

Zur Entwicklung der Vorstellungen über Chinhydrene und Chinhydron-artige Verbindungen

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN

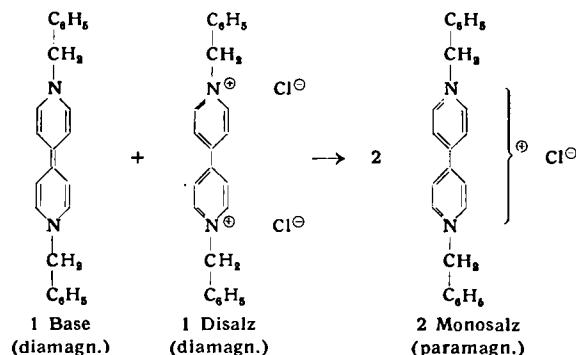
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Es ist *E. Weitz* nicht vergönnt gewesen, die Ergebnisse magnetischer Messungen noch zu erleben, die offensichtlich für manche der von ihm entwickelten Vorstellungen wesentlich sind und auf welche die Worte des Gedenkens anspielen, die ich ihm gewidmet habe. Es handelt sich insbesondere um die Vorstellung, daß durch Vereinigung von zwei homöopolaren diamagnetischen organischen Verbindungen heteropolare paramagnetische Substanzen entstehen können.

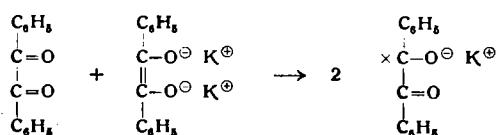
Sofern eine der beiden diamagnetischen Komponenten bereits salzartig (heteropolar) ist, sind Beispiele für die Bildung von Radikalsalzen nach dem Schema

diamagnetisch + diamagnetisch \rightarrow paramagnetisch

durch *E. Weitz* und anschließend durch andere Forscher schon seit längerer Zeit bekannt. Dabei kann es sich sowohl um diamagnetische zweiwertige Kationen handeln, die in die Reaktion eingehen, z. B. bei den Dihydro- γ , γ' -dipyridylenen:



als auch um diamagnetische zweiwertige Anionen, z. B. 1 Stilbendiol-kalium + 1 Benzil \rightarrow 2 Monobenzil-kalium:



In jedem derartigen Fall findet ein „1-Elektronen-übergang“ unter „Komproportionierung“ statt. Der Ausdruck „Komproportionierung“, den *L. Anschütz*, *K. Broeker* und *A. Ohnheiser* (Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 443 [1944]) vorgeschlagen haben, bezieht sich hier auf den Reaktionstyp $a + b \rightarrow 2c$, der die Umkehrung dessen bedeutet, was allgemein als Disproportionierung ($2c \rightarrow a + b$) bezeichnet wird.

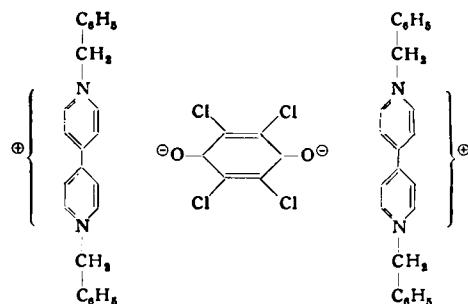
Was hervorgehoben zu werden verdient, ist nun, daß es nach *E. Weitz* nicht notwendig ist, daß eine der beiden Komponenten bereits salzartig ist, daß anorganische Komponenten wie Na⁺, K⁺, Cl⁻, ClO₄⁻ u. a. zur Entstehung paramagnetischer Radikalsalze entbehrlich sind und der Elektronenübergang in besonderen Fällen auch zwischen „rein organischen“ Komponenten stattfinden kann.

Die ersten Beobachtungen in dieser Richtung scheinen diejenigen von *E. Weitz* und *H. Schwechten* (Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1213 [1927]) gewesen zu sein, die bei der

Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Tri-p-tolylamin und Tetra-p-tolylhydrazin tiefblaue Lösungen erhielten, die in ihrer Farbe den als Perchlorat isolierten Aminium-Salzen glichen und in denen das Benzoylperoxyd als „dimeres Radikal der Benzoësäure“ offenbar in 2 Benzoat-Ionen übergegangen war:



Aber es gelang nicht, diese blauen Salze in kristallisierte Form zu gewinnen. Der wesentliche Schritt der Reindarstellung ist vermutlich erst etwas später *E. Weitz* und *E. Meitzner* (Diss. Gießen 1930, Titel: Über die Beziehungen zwischen Farbe und Salznatur der Chinhydrene; die Vorversuche stammen von *E. Weitz* und *K. Fischer*) gelungen, die das aus 1 Mol Chloranil und 2 Mol Dibenzylidipyridinium entstehende Produkt in tiefblauen Kristallen gewinnen konnten:



Der Gedanke, daß manche „Molekельverbindungen“ von der Art der Chinhydrene aus Ionen aufgebaut sein könnten, scheint von *E. Weitz* zuerst in Z. Elektrochem. 34, 538 [1928] veröffentlicht worden zu sein, wobei er die eben formulierte Verbindung als „tiefgefärbtes, merichinoides Subsalz“ beschreibt. Vierzehn Jahre später hat *J. Weiss* (J. chem. Soc. [London] 1942, 245) dieselbe Möglichkeit für Verbindungen vom Typ A-D⁺ erörtert, ohne jedoch die sich daraus ergebenden magnetischen Folgerungen zu ziehen. Der Typ A-2 D⁺, der Paramagnetismus erwarten läßt, taucht erstmals in der Zeitschrift für Elektrochemie 34, 538 [1928], dann in der bisher unveröffentlichten Dissertation von *E. Meitzner* und in der jetzt vorliegenden Abhandlung von *E. Weitz* (diese Ztschr. 66, 673 [1954], Formel XLV) auf. Hinsichtlich der Elektronen bedeutet in diesen Symbolen A Acceptor und D Donator.

Der kürzlich erbrachte Nachweis von paramagnetischer Resonanz bezieht sich vorerst auf einfache Verbindungen, meist solche vom Typ 1:1. Er ist von *H. Kainer*, *D. Bijl* und *A. C. Rose-Innes* (Naturwiss. 41, 303 [1954]) für zehn Substanzen, insbesondere für die aus Tetramethyl-p-phenylenediamin und Tetraabrom-o-chinon entstehende „Molekельverbindung“ erbracht worden, die sich nach Messungen von *K. H. Hausser* auch bei Anwendung der magnetischen Waage als stark paramagnetisch erwiesen hat. Die Arbeit in den Naturwissenschaften ist am 11. Juni 1954 eingegangen; dem Schreiber dieser Zeilen ist das Manuskript der voranstehenden Abhandlung von *E. Weitz*, die am 22. Januar bei der Redaktion einging, erst

Ende Juli 1954 bekannt geworden. So kommt es, daß Bezugnahmen darauf nicht möglich waren und als Ausgangspunkt für die von *H. Kainer* gemeinsam mit *D. Bijl* und *A. C. Rose-Innes* angestellten Überlegungen die von *R. Mulliken* (*J. Amer. chem. Soc.* 74, 811 [1952]) begründete quanten-mechanische Theorie für Molekельverbindungen 1:1 erscheint, was zu folgender Formulierung geführt hat (*Naturwiss.* 41, 303 [1954]): „Now, if the ionic state is lower, the triplet state mentioned before will not be far from the ground state; then the compound may be paramagnetic, although the constituents A and D themselves are diamagnetic. But paramagnetism will only be observable if the triplet is low enough to be appreciably populated at the temperature of measurement. This paramagnetic level may be low if there is a large enough difference between the redox-potentials (a measure of electronegativity) of A and D, and also if there is only a small overlap of charge clouds of the unpaired electrons“. In solchem Lichte hat *E. Weitz* das Problem nicht gesehen. Aber er hat klar erkannt und formuliert, daß bei entsprechender Höhe des Reduktions- bzw. Oxydationspotentials der Komponenten ein neuartiger, nämlich heteropolärer Typ von „Chinhydronen“ auftritt.

Auf anorganischem Gebiet haben schon vor 30 Jahren *E. Zintl* und *A. Rauch* (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 57, 1739 [1924]) einen bedeutungsvollen Beitrag „Zur Theorie der konstitutiven Färbung“ erbracht. Sie haben die Hypothese vom oszillierenden Wechsel der Valenzstufe (die auch zur Erklärung der Farbe von Mennige, Schwefel-sesquioxid, Cer-uranblau u. a. herangezogen worden war) dadurch geprüft, daß sie $Pb_2O_3 + 3 H_2O$ aus radioaktivem Plumbit und inaktivem Plumbat synthetisierten. Der orangegelbe Niederschlag, der mehrere Stunden belichtet wurde, lieferte nach dem Lösen in 12 n Lauge mit Barytwasser ein schwerlösliches Bariumplumbat, dessen Radioaktivität nur 1,3% von derjenigen des Plumbits ausmachte. „Damit ist erwiesen, daß im $Pb_2O_3 + 3 H_2O$ ein oszillierender Austausch der Oxydationsstufe im Molekül unter dem Einfluß des Lichtes nicht stattfindet, und es ist daher unwahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen solche innermolekularen Schwingungsvorgänge die Lichtabsorption und damit die konstitutive Färbung veranlassen“.

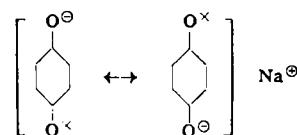
In der organischen Chemie hat die von *E. Zintl* ausgesprochene Erwartung bei Erörterungen über „Konstitution und Farbe“ nicht immer die ihr gebührende Beachtung gefunden, bis sie von *I. P. Gragerov* und *G. P. Miklukhin* (*J. physik. Chem. (russ.)* 24, 582 [1950], *Chem. Abstr.* 1950, 8711g) für das Chinhydrone und von *A. A. Bothner-By* (*J. Amer. chem. Soc.* 73, 4228 [1951]) für das Duro-chinhydrone, mit Hilfe des inzwischen zugänglich gewordenen radioaktiven Kohlenstoffs (^{14}C), bewiesen und von *E. Weitz* in allgemeinere theoretische Betrachtungen eingebaut worden ist. Die noch immer verbreitete Vorstellung des oszillierenden Wechsels der Valenz bzw. des chinoiden Zustandes trifft weder für das orangegelbe Pb_2O_3 noch für das tieffarbige kristallisierte Chinhydrone zu. Eine tatsächliche intermolekulare Oxydo-Reduktion bei „Molekельverbindungen“ tritt erst bei den im voranstehenden beschriebenen paramagnetischen Substanzen in Erscheinung. Die primitivste Formulierung der Gedanken von *E. Weitz* wäre: Chinon ist kein genügend starkes Oxydationsmittel, um Hydrochinon im Chinhydrone-Kristall zu dehydrieren; auch Durohydrochinon ist als Reduktionsmittel nicht stark genug, um seine zwei Wasserstoff-Atome im kristallisierten Zustand an Durochinon abzugeben; aber Tetrachlor-p-chinon (Chloranil) ist ein so starkes Oxydationsmittel (Elektronen-Acceptor) und Di-

benzyl-pyridinium ein so starkes Reduktionsmittel (Elektronen-Donator), daß es zum Elektronenübergang kommt.

Die experimentelle Grenzziehung zwischen beiden Typen und deren genaue theoretische Interpretierung wird noch viel Arbeit erfordern. Nach einer von *H. Kainer* gemachten Beobachtung ist damit zu rechnen, daß ein und dieselbe Substanz beiden Typen angehören kann, je nachdem man sie im kristallisierten Zustand oder aber in Lösung untersucht. So löst sich die aus 1 Mol Chloranil und 1 Mol Tetramethyl-p-phenylen-diamin zusammengesetzte kristallisierte Verbindung, die *E. Weitz* auf S. 672 der voranstehenden Arbeit (Formel XLIV) erwähnt und als rot beschreibt und die seiner Auffassung entsprechend diamagnetisch ist (*K. H. Hauser*) — die Resonanzmethode läßt nur einen sehr geringen paramagnetischen Anteil erkennen — im stark polaren Acetonitril mit der Farbe (Absorptionspektrum) und der dem molaren Mengenverhältnis der Komponenten nahezu entsprechenden Farbstärke der paramagnetischen Ionen $(H_3C)_2N-C_6H_4-N^+(CH_3)_2$, d. h. von Wursters Blau. Bei starkem Kühnen schlägt die Farbe nach rot um, beim Erwärmen tritt die ursprüngliche Farbe der Acetonitril-Lösung wieder auf. Diesen Versuch, der sich oft wiederholen läßt, hat *H. Kainer* am 10. Mai 1954 in Oxford in der Chemischen Gesellschaft (Alembic Club) vorgeführt und die hier angedeutete Interpretierung gegeben. Wursters Blau zeigt diese Erscheinung nicht. Man beobachtet also in Acetonitril-Lösung dasselbe, was *E. Weitz* (*Z. Elektrochem.* 47, 65 [1941], und zwar S. 71–72) bei Adsorption an Kieselgel und an Aluminium entdeckt und demonstriert hat.

Noch ungenügend geklärt sind die einfachsten Alkali-Salze der Chinhydrone. *Friedrich Wöhler*, der Entdecker des Chinhydrone (Liebigs Ann. Chem. 51, 145 [1844]) — er nannte es „Grünes Hydrochinon“ und bezeichnete es als „einen der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat“ — hat bereits die Blaufärbung mit starken Alkalien gekannt. Durch potentiometrische Titrationen hat *L. Michaelis* bewiesen, daß beim Durochinon und der β -Naphthochinon-4-sulfosäure in alkalischer Lösung Semichinone, d. h. Radikalsalze mit einer unpaaren Zahl von Elektronen, auftreten.

Das von *V. Franzen* nach der Vorschrift von *St. Goldschmidt* und *F. Christmann* (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 57, 714 [1924]) dargestellte tiefblaue Chinhydrone-natrium zeigt jedoch nach Messungen von *K. H. Hauser* nicht die auf Grund der heute verbreiteten Formel



zu erwartende paramagnetische Suszeptibilität. Die Substanz ist diamagnetisch. Für die blauen Sorbate von Chinhydrone an Bariumhydroxyd-oktahydrat (nicht an wasserfreiem Bariumhydroxyd, das unangefärbt bleibt) konnten dagegen *D. Bijl*, *H. Kainer* und *A. C. Rose-Innes* (*Nature [London]*, im Druck) nach der Resonanzmethode einen nennenswerten paramagnetischen Anteil nachweisen. Paramagnetische „Chinhydrone-salze“ kommen ferner vor bei den Flavinen, bei denen zwischen dem gelben Farbstoff und seiner farblosen Dihydro-Verbindung nicht nur 1, sondern 3 Zwischenstufen (Rhodo-, Chloro- und Verdo-flavin) von *R. Kuhn* und *R. Ströbele* (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 753 [1937]) isoliert werden konnten.

Eingeg. am 22. Oktober 1954 [A 623]