

0.227 g verbrauchten in Chloroform-Lösung 4.6 ccm einer Lösung von 80 g Brom im gleichen Lösungsmittel. Bei weiterem Zusatz der Bromlösung trat Verfärbung ein. Berechnet wurde ein Verbrauch von 4.8 ccm Bromlösung zur Absättigung zweier Doppelbindungen.

Äthyl-carvacrol.

In das zum Sieden erhitzte Äthyl-carvon (je 5 ccm) wurde ein Körnchen Jod eingetragen, wobei ziemlich heftige Umlagerung erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat und etwas schwefliger Säure entfärbt, mit verd. wäßriger NaOH gewaschen und siedete bei gewöhnlichem Druck bei 265°. Mit Semicarbazid-Mischung war nach 14 Tagen noch kein Umsatz eingetreten.

0.1130 g Sbst.: 0.3338 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.9, H 10.1. Gef. C 80.5, H 10.3.

1 ccm wurde mit 1 ccm Phenylisocyanat erhitzt, worauf nach kurzem Stehen Festwerden der Reaktionsmasse eintrat. Nach Umkrystallisieren aus heißem Benzol bildete das Phenyl-urethan weiße Nadeln und Spieße, die bei 157° schmolzen.

0.1370 g Sbst.: 5.3 ccm N (16°, 734 mm). — C₁₉H₂₃O₂N. Ber. N 4.6. Gef. N 4.4.

Der nach Schotten-Baumann gewonnene Benzoesäure-ester bildete nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther mit wenig Petroläther kurze Prismen, die bei 53–54° schmolzen.

0.1268 g Sbst.: 0.3765 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 80.8, H 7.8. Gef. C 81.0, H 8.1.

Diäthyl-cymol.

Bei Hinzufügen eines Körnchens Jod zu dem auf den Siedepunkt erhitzten Diäthyl-menthatrien trat sehr starkes Aufsieden ein. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Äthyl-carvacrol beschrieben. Das Reaktionsprodukt wurde zwecks Reinigung mehrmals mit konz. SO₄H₂ durchgeschüttelt, mit Wasser und verd. wäßriger Lauge gewaschen. Es war dann eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, cymol-artigem Geruch, die bei gewöhnlichem Druck bei 243–245° siedete.

0.1140 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₄H₂₂. Ber. C 88.5, H 11.5. Gef. C 88.8, H 11.8.

259. W. Dilthey und R. Wizinger: Konstitution und Farbe. (Heteropolare, XVII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. Juli 1932.)

Vor kurzem hat A. Burawoy¹⁾ vergeblich versucht, einige gegen seine Anschauungen vorgebrachte Einwendungen zu widerlegen. Burawoy muß zugeben, daß auf optischem Wege in den Alkalisalzen der Nitro-phenole ein chinoides System nicht erkennbar ist. Diese Unmöglichkeit muß natürlich auch für Farbsalz-Kationen anerkannt werden, und damit entfällt auch für diese das chinoide Strichsystem.

Eine weitere Frage wäre nun die, ob konjugierte Systeme einen Ersatz für die chinoide Schreibweise bieten können. Schon aus didaktischen

¹⁾ A. Burawoy, B. 65, 947 [1932].

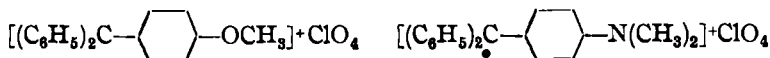
Gründen scheint dies unmöglich, denn erstens bringen die konjugierten Linien den Unterschied zwischen nicht-ionoider und ionoider Absorption (R- und K-Chromophore Burawoys), auf den es doch in erster Linie ankommt, nicht zum Ausdruck, und zweitens sind die konjugierten Systeme Burawoys gar keine solchen im Sinne Thieles; sie sind auch unter sich nicht einheitlich, sondern enthalten gegen ein Dutzend verschiedener Arten.

Burawoy hat schließlich bemängelt, daß nur einzelne untergeordnete Punkte seiner Anschauungen kritisiert wurden, seine hauptsächlichste Beweisführung jedoch vollkommen ignoriert worden sei. Wenn dies auch im allgemeinen nicht richtig ist, so wurde doch versäumt, einer Behauptung Burawoys entgegenzutreten, die er selbst als eine „theoretisch vorausgesehene neue Tatsache und eine der wichtigsten Feststellungen seiner Untersuchungen“ bezeichnet²⁾. Sie lautet: „Vielmehr ist durch die stärker bathochrome Wirkung einer OR-Gruppe gegenüber einer NR₂-Gruppe in Kationen bewiesen, daß in Ionen diese positiven Gruppen das Elektron abgeben und alsdann die Eigenschaften von negativen auxochromen Atomen besitzen.“ Der Sinn dieses Satzes ist uns und zahlreichen Fachgenossen unverständlich geblieben. Es gelingt aber leicht zu zeigen, daß ihm keine Bedeutung zukommt, da verschiedene in ihm enthaltene Behauptungen unrichtig sind.

Kein Farbstoff-Chemiker wird die Feststellung Burawoys, daß in Kationen eine OR-Gruppe in aromatischer Bindung stärker bathochrom wirkt als eine NR₂-Gruppe, als richtig hinnehmen³⁾. Es ist natürlich unmöglich, hier das ganze entgegenstehende Material anzuführen. Es genügt ja aber auch die wenigen Beispiele zu überprüfen, die Burawoy selbst für seine Behauptung heranzieht⁴⁾. Als erstes Beispiel gibt er: Mono-*p*-methoxy-triphenylcarbeniumsalz I, dessen Absorption bei längeren Wellen liegen soll, als die des Mono-*p*-dimethylamino-triphenylcarbeniumions II. Als Stütze dienen Messungen von Brandt in Eisessig-Salzsäure-Lösung. Vergleicht man aber die reinen Perchlorate in fester Form, so kommt man zu einem entgegengesetzten Resultat: I bildet orangefrote Nadelchen mit bläulichem Glanz und rotstichig orangefarbenem Strich; II wurde, da unbekannt, dargestellt. Es bildet aus Acetanhydrid-Äther glänzende, schwarzviolett-rote Krystalle vom Schmp. 198 bis 199° (sintert vorher), die einen violettroten Strich mit leichtem Bronzeglantz geben.

5.066 mg Sbst.: 12.110 mg CO₂, 2.390 mg H₂O⁶⁾. — 3.405 mg Sbst.: 0.113 ccm N (21°, 755 mm)⁷⁾.

C₂₁H₂₀O₄NCl. Ber. C 65.35, H 5.23, N 3.64. Gef. C 65.19, H 5.27, N 3.84.



I. rotorange, ca. Nr. 16

II. violettrot, ca. Nr. 27

des hundertteiligen Ostwaldschen Farbenkreises.

Der stärkere bathochrome Effekt der -NR₂-Gruppe ist ganz unverkennbar. Es fragt sich nun, ob der Farbvergleich der festen Salze oder derjenige der Absorption in Lösung das richtige Bild vermittelt. Bei I sind bathochrom⁵⁾

²⁾ l. c. S. 948, Absatz 3.

³⁾ Voraussetzung ist natürlich, daß die NR₂-Gruppe frei zur Geltung kommen kann.

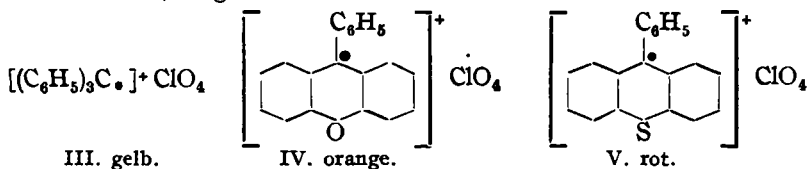
⁴⁾ A. Burawoy, B. 64, 466 [1931]. ⁵⁾ vergl. B. 62, 2078, 2738 [1929].

⁶⁾ Analysen von Dr. Schoeller, Berlin.

⁷⁾ Für die N-Bestimmung danken wir Hrn. Dr. Schneider, Bonn.

wirkende Fehler vermeidbar. II aber erleidet in wasser-haltiger Lösung einen deutlich sichtbaren hypsochromen Effekt⁹⁾, der durch Hydratation über ein Aquosalz zum Ammoniumsalz des Carbinols hinleitet. Versucht man, der Hydrolyse durch Erhöhung der Säure-Konzentration entgegenzuwirken, so läuft man Gefahr, die Dimethylaminogruppe durch Salzbildung auszuschalten mit ebenfalls hypsochromem Effekt. Hinzu kommt noch, daß die Autoren, die die Absorption gemessen haben, nicht von reinen Salzen ausgegangen sind, sondern von dem nach Baeyer und Villiger⁹⁾ hergestellten reinen Carbinol, das aber nach P. Pfeiffer und H. Hoyer¹⁰⁾ sehr wahrscheinlich Dimethylamino-triphenylmethylamin war. Wenn letzteres auch beim Erhitzen mit Säuren quantitativ in das Carbeniumsalz übergeht, so bleiben doch bezüglich des Grades der Umsetzung bei den angeführten Messungen Bedenken bestehen. Löst man die Salze I und II in wasser-freiem Nitro-benzol, so ist die Lösung von II tiefrot, die von I nur orangegelb bei äquimolekularer Konzentration. Dazu kommt, daß die Intensität bei II um ein Vielfaches die von I übertrifft. Trotzdem wirkt auch Nitro-benzol auf II hypsochrom, denn bei 80–100-facher Verdünnung der Lösung von II wird Farbe und Intensität etwa gleich derjenigen der unverdünnten Lösung von I^{10a)}. Es erscheint daher fraglich, ob hier überhaupt ein Absorptions-Vergleich in Lösung zulässig ist; unerlässlich ist es aber, gleich konzentrierte Lösungen zu vergleichen und nicht allein die Lage des Maximums, sondern den ganzen Verlauf der Absorption heranzuziehen. Durch direkten Vergleich der analysierten reinen Perchlorate steht aber jetzt schon fest, daß auch in diesem Falle die Dimethylaminogruppe stärker bathochrom wirkt als die Methoxygruppe.

Dieses — als unrichtig nachgewiesene — Beispiel mit aromatisch gebundenen freien Auxochromen OR und NR₂ ist nun das einzige, das Burawoy für seine Behauptung beigebracht hat! Die übrigen drei beziehen sich auf sechsring-schließende Auxochrome NR, O und S, deren hypsochrome Wirkung schon lange bekannt ist. Bekannt ist auch, daß >N.R an Stelle von O im Sechsring in Kationen die Absorption nach kürzeren Wellen verschiebt¹¹⁾. Vor Jahren schon wurde darauf hingewiesen, daß diese hypsochrome Wirkung mit einer Zunahme der Salz-Beständigkeit einhergeht, und als Arbeits-Hypothese angenommen, daß dies, ceteris paribus, regelmäßig der Fall sei¹²⁾. Es ist aber keineswegs so, daß nun diese ringschließenden Gruppen, wie Burawoy behauptet, in ihrer Wirkung wie negative auxochrome Atome geworden sind. Ihre hypsochrome Wirkung bezieht sich zunächst nur auf die auxochrom-haltigen Salze ohne Ring, nicht aber auf die auxochrom-freien, ring-freien Salze.



⁹⁾ vergl. z. B. W. Dilthey u. R. Dinklage, B. **62**, 1838 [1929].

⁹⁾ B. **37**, 2836 [1903].

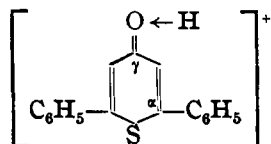
¹⁰⁾ B. **65**, 919 [1932].

^{10a)} Nach mehrwöchigem Stehen erscheint diese verdünnte Lösung deutlich verblaßt gegenüber derjenigen von I.

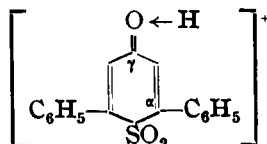
¹¹⁾ Da die Wirkung von S statt O noch nicht klar ist, sei hierauf nicht näher eingegangen.

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321 [1928].

So ist z. B. das Perchlorat des Triphenylcarbeniums (III) gelb, des 9-Phenyl-xantheniums (IV) orange, des 9-Phenyl-thioxantheniums (V) rot. Die normale bathochrome Wirkung eines sechsring-schließenden O oder S geht also nicht immer vollständig verloren und schlägt keinesfalls immer in das Gegenteil um. Aber selbst dann, wenn solche ring-schließenden Gruppen — am ehesten könnte dies bei $>N.R$ der Fall sein — infolge erhöhter Ionen-Stabilisierung zu einem hypsochromen Effekt gegenüber dem auxochrom-freien Grundkörper führen sollten, wird man nicht von einem Umschlag des Auxochroms in ein Anti-auxochrom sprechen dürfen, da zu den wesentlichen Attributen eines Auxochroms nicht allein bathochrome und farbintensivierende, sondern auch ionen-stabilisierende Wirkung¹³⁾ in Kationen gehört. Und diese ist in Ionen mit solchen ringschließenden Auxochromen in ausgesprochenem Maße immer vorhanden. Ein schönes Beispiel, welchen optischen Einfluß die Verwandlung eines ringschließenden Auxochroms in ein wirkliches Anti-auxochrom hat — er müßte bathochrom sein —, verdanken wir F. Arndt¹⁴⁾, der zeigte, daß 2,6-Diphenyl-thiopyron (VI) farblose, das Sulfon VII (Anti-auxochrom SO_2) jedoch orangerote Salze gibt.

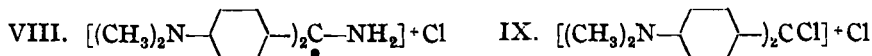


VI. farblos.



VII. orangerot.

Mit der optischen Wirkung eines ringschließenden Auxochroms läuft parallel die Wirkung solcher Auxochrome, die sich direkt am zentralen C-Atom befinden. Man vergleiche z. B. das nur gelbe, aber sehr beständige Salze liefernde Auramin (VIII) (NR_2 am zentralen C-Atom) mit dem unbeständigen, aber blauen Dichlorid des Michlerschen Ketons (IX) (Cl am zentralen C-Atom). Auch die tief violettrote Halochromie der Benzilsäure wird verständlich (anti-auxochrom $-COOH$ am zentralen C) usw.



Da wiederholt gezeigt wurde, daß z. B. in Pyreniumsalzen (vergl. Formel VIII und IX) die α - und γ -C-Atome als Koordinations-Zentren gleichwertig sind, die ringschließenden Auxochrome sich also unmittelbar (bzw. sehr nahe) am zentralen C-Atom befinden, ist es recht wahrscheinlich, daß die ionen-stabilisierende und hypsochrome Wirkung eines ringschließenden Auxochroms auf denselben Ursachen beruht, wie diejenige z. B. der NH_2 -Gruppe im Auramin¹⁵⁾.

¹³⁾ W. Diltthey u. R. Wizinger, l.c. Für die Charakterisierung als Auxochrom genügt es, wenn eine dieser Wirkungen vorhanden ist.

¹⁴⁾ B. 58, 1653 [1925].

¹⁵⁾ Schon die Acetylierung des Auramins hebt die ganze Wirkung auf, die Salze werden unbeständig und violett.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die frei zur Geltung kommende NR_2 -Gruppe in aromatischer Bindung wirkt in Ionen ¹⁶⁾ in der Regel stärker bathochrom als eine gleichständige OR-Gruppe. Sechsring-schließende oder unmittelbar am Zentralatom befindliche NR-, O-, S-Atome oder Gruppen haben zwar hypsochrome oder nur noch schwach bathochrome Wirkung, behalten aber ihren Auxochrom-Charakter, da sie in Kationen ionen-stabilisierend wirken.

Den Assistenten, Hrn. Dr. Quint und Dr. Schommer danken wir für geschickte Hilfe bei dieser Arbeit.

260. Fritz Mayer, Otto Stark und Karl Schön¹⁾: Über 1.4-Dioxyverbindungen des 2-Acetyl-anthrachinons aus 4-Acetyl-phthalsäure.

(Eingegangen am 30. Juli 1932.)

Für den Kermesfarbstoff ist die Struktur eines 1.3.4.6-Tetraoxy-8-methyl-5-carboxy-2-acetyl-anthrachinons festgestellt worden, für den Farbstoff Lac-dye läßt sich aus den unabgeschlossenen Arbeiten von Dimroth und Goldschmidt eine Anthrachinon-keton-Formel in Erwägung ziehen. Es erschien deshalb von Interesse, gegenüber diesen Naturfarbstoffen die Eigenschaften einfacher, bisher noch unbekannter Oxyverbindungen des 2-Acetyl-anthrachinons kennen zu lernen, und festzustellen, welche Farbänderung die Einführung einer β -ständigen Acetylgruppe in das Chinizarin-Molekül bewirkt. Mit Hilfe der 4-Acetyl-phthalsäure haben wir u. a. das 2-Acetyl-5.8-dioxy-anthrachinon aufgebaut. Die Lösungsfarbe ist gegenüber dem Chinizarin (in konz. Schwefelsäure) von rosafarben nach rotviolett verschoben, während Kermes, den wir der Freundlichkeit von H. Dimroth verdanken, noch etwas mehr bläulich ist. Die Absorptionsbanden der drei Verbindungen in Alkohol liegen, an einem einfachen Spektroskop beobachtet, bei Chinizarin Maximum etwa 516 $\text{m}\mu$ und 505 $\text{m}\mu$, bei 2-Acetyl-5.8-dioxy-anthrachinon Maximum etwa 530 $\text{m}\mu$ und 505–496 $\text{m}\mu$, bei Kermes Maximum etwa 535 $\text{m}\mu$ und 495–460 $\text{m}\mu$. Demnach sind die Maxima des Chinizarins in den beiden Acetylverbindungen nach der blauen Seite des Spektrums verschoben, während noch ein neues, bei 530 $\text{m}\mu$ bzw. 535 $\text{m}\mu$ hinzutritt. Trotz der erheblichen Unterschiede zwischen der Konstitution unseres Produktes und Kermes ist die Wirkung der Acetylgruppe ziemlich gleichmäßig.

Synthesen in dieser nunmehr mit gewisser Beschränkung zugänglichen Verbindungsklasse sind von dem Besitz von 4-Acetyl-phthalsäure ab-

¹⁶⁾ Daß in nicht-ionoiden Körpern diese Auxochrome keine wesentliche Wirkung haben, wurde schon Journ. prakt. Chem. [2] 109, 274 [1925] gezeigt.

¹⁾ betreffs Einzelheiten vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von Karl Schön, Frankfurt a. M.