

erhitzte. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Äther ausgezogen, in 15 ccm Wasser gelöst und mit Tierkohle filtriert. Nach dem Abkühlen wird das Thiazol mit konz. Ammoniak gefällt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

2-Amino-4-[pyridyl-(2)]-thiazol: Ausb. 2.7 g (76 % d. Th.). Aus 5–6 Tln. 50-proz. Äthanol kristallisieren sandfarbene Prismen vom Schmp. 173–174°.

$C_8H_7N_3S$ (177.2) Ber. N 23.71 S 18.09 Gef. N 23.90 S 17.93

Acetylderivat: Schmp. 240–241°.

$C_{10}H_9N_3OS$ (219.3) Ber. N 19.17 Gef. N 19.34

2-Amino-4-[pyridyl-(4)]-thiazol: Ausb. 3.1 g (87 % d. Th.). Aus 60–70 Tln. Äthanol kommen schwach gelbliche, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 263–265°.

$C_8H_7N_3S$ (177.2) Ber. N 23.71 S 18.09 Gef. N 23.91 S 17.89

Acetylderivat: Durch 2–3 stdg. Kochen mit Acetanhydrid. Es bildet aus 20 Tln. Dimethylformamid schmale, farblose Prismen vom Schmp. 320–322° (Zers.).

$C_{10}H_9N_3OS$ (219.3) Ber. N 19.17 Gef. N 19.29

FRITZ KRÖHNKE UND KARL FRIEDRICH GROSS*)

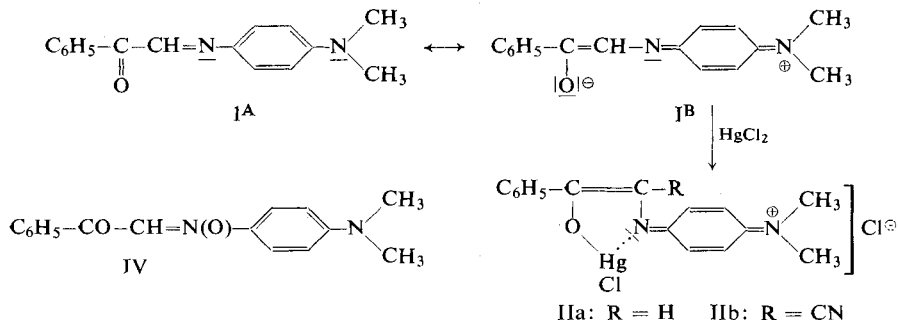
Bathochromie bei Anilen durch Komplexbildung und Adsorption

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 12. August 1958)

Lewis-Säuren sowie Silicagel bewirken bei Anilen bestimmter Konstitution eine Polarisierung in Richtung der dipolaren Grenzformel. Dieser Effekt ist mit einer bedeutenden Farbvertiefung verbunden. Es werden die konstitutionellen Voraussetzungen der Erscheinung erörtert.

Das *p*-Dimethylamino-anil des *Phenylglyoxals*¹⁾ ist mesomer zwischen den Grenzstrukturen I^A und I^B:



*) Aus der Dissertat. K. F. GROSS, Univ. Gießen 1958.

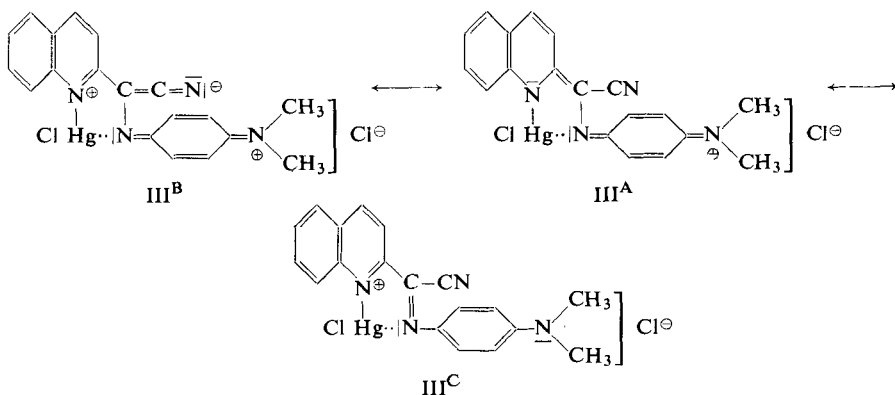
1) F. KRÖHNKE UND E. BÖRNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2012 [1936].

Im orangeroten, bronzeglänzenden Kristall herrscht ohne Zweifel eine Elektronen-anordnung gemäß I^A vor; die der Grenzstruktur I^B zukommende eines Chinonimin-imoniums, das mit einem polaren Rest konjugiert ist, läßt tiefe Farbe erwarten. Man kann nun in einfacher Weise die Grenzstruktur I^B gegenüber I^A begünstigen und dadurch die erwartete Farbvertiefung sichtbar machen: Die gelbe Lösung von I^A in einem polaren Lösungsmittel wird auf Zusatz einer Lewis-Säure wie Quecksilber(II)-chlorid blau. Aus der Lösung in Acetonitril lassen sich mit Quecksilber(II)-chlorid blauschwarze, metallisch grünlänzende Prismen gewinnen, denen wir die Chelat-Struktur IIa zuweisen. Sie besagt, daß die negative Ladung einer zu I^A mesomeren Betainstruktur da, wo sie mit der größten Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist, nämlich am Enolat-Sauerstoff, durch das Quecksilber-Ion fixiert ist, so daß die chinoide Imin-Imonium-Struktur dadurch um so mehr erhalten bleiben muß, als sich unter Beteiligung des einsamen Elektronenpaares am Amino-Stickstoff ein stabiler Chelat-Ring ausbilden kann. Die Adsorption von Anilen, wie z. B. I^A , aus benzolischer Lösung an *Silicagel* ist ebenfalls von einer deutlichen Farbvertiefung begleitet (s. Tab.).

Wasser hydrolysiert das Chelat zu den Komponenten. Das Adsorbat an *Silicagel* wird durch polare Solvenzien (Alkohole, Aceton, Acetonitril) leicht wieder eluiert, wobei diese Lösungsmittel die normale Lösungsfarbe des Anils annehmen.

Die Erscheinung entspricht ohne Zweifel dem seit WEITZ und Mitarbb.²⁾ bekannten Phänomen, daß bestimmte polarisierbare Verbindungen durch Komplexbildung oder durch Adsorption an oberflächenaktive Stoffe charakteristische Farbänderungen aufweisen, die WEITZ einer Polarisierung des betreffenden Moleküls zuschreibt.

Statt des Carbonyl-Sauerstoffs in I^A kann auch doppelt gebundener Stickstoff vorliegen gemäß der bekannten Erfahrung, daß sich Verbindungen wie Chinaldin reaktiv wie Methylketone verhalten³⁾. Die dunkelrote Farbe der Lösung des tiefroten *Chinolyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anils]* in Acetonitril schlägt auf Zusatz von Quecksilberchlorid gleichfalls nach Blau um. Den so erhältlichen, ebenfalls blauschwarzen, metallisch grünlänzenden Prismen, in denen, wie bei IIa, das



²⁾ E. WEITZ und F. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1740, 2099 [1939]; E. WEITZ, F. SCHMIDT und J. SINGER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 222 [1940]; **47**, 65 [1941]; vgl. H. RHEINOLDT und E. WEDEKIND, Kolloid-Beih. **17**, 151 [1923].

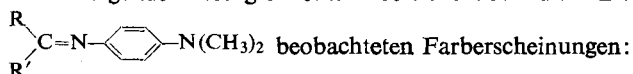
³⁾ Vgl. z. B. F. KRÖHNKE und K. F. GROSS, Chem. Ber. **91**, 22 [1958], vorstehend.

Mol.-Verhältnis Anil/Metallsalz = 1:1 ist, schreiben wir eine Konstitution gemäß Formel $\text{III}^A \leftrightarrow \text{III}^B \leftrightarrow \text{III}^C$ zu.

In Anilen ohne die Carbonylgruppe in I^A , wie dem Benzaldehyd-[*p*-dimethylamino-anil] oder ohne >C=N- statt des Carbonyls wie dem Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] findet mit Lewis-Säuren keine Farbvertiefung statt. Da andererseits auch das analoge Anil des Chinolyl-(4)-glyoxylsäurenitrils in Acetonitril mit Quecksilberchlorid einen Farbumschlag nach Blau zeigt, wobei wir aber kein kristallisiertes Salz gewinnen konnten, ist zu schließen, daß die durch das einsame Elektronenpaar am Stickstoff in III ermöglichte Chelatbildung zwar das betreffende Salz stabilisiert und damit seine Isolierung ermöglicht oder erleichtert, daß aber die Farbvertiefung nicht an diese Chelatbildung geknüpft ist. Auch das Zusammentreffen von Komplex- und Chelatbildung reicht für eine Farbvertiefung nicht aus, wie die von BÄHR⁴⁾ erhaltenen Chelatkomplexe aus Pyridin-aldehyd-(2)-anil mit Quecksilberchlorid oder Zinkchlorid beweisen.

Die besondere Eignung unserer „roten Anile“⁵⁾ mit der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{—C—C—CN} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{N—Ar} \end{array}$ zur Bathochromie mit Lewis-Säuren — das leuchtend rote Benzoyl-glyoxylsäurenitril-[*p*-dimethylamino-anil] etwa, das dem Komplex II b zugrunde liegt, wird beim Verreiben mit Zinkchlorid prachtvoll tiefblau — läßt an die Einbeziehung einer Grenzstruktur III^B denken, die aber, wie die Existenz des Komplexes II a zeigt, nicht Voraussetzung für die Farbvertiefung ist.

Die folgende Tab. gibt eine Übersicht über die an Anilen der Konstitution



Nr.	R	R'	Eigenfarbe	Silicagel	Färbung mit ZnCl ₂	Färbung mit AlCl ₃	HgCl ₂
1	Benzoyl	H	hellrot	violett	blau-violett	rot-violett	blau-violett
2	Benzoyl	CN	hellrot	violett	blau-violett	rot-violett	blau-stichig rot-violett
3	[Pyridin-carboyl-(2)]	CN	dunkelrot	blau-violett	blau-violett	blau-violett	blau-violett
4	[Pyridin-carboyl-(3)]	CN	hellrot	rot-violett	rot-violett	rot-violett	rot-violett
5	[Pyridin-carboyl-(4)]	CN	dunkelrot	blau-violett	blau-violett	blau-violett	blau-violett
6	Chinolyl-(2)	CN	dunkelrot	dunkelrot	erst grün, dann rot-violett	erst grün, dann rot-violett	blau
7	Chinolyl-(4)	CN	dunkelrot	dunkelrot	erst gelbbraun, dann violett	blau-violett	blau-violett

⁴⁾ G. BÄHR und H. THÄMLITZ, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 3 [1955].

⁵⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **80**, 298 [1947]; F. KRÖHNKE und G. KRÖHNKE, ebenda **91**, 1474 [1958].

Die Substanzen Nr. 3—7 sind in der vorstehenden Arbeit³⁾ näher beschrieben.

Nitrone vom I^A entsprechenden Typus IV zeigen keinerlei Bathochromie mit Lewis-Säuren oder mit Silicagel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chelatkomplex aus Phenylglyoxal-[p-dimethylamino-anil] und Quecksilber(II)-chlorid (IIa): Auf Zusatz einer Lösung von 300 mg *Quecksilber(II)-chlorid* (etwa 10 % Überschuß) in 6 ccm Acetonitril zu einer Lösung von 252 mg (1 mMol) *Phenylglyoxal-[p-dimethylamino-anil]* in 5 ccm Acetonitril fällt sofort ein dunkelblauer Niederschlag aus: 510 mg (97 % d. Th.). Aus 60 Tln. Acetonitril kommen blauschwarze, metallisch grünglänzende Prismen vom Zers.-P. 145—146°.

$C_{16}H_{16}N_2O \cdot HgCl_2$ (523.8) Ber. C 36.68 H 3.08 N 5.35
Gef. C 36.84, 36.78 H 3.21, 3.18 N 5.27

Chelatkomplex aus Chinolyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] und Quecksilber(II)-chlorid (III): Man gibt die Lösungen von je 300 mg der Komponenten in je 6 ccm Acetonitril zusammen, wobei sofort quantitativ das Chelat ausfällt. Aus 65 Tln. Acetonitril kristallisieren blauschwarze, metallisch grünglänzende Prismen vom Zers.-P. 202—204°.

$C_{19}H_{16}N_4 \cdot HgCl_2$ (571.9) Ber. C 39.90 H 2.82 N 9.80 Gef. C 40.04 H 3.06 N 10.21
