenn man es in einer rauen Reibschale kräftig zerreibt, an den scharf-

¹⁴²⁾ Der Hydrochinon-dimethyläther gibt mit Chinon auch ein Chinhydron, das allerdings bisher nur in Lösung nachgewiesen ist.
¹⁴³⁾ E. Weitz, H. M. Weitz u. M. Kissel, diese Ztschr. 59, 164 [1947]; Dissertat. H. M. Weitz, Gießen 1945, Dissertat. M. Kissel, Gießen 1948.

gepreßten Stellen auch bereits eine violette Farbe an, vermutlich durch polarisierende Adsorption an aufgerauhten Stellen des Porzellanmaterials. Dies erinnert an die früher von uns¹⁴⁴⁾ gemachte Beobachtung, daß die farblose Benzol-Lösung der Rhodamin-B-Base rauhe oder geätzte Stellen einer glatten Porzellanschale rot anfärbt.

Farbstoffe nach der Theorie von O. N. Witt

Als letzter Fall seien die Verbindungen behandelt, die in der gleichen Molekel eine anionische und eine kationische Gruppe, getrennt durch eine gerade Anzahl von Methin-Gruppen enthalten, etwa von der Art LV oder LVI.



Wie man sieht, umfaßt diese Reihe die „Farbstoffe“ nach der Theorie von O. N. Witt¹⁴⁵⁾. Die anionischen Gruppen, die eine Doppelbindung enthalten, sind die sog. Chromophore. Die kationischen Gruppen, die Auxochrome, enthalten ein Element, das in den „Onium“-Zustand übergehen kann. Während O. N. Witt sich noch keine Vorstellung darüber machte, wie die Kombination von Auxochrom und Chromophor das Hervortreten bzw. die Vertiefung von Farbe verursacht, ist man sich heute darüber einig, daß dies mit dem elektrochemischen Charakter dieser beiden Gruppen zusammenhängt¹⁴⁶⁾. Die Auxochrome sind Elektronen-Donatoren, die Chromophore dagegen Elektronen-Acceptoren, und durch den Übergang eines Elektrons vom Auxochrom zum Chromophor über die Kette der konjugierten Doppelbindungen hinweg entsteht aus der ursprünglichen, unpolaren Verbindung LVa das mit ihr valenztautomere Zwitterion LVC. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß der Weg von LVa nach LVC über die durch Vertauschen der doppelten und einfachen Bindungen entstehende Form LVB¹⁴⁷⁾ geht, die man als „Zwitter-Radikal“ bezeichnen kann, und daß erst danach das an der =NR₂-Gruppe sitzende „neunte“ Elektron an die anionische Gruppe $\overset{R'}{C}-O$ abgegeben wird.

Diese Zwitterionformel bedeutet aber nur einen, in Wirklichkeit nie erreichten Extremzustand. Man muß annehmen, daß die Molekel sich in einem Zwischenzustand zwischen der unpolaren und der vollkommenen Zwitterion-Form befindet. Unserer Ansicht¹⁴⁸⁾ nach ist wiederum gerade die dadurch bedingte unvollständige Heteropolarität die Ursache der Farbe. Dafür, daß kein starrer Zustand vorliegt, spricht die Tatsache, daß die Vertreter dieser Verbindungsklasse die Eigenschaft der Solvatochromie zeigen, d. h. daß sie sich in ionisierenden Lösungsmitteln (Alkoholen usw.), in denen ihr Zwitterion-Zustand stärker ausgebildet ist, mit tieferer Farbe lösen als etwa in Kohlenwasserstoffen.

¹⁴⁵⁾ E. Weitz, Fr. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. 46, 226 [1940].

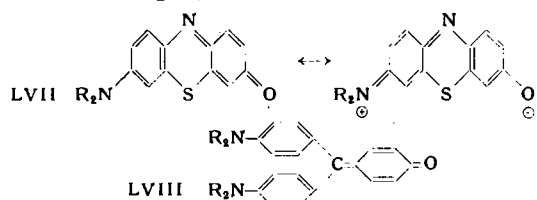
¹⁴⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 522 [1876]; 27, 325 [1888].

¹⁴⁷⁾ Vgl. W. König, J. prakt. Chem. (2) 112, 24 [1926]; W. Dilley u. R. Wizinger, ebenda (2) 118, 343 [1928]; E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 541 [1928].

¹⁴⁸⁾ Der Amin-Stickstoff mit seinem einsamen Elektronenpaar verhält sich dabei genau so wie eine C=C-Gruppe mit ihren beiden π-Elektronen.

¹⁴⁹⁾ „... daß gerade die unvollständige Heteropolarität, bei der noch kein vollkommenes Zwitterion entsteht, für die Farblosigkeit wesentlich ist“, E. Weitz, Z. Elektrochem. 34, 542 [1928].

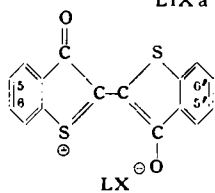
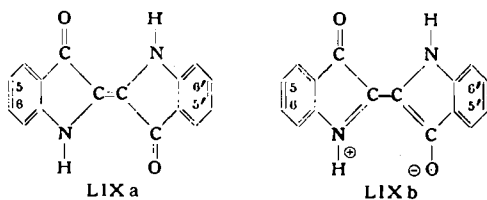
Als Beispiele hierfür seien außer den Nitranilinen etwa noch die Base des Methylen-violetts LVII genannt, die sich in Benzol mit roter, in Alkohol mit violetter Farbe löst und ganz besonders das Tetramethyl-diamino-fuchson LVIII^{148a)}, das in Benzin gelb, in Alkohol fuchsinrot und dessen sehr



verdünnte Lösung in Nitromethan grün ist. Überschichtet man die grüne Lösung im Reagenzglas vorsichtig mit Benzin bzw. einer ebenso verdünnten Lösung des Fuchsons in Benzin und sorgt durch vorsichtiges Bewegen dafür, daß die Grenzschicht etwas verbreitert wird, so kann man von unten nach oben der Reihe nach die Farben grün, blau, violett, rot, gelb unterscheiden, d. h. man erhält das ganze Farbenspektrum, jedoch nicht in der Reihenfolge des physikalischen Spektrums, sondern in der Reihenfolge abnehmender „Farbtiefe“.

Eine sehr willkommene Stütze der Auffassung, daß tiefere Farbe und stärkere Polarisation miteinander Hand in Hand gehen, sehen wir in der Feststellung, daß (nach Versuchen mit *Fr. Schmidt* und *J. Singer*)¹⁴⁹⁾ bei der Adsorption an großoberflächigen Stoffen, die Auftreten oder Verstärkung einer Heteropolarität verursachen, ebenfalls Farbvertiefung eintritt. Das Adsorpt des Methylenvioletts (aus seiner Benzol-Lösung an Al_2O_3) zeigt sogar die intensiv blaue Farbe des Methylenblaus; das des Tetramethyl-diamino-fuchsons am Kieselgel ist grün.

Aus der großen Zahl von weiteren farbigen Stoffen dieser Verbindungsklasse sei auf das Beispiel des Indigos LIX und des Thioindigos LX näher eingegangen. Beide Verbindungen enthalten (sogar je zweimal) das anionische Carbonyl und die kationische Gruppe $-\text{N}^+\text{H}-$ bzw. $-\text{SR}$, getrennt durch zwei Methine, und man nimmt heute allgemein für den Indigo einen Zwischenzustand zwischen der unpolaren Formel a und polaren Formeln, z. B. b, an.

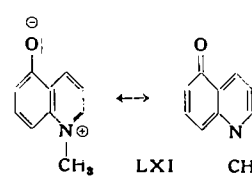


Das Ausmaß der Polarität hängt natürlich nicht nur von dem Lösungsmittel ab (in Paraffin-Lösung ebenso wie im Dampfzustand ist Indigo rot), sondern u. a. auch davon, wie stark ausgeprägt der „kationische“ Charakter der auxochromen Gruppe ist. Der Ersatz der Amin-H-Atome durch CH_3 macht die Amino- bzw. Ammonium-Gruppen unedler, dadurch wird die Heteropolarität verstärkt: der N,N'-Dimethyl-indigo ist grünstichig. Der N,N'-Diacetyl-indigo hingegen, in dem der „basische“ Charakter der

Amino-Gruppen weitgehend abgeschwächt ist, zeigt nur noch rote Farbe. Auch der Thioindigo ist nur rot, weil Thioäther viel schwächer basisch sind als Amine und der Dipolcharakter weniger ausgeprägt ist als beim Indigo. Dieser „chemische Mangel“ läßt sich aber korrigieren, indem man die Polarisation durch Adsorption an einem geeigneten Medium erhöht: an scharf getrocknetem Al_2O_3 wird Thioindigo aus Benzol-Lösung mit tief blauer Farbe adsorbiert (Zusatz von ganz wenig Alkohol bewirkt Elution unter Wiederkehr der roten Farbe). Indigo selbst wird aus seiner Lösung in Nitrobenzol durch Al_2O_3 mit grüner Farbe aufgenommen.

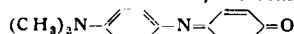
Auch Substituenten in den beiden Benzolkernen beeinflussen die Farbe; und zwar wirkt beim Thioindigo die Einführung von Methoxyl an das C-Atom 5, d. h. in p-Stellung zum S, farbvertiefend (zum violett), indem es offenbar den Kation-Charakter der Gruppen $\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$ verstärkt. Am C-Atom 6 hingegen bewirkt Methoxyl eine Farberhöhung (zum gelbrot), weil die Konjugation mit dem p-ständigen CO dessen anionischen Charakter abschwächt. Beim Indigo selbst wirken Alkoxy-Gruppen analog¹⁵⁰⁾. Von besonderem Interesse ist jedoch, daß Brom auch in 5-Stellung farbvertiefend (nach blaugrün), in 6-Stellung aufhellend (nach violett, Purpur!), d. h. wie eine Methoxyl-Gruppe wirkt, während die Halogene sonst¹⁵¹⁾ (in den Chinonen) den anionischen Charakter verstärken und (in den Hydrochinonen) den kationischen Charakter abschwächen, sich also wie NO_2 und andere ungesättigte Reste verhalten. Tatsächlich ist man heute geneigt, auch bei den Halogenen (die noch mehr einsame Elektronenpaare als O und N haben) eine Konjugation mit den π -Elektronen des Benzolkerns zuzulassen.

Wenn in den genannten Verbindungen Erhöhung der Heteropolarität durch Anwendung eines geeigneten Lösungs- oder Adsorptionsmittels die Farbe vertieft, so heißt das, daß der betreffende Stoff von sich aus noch nicht in dem für eine tiefe Farbe günstigsten Zustand der Heteropolarität vorliegt. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß dies bei allen Vertretern dieser Verbindungsklasse der Fall ist. Da gerade ein bestimmter Zwischenzustand der größten Farbtiefe entspricht, kann ein Zuviel an Heteropolarität wieder eine Farberhöhung verursachen (vgl. dagegen *W. Diltthey* und *R. Wizinger*)¹⁵²⁾. Beispiele hierfür liegen nach den Untersuchungen von *W. Schneider* und Mitarbeitern¹⁵³⁾ vor im 5-Oxychinolinium-methyl-betain LXI und in verschiedenen Pyridinium- und Chinolinium-phenolbetainen, die eine „Umkehr des Lösungsmiteleinflusses“, d. h. eine um so tiefere Farbe, zeigen, je weiter (eben in nicht ionisierenden Lösungsmitteln) die Molekel vom heteropolaren Betain-Zustand entfernt ist^{153a)}.



Eine wichtige Erscheinung ist noch die, besonders bei den Amino- und OH-Verbindungen auftretende, große Vertiefung und Verstärkung der Farbe durch Salzbildung mit Säuren bzw. Laugen: das nur gelbe p-Dimethyl-

^{148a)} *E. Weitz* u. *Fr. Schmidt*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 72, 2103 [1939]. Weitere Fälle von Solvatochromie, wie beim Phenolblau



(in Cyclohexan rotviolett: $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ m}\mu$; in Wasser tiefblau: $\lambda_{\text{max}} = 668 \text{ m}\mu$) usw. siehe z. B. *A. L. LeRosen* u. *Ch. E. Reid*, *Journ. chem. Physics* 20, 233 [1952].

¹⁴⁹⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 72, 2102 [1939]; *Z. Elektrochem.* 46, 227 [1940].

¹⁵⁰⁾ Indigo (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 604,8 \text{ m}\mu$; 5,5'-Dimethoxy-indigo (in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4$): $\lambda_{\text{max}} = 644,0 \text{ m}\mu$; 6,6'-Dimethoxy-indigo (in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4$): $\lambda_{\text{max}} = 577,0 \text{ m}\mu$; nach *M. J. S. Dewar*: *The Electronic Theory of organic chemistry*, Oxford [1949], S. 314.

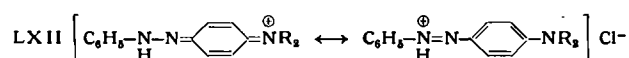
¹⁵¹⁾ Vgl. *P. Pfeiffer*: *Organ. Molekülverbindungen*, 2. Aufl. [1927], S. 284.

¹⁵²⁾ *W. Diltthey* u. *R. Wizinger*, *J. prakt. Chem.* (2) 118, 343 [1928]; s. auch *E. Weitz*, *Z. Elektrochem.* 34, 542 [1928].

¹⁵³⁾ *W. Schneider*, *W. Döbling* u. *R. Cordua*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 1653 [1937]; *W. Schneider* u. *A. Pothmann*, ebenda 74, 472, 475 [1941]; *H. Vogel*, *Dissertat.* Jena 1936.

^{153a)} Selbstverständlich bewirkt auch polarisierende Adsorption bei diesen Verbindungen eine starke Aufhellung der Farbe (z.B. 5-Oxychinolinium-benzyl-betain in Benzol: blau, in Methanol: orange, Adsorpt an Kieselgel u. a.: orange).

amino-azobenzol bildet intensiv rote Salze und das braun-gelbe Diaminofuchsonimid (die *Homolka*-sche Base) gibt mit Säuren das para-Fuchsin; von der rotgelben Farbbase des Pyridin-Farbstoffs leiten sich tiefrote Farbsalze ab und die gelbrote Lösung des Triphenyl-formazans wird durch vorsichtigen Säurezusatz intensiv bläulich rot. In allen diesen Fällen entstehen, unter Aufnahme von 1 Äquivalent Säure, Salze mit einem einfach geladenen positiven Kation, das 2 (oder 3) Amino- oder richtiger Imonium-Gruppen enthält und in dem die Ladung über diese 2 (oder 3) Gruppen verteilt ist. So z. B. ist das Kation des Dimethylamino-azobenzol-hydrochlorids folgendermaßen zu formulieren (LXII):

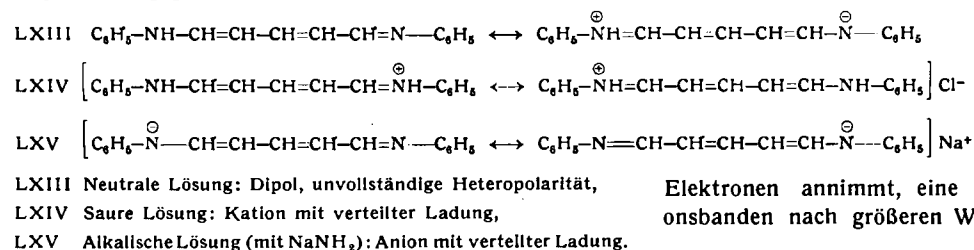


Die Amino-imino-Verbindungen vom Typ der *Homolka*-schen Base oder der Base des Pyridin-Farbstoffs sind nichts anderes als die Anhydrobasen der basischen Triphenyl-methan- bzw. der ihnen analogen Polymethin-Farbstoffe.

Als Beispiel einer OH-Verbindung sei das bereits behandelte Benzaurin genannt, dessen gelbrote alkoholische Lösung durch Alkalien eine tiefkarminrote Farbe annimmt, und das nichts anderes ist als ein saurer Triphenylmethan-Farbstoff. Sowohl bei den NH_2 - wie bei den OH-Verbindungen zeigt sich also, daß die durch die Dipolnatur verursachte unvollständige Heteropolarität (s. auch LXIII) eine viel weniger intensive und tiefe Farbe erzeugt als die mit der Salzbildung dieser Verbindungen verknüpfte verteilte Heteropolarität (s. auch LXIV u. LXV).

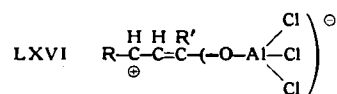
Bei den Amino-imino- bzw. Amino-azo-Verbindungen, wie der Base des Pyridin-Farbstoffs, besteht aber noch eine weitere Möglichkeit: In geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in Pyridin, läßt sich mit Natriumamid ein H-Atom der primären bzw. sekundären Amino-Gruppe durch Na ersetzen. Es entsteht dann ein Salz mit anionischer Amino-Gruppe, für dessen Anion zwei valenztautomere Formeln möglich sind, d. h. es besteht wiederum eine Verteilung der Ladung (LXV) und als Folge davon eine Farbvertiefung. Eine solche haben wir beobachtet am Amino-azobenzol (tief rotviolett), an der Base des Pyridin-Farbstoffs¹⁵⁴⁾ (intensiv rotviolett) und am Triphenylformazan (intensiv violett).

Eine Gegenüberstellung der Formeln der drei verschiedenen Zustände, am Beispiel des Pyridin-Farbstoffs, ist im folgenden angegeben:

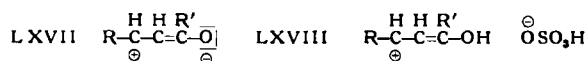


Für die Entstehung eines Dipols ist es aber nicht nötig, daß, wie bei den bisher betrachteten Verbindungen, zwei Gruppen von ausgesprochen entgegengesetzter Polarität kombiniert werden. Da eine Vinyl-Gruppe keinen ausgeprägten polaren Charakter besitzt, kann sie sowohl als Auxochrom wie (in den Polyenen!) als Chromophor wirken. Als Auxochrom verhält sie sich in den α , β -unge-

sättigten Ketonen, wie sich aus deren allerdings meist nur schwacher Farbe ergibt. Die kräftige Verstärkung und Vertiefung, welche die Lösung der α , β -ungesättigten Ketone in konz. H_2SO_4 sowie ihre Komplexverbindungen mit SnCl_4 , AlCl_3 usw. zeigen (Halochromie), ist auf die Verstärkung der Polarisierung (Heteropolarität) zurückzuführen. In der AlCl_3 -Verbindung LXVI ist hierfür die



Entstehung eines Zwitterions mit komplexer anionischer Seite verantwortlich^{154a)}; in der H_2SO_4 -Lösung kann man außer dem Dipol LXVII mit *Hantzsch*¹⁵⁵⁾ auch eine Verbindung LXVIII mit H_2SO_4 annehmen.



Verbindungen mit der Gruppierung $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$, also z. B. die Chinone, verhalten sich im allgemeinen wie Anion-Quasi-diradikale (s. o.). Ersatz der H-Atome im Benzochinon durch Methyl- verstärkt den kationischen Charakter der $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe; das kann so weit gehen, daß z. B. im Durochinon (Tetramethylchinon) der Chinon-Charakter stark abgeschwächt ist und das „Chinon“ sich, ähnlich den α , β -ungesättigten Ketonen, beinahe wie eine dipolartige Substanz verhält. So erklärt sich die von *P. Pfeiffer*¹⁵⁶⁾ als erstaunlich bezeichnete Tatsache, daß das Durochinon mit Dimethylanilin nur eine schwache Chinhydrone-Farbe gibt, sich in der konz. H_2SO_4 hingegen mit relativ tiefer Farbe löst, — gerade im Gegensatz zum Dichlorchinon, dessen Lösung in H_2SO_4 viel heller und dessen Gemisch mit Dimethylanilin viel tiefer farbig ist.

Schluß

In meinem Aufsatz „Zur Theorie der Chinhydrone“¹⁵⁷⁾ habe ich vor 25 Jahren abschließend bereits darauf hingewiesen, daß das Auftreten von Farbe bei den Farbsalzen, den merichinoiden Verbindungen, den Chinhydrone, den farbigen Dipolen usw. auf die gleiche Ursache, nämlich auf das Vorhandensein unvollständig heteropolarer Stellen in der Molekel salzartiger oder salzähnlicher Verbindungen zurückzuführen ist. Die Vorstellung über die Bedeutung der Polarisierung bei den Dipol-Substanzen hat durch die Beobachtung der bei der polarisierenden Adsorption an Kieselgel usw. hervorgerufenen Farbvertiefung jetzt eine sehr erwünschte Stütze gefunden. Inzwischen hat auch die Physik eine Erklärung dafür gegeben, warum gerade bei solchen Verbindungen, in denen der Chemiker das Vorhandensein besonders locker sitzender Elektronen annimmt, eine Verschiebung der Adsorptionsbanden nach größeren Wellenlängen eintritt.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, den im Vorstehenden genannten Damen und Herren, die die einzelnen Untersuchungen ausgeführt haben, für ihre verständnisvolle, geschickte und fleißige Mitarbeit herzlich zu danken.

Eingeg. am 22. Januar 1954 [A 555]

^{154a)} Vgl. *E. Weitz*, *Z. Elektrochem.* 34, 539 [1928], 47, 73 [1941].

¹⁵⁵⁾ Vgl. *A. Hantzsch*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55, 960, 963 [1922].

¹⁵⁶⁾ *P. Pfeiffer*: *Organ. Molekülverbindungen*, 2. Aufl. [1927], S. 286.

¹⁵⁷⁾ *Z. Elektrochem.* 34, 546 [1928].

¹⁵⁴⁾ Dipl.-Arbeit *Ilse Braun*, Gießen 1948; diese Ztschr. 67, 443 [1949].