

### Stufenweise Spaltung und Reduktion von $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin.

1 g  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin wurde in 50 ccm Alkohol mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. am absteigenden Kühler erhitzt, das Destillat in 50 ccm einer frischen 2.0-n. Natriumsulfitlösung aufgefangen. Beim Titrieren der Sulfitlösung mit 1.0-n. Salzsäure und Rosolsäure als Indicator wurden 2.90 ccm verbraucht, entsprechend einer Menge von 0.127 g Acetaldehyd. Theoretisch berechnet sich aus dem 1 g  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin eine Menge von 0.156 g Acetaldehyd, so daß etwa 80% wieder gewonnen wurden.

Der Destillationsrückstand wurde mit 6 g Zinkstaub versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. In die heiß filtrierte Lösung wurde nach dem Vertreiben des Alkohols unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. So konnten 0.62 g 4-Amino-benzanilid vom Schmp. 137° gewonnen werden, d. h. etwa 82% d. Theorie.

Das gewonnene 4-Amino-benzanilid wurde, in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 6 g Zinkstaub und 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure erhitzt, während binnen  $\frac{3}{4}$  Stdn. eine Lösung von 0.20 g Acetaldehydammoniak in 20 ccm Wasser hinzutropfte. Bei weiterer Behandlung mit Ammoniak usw. wurden 0.57 g unreines 4-Äthylamino-benzanilid erhalten, die nach dem Umkrystallisieren des Schmp. 135° aufwiesen und mit einer Probe des synthetischen *p*-Äthylamino-benzanilids gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Auf die Menge des angewendeten  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins berechnet ist das eine Ausbeute von etwa 67%.

-----

### 262. Ernst Weitz und Fritz Schmidt\*): Über merichinoide Verbindungen.

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

(Eingegangen am 19. November 1942.)

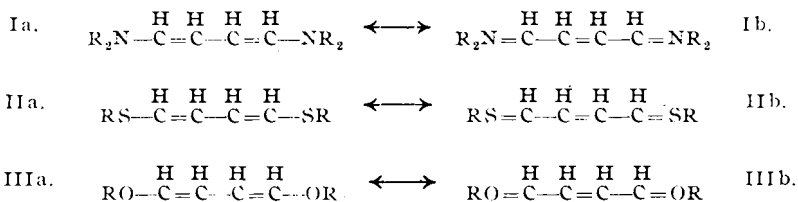
Wie in früheren Mitteilungen gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, sind die merichinoiden Verbindungen, z. B. die von den *p*-Phenylendiaminen abgeleiteten sogen. Wursterschen Salze, ebenso wie die analogen Dipyridiniumsalze, als einfach-molekulare Monosalze, z. B. Monohalogenide, zweiwertiger Ammoniumradikale aufzufassen, bei denen das Anion gleichmäßig zu beiden basischen Gruppen des Kations gehört, die (einfache) positive Ladung also — im Zeitdurchschnitt — gleichmäßig über diese beiden Gruppen verteilt ist<sup>2)</sup>.

\*) Dissertat. Gießen 1939 (D 26).

<sup>1)</sup> E. Weitz u. K. Fischer, B. **59**, 432 [1926]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 542 [1928].

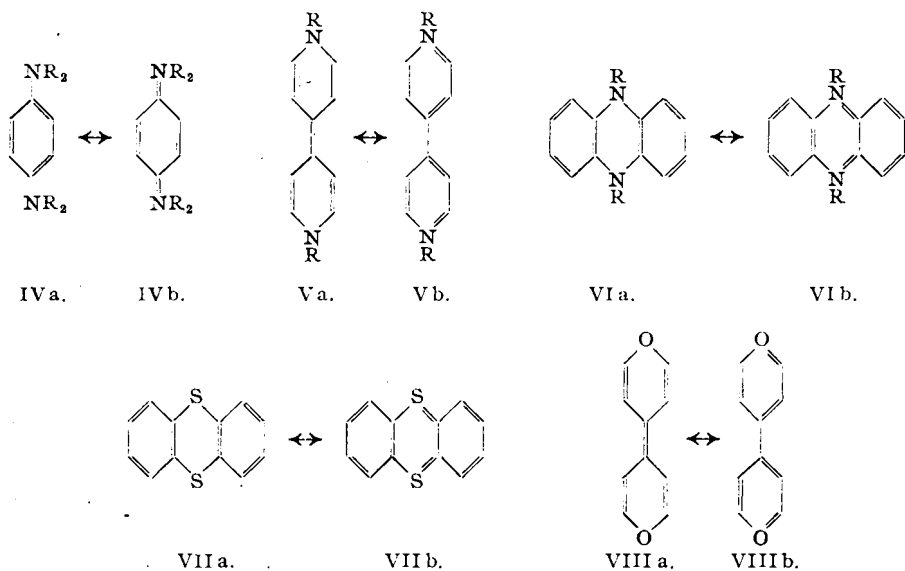
<sup>2)</sup> Eine solche durch Oszillieren eines Elektrons hervorgerufene Verteilung des Ladungs- bzw. Oxydationszustandes ist nur bei Salzen möglich; wollte man sie auf gewöhnliche Chinhydrone oder auf sogen. „Chinhydronebasen“ (z. B. Verbindungen von *p*-Phenylendiaminen mit den zugehörigen Diimiden) übertragen, so müßte man annehmen, daß ganze Atome über größere Entfernung hin oszillieren, was allen Erfahrungen widerspricht; s. dazu B. **59**, 436 [1926].

Zweiwertige Ammoniumradikale (Diradikale), in denen eine derartige Ladungsverteilung möglich ist, liegen vor in solchen Diaminen, deren N-Atome durch eine gerade Anzahl von Methingruppen, d. h. von abwechselnd einfach und doppelt gebundenen oder von aromatischen C-Atomen, getrennt sind (z. B. von der Formel Ia) und die in ihrer valenztautomeren Form Ib, d. h. bei alternierender Vertauschung<sup>3)</sup> der einfachen und der doppelten Bindungen, zwei vierwertige, ammoniumartige N-Atome aufweisen:



Ganz analoge Thionium- bzw. Oxonium-Diradikale liegen vor in den entsprechenden Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen IIa und b sowie IIIa und b.

Als Beispiele aus der Reihe der hierher gehörenden „Kation-Diradikale“ seien, außer den bereits erwähnten *p*-Phenylendiaminen (bzw. *p*-Phenylendiimonium-Radikalen, IVa und b) und den Dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridylen (Dipyridinium-Diradikalen, Va und b), noch die Dihydrophenazine (Phenaz-dionium-Radikale, VIa und b) angeführt sowie aus der Reihe



<sup>3)</sup> Die nahe Beziehung der beiden Formeln Ia und Ib ergibt sich bei der Betrachtung der „Nebenvalenzformel“  $\text{R}_2\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{NR}_2$ ; s. dazu u. a. E. Weitz u. Mitarbb., B. 55, 399, 2864 [1922], 57, 153 [1924].

der S- und O-Verbindungen die Thianthrene (Dithionium-Radikale, VIIa und b) und die Dipyrylium-Diradikale, VIIa und b<sup>4)</sup>.

Die jeweils zusammengehörigen Formeln a und b stehen im Verhältnis der Valenztautomerie (Mesomerie), d. h. der wahre Zustand der betr. Verbindungen liegt irgendwo zwischen den beiden, nur die Extremformen darstellenden Symbolen a und b<sup>5)</sup>. Die Verbindungen IV—VIII, die, wie z. B. die Dihydro-dipyridyle V, z. Tl. weitgehend das Verhalten von „metall-ähnlichen“ Kation-Radikalen zeigen<sup>6)</sup>, sind also trotz allem keine vollkommen freien Diradikale mit ganz ungebundenen Elektronen<sup>7)</sup>; der Befund, daß sie nicht paramagnetisch sind<sup>8)</sup>, ist daher nicht überraschend. Um Mißdeutungen der früher von uns, z. B. für die Vertreter der Dipyridinium-Reihe (V), angewandten Bezeichnung (Di-)Radikale abzustellen, gebrauchen wir daher für solche Verbindungen, deren eine valenztautomere Extremform ein (Di-)Radikal ist, neuerdings den Namen quasi-(Di-)Radikale<sup>9)</sup>.

Diese zweiwertigen quasi-Radikale können, genau wie zweiwertige Metalle, zwei einwertige Säurereste binden unter Bildung von „Dionium“-Salzen; sie können sich aber auch, wie etwa das Kupfer, mit nur einem Säurerest verbinden zu Monosalzen (Chlorüren, Bromüren usw.), eben den merichinoiden Salzen, die man entweder durch unvollständige<sup>10)</sup> Oxydation der Diradikale oder durch partielle Reduktion der Disalze oder schließlich, wie CuCl aus Cu + CuCl<sub>2</sub>, durch Kombination von Diradikal und Disalz darstellen kann und deren bekannteste Vertreter die von R. Willstätter und J. Piccard<sup>11)</sup> näher untersuchten und als (dimolekulare) Chinhydrone (aus je 1 Mol. *p*-Phenylendiimonium-Salz und *p*-Phenylendiamin) formulierten Wursterschen Salze sind. Da diese Salze im Gegensatz zu anderen Chinhydronen beim Verdünnen ihrer Lösungen keine Farbaufhellung oder Ver-

<sup>4)</sup> Monosalze (d. h. merichinoide Salze) eines solchen Dipyrylium-Diradikals liegen höchstwahrscheinlich vor in den von A. v. Baeyer u. J. Piccard, A. **384**, 209 [1911]; **407**, 346 [1915], durch Reduktion von Dimethylpyron in Eisessig-Lösung mit Mg erhaltenen violetten Salzen; v. Baeyer u. Piccard geben für das Perchlorat (der Tetramethylverbindung) die Formel C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Cl an; ein merichinoides Perchlorat entspräche der Formel C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl. Vergl. dagegen F. Arndt u. Mitarbb., B. **56**, 2406 [1926]; **57**, 1903 [1924].

<sup>5)</sup> Es ist also nicht so, daß — wie im Fall der gewöhnlichen Tautomerie — bei einer durch die Symbole a und b darstellbaren Verbindung x% in der Form a und (100—x)% in der Form b vorliegen, sondern die ganze Substanz befindet sich in einem zwischen a und b liegenden (u. U. noch durch verschiedene Elektronenformeln ausdrückbaren) Zustand; vergl. E. Weitz u. Th. König, B. **55**, 2868 [1922]; E. Weitz u. K. Fischer, B. **59**, 435 [1926].

<sup>6)</sup> Dies metallähnliche Verhalten zeigt sich besonders schön bei gewissen Thianthrenen, z. B. dem 3,7-Dimethoxy-thianthren, das mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie ein relativ edles Metall, unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung und Bildung von Thioniumsalz reagiert; allerdings geht es dabei nur in die Oxydationsstufe 1 (nicht 2) über, d. h. es entsteht das tieflaue merichinoide Hydrogensulfat (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>H. Vergl. K. Fries u. E. Engelbertz, A. **407**, 200, 218 [1915]; dort ist das Salz natürlich noch dimolekular formuliert.

<sup>7)</sup> Darauf haben E. Weitz u. K. Fischer, B. **59**, 435 [1926], nachdrücklich hingewiesen.

<sup>8)</sup> Vergl. dazu Eug. Müller u. W. Wiesemann, B. **69**, 2158 [1936].

<sup>9)</sup> Ztschr. Elektrochem. **47**, 71 [1941].

<sup>10)</sup> Die vollständige Oxydation zu den Disalzen ist manchmal, wenn die quasi-Diradikale zu edel sind, kaum möglich.

<sup>11)</sup> B. **41**, 1458 [1908].

schwinden der Farbe unter Zerfall in die „Komponenten“ zeigen, also besonders beständig erscheinen, wurden sie von R. Willstätter und J. Piccard<sup>11)</sup> als sogen. „merichinoide“ Verbindungen, in denen eine eigenartige „Verteilung“<sup>12)</sup> des chinoiden Zustands über beide Komponenten“ angenommen wird, von den anderen Chinhydrone unterschieden. Piccard<sup>13)</sup> hat auch schon die für ein Chinhydron sehr auffällige Tatsache festgestellt, daß es in Lösungen keine unsymmetrischen merichinoiden Verbindungen (etwa aus dem Diimoniumsalz des Di-methyl-*p*-phenylendiamins und freiem Tetramethyl-*p*-phenylendiamin) gibt. Diese beiden Merkwürdigkeiten erscheinen als selbstverständlich, nachdem durch Mol.-Gew.-Bestimmungen einwandfrei festgestellt ist<sup>14)</sup>, daß die merichinoiden Salze monomolekular, also gar keine Chinhydrone sind.

Auf Grund spektrochemischer Betrachtungen hat schon A. Hantzsch<sup>14a)</sup> einmal eine (allerdings unsymmetrische) monomere Formel der Merichinone als „wenigstens diskutabel“ erachtet; der Beweis durch Mol.-Gew.-Bestimmung scheiterte jedoch an der Zersetzlichkeit der Verbindungen.

Ihrer Zusammensetzung nach sind die merichinoiden Salze echte Radikale, d. h. sie enthalten eine ungerade Zahl von Valenzelektronen bzw. 1 freies, ungebundenes Elektron. Damit steht im Einklang, daß sie nach Untersuchungen von H. Katz<sup>15)</sup>, R. Kuhn<sup>16)</sup> und Eugen Müller<sup>17)</sup> paramagnetisch sind. Danach könnte es auffällig erscheinen, daß z. B. die Wursterschen Salze, ebenso die merichinoiden Salze der Phenazin- und Thianthren-Reihe, in ihrem chemischen Verhalten gar nicht radikalartig, d. h. nicht besonders oxydierbar sind. Dies wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß — worauf E. Weitz und Mitarbeiter<sup>18)</sup> nachdrücklich hingewiesen haben — die merichinoiden Salze eine ganz selbständige, zwischen den (quasi-)Diradikalen und den Disalzen stehende mittlere Oxydationsstufe sind. In der Dipyridinium-Reihe sind die „Diradikale“ äußerst oxydabel, unedel, die Disalze elektrochemisch ziemlich indifferent und die Monosalze dementsprechend noch recht oxydabel. Die Wursterschen Salze hingegen stehen zwischen den viel weniger oxydablen, also „edleren“ *p*-Phenyldiaminen und den stark oxydierend wirkenden Diimoniumsalzen; so ist es durchaus natürlich, daß sie keine auffällige Oxydierbarkeit, d. h. nicht das chemische Verhalten eines „Radikals“ zeigen; sie reagieren dagegen mit Stickoxyd, dem von Wieland aufgefundenen allgemeinen Radikal-Reagens<sup>19)</sup>.

<sup>12)</sup> Eine solche Verteilung des Oxydationszustandes besteht tatsächlich, aber nicht zwischen 2 Komponenten, sondern zwischen den 2 Hälften eines Moleküls.

<sup>13)</sup> A. 381, 351 [1911]. Wenn Piccard dann jedoch meint, in festem Zustand seien unsymmetrische merichinoide Verbindungen wohl bekannt, so verwechselt er hier merichinoide Verbindungen und gewöhnliche Chinhydrone; nur von letzteren gibt es in festem Zustand unsymmetrische Vertreter, in denen also die eine Komponente nicht das Reduktionsprodukt der anderen ist.

<sup>14)</sup> E. Weitz u. K. Fischer, B. 59, 432 [1926]; s. ferner K. Fischer, Dissertat. Halle 1926; H. W. Schwechten, Dissertat. Halle 1927.

<sup>14a)</sup> B. 49, 519 [1916].

<sup>15)</sup> Ztschr. Physik 87, 238 [1933].

<sup>16)</sup> Naturwiss. 48, 808 [1934].

<sup>17)</sup> B. 69, 2164 [1936]; vergl. auch Angew. Chem. 51, 657 [1938].

<sup>18)</sup> B. 57, 160 [1924]; 59, 435 [1926].

<sup>19)</sup> Näheres darüber später; vergl. K. Fischer, Dissertat. Halle 1926, S. 23.

Im übrigen muß streng unterschieden<sup>20)</sup> werden zwischen Kation-Radikalen, wie es die im vorstehenden behandelten zweiwertigen Ammonium-, Thionium- usw. quasi-Radikale sind, und sogen. Anion-Radikalen, wie sie z. B. im *p*-Benzochinon und seinem Diimid sowie im *p*-Dinitro-benzol usw. vorliegen. Diese letzteren haben nicht das „Bestreben“, oxydiert zu werden, sondern sie sind leicht reduzierbar, also geneigt, 2 Atome oder Alkalimetall usw. aufzunehmen; auch sie können gegebenenfalls, d. h. bei passendem  $p_H$ , zunächst nur ein Atom H oder Alkalimetall binden, wodurch dann Salze mit merichinoidem Anion entstehen<sup>21)</sup>.

Wenn die merichinoiden Salze eine selbständige Oxydationsstufe sind, die sowohl bei der Oxydation der quasi-Diradikale wie bei der Reduktion der Disalze durchlaufen wird<sup>22)</sup>, so muß der Spannungsverlauf bei der potentiometrischen Titration der Diradikale oder der Disalze ein anderer sein, als wenn es nur eine Oxydationsstufe, nämlich die der Disalze gäbe; man kann daher, wie L. Michaelis<sup>23)</sup> gezeigt hat, die Bildung von merichinoiden (radikalartigen) Salzen als Zwischenstufen auch an der Gestalt der Titrationskurve erkennen. Für die quantitative Bestimmung von Merichinon neben quasi-Diradikal oder Disalz eignet sich am besten die magnetochemische Messung<sup>24)</sup>.

In den bisher bekannten Verbindungen mit merichinoidem Kation ist das Zentrum jeder der beiden kationischen Gruppen ein N-, S-, O- oder As-Atom. Merichinoide Salze, die sich von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, in denen also C-Atome der Sitz der positiven Ladung sind, kennt man bisher nicht. Ein Kohlenwasserstoff, der nach seiner Konstitution für die Bildung solcher Salze geeignet erscheint, der also in einer Diradikalform und in einer damit valenztautomerer „chinoiden“ Form ausgedrückt werden kann, liegt vor in dem orangefarbenen Tetraphenyl-*p*-xylylen von J. Thiele und H. Balhorn<sup>25)</sup> (IXa, worin  $Ar = C_6H_5$ ), für das die Formel eines doppelten Triphenylmethyls (IXb) zwar erwogen, jedoch schließlich aufgegeben worden ist, weil sein Radikal-Charakter, verglichen mit dem des Triphenylmethyls, doch zu wenig ausgesprochen ist: die Oxydation

<sup>20)</sup> Vergl. dazu E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 539 [1928]; **47**, 70 [1941].

<sup>21)</sup> E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 543 [1928]; dort ist die Existenz solcher Verbindungen vorausgesetzt. L. Michaelis, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 202 [1938], hat dann die Bildung eines Salzes mit merichinoidem Anion bei der Reduktion von phenanthrenchinon-3-sulfonsaurem Na in alkalischer Lösung durch magnetochemische Messung nachgewiesen.

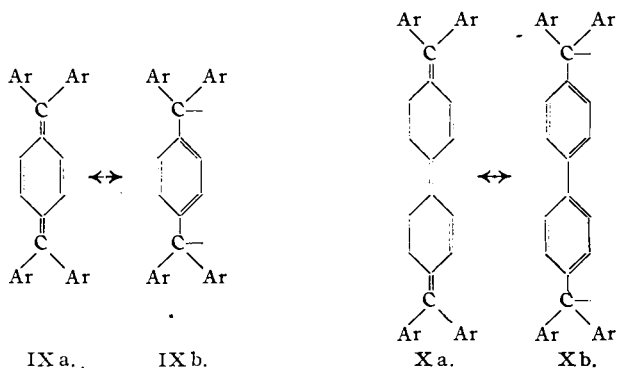
<sup>22)</sup> So für den Fall der Kation-Diradikale, bei den Anion-Diradikalen ist es gerade umgekehrt.

<sup>23)</sup> Naturwiss. **19**, 461 [1931]; s. ferner u. a. Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2953 [1931]; **55**, 1481 [1933]; Biochem. Ztschr. **255**, 66 [1932]; Chem. Reviews **16**, 243 [1935]. Der von Michaelis im Zusammenhang mit dieser Feststellung (5 Jahre, nachdem wir die Natur der merichinoiden Salze einwandfrei durch Mol.-Gew.-Bestimmungen aufgeklärt hatten) eingeführte neue Ausdruck *Semichinone*, der leider auch in der deutschen Literatur Eingang gefunden hat, ist überflüssig und irreführend. Die — von Willstätter u. Piccard für Verbindungen vom Typ der Wursterschen Salze angewandte und von uns klar definierte — Bezeichnung Merichinon ist später vielfach auch für gewöhnliche Chinhydrone mißbraucht worden, indem das Wort merichinoid als teilweise chinoid aufgefaßt wurde, während es nach Willstätter u. Piccard „verteilt chinoid“ bedeuten soll. „Teilweise chinoid“ sind fast sämtliche Chinhydrone!

<sup>24)</sup> Vergl. z. B. Fußn. 21.

<sup>25)</sup> B. **37**, 1463 [1904].

an der Luft verläuft im allgemeinen recht langsam<sup>26)</sup>. Wesentlich ungesättigter verhalten sich das tief rotviolette Diphenylen-(4,4')-bis-diphenylmethyl oder Tetraphenyl-biphenochinodimethan (Xb bzw. a, worin  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) von A. E. Tschitschibabin<sup>27)</sup> und die entsprechende tiefblaue Dibiphenyl-Verbindung (Xb und a, worin  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ) von W. Schlenk und M. Brauns<sup>28)</sup>, die daher als vollkommene Diradikale aufgefaßt worden sind.



Diese Anschauung ist dann schwer erschüttert worden durch die Feststellung von E. Müller und J. Müller-Rodloff<sup>29)</sup>, daß die Kohlenwasserstoffe der Strukturen IX und X sämtlich diamagnetisch sind. Nach dem, was oben bei den Dipyridinium-quasi-Diradikalen gesagt worden ist, bedeutet das Fehlen des Paramagnetismus jedoch nur, daß die betr. Verbindungen nicht zwei vollkommen freie Elektronen enthalten, daß sie also keine echten Diradikale sind, sondern quasi-Diradikale, in denen der wahre Absättigungszustand zwischen den beiden valenztautomeren Extremformen a und b liegt. Auch für das Tetraphenyl-*p*-xylylen IXa muß bei der erfahrungsgemäßen Kumulierung des ungesättigten Zustands an den Enden einer Kette von konjugierten Doppelbindungen und dem sicher sehr großen Einfluß der vier Phenylreste auf die beiden Methyl-C-Atome eine solche Valenztautomerie zwischen IXa und b angenommen werden, wenn auch hier der Zustand sicherlich stark nach der Chinon-Seite (a) hin liegt<sup>30)</sup>.

Das Tetraphenyl-*p*-xylylen reagiert mit  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  momentan unter Bildung der Dihalogenide XI, es fungiert also offenbar als kationisches quasi-Diradikal; die Frage, ob es als solches imstande ist, merichinoide Salze zu bilden, war daher von grundsätzlichem Interesse.

Gibt man den Kohlenwasserstoff in einem organischen Lösungsmittel mit seinem Dichlorid oder Dibromid (XI) zusammen, so tritt keinerlei Farbänderung ein; die beiden Komponenten treten also nicht zu einem Chinhydron zusammen; sonst müßte ja auch bei der Addition von Halogen an das Xylylen zwischendurch eine tiefere Farbe auftreten! Eine merichinoide Verbindung kann auch nicht entstehen, denn die Tetraphenyl-

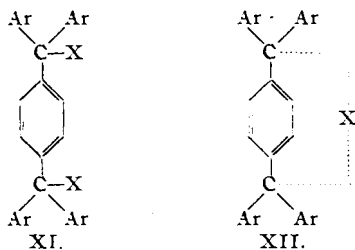
<sup>26)</sup> Vergl. dazu G. Wittig u. H. Kröhne, A. **529**, 142 [1937].

<sup>27)</sup> B. **40**, 1810 [1907].

<sup>28)</sup> B. **48**, 716 [1915].

<sup>29)</sup> A. **517**, 134, 140 [1935]; B. **68**, 1277 [1935].

<sup>30)</sup> S. dazu auch G. Wittig u. A. Klein, B. **69**, 2087 [1936]; G. Wittig u. R. Wietbrock, A. **529**, 162 [1937]; B. Eistert, B. **69**, 2393 [1936].



xylylen-dihalogenide sind ebenso wie das Triphenylchlormethan nicht heteropolar, und es gibt ja nur heteropolare (meist salzartige) merichinoide Verbindungen.

Ein Lösungsmittel, in dem organische Halogenide ionisiert sind, ist, wie zuerst Walden<sup>31)</sup> gefunden, flüssiges Schwefeldioxyd; diese Ionisation zeigt sich beim Triphenylchlormethan und ebenso beim Dichlorid des Tetraphenyl-*p*-xylylens daran, daß die Lösungen in SO<sub>2</sub> dieselbe gelbe Farbe aufweisen wie die Lösungen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw., die bekanntlich das Kation Triphenylmethyl bzw. das entsprechende 2-wertige Kation enthalten. Die Lösung des freien Xylylens in flüssigem SO<sub>2</sub> ist braungelb. Gießt man sie mit der gelben SO<sub>2</sub>-Lösung des Dichlorids zusammen, so tritt sofort eine intensive braunrote Färbung auf; Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen SO<sub>2</sub> verursacht (bei senkrechter Durchsicht) keine Farbaufhellung. Daraus folgt, daß die tieffarbige Lösung das merichinoide Monochlorid XII enthält, in dem natürlich wie bei den Dipyridinium-Monosalzen die positive Ladung gleichmäßig über die beiden Methyl-C-Atome verteilt anzunehmen ist.

Eine Isolierung des merichinoiden Chlorids oder Bromids ist bisher nicht gelungen; beim Abdampfen des SO<sub>2</sub> entsteht durch Disproportionierung stets ein Gemisch von dem gelben Kohlenwasserstoff und farblosem Dihalogenid. Daß in der SO<sub>2</sub>-Lösung der beiden Komponenten nicht irgendein neues Kondensationsprodukt (unter C—C-Verknüpfung) entstanden ist, folgt u. a. daraus, daß die braunrote Lösung mit Chlor sofort unter Bildung des Dichlorids und entsprechender Farbaufhellung reagiert. Die tieffarbige Lösung des merichinoiden Salzes (Monohalogenids) kann auch durch vorsichtiges Überleiten von Chlor (oder Brom-Dampf) über die SO<sub>2</sub>-Lösung des Xylylens erhalten werden; ein Überschuß verwandelt sofort in das Dihalogenid. Bei der Einwirkung von Metall (Cu, Ag oder Zn) auf die SO<sub>2</sub>-Lösung des Dichlorids tritt ebenfalls zunächst die tiefe Farbe des Monochlorids auf, die dann bei weiterer Reduktion der braungelben Farbe des Xylylens weicht.

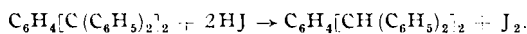
Die Versuche wurden meist bei etwa —10° (in der Nähe des Siedepunkts des SO<sub>2</sub>) ausgeführt. Kühlt man die SO<sub>2</sub>-Lösung des Monochlorids auf —78° (mit CO<sub>2</sub>-Aceton), so tritt starke Aufhellung ein; deren Ursache ist noch unklar.

Wie mit Chlor oder Brom reagiert das Xylylen in der SO<sub>2</sub>-Lösung auch mit Jod unter Bildung eines merichinoiden „Jodürs“ von intensiv roter Lösungsfarbe. Ein Überschuß bewirkt aber hier keinerlei Aufhellung; offenbar ist das Tetraphenyl-xylylen ein so edles Kation-Radikal, daß es (ebenso wie z. B. das Cu) kein Dijodid mehr gibt<sup>32)</sup>. Im übrigen ist es ja nicht nur oxydier-

<sup>31)</sup> B. **35**, 2029 [1902].

<sup>32)</sup> Auch das Triphenylmethyljodid ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur schon zu 20 % dissoziiert: M. Gomberg, B. **35**, 1827 [1902].

bar, sondern auch reduzierbar<sup>33)</sup> (wirkt also oxydierend) und reagiert in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit HJ glatt unter Freiwerden von 2 Atomen Jod:



Schließlich läßt sich das Xylylen in SO<sub>2</sub>-Lösung bei vorsichtiger Dosierung auch durch BleiIV-acetat oder wasserfreies FeCl<sub>3</sub> zu den braunroten merichinoiden Salzen oxydieren.

An klar filtrierten<sup>34)</sup>, allerdings ziemlich verdünnten SO<sub>2</sub>-Lösungen des Monochlorids (aus Xylylen + Dichlorid) machten wir die Beobachtung, daß sie sich beim Durchleiten von Sauerstoff überraschend schnell (10 ccm Lösung innerhalb weniger Sekunden) unter Verschwinden der Merichinon-Farbe oxydieren. Auch die SO<sub>2</sub>-Lösung des Xylylens ist oxydabel (unter Bildung von Peroxyd); die Oxydation verläuft aber (bei gleicher Konzentration) mehr als 100-mal langsamer. Es liegt nahe, die große (offenbar auf einer besonders kleinen Aktivierungsenergie beruhende) Oxydationsgeschwindigkeit des merichinoiden Salzes darauf zurückzuführen, daß es auch seiner Zusammensetzung nach wirklich radikalartig ist. In der Dipyridinium- und in der *p*-Phenylendiamin-Reihe liegt die Oxydierbarkeit (das Redox-Potential) der Monosalze zwischen derjenigen der quasi-Diradikale und der der Disalze (s. oben); daß dies beim Tetraphenyl-*p*-xylylen anscheinend<sup>35)</sup> nicht der Fall ist, könnte damit zusammenhängen, daß hier der wahre Absättigungszustand des quasi-Diradikals sehr weit nach der chinoiden Seite hin liegt.

Ganz so einfach liegen aber die Verhältnisse doch nicht; leitet man nämlich Sauerstoff durch eine SO<sub>2</sub>-Lösung des Xylylens bei Gegenwart von Natriumbromid, so verläuft die Oxydation — erkennbar am Auftreten und Wiederverschwinden der Merichinon-Farbe — viel schneller als bei Abwesenheit von NaBr, etwa innerhalb 1/2 Minute. Dabei entsteht neben Peroxyd auch Dibromid, das auf Zusatz neuen Xylylens sofort wieder die tiefe Färbung des Monobromids erzeugt; Peroxyd (das also nicht heteropolar ist) und Xylylen bilden zusammen kein Merichinon.

Im Gegensatz zu den homoeopolaren und farblosen Triphenylmethylhalogeniden und den Tetraphenyl-xylylen-dihalogeniden sind die entsprechenden Nitrate, Perchlorate und Hydrogensulfate schon an sich heteropolar und farbig und geben (nicht nur mit SO<sub>2</sub>, sondern auch) mit geeigneten organischen Mitteln, z. B. vollkommen wasser- und alkoholfreiem<sup>36)</sup> Chloroform, farbige Lösungen. Das aus dem Tetraphenyl-xylylen-dichlorid durch doppelte Umsetzung mit AgClO<sub>4</sub> in Benzollösung darstellbare, in Benzol unlösliche Diperchlorat löst sich in absol. Chloroform mit braungelber Farbe; auf Zusatz von freiem Tetraphenyl-xylylen färbt sich diese Lösung sofort dunkel braunrot durch die Bildung des merichinoiden Monoperchlorats; nach dem, was oben ausgeführt ist, entspricht dies durchaus den Erwartungen.

Aber auch die Halogenide des Tetraphenyl-xylylens (wie die des Triphenylmethyls) werden heteropolar und farbig, wenn die Halogenatome

<sup>33)</sup> Entsprechend dem grundsätzlich amphoteren Charakter der ungesättigten C-Atome, der erst bei Einführung gewisser Substituenten ausgesprochen anionisch oder kationisch wird; vergl. dazu E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 539 [1928].

<sup>34)</sup> Dazu diente das im Versuchsteil beschriebene H-Rohr.

<sup>35)</sup> Eine potentiometrische Bestimmung steht noch aus.

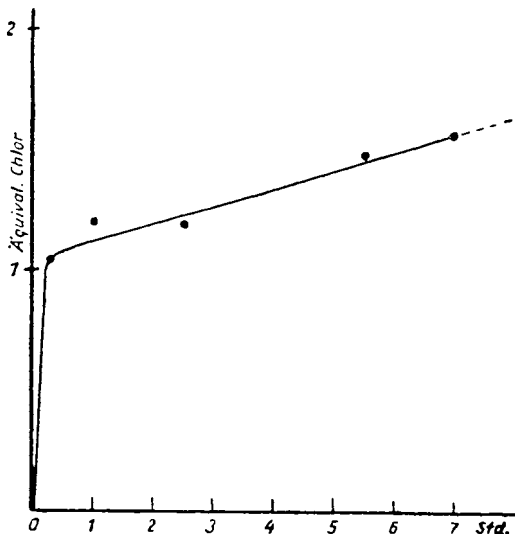
<sup>36)</sup> Schon durch wenig H<sub>2</sub>O oder Alkohol erleiden die Salze Hydrolyse bzw. Alkoholyse, wodurch Entfärbung eintritt.



durch geeignete Halogenmetalle wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  komplex gebunden werden und dadurch mehratomige Säurereste, vergleichbar denen der Sauerstoffsäuren, bilden. Die farblose Lösung des Xylylendichlorids in absol. Chloroform gibt mit  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{HgCl}_2$  sofort eine Gelbfärbung; setzt man dann freies Xylylen zu, so entsteht eine intensiv braunrote Lösung, in der offenbar das — bisher ebenfalls nicht in Substanz isolierte — merichinoide Zinkchlorid-Doppelsalz enthalten ist. Die gleiche braunrote Merichinon-Farbe tritt auf, wenn man die gelbe Lösung von Dichlorid + freiem Xylylen in Chloroform mit  $\text{ZnCl}_2$  versetzt, ferner bei vorsichtiger Oxydation des Xylylens mit Chlor in  $\text{ZnCl}_2$ -haltiger Chloroform-Lösung oder schließlich bei der Reduktion des Dichlorids in Chloroform mit Cu oder Zn; im letztgenannten Fall ist der Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  entbehrlich, da dies bei der Umsetzung entsteht.

Die durch Alkohol entfärbte, also nicht mehr heteropolare Chloroform- $\text{ZnCl}_2$ -Lösung des Dichlorids gibt mit dem Xylylen natürlich keine Merichinon-Färbung mehr, und die braunrote Chloroform-Lösung des komplexen Monochlorids wird auf Zusatz von Alkohol sofort gelb, unter Zersetzung des Merichinons und Rückbildung des freien Xylylens.

Wie in flüssigem  $\text{SO}_2$  wird das Monochlorid (als  $\text{ZnCl}_2$ -Komplex) auch in der Chloroform-Lösung sehr schnell durch Sauerstoff oxydiert, kleine Mengen verdünnter Lösung fast momentan; beim freien Xylylen (ohne und mit  $\text{ZnCl}_2$ ) verläuft die Oxydation viel langsamer. Die voll-



Abbild 1. Reduktion von Tetraphenyl-*p*-xylylen-dichlorid mit Zink in  $\text{ZnCl}_2$ -haltiger Chloroformlösung.

ständige Oxydation des komplexen Monosalzes, die wegen Entstehung des komplexen Disalzes nicht zur Entfärbung führt, kann leicht erkannt werden durch Zusatz von Alkohol: ist alles Monosalz oxydiert, so wird die Lösung farblos, andernfalls wird sie gelb durch Rückbildung von Xylylen.

Der zeitliche Verlauf der Reduktion des Dichlorids durch Zink in  $\text{ZnCl}_2$ -haltiger Chloroform-Lösung läßt sich leicht verfolgen, indem

man nach bestimmten Zeiten entnommene Proben des Reaktionsgemisches mit Chlor titriert. Die Kurve (Abbild. 1), die den Chlor-Verbrauch als Funktion der Reduktionsdauer darstellt, zeigt, wie nach der Bildung des Monosalzes (Verbrauch von 1 Äquiv. Chlor zur Rückoxydation) die Reduktionsgeschwindigkeit scharf absinkt. Dieser Versuch zeigt in eindrucksvoller Weise, daß in dem merichinoiden Salz eine ganz selbständige Oxydationsstufe vorliegt.

Wie das Tetra-phenyl-*p*-xylylen ist auch das Tetra-*p*-tolyl-, das Tetra-*p*-anisyl- und das Tetra-biphenyl-*p*-xylylen zur Bildung von merichinoiden Salzen befähigt; hierüber wird später berichtet.

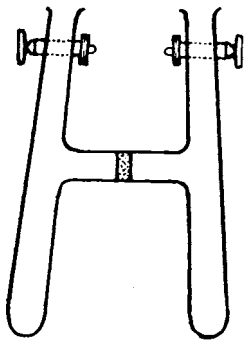
### Beschreibung der Versuche.

Das Tetraphenyl-*p*-xylylen und sein Dichlorid wurden nach der Methode von J. Thiele und H. Balhorn<sup>37)</sup> mit der von W. Madelung<sup>38)</sup> vorgesehenen Abänderung (Reduktion mit Zn statt mit Cu) dargestellt.

Die im allgemeinen Teil angeführten qualitativen Versuche bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

### Oxydationsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-*p*-xylylens und seines Monochlorids in SO<sub>2</sub>-Lösung.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit mußte die Lösung des Monochlorids unter O<sub>2</sub>-Ausschluß dargestellt und filtriert werden. Dazu diente das in Abbild. 2 abgebildete H-Gefäß<sup>39)</sup> aus starkwandigem Glas, dessen mittleres Rohr eine eingeschmolzene Glasfritte enthält, und dessen Schenkel nicht parallel, sondern unten weiter auseinander stehen, wodurch das Übergießen erleichtert wird. Die beiden Hähne haben weite Bohrungen zur bequemen Einführung der festen Substanzen und der Gaseinleitungsrohre (für SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>); die Hahnkücken sind durch Gummischeiben gegen Her-ausdrücken gesichert.



Abbild. 2 (1/4 natürl. Größe).

Man kondensiert durch Kältemischung in dem einen Schenkel etwa 10 ccm scharf getrocknetes SO<sub>2</sub>, läßt die Temperatur auf -10° steigen und trägt dann je 0.05 g Xylylen und Dichlorid ein; die entstandene tief braunrote Lösung wird durch die Fritte in den anderen Schenkel filtriert<sup>40)</sup>; beim Einleiten von O<sub>2</sub> tritt dann innerhalb weniger Sekunden Entfärbung ein.

Eine in der gleichen Weise bereitete, gesättigte und filtrierte SO<sub>2</sub>-Lösung (10 ccm) von Tetraphenylxylylen ohne Dichlorid färbt sich beim Einleiten von O<sub>2</sub> nur etwas schmutzigbraun, jedoch nicht braunrot, und enthält

<sup>37)</sup> B. 37, 1463 [1904].

<sup>38)</sup> Dissertat. Straßburg 1905 (D 13).

<sup>39)</sup> Ein ähnliches „Zwillings“-Rohr, ohne Hähne und Fritte, mit parallelen Schenkeln, hat L. Anschütz, B. 71, 1902 [1938], beschrieben; wir haben Hrn. Prof. Anschütz nach Erscheinen seiner Arbeit sofort eine Beschreibung unseres damals bereits vorliegenden H-Rohres übermittelt.

<sup>40)</sup> Die Verwendung filtrierter Lösungen ist nötig, da ungelöste Teilchen des in SO<sub>2</sub> schwer löslichen Xylylens sich nachträglich unter Entstehung neuen Monochlorids lösen.

nach 15 Min. noch viel unverändertes Xylylen, daran erkennbar, daß auf Zusatz von Dichlorid die Farbe des Monochlorids auftritt.

Bei der Einwirkung von  $O_2$  auf die Lösung von Xylylen in NaBr-haltigem  $SO_2$  (ebenfalls im H-Rohr) erreichte die schnell auftretende braunrote Merichinon-Färbung nach etwa 20 Sek. ihr Maximum; nach weiteren 10 Sek. war die Oxydation (von 10 ccm gesättigter Xylylen-Lösung) beendet und die Farbe hellgelb.

Zeitlicher Verlauf der Reduktion von Tetraphenyl-*p*-xylylen-dichlorid in  $ZnCl_2$ -haltiger Chloroform-Lösung mit Zink.

3.00 g Dichlorid wurden in 250 ccm absol. Chloroform, das mit wasserfreiem  $ZnCl_2$  heiß gesättigt war, gelöst und nach Zusatz von 6 g Zinkwolle in  $N_2$ -Atmosphäre im Sieden erhalten. Zu bestimmten Zeiten wurden je 25 ccm (entsprechend 0.30 g angewandten Dichlorids) mit einer Pipette entnommen und — in  $N_2$ -Atmosphäre — mit einer Lösung von Chlor in reinem trockenem  $CCl_4$  (enth. 0.0027 g  $Cl_2$  in 1 ccm) titriert. Die vollständige Rückumwandlung in Dichlorid läßt sich ungefähr am Farbumschlag der blutroten Lösung nach Gelborange erkennen, genauer, wenn man mit einem Glasrohr einige Tropfen Lösung aus dem Titriergefäß entnimmt und auf ein mit absol. Alkohol getränktes Filtrierpapier bringt; wenn die Oxydation quantitativ ist, wird die Probe entfärbt.

Auf 0.30 g Dichlorid würden bei vollständiger Reduktion zum Xylylen 16.4 ccm (= 2 Äquiv.), bei Reduktion zum Monochlorid 8.2 ccm (= 1 Äquiv.) Chlor-Lösung verbraucht werden. Der gefundene Verbrauch betrug:

|               |  |
|---------------|--|
| nach 15 Min.  | 8.5 ccm $Cl_2$ -Lösung = 1.04 Äquiv. Cl  |
| nach 60 Min.  | 9.8 ccm $Cl_2$ -Lösung = 1.19 Äquiv. Cl  |
| nach 150 Min. | 9.7 ccm $Cl_2$ -Lösung = 1.18 Äquiv. Cl  |
| nach 330 Min. | 11.9 ccm $Cl_2$ -Lösung = 1.45 Äquiv. Cl |
| nach 420 Min. | 12.5 ccm $Cl_2$ -Lösung = 1.52 Äquiv. Cl |

Die Werte sind in der Kurve (Abbild. 1) zusammengefaßt.

### 263. Adolf Butenandt, Walter Friedrich und Lieselotte Poschmann: Über Lumi-oestron, II. Mitteil.\*): Die Bestrahlung von Oestron mit monochromatischem Ultraviolett-Licht.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, u. d. Institut für Strahlenforsch. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. November 1942.)

Wie vor einiger Zeit berichtet wurde\*), geht das Follikelhormon Oestron (I) unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes in das gut krystallisierte Lumi-oestron über. Aus chemischen Umwandlungen des Lumi-oestrone wurde geschlossen, daß diesem Betrachtungsprodukt sehr wahrscheinlich die Konstitution eines 13-*epi*-Oestrone zukommt\*). Somit ist durch die Ultraviolett-Bestrahlung im Oestron eine sterische Umlagerung an einem Kohlenstoffatom erfolgt, daß sich neben der — als chromophore Gruppe wirkenden — Carbonylgruppe befindet. Die früher durchgeführten Bestrahlungen des Oestrone erfolgten mit dem ungefilterten Licht einer Hanauer Quarzlampe und gestatteten somit

\*) I. Mitteil.: A. Butenandt, A. Wolff u. P. Karlson, B. 74, 1308 [1941].