

Die ungelöst gebliebene amorphe Substanz stellt ein sehr leicht zerstäubendes, blaß-karminrotes Pulver dar; es ist praktisch unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Benzin, Eisessig, Kalilauge, Claisenscher Lösung (bei Einwirkung von Alkalien wird es grünlich-grau) usw.; es schmilzt nicht beim Erwärmen bis auf 300°.

0.2191 g Sbst.: 0.6391 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 79.21, H 5.70. Gef. C 79.54, H 5.47.

Über die Auffassung dieser Substanz als hochpolymerisiertes Chino-methan vergl. den theoretischen Teil.

### 5. Triphenyl-chlor-methan und Na-*p*-Kresolat.

2 g Natrium wurden in 80 g heißem *p*-Kresol aufgelöst, nach dem Erkalten 20 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.Cl hinzugesetzt und das Gemisch 3 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit KOH-Lösung und Äther versetzt, die ätherische Schicht mit Kalilauge mehrmals gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus 300 ccm heißem Alkohol (mit Tierkohle) umkristallisiert; hierbei schieden sich farblose Krystalle ab (16.5 g), welche aus 120 ccm heißem Eisessig umkristallisiert wurden. Man erhält so glänzende, rhombische Prismen vom Schmp. 182°. Die Substanz gibt mit Schwefelsäure keine Färbung.

0.2093 g Sbst.: 0.6813 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.09, H 6.33. Gef. C 88.78, H 6.42.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylo): 0.2918 g Sbst.: 18.8 ccm CH<sub>4</sub> (19°, 752 mm) = 17.38 ccm (0°, 760 mm).

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>(OH): 4.86 % (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 4.55 % (OH) oder 0.94 (OH).

Die Oxydation dieses Krypto-phenols mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig ergab Tri-phenyl-carbinol<sup>13)</sup>; es ist demnach als  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Triphenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-äthan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH), aufzufassen.

### 419. Andor Récsei: Die chinoide und chinolide Struktur.

(Eingegangen am 20. September 1927.)

Gegen die chinoide Formulierung der Farbstoffe wurden in den letzten Jahren zahlreiche Einwände erhoben und damit parallel mehrere neue Theorien aufgestellt. Obwohl einige von diesen Theorien manche Vorgänge und Tatsachen besser zu erklären vermögen, werden doch noch heute die chinoiden Konstitutionsformeln am meisten gebraucht; wahrscheinlich aus dem Grunde, weil bisher keine der neuen Auffassungen allgemein zur Annahme gelangt ist.

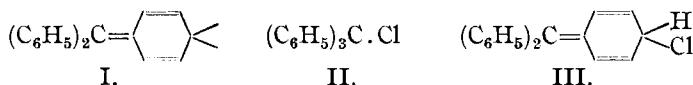
Es scheint nun aber, daß die chinoide Theorie der Farbstoffe mit einer Ergänzung, der chinoliden Struktur, noch immer daseinsberechtigt ist. Als „chinolide Struktur“ wird im Sinne Kehrmanns der Bau solcher Verbindungen bezeichnet, die an Stelle des einen Chinon-Sauerstoffs zwei einwertige Radikale enthalten, während die Doppelbindung des anderen Chinon-Sauerstoffs an ein mehrwertiges Element gebunden erhalten bleibt. Die Bezeichnung ist von Chinol abgeleitet.

<sup>13)</sup> Der Versuch wurde genau so ausgeführt, wie B. 59, 2507 [1926] beschrieben.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, inwieweit die chinolide Formulierung experimentell begründet ist und inwieweit sie die feststehenden Tatsachen bzgl. des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Farbigkeit von einem einheitlichen Standpunkt erklären kann.

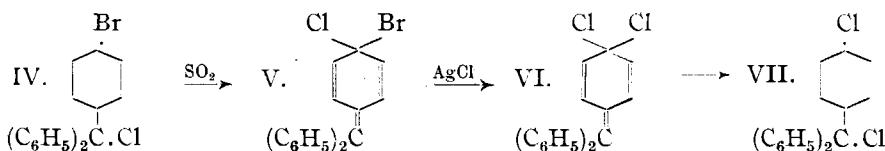
### Triphenyl-methan-Farbstoffe.

Auf Grund der von Norris und Sanders<sup>1)</sup> dem Triphenyl-methyl zuerteilten Formel I, haben Kehrmann und Wentzel<sup>2)</sup> für das farbige Triphenyl-methylchlorid, zum Unterschied von dem farblosen, normalen Chlorid (II), die erste chinolide Strukturformel (III) aufgestellt.



Das farblose Triphenyl-methylchlorid geht, selbst in trocknem Zustand erwärmt, in die gelbe Form über. Die Farbigkeit kann demnach nicht durch den ionisierten Zustand hervorgerufen werden, sondern ist in der Umwandlung der Konstitution begründet.

Gomberg und Cone<sup>3)</sup> traten für diese Formulierung auf Grund folgender Reaktionen ein: *p*-Brom-triphenyl-methylchlorid (IV) wurde in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und das Lösungsmittel abdunsten gelassen. Es entstand Monochlor-triphenyl-methylbromid (V), in welchem ein Bromatom die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms übernommen hat. Dieses Bromatom kann mit Silberchlorid gegen Chlor ausgetauscht werden; es entsteht das Dichlorid VI, welches sich dann in *p*-Chlor-triphenyl-methylchlorid (VII) umlagert. Gomberg und Cone formulierten diese Vorgänge folgendermaßen sehr plausibel:



Abgesehen von manchen anderen Bedenken, wurde gegen die chinolide Formulierung eingewendet, daß Chinole farblos sind und daher keine Repräsentanten der Farbigkeit sein könnten. Nunmehr kann aber als Stütze der chinoliden Struktur das von Récsei<sup>4)</sup> dargestellte, starkfarbige Chinon-disulfon (VIII) angeführt werden. Diese Chinon-disulfone sind leicht reduzierbare, gegen Oxydationsmittel sehr beständige, intensiv schwarzviolettfarbene Körper. Zwischen den Chinon-disulfonen und Chinolen bestehen allerdings tiefere Unterschiede, die durch unsere starren Formeln nicht zum Ausdruck gebracht werden können.

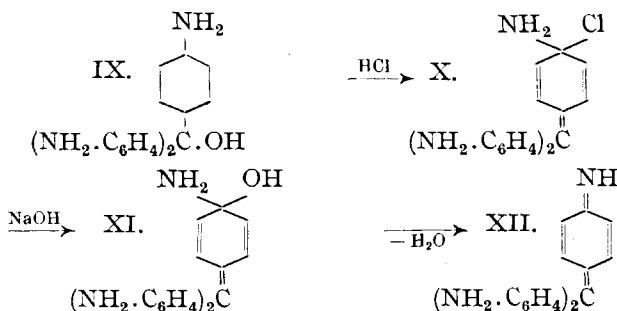
Nach der chinoliden Formulierung verlaufen die Reaktionen des Parafuchsins folgendermaßen:

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. **25**, 117 [1901]; C. **1901**, I 699.

<sup>2)</sup> B. **34**, 3815 [1901].

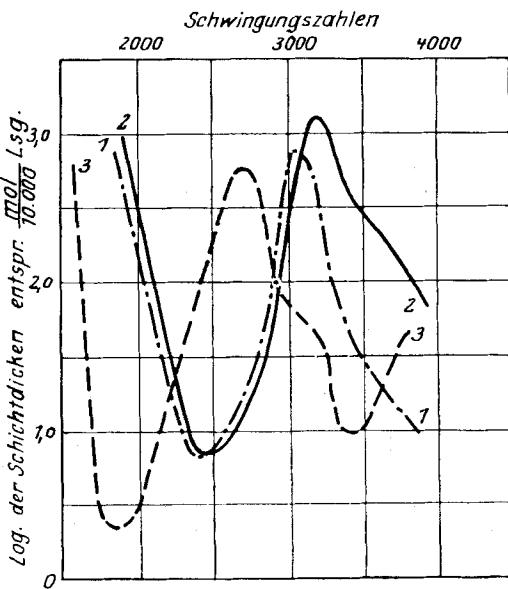
<sup>3)</sup> A. **376**, 183 [1910].

<sup>4)</sup> B. **60**, 1836 [1927].



Das erste Säure-Molekül verwandelt das benzoide Carbinol IX in das chinolide Farbsalz X, aus welchem dann die Farbbase XI und die chinoide Homolka'sche Base (XII) entstehen. Von den 3 weiteren Mol. Säure, welche die Triamino-triphenylmethan-Farbstoffe noch aufzunehmen vermögen, werden nach Kehrmann<sup>5)</sup> 2 Mol. an 2 NH<sub>2</sub>-Gruppen und das letzte Säure-Moleköl an das 6-wertig gewordene Zentral-Kohlenstoffatom gebunden. Diese Annahme, der Hantzsch<sup>6)</sup> entgegengesetzten ist, scheint hier überflüssig zu sein. Die 3 weiteren Säure-Moleküle werden einfach an die 3 freien NH<sub>2</sub>-Gruppen angelagert. Auch die Tatsachen, daß alle 3 NH<sub>2</sub>-Gruppen diazotierbar sind und ein Übergang von Parafuchsin in Aurin möglich ist, finden auf Grund von Formel X eine zwanglose Erklärung.

Fig. 1.



1. Chinon-disulfon in Alkohol<sup>8)</sup>.
2. Triphenyl-methylchlorid, nach Hantzsch B. 54, 2582 [1921].
3. Fuchsin in Wasser<sup>8)</sup>.

<sup>5)</sup> B. 51, 473 [1918].<sup>6)</sup> B. 54, 2569 [1921].<sup>8)</sup> s. S. 2381.

Einen unmittelbaren Beweis für die Ähnlichkeit der Konstitution der Triphenyl-methan-Farbstoffe mit der des Chinon-disulfons geben die Absorptionsspektren. Die Kurve 1 (Fig. I) des Chinon-disulfons zeigt mit der Kurve 2 des Triphenyl-methylchlorids eine ausgesprochene Ähnlichkeit. Diesen beiden ist auch die Kurve 3 des Fuchsins ähnlich. Andererseits verläuft die Kurve 4 (Fig. II) des Tetramethyldiamino-chinons mit der des Fuchsins (3, Fig. II) parallel. Da die Absorptionsspektren der Triphenyl-methan-Farbsalze untereinander eine große Ähnlichkeit zeigen, wäre dies ein Beweis für die chinolide Struktur dieser Verbindungen und für die chinoide Konstitution des Fuchsins. Das Chinon-disulfon kann also als ein Repräsentant der chinoliden und das Tetramethyl-diamino-chinon als ein Repräsentant der chinoiden Konstitution gelten.

Gegen die chinoide und chinolide Formulierung spricht aber die Tatsache, daß alle 3 Benzolringe einander gleichwertig sind. Baeyer und Villiger<sup>7)</sup> fanden, daß bei Einführung von 1, 2 und 3 Methoxygruppen in die Triphenyl-methan-Verbindungen die Basizität sich nicht additiv, sondern potenzmäßig erhöht. Da dieses Potenzen-Gesetz auch bei den Triphenyl-methan-Farbstoffen gültig ist, folgern diese Forscher, daß alle 3 Phényle gleichartig wirken, was die Anwesenheit eines chinoiden Ringes ausschließen soll. Dieser Einwand wäre nur dann genügend begründet, wenn es nachgewiesen wäre, daß das Potenzen-Gesetz bei einem chinoiden Körper nicht gilt, was aber nicht der Fall ist. Einen schwerwiegenden Beweis fanden jedoch Schlenk und Weickel<sup>8)</sup>: Ersetzt man im Triphenyl-carbinol schrittweise die Phenylreste durch Biphenylreste, so findet eine gleichmäßige Vertiefung der Farbe statt. Wenn ein chinoider (oder chinolider) Ring der Haupt-Farbträger wäre, müßte beim Übergang vom chinoiden Phenyl zum chinoiden Biphenylrest eine sprunghafte Änderung der Farbe eintreten.

Um die Gleichwertigkeit der Benzolringe auszudrücken, stellte Baeyer<sup>10)</sup> dann die Oszillations-Theorie auf. Das Molekül der Di- und Triphenyl-methan-Farbstoffe befindet sich in einem Wechselzustand, indem die chinoide Bindung von einer Phenylgruppe zur anderen oszilliert. Über diese Theorie schreibt Schlenk<sup>9)</sup>: „Aufschluß darüber, ob ein Wechselzustand in den Triphenyl-methan-Farbstoffen wirklich vorhanden ist, scheint mir das Tetramethyldiamino-fuchson geben zu können. In dieser Verbindung ist nämlich ein Zustandswechsel, wie er beim Benzaurin-natrium und dem Döbnerschen Violett wegen der Ionisierbarkeit des Natrium- und Chlor-Atoms denkbar ist, nicht möglich. Ist das Tetramethyldiamino-fuchson in Bezug auf Farbintensität ein richtiger Farbstoff, so spricht das gegen die Theorie v. Baeyers, andernfalls aber bringt es für dieselbe eine starke Stütze.“ Da sich Tetramethyldiamino-fuchson in Alkohol mit einer dem Fuchsins gleichkommenden Farbintensität löst, lehnt Schlenk<sup>9)</sup> die Oszillations-Theorie ab.

<sup>7)</sup> B. 35, 3013 [1902].

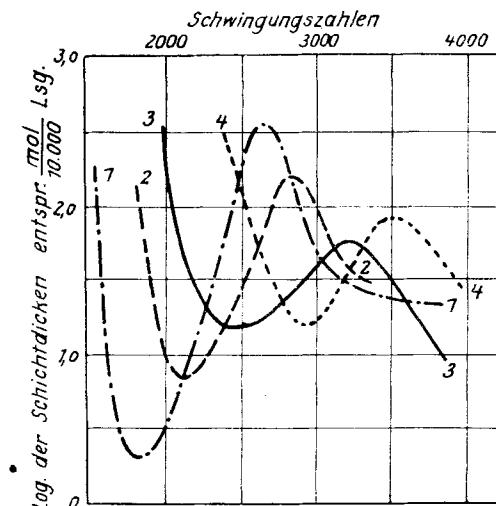
<sup>8)</sup> Für die von Fr. Dipl.-Ing. E. Pallat und Hrn. Dipl.-Ing. J. Valiček an der Mährischen Versuchsanstalt in Brünn in liebenswürdiger Weise hergestellten Aufnahmen spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

<sup>9)</sup> A. 368, 293, 295 [1909].

<sup>10)</sup> A. 354, 164 [1907].

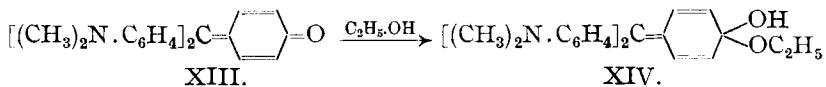
Die Farbe des Tetramethyldiamino-fuchsons hängt aber vom Lösungsmittel ab. In Alkohol löst es sich mit roter, in Chloroform mit oranger und in Äther mit gelber Farbe. Die Absorptionskurve der alkoholischen Lösung I (Fig. II) stimmt fast überein mit der des Fuchsins 3 (Fig. I).

Fig. 2.

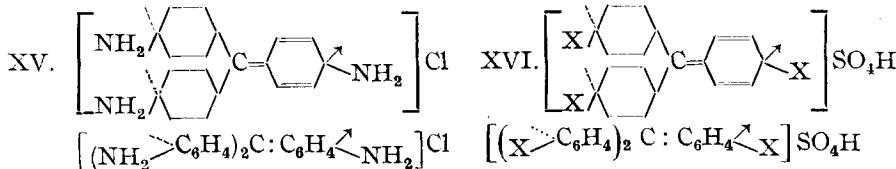


1. Tetramethyldiamino-fuchson in Alkohol, nach Hantzsch B. 52, 525 [1919].
2. " " Äther " " B. 52, 525 [1919].
3. Fuchson in Alkohol, nach Hantzsch B. 52, 523 [1919].
4. Tetramethyldiamino-chinon in Äther, nach Hantzsch B. 52, 527 [1919].

Dieser Verbindung kommt also die chinolide Konstitution zu. Der Farbstoff entsteht vielleicht durch Addition eines Alkohol-Moleküls, so daß ihm dann Formel XIV zukommen dürfte. Das Absorptionsspektrum 2 (Fig. II) der ätherischen Lösung spricht für die chinoide Konstitution XIII. (Die Ähnlichkeit der Kurve 3) des Fuchsins mit der des Tetramethyldiamino-



chinons 4 ist deutlicher.) Demnach ist jene „starke Stütze“ für die Oszillations-Theorie in der Tat da. Dieser geniale Gedanke Baeyers soll nunmehr auf die chinolide Auffassung übertragen werden; auf Grund der chinoliden Oszillations-Theorie erhalten die Triphenyl-methan-Farbstoffe, z. B. Parafuchsin, dann die Formulierung XV; dabei sollen der Pfeil des



chinoliden Ringes und die Punktstriche der benzoiden Ringe die Oszillation des chinoliden Ringes durch alle drei Phenyl-Reste und die Klammer die wechselnde und heteropolare Bindung des Säure-Restes zum Ausdruck bringen.

Alle anderen Farbstoffe können leicht analog formuliert werden, z. B. die *p*-Trihalogen-triphenylmethyl-sulfate nach XVI. Der Einwand Baeyers<sup>11)</sup> (u. a. ähnliche), daß in diesen Verbindungen das am chinoliden Ring gebundene Halogen mit Silbersalz eine Fällung geben sollte, findet auf Grund obiger Formel eine entsprechende Erklärung.

Auch die Metallverbindungen sind auf ähnliche Weise formulierbar,

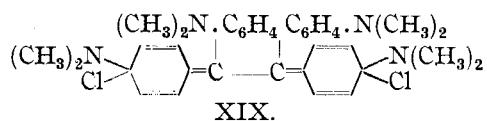
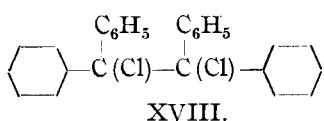


z. B. Triphenyl-methyl-natrium nach nebenstehender Formel XVII. Die einfache chinolide Formel wurde schon von Schlenk<sup>12)</sup> interpretiert, die benzoide Konstitution aber als wahrscheinlicher bezeichnet.

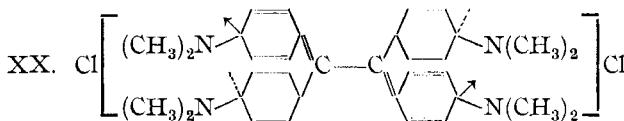
Die Diphenyl-methan-Farbstoffe können ganz analog formuliert werden.

#### Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe.

Das farblose Tetraphenyl-dichlor-äthan (XVIII) kann nach Finkelstein<sup>13)</sup> aus Tetraphenyl-äthylen durch Chlor-Addition erhalten werden. Es ist ein normales Äthan-Derivat: homöopolar, farblos, löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Das Tetrakis-[dimethylamino-phenyl]-äthylen addiert dagegen negative Reste unter Farbsalz-



Bildung (XIX). Es ist heteropolar, violett, löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wizinger<sup>14)</sup> bindet die zwei Chlor-Atome von XIX an die Äthylen-Kohlenstoffatome, die infolge des Eintrittes von Auxochromen ionisierbar wurden. Die Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen scheinen auf Grund der chinoliden Formel XIX besser erklärbar zu sein. Um die Gleichwertigkeit der 4 Phenylreste auszudrücken, kann auch hier die chinolide Oszillations-Formel XX aufgestellt werden.



Auch die Metallverbindungen (Schlenk<sup>15)</sup>) und alle anderen Farbkörper dieser Klasse können analog formuliert werden; z. B. bildet das Tetraoxy-tetraphenyl-äthylen (XXI) tiefblaue Farbsalze (XXII), die in Wasser

<sup>11)</sup> B. 38, 569 [1905].

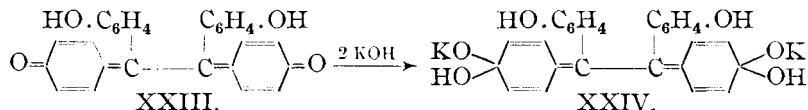
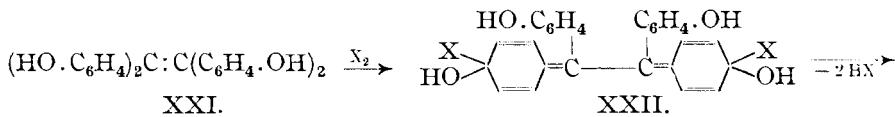
<sup>12)</sup> B. 47, 1675 [1914].

<sup>13)</sup> B. 43, 1533 [1910].

<sup>14)</sup> B. 60, 1377 [1927]: s. auch Kehrmann, B. 60, 1913 [1927].

<sup>15)</sup> B. 47, 473 [1914].

durch Abspaltung eines Säure-Moleküls in den roten chinoiden Körper XXIII übergehen, der wieder blaugrüne Alkalosalze (XXIV) bildet:

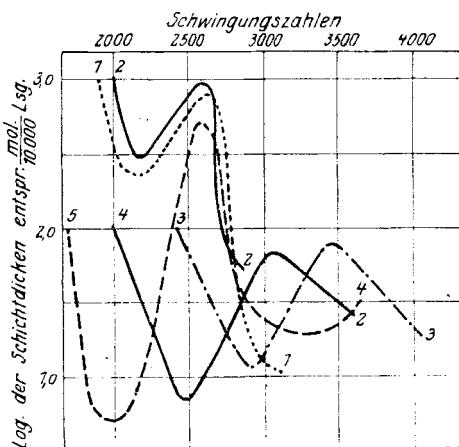


### Diazoamino-Verbindungen.

Auf Grund der überraschenden Ähnlichkeit der Absorptionskurven des Fuchsins und des rotvioletten salzauren Dimethylamino-azobenzols hat man dieser Verbindung die chinoide Konstitution zugeschrieben. Den Fall komplizierte aber der Umstand, daß außer dem rotvioletten noch zwei verschiedene gelbe Salze aufgefunden wurden. Hantzsch<sup>16)</sup> stellte fest: „Es existieren 3 optisch und konstitutiv verschiedene Salzreihen von Amino-azokörpern, auch in Lösung. 1. Die gelben, azobenzol-ähnlichen Halogenalkylate, 2. die gelben, sehr viel stärker absorbierenden Säure-Salze, einschließlich des gelben Helianthins, 3. die roten Salze, einschließlich des roten Helianthins.“

Die Absorptionskurve 2 (Fig. III) des gelben Halogenalkylats beweist die azobenzol-ähnliche (Kurve 1) Struktur XXV. Da die chinoide Konstitution den violetten Salzen gegeben wurde, konnte man für den zweiten,

Fig. 3.

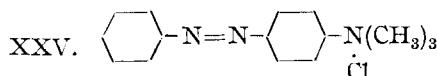


- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 1. Azobenzol .....                            | nach Hantzsch B. 46, 1543 [1913]. |
| 2. Trimethylchloramino-azobenzol .....        | " " B. 46, 1543 [1913].           |
| 3. Tetramethyldiamino-chinon .....            | " " B. 52, 527 [1919].            |
| 4. Dimethylamino-azobenzol-Oxalat .....       | " " B. 46, 1543 [1913].           |
| 5. Dimethylamino-azobenzol-Hydrochlorid ..... | " " B. 46, 1543 [1913].           |

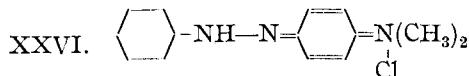
<sup>16)</sup> B. 46, 1544 [1913].

intensiver gefärbten, gelben Körper eine entsprechende Formel, die den Unterschied zwischen den drei Salzen ausgedrückt hätte, nicht aufstellen. Die ausgesprochene Ähnlichkeit der Kurve 4 des gelben Diazoamino-benzol-Oxalats mit der Kurve 3 des Tetramethyldiamino-chinons, gibt Anlaß, die chinoide Bindung diesem Körper zuzuschreiben. Die Kurve 5 des rotvioletten Dimethylamino-azobenzol-Hydrochlorids hat denselben Verlauf, wie die des Fuchsins (Fig. I, 3). Den rotvioletten Salzen kommt also die chinolide Konstitution zu. Die große Ähnlichkeit der Absorptionskurven von Fuchsin und den rotvioletten Azobenzol-Salzen wird erklärbar, wenn die Diazogruppe mit zwei auxochromen N-Atomen optisch gleichwertig angenommen wird. Dann enthalten nämlich beide Verbindungen dieselben optisch wirksamen Faktoren: je einen chinoliden Ring und je zwei auxochrome N-Gruppen. Die drei Verbindungs-Reihen können demnach folgende Formeln erhalten:

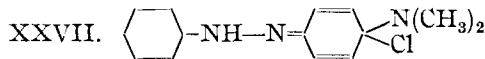
I. Trimethylchloramino-azobenzol (azoid, gelb).



II. Dimethylamino-hydroazobenzol-N-chlorid (chinoid, intensiv gelb).

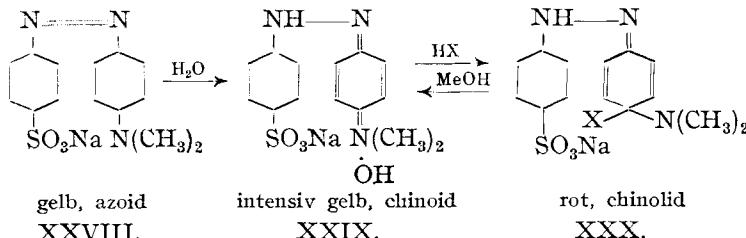


III. Dimethylamino-hydroazobenzol-C-chlorid (chinolid, rotviolett).



Die gelben, chinoiden Azosalze (XXVI) verwandeln sich auch unter Druck in den rotvioletten, chinoliden Zustand (XXVII). Die Umlagerung dieser Farbsalze kann somit nur auf einen intramolekularen Vorgang zurückgeführt werden.

Die Unhaltbarkeit von Wilh. Ostwalds Ionen-Theorie der Indikatoren hat Vorländer<sup>17)</sup> bezüglich des Helianthins erörtert. Die Umwandlung der Azo-Indikatoren kann, z. B. bei Methylorange, in folgender Weise formuliert werden:



Das azoide Methylorange XXVIII verwandelt sich in nicht-saurer Lösung in die chinoide Verbindung XXIX, und beide Verbindungen geben dann durch Addition von 1 Mol. Säure das chinolide Farbsalz XXX. (Eine ähnliche Formel hat schon Hantzsch<sup>18)</sup> dem salzsäuren Helianthin erteilt.)

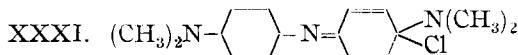
<sup>17)</sup> B. 36, 1485 [1903].

<sup>18)</sup> B. 46, 1574 [1913], 48, 174 [1915].

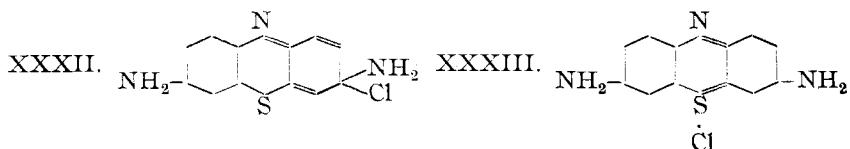
Von Amino-azobenzol-Salzen wurden außer den gelben und rotvioletten auch rote und schwarze aufgefunden. Diese Körper zeigen jedoch in Lösung dieselbe Farbe und dasselbe Absorptionsspektrum, wie die rotvioletten Salze.

### Chinon-imid- und andere Farbstoffe.

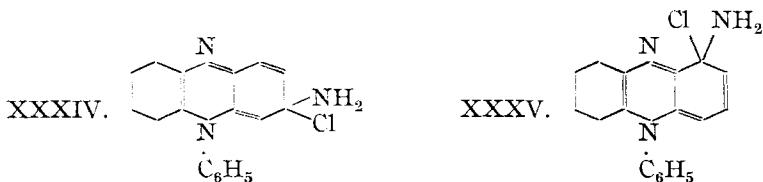
Die Indamine und Indophenole sind chinoid, die Farbsalze chinolid zu formulieren, z. B. Bindschedlers Grün:



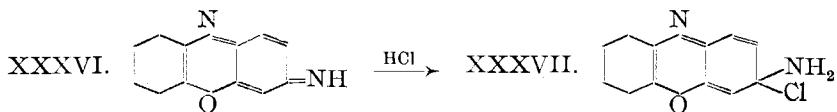
Für die Azine und Thiazine kann gleichfalls die chinolide Formel in Anwendung kommen, z. B. für das Lauthsche Violett XXXII statt XXXIII.



Außer der *para*-chinoliden (XXXIV) kann auch die *ortho*-chinolide Bindung (XXXV) in Betracht kommen, z. B. bei folgenden Azinen:

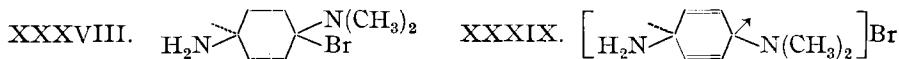


Der Übergang von einem Oxazim XXXVI in das Farbsalz XXXVII ist dem der Homolkaschen Base ähnlich:



Für die Acridin-Verbindungen wurde schon von Cone<sup>19)</sup> die chinolide Formel angenommen.

Das Problem des Wursterschen Rotes ist durch eine Arbeit von Weitz und Fischer<sup>20)</sup> wieder aufgerollt worden. Diese Farbsalze sind wahrscheinlich nur monomolekular. Nach der chinoliden Auffassung kann das Wurstersche Rot die Konstitution XXXVIII und nach der chinoliden Oszillations-Theorie die Formel XXXIX erhalten.



Eine ähnliche Formel wie XXXIX haben Weitz und Fischer<sup>20)</sup> aufgestellt.

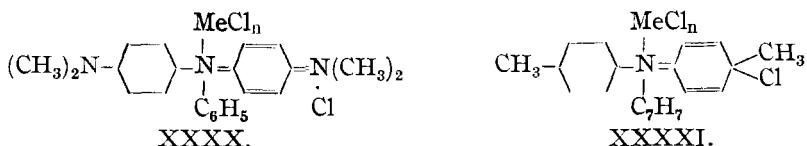
Wieland<sup>21)</sup> hat für die von ihm entdeckten interessanten Farbsalze des Tetramethyldiamino-triphenylamins Formeln nach Symbol

<sup>19)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **36**, I 2101; C. **1915**, I 791.

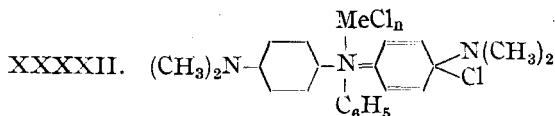
<sup>20)</sup> B. **59**, 432 [1926].

<sup>21)</sup> B. **40**, 4260 [1907].

XXXX und für die Tri-*p*-tolylamin-Salze das Symbol XXXXI erörtert. Er bemerkt hierzu, daß das Konstitutionsproblem dieser Verbindungen in naher Beziehung zu dem der Triphenyl-methan-Farbstoffe steht.



Madelung, Reiß und Herz<sup>22)</sup> weisen darauf hin, daß die Verschiedenheit dieser beiden Formeln weder durch optische, noch durch chemische Eigenschaften begründet ist. Statt Formel XXXX kann folgende chinolide Formel (XXXXII) aufgestellt werden, welche die Ähnlichkeit besser ausdrückt:



### Zusammenfassung.

Auf Grund der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren des Chino-disulfons mit dem der Triphenyl-methan- und violetten Azobenzol-Farbsalze kommt diesen Verbindungen die chinolide Konstitution zu. Der Unterschied einer chinoiden und chinoliden Struktur kommt durch die Absorptionsbänder zum Ausdruck. Die Absorptionskurven von Verbindungen dieser beiden Konstitutionsformeln unterscheiden sich durch Folgendes: Die chinolide Kurve ist in der Regel mehr nach dem langwelligen Teil des Spektrums verschoben. Infolge der intensiveren Absorption der chinoliden Körper liegt die erste Halbwelle tiefer als die der chinoiden. Die chinolide Welle verläuft steiler als die chinoide, welche mehr der Sinus-Linie ähnlich ist. Die zweite, steil aufwärts laufende Halbwelle der chinoliden Verbindungen erreicht stets eine größere Höhe als die der chinoiden. Dieser Unterschied prägt den Absorptionskurven beider Körperklassen ein Charakteristikum auf.

Die chinoiden Verbindungen sind in der Mehrzahl entweder gelb oder farblos. Eintretende Auxochrome wirken in der Regel nicht bathochrom, sondern sättigen nur die gelbe Farbe.

Eine chinolid konstituierte Verbindung ist ohne Auxochrome entweder gelb oder braun. Auxochrome wirken stark bathochrom.

Diese Beobachtungen gelten nur für die Mehrzahl der nicht zu großen Moleküle.

Die chinolide Struktur wird wahrscheinlich auch für die Erklärung mancher anderer Erscheinungen mit Vorteil verwendbar sein.

Wie es in der Natur überall nur Übergänge gibt, so ist auch zwischen den chinoiden und chinoliden Verbindungen ein Übergang da. Dimethyl-amino-fuchson zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Farben und verschiedene Absorptionsspektren. Es besteht eine kontinuierliche Reihe, die sich optisch genau verfolgen läßt. Wie in so vielen anderen Fällen,

<sup>22)</sup> A. 454, 7 [1927].

kann ein derartiger Übergang durch unsere starren Formeln nicht ausgedrückt werden.

Es muß fraglich erscheinen, ob auf Grund unserer heutigen chemischen Vorstellungen alle feststehenden Tatsachen überhaupt jemals von einem einheitlichen Standpunkt aus erklärt werden können. Die Absorptionspektren werden jedoch sicherlich für eine Anzahl von Problemen noch Klärung bringen. Die Ausarbeitung weiterer Absorptionskurven, die nach einer für Vergleichszwecke geeigneten Methode herzustellen sind, ist daher sehr erwünscht.

Kula (Jugoslavien), im September 1927.

#### 420. Fr. Hein und Fr. Pintus: Weiterer Beitrag zur Umsetzung von komplexen Chromsalzen mit Phenylmagnesiumbromid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. September 1927.)

Vor kurzem konnten wir über Untersuchungen berichten, die eine deutliche Abhängigkeit der Bildung von Phenylchromverbindungen von der Konstitution der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids unterworfenen komplexen Chromsalze erkennen ließen<sup>1)</sup>. Der Befund war, daß nur Komplexe, die mindestens 3 Halogenatome in direkter Bindung enthielten, die Entstehung der für die echten metallorganischen Verbindungen typischen Bindung Me—C zuließen, während alle anderen Komplexsalze, insbesondere die vom Luteo-Typ, sich völlig passiv in dieser Beziehung verhielten. Unser seinerzeit mitgeteiltes Material enthielt nun für den gewissermaßen positiven Fall der Bildung von Organochromderivaten aus einem Komplex bekannter Konstitution nur ein Beispiel, nämlich die Reaktion mit Tripyridin-chromchlorid. Wir hatten daher das Bedürfnis, unsere Unterlagen in dieser Richtung zu vervollständigen, und untersuchten daher noch das Verhalten einiger anderer nicht-elektrolytischer Chromkomplexe, nämlich des Trichloro-trialkohol-chroms (I), des Trichloro-trithioharnstoff-chroms (II), und des Tribromo-tripyridin-chroms (III) gegenüber Phenylmagnesiumbromid. Dabei ergab sich nun ganz in Übereinstimmung mit der von uns seinerzeit bemerkten Regelmäßigkeit, daß alle diese Komplexe, die entsprechend ihrer Nicht-elektrolyt-Natur das gesamte Halogen in direkter, nicht-ionogener Bindung enthalten, sich mit dem Grignard-Reagens unter Bildung von Organochromverbindungen umsetzen.



Am lebhaftesten reagierte das Alkoholat, das zugleich die relativ beste Ausbeute lieferte, am langsamsten das Tri-thioharnstoff-chromchlorid. Das Tripyridin-chrombromid, das wir in Anlehnung an die Pfeiffersche Vorschrift für die Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung aus wasserfreiem Chrombromid und Pyridin präparieren konnten, setzte sich ebenso leicht wie das Tripyridin-chromchlorid und unter völlig analogen Erscheinungen

<sup>1)</sup> B. 60, 679 [1927].