

Beispielen sehe ich ab, da sie mit Leichtigkeit aus den Tabellen der früheren Arbeiten von Eisenlohr und mir entnommen werden können¹⁾.

Methyl und die eingangs aufgeführten sauerstoff-haltigen Gruppen sind sich daher spektrochemisch nicht ähnlich, und es liegt zurzeit kein Grund vor, die für den stark exaltierenden Einfluß von OH, O.R und O.Ac vorgeschlagene Erklärung aufzugeben.

Daß Methyl und die sauerstoff-haltigen Radikale in aromatischen Verbindungen nicht selten chemisch ähnlich wirken können, erklärt sich ungezwungen daraus, daß ebenso wie die optische, so auch die chemische Neutralisation der Doppelbindungen in aromatischen Gebilden durch beliebige Substituenten verändert wird, wobei das Maß des Einflusses von der Natur des eintretenden Radikals, beispielsweise seiner größeren oder geringeren Sättigung, abhängt.

Marburg, Chemisches Institut.

340. Karl Ziegler: Über Halochromie Erscheinungen bei Diaryl-styryl-carbinolen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1921.)

Die kürzlich in diesen Berichten erschienene Arbeit von Kurt Heß und Wilhelm Weltzien²⁾ »Über das Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol und seine Analogen« berührt ein Gebiet, das ich seit längerer Zeit bearbeite, so nahe, daß ich mich veranlaßt fühle, schon jetzt die vorläufigen Ergebnisse meiner Untersuchungen, die ich mit mehreren Mitarbeitern fortführe, zu veröffentlichen.

Die theoretischen Grundgedanken meiner Versuche sind genau die gleichen, wie sie die genannten Forscher am Anfang ihrer Arbeit auseinandersetzen. Ich nehme an, daß ein Zusammenhang besteht zwischen den Halochromie-Erscheinungen der Triaryl-carbinole und der Existenzfähigkeit der Triaryl-methyle. Weiter suche ich den Grund beider Erscheinungen an Hand der Thieleschen Theorie der Affinitätsverteilung³⁾ in den durch die Partialvalenz der Doppelbindungen des Benzolkerns bedingten, ungesättigten Eigenschaften der Benzolkerne. Dann sollte es aber möglich sein, die aromatischen Reste des Triphenyl-methans gegen ungesättigte Gruppen zu ersetzen, ohne die erwähnten typischen Eigenschaften seiner Derivate zu beeinträchtigen. Von ähnlichen Überlegungen ausgehend, hat schon

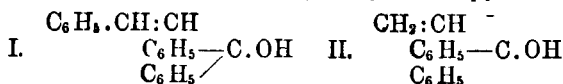
¹⁾ Vergl. besonders J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1 [1911].

²⁾ B. 54, 2411 [1921].

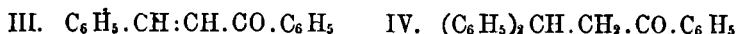
³⁾ A. 306, 126 Anm. 54 [1899].

Tschitschibabin¹⁾, den auch Heß zitiert, die Existenzmöglichkeit eines Trivinyl-methyls und Tristyryl-methyls vorausgesagt.

Ich habe es unternommen, zunächst einmal die Synthese der Zwischenglieder von Triphenyl-carbinol einerseits und dem hypothetischen Tristyryl- bzw. Trivinyl-carbinol andererseits durchzuführen, also Substanzen darzustellen vom Typus des Diphenylstyryl-carbinols (I), Diphenyl-vinyl-carbinols (II.) und der entsprechenden Körper mit zwei ungesättigten Gruppen.



Die Darstellung des zuerst genannten Körpers hat Kohler²⁾ schon versucht. Er wollte ihn aus Phenyl-styryl-keton (III) und Magnesiumbrombenzol gewinnen, erhielt dabei aber unter Anlagerung der Grignardschen Verbindung an die Enden der Konjugation das isomere gesättigte Keton (IV.).



Ich habe daher auf Benzophenon die Magnesiumverbindung des β -Brom-styrols einwirken lassen. Die dabei zunächst erhaltene ätherische Lösung des Reaktionsproduktes gab mit konz. Schwefelsäure intensive Rotfärbung, die bald in grün umschlug und auf Zusatz von Wasser verschwand. Das Gleiche trat ein, als anfangs statt Benzophenon Phenyl-*p*-tolyl-keton genommen wurde, unterblieb jedoch, der Theorie gemäß, bei Verwendung von Acetophenon.

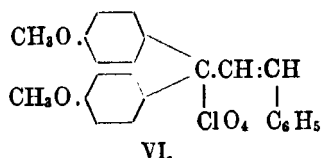
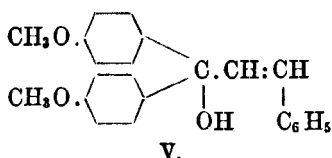
Die Isolierung des Diphenylstyryl-carbinols aus der ätherischen Lösung bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Zunächst entstehen aus β -Bromstyrol und Magnesium, wie schon Rupe³⁾ fand, neben der normalen Grignardschen Verbindung stets erhebliche Mengen von 1,4-Diphenyl-butadien, das sich von dem Carbinol zwar durch Ausfrieren sehr weitgehend trennen läßt, aber doch nicht so vollständig, daß es nicht die Krystallisation des gesuchten Körpers verhinderte. Dann aber ist das Carbinol gegen längere Einwirkung von Säuren so empfindlich, daß der Versuch, es aus benzolischer Lösung mit starker Schwefelsäure auszuschütteln, als erfolglos aufgegeben werden mußte. Es entsteht dabei aus dem Carbinol ein Körper, der mit Säuren die schon erwähnte Grünfärbung zeigt, ein Vorwarg, der nicht reversibel ist, da nach dem Zersetzen der grünen Halochromie-Färbung mit Wasser auf erneuten Säurezusatz die Flüssigkeit sich nicht zunächst rot, sondern sofort grün färbt.

Daher habe ich keine weiteren Versuche mehr zur Isolierung des Diphenylstyryl-carbinols angestellt, vielmehr mein Augenmerk

¹⁾ J. pr. [2] 86, 411 [1912]. ²⁾ C. 1904, II 444. ³⁾ B. 43, 1232 [1910].

darauf gerichtet, durch Verstärkung der Basizität der beiden Phenylgruppen und passende Wahl der Säure zu beständigen, isolierbaren Analogen der Triphenyl-methyl-Salze zu gelangen.

Hier hatte ich sofort Erfolg. Bei Verwendung von *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon als Ausgangsketon ließ die erhaltene ätherische Lösung des Di-*p*-anisyl-styryl-carbinols (V.) auf Zusatz



von 70-proz. Überchlorsäure einen tief dunkelroten Niederschlag fallen, der bei schneller und zweckmäßig geleiteter Isolierung ein recht beständiges Pulver, etwa von der Farbe des Bleisuperoxyds, darstellt. Während nun Kurt Heß und Wilhelm Weltzien als Stützpunkt unserer gemeinsamen Grundidee bisher nur sehr vergängliche Farberscheinungen anzuführen vermögen, konnte ich diese durch vorzüglich mit der Theorie übereinstimmende Analysen meines Perchlorats auf eine sichere Grundlage stellen.

Das Di-*p*-anisyl-styryl-methylperchlorat (VI.) löst sich in Chloroform und trockenem Aceton mit tief fuchsinroter Farbe, die in der Kälte tagelang beständig ist, in der Wärme bald in schmutzige Mischfarben umschlägt. Trotzdem verträgt das trockne Perchlorat mäßige Hitze, da es gegen 90° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmilzt und sich erst gegen 160–170° zersetzt.

Ich habe dann noch die Einwirkungsprodukte von Magnesiumbromstyrol auf eine ganze Reihe ähnlich gebauter diaromatischer Ketone untersucht. Sie alle geben mit Säuren fuchsinrote Färbungen, deren Beständigkeit mit der Anzahl der substituierenden Methoxylgruppen zunimmt. Zu weiteren festen Perchloraten hat diese noch nicht abgeschlossene Versuchsreihe bisher nicht mehr geführt.

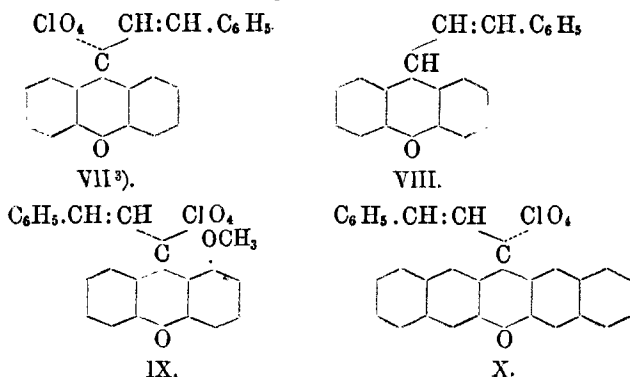
Dagegen sind die Perchlorate der analog zu erhaltenden *ms*-Styryl-xanthenole wieder sehr beständige Körper. Soweit diese bisher untersucht sind, habe ich aus jedem ein beständiges, stark gefärbtes Perchlorat erhalten. Auch diese Salze ließen sich in analysenreinem Zustand gewinnen, und besitzen die richtige Zusammensetzung, worin ein weiteres Argument für die Richtigkeit des Leitedankens gewonnen ist.

Das einfachste *ms*-Styryl-xanthenolperchlorat (VII.) existiert anscheinend, ähnlich wie dies Gomberg und Cone¹⁾ beim Triphenyl-methylperchlorat fanden, in zwei Formen.

Fällt man die ätherische Lösung des Xanthenols mit Überchlorsäure, so erhält man bald einen dunkelzinnberroten, bald einen hellziegelroten Niederschlag. Im ersten Fall kommen beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig granatrote Prismen heraus, im zweiten ein Gemisch dieser Krystalle mit ganz dünnen, orangegelben, rautenförmigen Blättern. Diese Erscheinung wird noch näher untersucht.

Das *ms*-Styryl-xanthenolperchlorat ist von hervorragender Beständigkeit. Es gleicht in dieser Hinsicht völlig den von Gomberg und Cone²⁾ untersuchten *ms*-Aryl-xanthenolperchloraten, deren Analogie mit den entsprechenden Verbindungen der Triarylmethan-Reihe ja von den genannten Forschern überzeugend dargetan wurde. Wie diese Derivate des *ms*-Phenyl-xanthenols, ist mein Perchlorat auch in feuchter Luft wochenlang beständig, es kann trocken stundenlang auf Temperaturen bis 120° erhitzt werden, zersetzt sich erst bei 187–189° und verträgt, wie aus dem Krystallversuch hervorgeht, nicht zu lang dauerndes Kochen mit Eisessig.

Beim Kochen mit 96-proz. Alkohol wird das Perchlorat zersetzt. Es entsteht dabei unter Reduktion in vorzüglicher Ausbeute das *ms*-Styryl-xanthen (VIII.), ein sehr beständiger, gut krystallisierender Körper vom Schmp. 215°. Durch diese Reaktion erweist sich das Perchlorat als ein genaues Analogon der Salze der Xanthhydrole, Aryl-xanthenole und Triaryl-carbinole.



¹⁾ A. 370, 194 [1909].

²⁾ A. 370, 159 [1909].

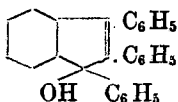
³⁾ Ich habe der Einfachheit halber diese Formulierung des Perchlorats gewählt, daneben dürfte vor allem noch eine Oxonium- und evtl. Chinocarbonium Formel in Betracht kommen. Diese Frage ist hier ohne Belang, da es sich ja nur um den Nachweis handelt, daß die Styrylgruppe in diesen Verbindungen der Phenylgruppe völlig gleichwertig ist.

Von substituierten Xanthon-Derivaten wurden erhalten das 9-Styryl-1-methoxy-xanthenolperchlorat (IX.), ein beständiges, tief dunkelrotes Pulver, und das *ms*-Styryl-di- β , β' -naphthoxanthenol-perchlorat (X.), eine etwas weniger beständige Substanz von grüner Oberflächen- und roter Lösungsfarbe.

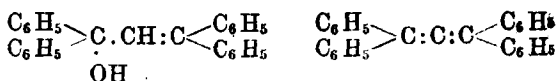
Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung der Fülle von Fragen beschäftigt, die sich aus dem bisher Gefundenen ergibt. Insbesondere bin ich bestrebt, aus den Salzen die freien Carbinole¹⁾ zu isolieren, den Einfluß von Substituenten im Benzolkern und in der Vinylgruppe auf die Basizität derselben festzustellen, und weiter Substanzen vom Typus des Diphenyl-vinyl-carbinols (II.) zu fassen.

Dem Entscheid der Frage, ob sich von diesen Substanzen dem Triphenyl-methyl analoge »freie Radikale« ableiten, dürften bei der Beständigkeit besonders der Xanthon-Derivate keine allzu großen Schwierigkeiten begegnen.

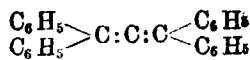
Als weitere Stütze der von Kurt Heß und Wilhelm Weltzien (l. c.) und weiter oben von mir entwickelten Anschauungen möchte ich noch auf zwei Beobachtungen anderer Forscher hinweisen: Es ist dies einmal die von Kohler²⁾ nachgewiesene völlige Analogie des 1.2.3-Triphenyl-indenols (XI.) mit Triphenyl-carbinol und



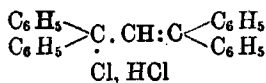
XI.



XII.



XIII.



XIV.



XV.

seinen Derivaten, dann aber die von Vorländer³⁾ beschriebene, offenbar auf Halochromie beruhende Rotfärbung des Tetraphenylallylalkohols (XII.) und Tetraphenylallens (XIII.) mit Säuren. Die Körper XI. und XII. kann man sich ja aus dem Diphenylstyryl-carbinol (I.) durch Ersatz von Wasserstoff gegen Phenyle entstanden denken. Aus dem Allenderivat XIII. können durch Addition von Säuren die gleichen Produkte entstehen, wie aus dem Carbinol XII. durch Salzbildung, insbesondere könnte dem tief gefärbten, lockeren Additionsprodukt von Salzsäure an Tetra-

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Dies ist inzwischen beim 9-Styryl-xanthenolperchlorat schon gelungen.

²⁾ C. 1908, II 1739.

³⁾ B. 39, 1027, 1034 [1906].

phenyl-Allen die Formel XIV. zukommen, wodurch diese Substanz in Parallele gesetzt würde zu den Verbindungen vom Typus XV., die Gomborg und Cone¹⁾ aus Triaryl-methylchloriden und Salzsäure erhalten haben. Die experimentelle Prüfung dieser Fragen ist im Gange.

Versuche²⁾.

(Ausgeführt von Kurt Ochs.)

Di-*p*-anisyl-styryl-methylperchlorat (VI.).

In die aus 18 g β -Brom-styrol, 24 g Magnesiumspänen und 50 ccm absol. Äther erhaltene Grignardsche Lösung trägt man nach und nach 6 g feingepulvertes *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon ein, kocht die Mischung nach jedem Zusatz auf und erhält noch einige Zeit im Sieden, bis alles gelöst ist. Jetzt wird mit eiskalter Chlorammonium Lösung zersetzt, die ätherische Schicht etwa 10 Min. mit geglühtem Natriumsulfat geschüttelt, filtriert und mit absol. Äther auf 300–400 ccm verdünnt. Nach Zusatz von 5 ccm Essigsäure-anhydrid wird unter gutem Rühren und Kühlen mit Eiswasser ein Gemisch von 5 ccm 70 proz. Überchlorsäure, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäure-anhydrid zugegeben, worauf bald die Fällung des weiter oben beschriebenen Perchlorats einsetzt. Man tropft so lange zu, bis nichts mehr fällt. Ein Überschuß von Säure ist zu vermeiden. Man saugt dann ab, wäscht mit absol. Äther nach und läßt auf Ton im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator trocknen. Die Ausbeute beträgt 4 g, das sind ca. 40 % der auf das Keton berechneten Theorie. Das so erhaltene lockere Pulver riecht noch etwas nach Brom-styrol und verliert im Hochvakuum bei 50–60° 1.3–1.5 % seines Gewichts. Das so behandelte Präparat wurde analysiert.

0.1450 g Sbst.: 0.3443 g CO₂, 0.0587 g H₂O, 0.0118 g Cl (nach Dannstedt). — 0.1833 und 0.1690 g Sbst.: 3.23 und 3.0 ccm Ba(OH)₂ (Faktor 1.311).

C₂₃H₂₁O₆Cl. Ber. C 64.40, H 4.94, Cl 8.27, ClO₄ 23.2.

Gef. » 64.78, » 4.53, » 8.14, » 23.0, 23.14.

Bei raschem Erhitzen verpufft die Substanz. Zur Analyse wurde daher mit Quarz gemischt.

ms-Styryl-xanthenolperchlorat (VII.).

Der Körper wird entsprechend bereitet wie der vorige. Aus 5 g Xanthon, 18 g β Brom-styrol und 24 g Magnesium wurden 5.5 g des Perchlorats erhalten, das sind 56 % der Theorie, auf Xanthon berechnet.

¹⁾ A. 370, 191 [1909].

²⁾ Vorversuche sind hier nicht besonders beschrieben.

Zur Analyse wurde der so erhaltene Körper im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Zu den mit * bezeichneten Analysen diente ein aus Eisessig umkrystallisiertes Präparat, das ganz aus granatroten Prismen bestand.

0.1517 g Sbst.: 0.8642 g CO₂, 0.0583 g H₂O, 0.0139 g Cl. — *0.1184 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0355 g H₂O, 0.0105 g Cl (nach Dennstedt). — 0.1165 g Sbst.: 0.0446 g AgCl. — 0.1054 g Sbst.: 0.0412 g AgCl (nach Carius). — 0.1419 g Sbst.: 2.80 ccm Ba(OH)₂ (Faktor 1.311). — *0.1600 g Sbst.: 3.22 ccm Ba(OH)₂ (Faktor 1.311).

C ₂₁ H ₁₅ ClO ₅ .	Ber. C 65.88,	H 8.95,
	Gef. » 65.50, *66.11,	» 8.98, *3.50.
Ber. Cl 9.27,	ClO ₄ 26.0.	
Gef. » 9.16, *9.26, 9.47, 9.67,	» 25.73, *26.24.	

ms-Styryl-xanthen (VIII.) entsteht beim Kochen des feingepulverten Perchlorates mit der 10 fachen Menge 96 proz. Alkohols.

Die anfangs rote Lösung entfärbt sich allmählich bis zu einem hellen Orange und scheidet während des Kochens das Reaktionsprodukt in Gestalt feiner, weißer Blättchen ab. Nach 1/2-stündigem Kochen läßt man erkalten, filtriert und erhält so eine Ausbeute von 50 % des angewandten Perchlorats.

Der Körper schmilzt bei 215°. Er ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Petroläther, Äthyl- und Methylalkohol, auch in der Hitze, mäßig löslich in heißem Aceton und Eisessig. Man krystallisiert ihn am besten aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther oder Benzol und Alkohol um.

0.1580 g Sbst.: 0.5139 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1261 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C ₂₁ H ₁₆ O.	Ber. C 88.70,	H 5.68.
	Gef. » 88.73, 88.81,	» 5.26, 5.59.

9-Styryl-1-methoxy-xanthenolperchlorat (IX.) wurde in analoger Weise wie der vorige Körper aus 1-Methoxy-xanthon dargestellt. Es hat keinen festen Schmelzpunkt, sondern sintert von 160° an und wird bei 250° schwarz. Der Körper ist noch nicht so eingehend untersucht, wie das Derivat des einfachen Xanthons.

Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1423 g Sbst.: 2.65 ccm Ba(OH)₂ (Faktor 1.311).

C ₂₂ H ₁₇ ClO ₆ .	Ber. ClO ₄ 24.1.	Gef. ClO ₄ 24.28.
--	-----------------------------	------------------------------

Das im theoretischen Teil beschriebene *ms*-Styryl-di-β, β'-naphtho-xanthenolperchlorat (X.) ist noch nicht analysiert. Es wurde aus dem Dinaphthoxanthon dargestellt, das v. Kostanecki¹⁾ nach der Perkinschen Methode aus 3-Oxy-naphthoesäure-[2] erhalten hat. Hierfür wurde mir eine Quantität dieser Säure in dankenswerter Weise von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron zur Verfügung gestellt.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ B. 25, 1642 [1892].