

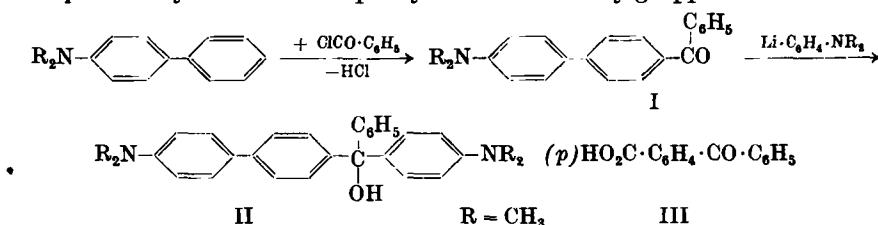
**143. Friedrich Klages und Hans-Joachim Manderla<sup>1)</sup>: Über einen Mono-biphenyl-bis-phenyl-methanfarbstoff<sup>2)</sup>**

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität München]  
(Eingegangen am 19. Dezember 1955)

Die Synthese des dem Malachitgrün folgenden nächsthöheren phenylenhomologen Farbstoffs dieser Reihe wird beschrieben und versucht, die Änderungen der Farbeigenschaften beim Übergang vom Malachitgrün zu seinen phenylenhomologen Derivaten mit Hilfe der Mesomerielehre zu erklären.

Bekanntlich hängt die Lage der langwelligsten Absorptionsbande eines Farbstoffs in erster Linie von der Zahl der zwischen auxochromer und anti-auxochromer Gruppe befindlichen konjugierten Doppelbindungen ab. Hierbei ist es, wie ein Vergleich des Malachitgrüns ( $\lambda_{\max} = 6100 \text{ \AA}$ ) mit einem Polymethinfarbstoff mit fünf konjugierten Doppelbindungen ( $\lambda_{\max} = \text{ca. } 7100 \text{ \AA}$ ) zeigt, ohne großen Einfluß, ob diese konjugierten Doppelbindungen in Form einer freien Polyenkette vorliegen oder in ein System von mehreren benzoiden bzw. chinoiden Sechsringen eingebaut sind. Man sollte daher bei Verlängerung des farbliefernden Systems des Malachitgrüns um einen oder mehrere Benzolkerne (bzw. chinoide Ringsysteme) zu ähnlichen im Infrarot absorbierenden, dabei aber in ihren allgemeinen Eigenschaften viel beständigeren Farbstoffen gelangen wie bei der Verlängerung der Polyenkette der Polymethinfarbstoffe um die entsprechende Anzahl von Doppelbindungen.

In Verfolgung dieses Gedankens wurde zunächst einmal die Synthese des Phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-[4'-dimethylamino-biphenylyl-(4)]-carbinols (II) als der Carbinolbase des dem Malachitgrün folgenden nächsthöheren phenylenhomologen Farbstoffs dieser Reihe in Angriff genommen. Sie gelang nach zahlreichen vergeblichen Versuchen auf dem Wege der Kondensation des 4-Dimethylamino-biphenyls mit Benzoylchlorid nach Friedel-Crafts zum Phenyl-[4'-dimethylamino-biphenylyl-(4)]-keton (I) und anschließender Anlagerung von *p*-Dimethylamino-lithiumphenyl an die Carbonylgruppe dieses Ketons:



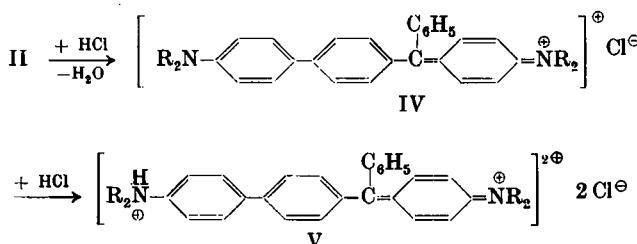
Der für die Strukturbestimmung des darzustellenden Farbstoffs wichtige eindeutige Verlauf der Synthese des Ketons I – die Benzoylgruppe hätte grundsätzlich auch in *o*-Stellung zur Dimethylaminogruppe in den ersten oder in *o*-Stellung zur Dimethylanilino-

<sup>1)</sup> Dissertat. H.-J. Manderla, München 1954.

<sup>2)</sup> Die vorliegende Untersuchung wurde unabhängig und zunächst auch ohne Kenntnis der Arbeiten von W. Theilacker und Mitarbb. (Chem. Ber. 84, 204 [1951] und vor vorstehenden Mitteilungen) über das gleiche Gebiet durchgeführt. Da sich die Ergebnisse beider Untersuchungen in mancher Beziehung ergänzen, sollen sie unmittelbar hintereinander veröffentlicht werden.

gruppe in den zweiten Benzolkern treten können – konnte durch oxydativen Abbau bewiesen werden. Hierbei entstand aus dem bei der Synthese erhaltenen Keton ausschließlich und in guter Ausbeute die Benzophenon-carbonsäure-(4) (III), deren Bildung nur mit der angegebenen Struktur (I) vereinbar ist.

Beim Aufnehmen der wasserunlöslichen, schwach gelblichen Carbinolbase II mit  $2n$ HCl tritt sofort Auflösung unter Bildung eines intensiv roten Farbsalzes ein, das nur in Form eines Zinkchlorid-Doppelsalzes kristallisiert erhalten werden konnte. Wie schon die rote Farbe vermuten lässt und auch durch die Elementaranalyse des Zinkchlorid-Doppelsalzes bestätigt werden konnte, ist dieses rote Farbsalz aus der Carbinolbase II durch Neutralisation von 2 Mol. Salzsäure entstanden, entspricht in seiner Konstitution (V) also den nur noch gelben „sauren“ Salzen des Malachitgrüns. Die gesuchte Zwischenstufe des dem Malachitgrün selbst analogen Farbsalzes IV wird in diesem Fall also übersprungen:

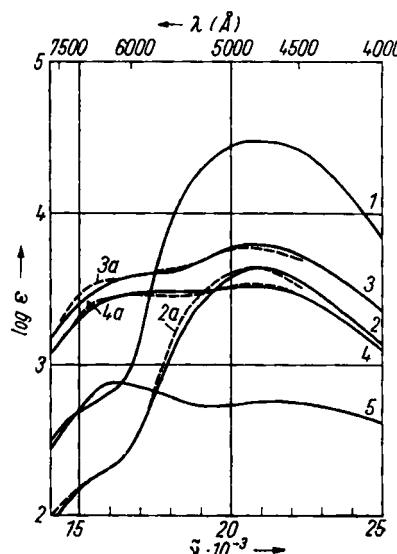


Auch beim Zusatz von Natronlauge zur wäßrigen Lösung des Farbsalzes V ist es nicht möglich, IV zu gewinnen, da bereits ab  $p_{\text{H}}$  2 unter Entfärben der Lösung direkt die Carbinolbase wieder auskristallisiert. Erst bei Verwendung von 40-proz. Alkohol als Lösungsmittel, in dem die Carbinolbase schon eine gewisse Löslichkeit aufweist, beobachtet man oberhalb von  $p_{\text{H}}$  3 den Beginn eines Farbumschlags nach Schwarzblau, der bei etwa  $p_{\text{H}}$  5 praktisch beendet ist. Erst hier liegt danach die Carbinolbase im Gleichgewicht mit dem „normalen“ Farbsalz IV vor. Doch überwiegt in diesem Gleichgewichtsgemisch, worauf unten noch näher eingegangen wird, die Carbinolbase (mit großer Wahrscheinlichkeit) bei weitem, so daß in wäßriger Lösung, wenn die Carbinolbase ausfällt und damit laufend aus dem Gleichgewicht entfernt wird, der Farbumschlag nicht mehr beobachtet werden kann. Ebensowenig ist es infolge dieser ungünstigen Gleichgewichtslage möglich, das Farbsalz IV in Substanz zu isolieren, denn es scheidet sich stets die im Überschuß vorhandene Carbinolbase ab.

Eine erste quantitative Abschätzung der Anteile der drei im Gleichgewicht miteinander stehenden Verbindungen II, IV und V ist mit Hilfe der Absorptionsspektren des Farbstoffs in den verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Bereichen möglich. In der Abbild. sind die in konz. Salzsäure ( $p_{\text{H}}$  ca. -1) und in 40-proz. Alkohol (für die  $p_{\text{H}}$ -Werte 2.3; 3.5; 4.2 und 5.4) als Lösungsmittel beobachteten Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich zusammengestellt. Von ihnen dürfte Kurve 1 das reine Spektrum des sauren Farbsalzes (V) und Kurve 5 (bis etwa  $4500 \text{ \AA}^3$ ) das reine Spektrum des normalen Farbsalzes (IV) darstellen,

<sup>3)</sup> Jenseits etwa  $4500 \text{ \AA}$  beginnt bereits die im Gleichgewichtsgemisch stets enthaltene schwach gelbe Carbinolbase zu absorbieren.

während die Kurven 2–4 die Spektren von Gemischen beider Farbsalze wiedergeben. Dementsprechend ist es möglich, diese letzteren drei Spektren bis zu etwa 5400 Å durch Addition der den Kurven 1 und 5 zugrundeliegenden  $\epsilon$ -Werte zu berechnen (gestrichelte Kurven 2a–4a), wenn man die Annahme macht, daß die Konzentration des Farbsalzes V bei  $p_H$  2.3 auf 15%, bei  $p_H$  3.5 auf 10% und bei  $p_H$  4.2 auf 4% des ursprünglichen Wertes bei  $p_H$  –1 gesunken ist, während die Konzentration des Farbsalzes IV beim Übergang vom  $p_H$  5.4 zu stärker sauren Lösungen zunächst sogar ansteigt auf den 4-fachen Wert bei  $p_H$  4.2 und den 5-fachen Wert bei  $p_H$  3.5, um schließlich bei  $p_H$  2.3 mit nur noch 18% des ursprünglichen Wertes ( $p_H$  5.4) nahezu auf 0 abzusinken.



Absorptionsspektren der Farbsalze IV bzw. V

- 1: bei  $p_H$  –1 (beobachtet)
- 2: bei  $p_H$  2.3 (beobachtet); 2a) berechnet aus Kurve 1 und 5
- 3: bei  $p_H$  3.5 , , ; 3a) , , , , 1 , , 5
- 4: bei  $p_H$  4.2 , , ; 4a) , , , , 1 , , 5
- 5: bei  $p_H$  5.4 , ,

Hinsichtlich des Anteils der Carbinolbase im Gleichgewichtsgemisch zeigt vor allem der starke Intensitätsabfall der roten Farbe beim Übergang von  $p_H$  –1 zu  $p_H$  2.3, der ohne Bildung wesentlicher Mengen des schwarzblauen Farbsalzes vor sich geht, eindeutig, daß in letzterem Falle schon über 80% der Gesamtsubstanz in Form der Carbinolbase vorliegen müssen. Schwieriger ist dagegen die Abschätzung des jeweiligen Anteils des blauen Farbsalzes, da dieses niemals allein in Lösung auftritt. Doch ist kaum anzunehmen, daß der Anteil der Carbinolbase mit steigendem  $p_H$  noch unter den bei  $p_H$  2.3 bereits erreichten Wert von mindestens 80% absinkt, so daß zu vermuten ist, daß IV immer nur zu sehr geringen Anteilen im Gleichgewichtsgemisch enthalten ist und selbst im Optimum bei  $p_H$  3.5 kaum mehr als 1–5% der Gesamtsubstanz ausmacht. In diesem Falle würden sich für die erwähnten  $p_H$ -Bereiche die folgenden Zusammensetzungen des Gleichgewichts ergeben:

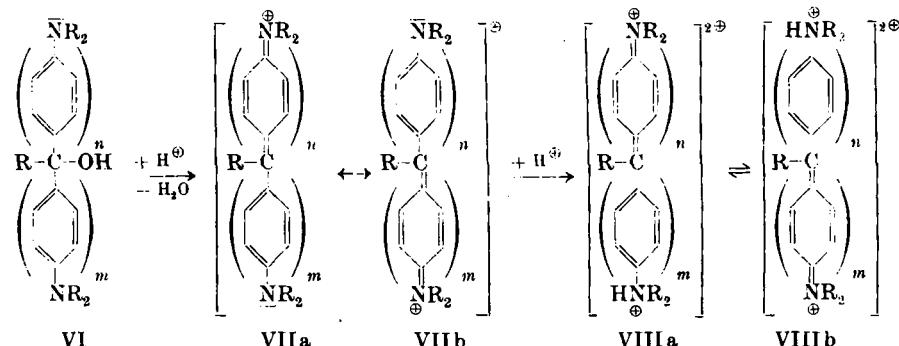
Tafel 1. Prozentuale Anteile der Verbindungen II, IV und V am Gleichgewichtsgemisch unter Annahme eines maximalen Gehaltes von 1% (5%) des schwarzblauen Farbsalzes

$p_H$	Carbinolbase	Farbsalz IV	Farbsalz V
-1	0 (0)	0 (0)	100 (100)
2.3	~85 (84.8)	0.036 (0.18)	15 (15)
3.5	89 (85)	1 (5)	10 (10)
4.2	95.2 (92)	0.8 (4)	4 (4)
5.4	99.8 (99)	0.2 (1)	0 (0)

Mit dieser Annahme würde auch die scheinbar anomale niedrige Absorptionsintensität des schwarzblauen Farbstoffs – der auf die gesamte Substanzmenge bezogene scheinbare  $\epsilon$ -Wert der langwelligsten Absorptionsbande beträgt beim  $p_H$  3.5 (Optimum) nur  $10^{3.6}$  gegenüber  $10^{4.9}$  beim Malachitgrün – eine befriedigende Erklärung finden, denn  $\log \epsilon$  würde unter Berücksichtigung dieser Konzentrationsverhältnisse um 1.3–2.0 Einheiten höher liegen.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß bei dem neuen Farbstoff (im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Malachitgrün) die Bildungstendenz des „normalen“ Farbsalzes (IV) nur noch schwach ausgeprägt ist, dieses also gegenüber seinen Disproportionierungsprodukten (Carbinolbase und Farbsalz V) auf einem relativ hohen Energieniveau liegen muß. Infolgedessen ist die Carbinolbase erst in einem  $p_H$ -Bereich zur Salzbildung befähigt, in dem IV schon zum größten Teil in V übergegangen ist. Es entsteht daher beim Ansäuern meistens direkt das Farbsalz V, und IV kann günstigstenfalls im homogenen Gleichgewicht zu wenigen Prozenten nachgewiesen werden.

Mit diesem neuen Farbstoff sind nunmehr drei phenylenhomologe Farbstoffe der Malachitgrünreihe bekannt: das Malachitgrün selbst, das Farbsalz IV und der in vorvorstehender Mitteil. beschriebene Farbstoff von Theilacker. Es ist daher möglich, an Hand dieser drei Farbstoffe nachzuprüfen, inwieweit die eingangs ausgesprochene Erwartung, durch weiteren Ausbau dieser Reihe zu brauchbaren Infrarotfarbstoffen zu gelangen, erfüllbar ist. Hierbei ergeben sich die beiden folgenden wichtigen Gesetzmäßigkeiten:



- Das Existenzgebiet der normalen Farbkationen vom Typus VIIa  $\leftrightarrow$  VIIb geht mit zunehmender Zahl von Ringen im farbliefernden System im-

mer mehr zugunsten der jeweiligen Carbinolbase (VI) zurück, so daß diese in unserem Fall noch beim  $p_H$  2 im Gleichgewicht überwiegt, bzw. man im Fall des Theilacker'schen Farbstoffs sogar in Eisessig (oder anderen konzentrierten Säuren) als Reaktionsmedium arbeiten muß, um das Absorptionsspektrum der Farbsalze überhaupt bestimmen zu können.

2. Die beobachtete Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande zu den längeren Wellenlängen beträgt bei der Einschiebung nur eines Benzolkerns in das Malachitgrünmolekül ( $\lambda_{max} = 6100 \text{ \AA}$ ) zu dem asymmetrischen Farbstoff IV ( $\lambda_{max} = 6250 \text{ \AA}$ ) nur 150 Å, ist also auffallend klein. Erst bei Einschiebung eines zweiten Sechsringes zu dem wieder symmetrischen Farbstoff von Theilacker ist die Verschiebung stärker. Doch konnte die genaue Lage der bereits jenseits 7000 Å im Infraroten liegenden Bande bisher nicht bestimmt werden, so daß noch nicht entschieden ist, inwieweit der theoretisch erwartete Wert von 9000–10000 Å auch tatsächlich erreicht wird.

Beide Gesetzmäßigkeiten lassen sich auf Grund der Mesomerieverhältnisse der Carbinolbasen und der zugehörigen Farbkationen befriedigend erklären:

Zu 1. In den Carbinolbasen, die man für sämtliche Glieder der Reihe summarisch durch die Formel VI wiedergeben kann, sind sämtliche Sechsringe benzolisiert, und man kann mit einer bestimmten, in erster Linie durch Summierung der Resonanzenergie dieser Benzolringe bedingten Mesomerieenergie rechnen. Geht man nun von diesen Carbinolbasen zu den normalen Farbsalzen des Typus VII über, so findet zwar auf der einen Seite eine Verstärkung dieser Mesomerie statt, da die beiden in VI noch voneinander unabhängigen  $\pi$ -Elektronensysteme nunmehr durch eine zusätzliche Doppelbindung verknüpft werden. Doch steht diesem Effekt – der in allen Farbstoffen der Reihe wegen der Beteiligung von jeweils nur zwei neuen Bindungen an der Mesomerie mit etwa der gleichen Energieabgabe verbunden sein dürfte – auf der anderen Seite in dem teilweisen Ersatz der energiearmen benzoiden durch die energiereicheren chinoiden Sechsringe ein entgegengesetzter, den Energieinhalt der Grenzstrukturen VIIa und VIIb erhöhender Energieeffekt gegenüber, der wegen des mehr oder weniger vollkommenen Valenzausgleichs zwischen VIIa und VIIb in erster Näherung  $n + m$  proportional sein dürfte, also mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Infolgedessen werden die Farbsalze des Typus VII mit wachsender Zahl von Sechsringen gegenüber den zugehörigen Carbinolbasen zunehmend energiereicher, so daß die letzteren im Gleichgewicht immer mehr überwiegen. Danach besteht bei den höheren Gliedern der Reihe noch weniger Aussicht, zu stabilen Farbsalzen des Typus VII zu gelangen als bei den bisher bekannten phenylenhomologen Malachitgrünfarbstoffen.

Bei den sauren Farbsalzen des Typus VIII der unsymmetrischen Farbstoffe bildet sich – ebenfalls wegen des relativ großen Energieinhalts der chinoiden Ringsysteme – immer diejenige der beiden möglichen tautomeren Formen (VIIIa oder VIIIb) aus, die eine möglichst niedrige Zahl von chinoiden Ringen enthält, d. h. für  $n < m$  die Form VIIIa. Für den von uns synthetisierten Farbstoff ( $n = 1, m = 2$ ) würde das bedeuten, daß in VIIIa – wie im sauren Farbkation des Malachitgrüns selbst – nur ein chinoider Ring vorliegt. Dann ist aber der relative Energieunterschied zwischen VI und VIIIa beim Malachitgrün und bei unserem Farbstoff gleich groß, und nur beim normalen Farbkation VII beobachtet man die oben beschriebene relative Erhöhung des Energieniveaus. Die bei

unserem Farbstoff beobachtete Zurückdrängung des normalen Farbkations zugunsten seiner beiden Disproportionierungsprodukte wird also von der Theorie direkt gefordert.

Erst bei den höheren Gliedern der Reihe, wenn  $n$  ebenfalls  $> 1$  wird, werden auch die sauren Salze relativ energiereich und sind nur noch schwer in Substanz darzustellen, wie es etwa beim Farbstoff von Theilacker der Fall ist.

Zu 2. Für die erwartete bathochrome Wirkung der Verlängerung des Doppelbindungssystems des Malachitgrüns ist es wichtig, daß nur bei symmetrischen Farbstoffen (also für  $n = m$ ) die beiden Grenzstrukturen VIIa und VIIb völlig gleichwertig werden. Nur dann findet daher zwischen ihnen ein vollständiger Valenzausgleich statt, und man beobachtet im Sinne der Theorie von H. Kuhn<sup>4)</sup> ein ideales Farbsystem mit ungehinderter Elektronenschwingung über das gesamte Doppelbindungssystem hinweg. Nur hier sollte daher, wie es bei dem Theilacker'schen Farbstoff ( $n = m = 2$ ) auch tatsächlich bis zu einem gewissen Grade der Fall zu sein scheint, die erwartete bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande voll in Erscheinung treten. Ist  $n$  dagegen von  $m$  verschieden, so besteht zwischen VIIa und VIIb eine in erster Näherung  $n - m$  proportionale Energiedifferenz, und der Valenzausgleich ist nicht mehr vollkommen. In diesem Fall beobachtet man daher nur eine „gehemmte Schwingung“ der  $\epsilon$ -Elektronen über das Doppelbindungssystem hinweg, die nach H. Kuhn<sup>5)</sup> mit einem hypsochromen Farbeffekt verbunden ist, so daß der durch die Verlängerung des Systems hervorgerufene bathochrome Effekt mehr oder weniger vollständig kompensiert wird. Hierin ist vermutlich die Hauptursache dafür zu erblicken, daß der  $\lambda_{\max}$ -Wert des von uns synthetisierten unsymmetrischen Farbstoffs (trotz der Verlängerung des  $\pi$ -Elektronensystems um zwei konjugierte Doppelbindungen) gegenüber dem des Malachitgrüns nur um 150 Å nach den langen Wellen verschoben ist.

Ein weiterer Effekt, der möglicherweise in gewissem Grade einen vollkommenen Valenzausgleich zwischen den Strukturen VIIa und VIIb (für  $n$  und  $m > 1$ ) verhindert und daher eine hypsochrome Wirkung ausüben sollte, liegt in der bekannten sterischen Behinderung der komplanaren Einstellung der Benzolkerne eines Biphenylsystems vor. Seine exakte Größenordnung ist nur schwer abzuschätzen, doch muß damit gerechnet werden, daß die Verschiebung des  $\lambda_{\max}$ -Wertes nach den langen Wellen infolge dieses Effektes auch bei symmetrischen Farbstoffen kleiner ist als erwartet. Umgekehrt sollte man aus einem relativ kleinen Verschiebungseffekt beim Farbstoff von Theilacker auf die Größe dieses sterischen Effekts schließen können.

Herrn Prof. Scheibe sind wir für seine Unterstützung bei der Aufnahme der Absorptionsspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

1. Die von F. Bell und J. Kenyon<sup>6)</sup> beschriebene Darstellung von 4-Dimethylamino-biphenyl wurde wie folgt verbessert: Unter kräftigem Rühren werden 25 g 4-Amino-biphenyl-hydrochlorid in 300 ccm Wasser suspendiert und mit 2 n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Zur Methylierung läßt man innerhalb von etwa 3 Stdn. gleichzeitig 30 g Dimethylsulfat und soviel 2 n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinzutropfen,

<sup>4)</sup> Chimia [Zürich] 4, 207 [1950].      <sup>5)</sup> Chimia [Zürich] 4, 211 [1950].

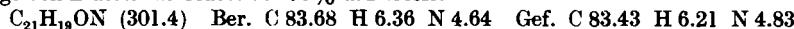
<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 1926, 2709.

daß die schwach alkalische Reaktion erhalten bleibt, und röhrt noch 1 Stde. nach. Das im Reaktionsmedium unlösliche Reaktionsprodukt schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 123°.

Das aus Äther mit HCl fallbare Hydrochlorid dieser Base tritt in zwei Modifikationen auf. Die zunächst aus Aceton anfallende Form schmilzt bei raschem Erhitzen bei 80° zu einer klaren Flüssigkeit, die unmittelbar anschließend zu der bei 168.5° schmelzenden Form erstarrt, so daß bei langsamem Erhitzen bei 80° keine Flüssigkeitsbildung, sondern nur ein Sintern zu beobachten ist. Aus Benzol erhält man stets die höher schmelzende Form, aus Aceton nach Impfen beide Formen, ohne Impfen jeweils die eingesetzte Form zurück.

Infolge der geringen Basizität des Amins und seiner absoluten Unlöslichkeit in Wasser zerfällt das Hydrochlorid beim Übergießen mit Wasser sofort in seine Bestandteile, und man erhält die reine Base zurück.

2. Phenyl-[4'-dimethylamino-biphenyl-yl-(4)]-keton (I): Zu einer Mischung von 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 66 g Aluminiumchlorid läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und gutem Rühren eine Lösung von 30 g 4-Dimethylamino-biphenyl und 22 g Benzoylchlorid in 300 ccm Schwefelkohlenstoff langsam hinzufließen und erhitzt anschließend unter Rückfluß zum Sieden. Innerhalb von insgesamt 15 Std. färbt sich das Reaktionsprodukt erst blau, dann grün und geht schließlich in eine dunkelbraune zähe Masse über, die mit einer Eis-Salzsäure-Mischung aufgearbeitet wird. Das gebildete Keton scheidet sich aus der wäßrigen Phase nach Alkalizusatz ab und kristallisiert aus Alkohol (oder besser Methyläthylketon) in bei 184.5° schmelzenden goldgelben Blättchen. Ausb. 80–90% d.Theorie.



Das farblose Hydrochlorid erhält man beim Umlösen der Base aus heißer 2*n* HCl:  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}\cdot\text{HCl} \quad (337.8) \quad \text{Ber. Cl 10.49 \quad Gef. Cl 10.70}$

Zum oxydativen Abbau wurden 4 g der freien Base in 150 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze im Verlauf von 5 Std. langsam mit einer Lösung von 15 g Chromtrioxyd in 350 ccm Eisessig versetzt. Bei der Aufarbeitung wurde zunächst durch Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen etwa 1 g einer harzigen Substanz ausgefällt und anschließend das klare Filtrat zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei gingen 2.5 g (80% d.Th.) einer kristallisierenden Substanz in die äther. Phase, die sich auf Grund einer Schmelzungspunktsdepression von über 30° als verschieden von der Ausgangsverbindung erwies und nach Umkristallisieren aus verd. Essigsäure wie Benzophenon-carbonsäure-<sup>(4)</sup>) bei 193° schmolz.

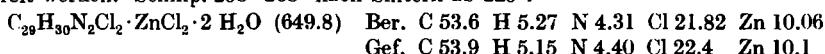
3. Phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-[4'-dimethylamino-biphenyl-yl-(4)]-carbinol (II): Zu einer unter Stickstoffatmosphäre durch 3 stdg. Röhren bei Zimmertemperatur aus 1 g Lithium, 10 g *p*-Brom-dimethylaniolin und 100 ccm Äther gewonnenen Lösung von *p*-Dimethylamino-lithiumphenyl läßt man unter weiterem Röhren und Durchleiten eines Stickstoffstroms eine Suspension von 12 g Phenyl-[4'-dimethylamino-biphenyl-yl-(4)]-keton in 200 ccm Äther innerhalb von 10–15 Min. in mehreren Portionen hinzufließen. Das Keton geht anfangs in Lösung, doch scheidet sich bald das Reaktionsprodukt in weißen Flocken ab, so daß die letzten Anteile des suspendierten Ketons scheinbar direkt in die flockige Substanz übergehen. Nach weiterem 3 stdg. Kochen unter Rückfluß filtriert man die flockige Lithiumverbindung ab und zerstetzt diese erst dann mit Wasser zu der gelblichen Carbinolbase, die beim Umkristallisieren aus Aceton oder verd. Alkohol in Form eines blaßgelben, bei 115° schmelzenden, feinen Kristallpulvers anfällt.



4. Zur Überführung in das rote Zinkchlorid-Doppelsalz des Farbsalzes V löst man 8.5 g der Carbinolbase II in einer Mischung von 50 ccm 2*n* HCl und 50 ccm Alkohol und fügt eine konzentrierte währ. Lösung von 3 g Zinkchlorid hinzu. Beim langsamen Eindunsten dieses Ansatzes im Becherglas bei Raumtemperatur beginnt

<sup>7)</sup> H. Meyer, Mh. Chem. 28, 1224 [1907].

nach etwa 24 Stdn. die Abscheidung einer dunkelroten zähflüssigen Masse, die nach weiteren 2-3 Tagen zu kristallisieren beginnt. Nach 8-10 Tagen ist die Ausfällung des inzwischen völlig durchkristallisierten Farbsalzes beendet. Es zeigt nach kurzem Trocknen, Auswaschen des überschüssigen Chlorwasserstoffs mit Äther und anschließendem nochmaligem Trocknen bei 110° i. Vak. über  $P_2O_5$  bis zur Gewichtskonstanz die Zusammensetzung eines Dihydrats und kann durch weiteres Trocknen nicht vom Hydratwasser befreit werden. Schmp. 255-265° nach Sintern ab 225°.



5. Sämtliche Absorptionsmessungen wurden im Laboratorium von Herrn Prof. Scheibe mit einer Unicam-Aparatur durchgeführt. Hierbei wurden in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  (in Å) die in Tafel 2-7 angeführten Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) beobachtet. Bezigl. weiterer Einzelheiten vergl. l. c.<sup>2</sup>.

Tafel 2. Lichtabsorption des Farbstoffs in konz. Salzsäure ( $p_H = 1$ )

Meßlösung: 0.0649 g Zinkchlorid-Doppelsalz in 100 ccm konz. Salzsäure,  $c$  (molare Konzentration) =  $10^{-3}$ ;  $d$  (Schichtdicke) = 0.02 cm

$\lambda$	$\epsilon$								
10000	0	6000	900	4850	29150	3750	8900	3000	9350
9000	0	5500	11500	4800	28950	3500	6550	2750	15000
8000	0	5000	28100	4500	20750	3250	6150	2500	15800
7000	350	4900	29100	4000	6850	-	-	-	-

Tafel 3. Lichtabsorption des Farbstoffs bei  $p_H = 2.3$

Meßlösung: 90 ccm  $n/10$  Citronensäure, 10 ccm  $n/100$  alkohol. Lösung der Carbinolbase,  $c = 10^{-3}$ ,  $d = 0.25$  cm

$\lambda$	$\epsilon$								
10000	0	5750	568	4850	4350	4250	2252	3700	1484
7250	0	5500	1360	4800	4340	4000	1304	3650	1488
7000	104	5250	2660	4750	4320	3950	1280	3600	1436
6500	176	5000	3812	4500	2252	3900	1296	3500	1328
6000	264	4900	4172	-	--	3800	1428	3100	1488

Tafel 4. Lichtabsorption des Farbstoffs bei  $p_H = 3.5$

Meßlösung: 45.45 ccm  $n/10$  Citronensäure, 8.55 ccm 0.2n  $Na_2HPO_4$ , 36 ccm 96-proz. Alkohol, 10.0 ccm  $n/100$  alkohol. Lösung der Carbinolbase,  $c = 10^{-3}$ ,  $d = 0.25$  cm

$\lambda$	$\epsilon$								
10000	24	6500	2920	5000	5840	4500	5392	3750	1920
9000	12	6000	3820	4800	6200	4250	3740	3600	2400
8000	284	5750	4000	4750	6293	4000	2260	3500	3320
7500	760	5500	4048	4700	6400	3900	1964	3400	4340
7000	1684	5250	5000	4800	5920	3800	1872	3250	6880

Tafel 5. Lichtabsorption des Farbstoffs bei  $p_H$  4.2

Meßlösung: 33.3 ccm  $n/_{10}$ -Citronensäure, 20.7 ccm 0.2n  $Na_2HPO_4$ , 36 ccm 96-proz. Alkohol, 10 ccm  $n/_{100}$  alkohol. Lösung der Carbinolbase,  $c = 10^{-3}$ ,  $d = 0.5$  cm

$\lambda$	$\epsilon$								
8000	636	6250	2660	5800	2960	5000	3156	3800	940
7500	762	6200	2710	5700	3026	4750	3156	3750	1004
7000	1335	6150	2770	5600	2966	4500	2960	3700	1004
6500	2190	6100	2820	5500	2970	4250	2184	3600	1350
6750	1750	6000	2876	5400	2870	4000	1260	3500	2280
6300	2660	5900	2900	5250	2924	3900	1040	3400	3400

Tafel 6. Lichtabsorption des Farbstoffs bei  $p_H$  5.4

Meßlösung: 18 ccm  $n/_{10}$ -Citronensäure, 19 ccm 0.2n  $Na_2HPO_4$ , 53 ccm 96-proz. Alkohol, 10 ccm  $n/_{100}$  alkohol. Lösung der Carbinolbase,  $c = 10^{-3}$ ,  $d = 0.25$  cm

$\lambda$	$\epsilon$								
10000	0	6250	748	5000	516	3750	412	3350	7290
9000	12	6000	708	4750	548	3800	692	3300	8640
8000	64	5750	660	4500	532	3500	1812	3250	8240
7000	324	5500	592	4250	476	3450	3200	3200	7240
6500	632	5250	524	4000	404	3400	5180	3100	4590

Tafel 7. Lichtabsorption der Carbinolbase bei  $p_H$  11.6

Meßlösung: 10 ccm  $n/_{100}$  alkohol. Lösung der Carbinolbase, 88 ccm 96-proz. Alkohol 2 ccm  $n/_{10}$  NaOH,  $c = 10^{-3}$ ,  $d = 0.02$  cm

$\lambda$	$\epsilon$								
4000	350	3400	5350	3000	33950	2700	27400	2400	17400
3900	450	3300	13350	2950	33900	2650	27600	2350	18600
3800	450	3200	23650	2900	31400	2600	26050	2300	21400
3700	550	3150	28150	2850	29100	2550	23000	2250	25550
3600	650	3100	31600	2800	26850	2500	20150	2200	37500
3500	1500	3050	33600	2750	26100	2450	17950	2150	62500