

Über den Mechanismus der Additions- und Substitutionsreaktionen*

Von R. WIZINGER

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

Herr Präsident,
Meine Damen und Herren,

Im Herbst 1921 wandte ich mich an Professor PAUL PFEIFFER, den Altmeister auf dem Gebiet der organischen Molekülverbindungen, mit der Bitte, mir ein Thema für meine Dissertation vorzuschlagen. PFEIFFER beschäftigte sich damals mit der Frage, ob bei der Addition von Brom an Äthylene sich primär lockere Molekülverbindungen bilden, in denen das Äthylene und das Brommolekül noch als solche vorhanden sind. Er stellte mir die Aufgabe, zu untersuchen, ob eine höchst merkwürdige Farbreaktion des α,α -Dianisyläthylens mit Brom, die GATTERMANN¹ schon 1889 beobachtet hatte, auf die Bildung einer solchen Vorverbindung zurückzuführen sei.

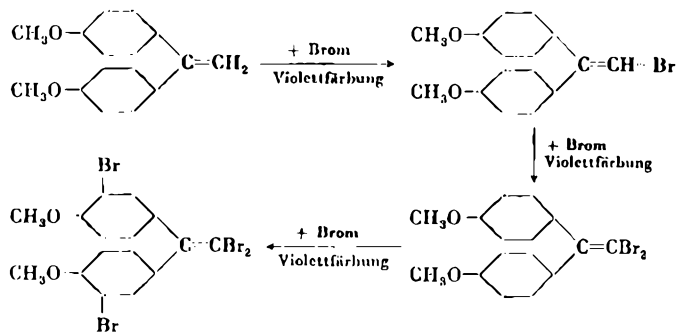
Bläst man über Kristalle von Dianisyläthylen Bromdampf, so werden sie wundervoll rotviolett. Allein nach wenigen Augenblicken verschwindet die Farbe wieder. Man kann diese Reaktion einige Male wiederholen; schließlich bleibt sie aus.

Nun sollte ich versuchen, dieses so kurzlebigen, intensiv violettroten Produktes habhaft zu werden, und feststellen, ob hier eine Molekülverbindung von Brom mit Dianisyläthylen vorläge, die dann unter Entfärbung in ein normales Äthylendibromid übergehen würde.

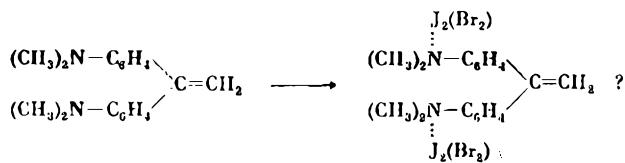
Zunächst ergab sich zu unserer Überraschung, daß das Dianisyläthylen mit Brom gar kein normales Dibromid bildet. Mit einem Molekül Brom entsteht α,α -Dianisyl- β -bromäthylen, und ein Molekül HBr entweicht. Wir erhalten also ein Substitutionsprodukt. Die Äthylengruppe des Dianisyläthylens hat demnach aromatischen Charakter wie die Doppelbindung im Benzol. Das feste Dianisyl- β -bromäthylen gibt mit Bromdampf wiederum die geheimnisvolle Violettfärbung, und es bildet sich α,α -Dianisyl- β,β -dibromäthylen. Auch dieses Produkt zeigt wieder die Farbreaktion mit Bromdampf. Nun aber findet Substitution in den Benzolkernen in o-Stellung zu den Methoxylgruppen statt. Dieses Substitutionsprodukt nun gibt mit Brom keine Violettfärbung mehr.

* Leicht verkürzte Fassung des Vortrages anlässlich der gemeinsamen Tagung der Chemischen Gesellschaften von Nancy, Straßburg, Mülhausen und Basel in Straßburg am 6. Juni 1952.

¹ L. GATTERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1131 (1889).



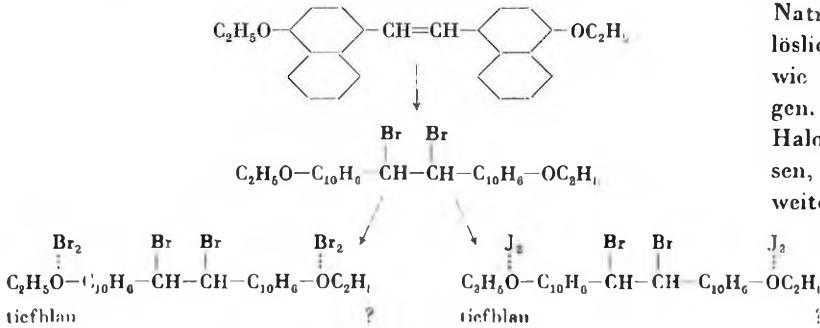
Die Feststellung, daß die Doppelbindung des Dianisyläthylens zur normalen Bromaddition nicht befähigt ist, sondern aromatischen Charakter hat, war zunächst nicht verständlich, und weiterhin blieb rätselhaft, worauf die schöne GATTERMANNsche Reaktion zurückzuführen ist, denn ich konnte diese unbeständige farbige Substanz nicht fassen. In der Hoffnung, beständigere tief farbige Vorverbindungen zu erhalten, wandten wir uns dem α,α -Bis-dimethylaminophenyl-äthylen zu. Dieses gibt mit Brom eine intensive blaue Farbreaktion und mit Jod sogar ein tiefgrünes Produkt, während Dianisyläthylen mit Jod nicht reagiert. Hier ließen sich beide Produkte fassen. Es zeigte sich aber, daß je zwei Moleküle Brom oder Jod addiert waren. Um Vorstufen der Addition von Halogen an die Doppelbindung konnte es sich also offensichtlich nicht handeln. Es tauchte der Gedanke auf, ob nicht die Jod- bzw. Brommoleküle per Nebenvalenz an den Stickstoff der Dimethylaminogruppe addiert sein könnten im Sinne des Formelbildes:



Bei dem damaligen Stand der Erkenntnis über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erschien eine solche Auffassung wenigstens diskutabel. Besonders zu denken gab uns in diesem Zusammenhang eine Arbeit von HANTZSCH und DENSTORFF² aus dem Jahre 1906. Diese Forscher hatten festgestellt, daß das Di-äthoxydinaphthostilben mit einem Molekül Brom in ganz

² A. HANTZSCH und O. DENSTORFF, Liebigs Ann. Chem. 349, 1 (1906).

normaler Weise zunächst ein farbloses Dibromid liefert. Dieses addiert noch weiter Brom und auch Jod, und diese halogenreichen Verbindungen sind intensiv dunkelblau. Da im Diäthoxydinaphthostilbendibromid die Doppelbindung abgesättigt ist, käme – so folgerten HANTZSCH und DENSTORFF – für das überschüssige Halogen nur Nebenvalenzbindung an die Sauerstoffatome der Athoxylgruppen in Frage:



In den Jahren 1924/25 gelang es dem Sprechenden, aufbauend auf Erkenntnissen von W. DILTHEY, einige einfache, umfassende Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe abzuleiten³. Nach diesen Regeln durften Substanzen der von HANTZSCH und DENSTORFF angegebenen Konstitution nicht tieftblau sein. Entweder stimmten die Regeln, dann mußten diese Halogenide eine andere Konstitution besitzen, oder aber die Formelbilder entsprachen der Wirklichkeit, dann waren die Regeln revisionsbedürftig.

Die Aufklärung gelang auf Grund einer Untersuchung über die Additionsfähigkeit der Tetraaryläthylene. Das Tetraphenyläthylen kann weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur Brom oder Jod addieren. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich das Tetraphenyläthylendichlorid fassen. Allein schon bei mäßiger Wärme wird das Chlor abgespalten, und die Doppelbindung bildet sich zurück⁴. Durch das Anbringen von vier Phenylgruppen an die Äthylengruppe wird also deren Fähigkeit zur Bildung normaler Äthylendihalogenide ganz außerordentlich herabgesetzt.

Nach den Erfahrungen beim α,α -Bis-dimethylaminophenyläthylen interessierte uns nun die Frage, wie sich wohl das Tetrakisdimethylaminophenyläthylen gegen Halogene verhalten würde. Da zeigte sich nun, daß dieses Äthylenderivat nicht nur Chlor, sondern auch Brom und Jod mit allergrößter Leichtigkeit addiert⁵.

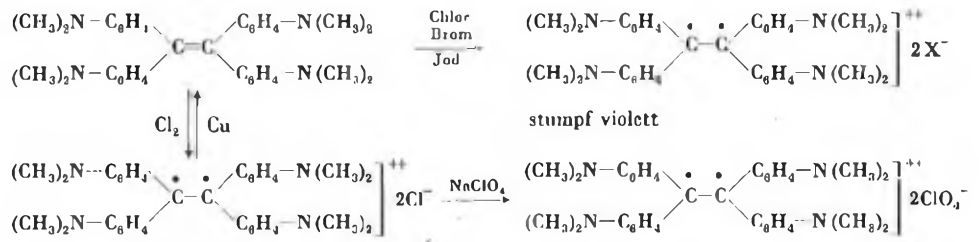
Diese Additionsprodukte zeigen aber ein völlig anderes Verhalten als normale Äthylendihalogenide. Zu-

³ R. WIZINGER, Z. angew. Chem. 39, 564 (1926), 40, 503, 939 (1927); Habilitationsschrift, Bonn 1927, Organische Farbstoffe, Bonn 1933.

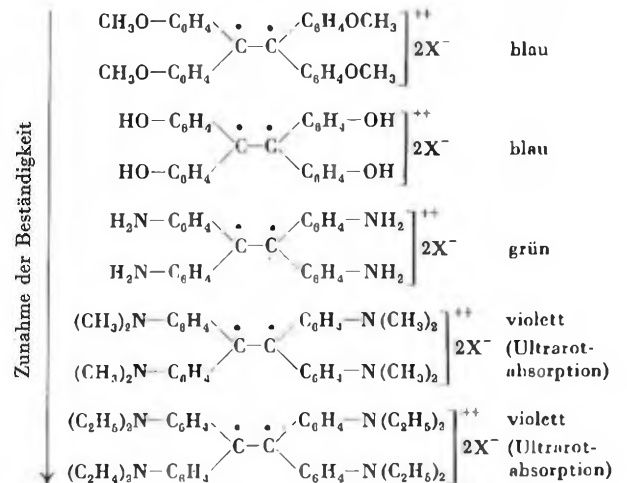
⁴ H. FINKELSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1534 (1910). J. NORRIS, R. THOMAS und M. BROWN, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2952 (1910).

⁵ R. WIZINGER und J. FONTAINE, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1377 (1927). R. KNIPP, Diss. Bonn 1931.

nächst fällt ihre intensive Farbe auf. In fester Form besitzen sie starken Metallglanz. In Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante, wie Äther oder Benzol, sind sie unlöslich, dagegen löslich in solchen mit höherer Dielektrizitätskonstante, und zwar mit außerordentlich intensiver violetter Farbe. Allerdings ist dieses Violett etwas stumpf. Das Chlorid und Bromid lösen sich sogar in Wasser. Gibt man zu diesen Lösungen Natriumperchlorat, so fällt augenblicklich ein schwerlösliches Diperechlorat aus. Auch mit komplexen Säuren, wie z. B. HBF_4 , erfolgen analoge doppelte Umsetzungen. Diese Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß diese Halogenadditionsprodukte Salzcharakter haben müssen, und die eingehendere Untersuchung hat dies auch weiter bestätigt. Die Halogenaddition erfolgt in ganz anderer Weise als bei einem einfachen Äthylen, nämlich nicht in direkter Bindung an den Kohlenstoff, sondern in indirekter ionoider Bindung. Elektronentheoretisch ist der Vorgang so zu deuten, daß das Äthylen zwei Elektronen an das Halogenmolekül abgibt, wobei zwei Halogenanionen und ein doppelt-positiv geladenes Kation entsteht, für welches eine Dicarbeniumextremform möglich ist. Das Äthylen verhält sich wie ein zweiwertiges Metall. Mit Kupfer kann man aus dem Chlorid das Äthylen wieder in Freiheit setzen.



Gleichzeitig und unabhängig von uns sind auch W. MADELUNG und M. OBERWEGNER⁶ auf diesen Tetraphenyläthyanfarbstoff gestoßen. Wir haben die Untersuchung nun noch auf eine Reihe weiterer Tetraphenyläthylene mit anderen Auxochromen ausgedehnt. Die wichtigsten Typen sind hier wiedergegeben:



⁶ W. MADELUNG und M. OBERWEGNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2469 (1927).

Die Beständigkeit der Farbsalze nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu. Auffallend ist die tiefe Farbe der Farbsalze, die man als verdoppelte Diphenylmethanfarbstoffe ansprechen kann. Das Farbsalz mit Methoxygruppen ist tiefblau, während das entsprechende Dianisylcarbeniumsalz nur rotorange ist. Die NH₂-Gruppe erzeugt Tiefgrün. Unerklärlich erschien aber, wieso die Dimethyl- und Diäthylaminogruppe, welche bekanntlich stärker bathochrom wirken als die Aminogruppe, eine hypsochrome Verschiebung des Farbtons nach Stumpfviolett hervorrufen. Später haben wir festgestellt, daß es sich hier nur um einen scheinbaren hypsochromen Effekt handelt. In Wirklichkeit liegt ein bathochromer Effekt vor, denn die Absorptionsbande bei den beiden letzten Farbstoffen der kleinen Tabelle ist zum Teil schon ins Ultrarot abgewandert, und der stumpfviolette Farbton wird durch die ziemlich kompliziert gebauten Bandenreste im Sichtbaren hervorgerufen. Auf das außerordentlich interessante Problem, warum diese Dicarbeniumsalze so tiefartig sind, sei hier nur hingewiesen. Es hat sich ergeben, daß ein naher Zusammenhang besteht mit dem Problem der Inversion der Auxochrome⁷.

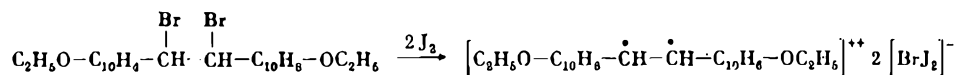
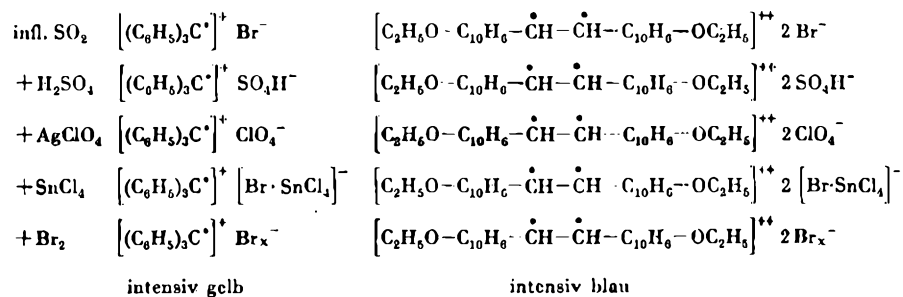
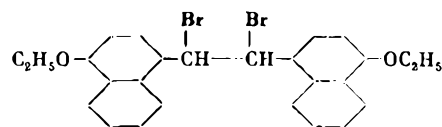
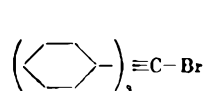
Das Hauptergebnis ist also die Erkenntnis, daß es neben der nichtionoiden Addition auch die ionoide Addition gibt.

Damit war der Schlüssel gegeben zum Verständnis der Farbreaktionen des Diäthoxydinaphthostilbens und seines farblosen Dibromids mit überschüssigem Brom oder Jod. Diese tiefartigen Polyhalogenide besitzen nicht die Struktur von Nebervalenzverbindungen, sondern sind Dicarbeniumsalze wie die Tetraphenyläthanfarbstoffe. Eine mit O. LÜCKER⁸ durchgeführte und später mit H. LÄUFER⁹ ergänzte Untersuchung ergab das klare Resultat, daß wir es im Diäthoxydinaphthostilbendibromid mit einem völligen Analogon zum Triphenylbrommethan zu tun haben.

Das farblose Triphenylbrommethan löst sich bekanntlich farblos in Benzol, dagegen intensiv gelb in flüssigem Schwefeldioxyd unter elektrolytischer Dissoziation in negatives Bromion und positives Triphenylcarbeniumion. Letzteres ist der Träger der gelben Farbe. In festem Zustand und in Benzol hat also das Triphenylbrommethan den Charakter eines nicht ionoiden Halogenalkyls. In flüssigem SO₂ dagegen hat es Salzcharakter. Ganz entsprechend verhält sich nun das Diäthoxydinaphthostil-

bendibromid. In festem Zustand sowie in Benzollösung ist die Verbindung, wie bereits erwähnt, farblos. Es ist ein nichtionoides Äthylendibromid. In flüssigem Schwefeldioxyd dagegen löst es sich intensiv blau. Hier findet Ionisation statt, und zwar in zwei Bromanionen und in ein doppelt positiv geladenes Dicarbeniumion. Wiederum beobachten wir bei den Dicarbeniumsalzen aus Tetraaryläthylenen eine auffallend tiefe Farbe.

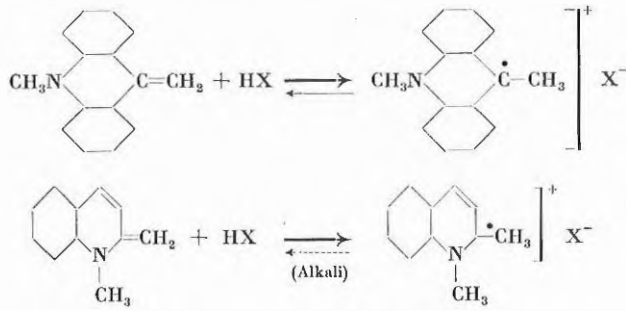
Übergießt man Triphenylbrommethan mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Bromwasserstoff, und es entsteht eine intensiv gelbe Lösung, welche Triphenylcarbeniumbisulfat enthält. Ganz entsprechend gibt Diäthoxydinaphthostilbendibromid mit konzentrierter Schwefelsäure Bromwasserstoff, wobei eine tiefblaue Lösung des Dicarbeniumbisulfats entsteht. Durch doppelten Umsatz mit Silberperchlorat läßt sich aus Triphenylbrommethan das salzartige, intensiv gelbe Triphenylcarbeniumperchlorat darstellen, analog aus unserem Stilbendibromid mit zwei Mol Silberperchlorat, zwei Mol AgBr und das tiefblaue Diäthoxydinaphthyl-dicarbeniumperchlorat. Triphenylbrommethan gibt mit Zinntetrachlorid ein intensiv gelbes Komplexsalz. Durch die Komplexbildung wird das Brom zum Abionisieren gebracht. Den gleichen Vorgang sehen wir wieder bei unserem Stilbendibromid. Schließlich kann Triphenylbrommethan auch dadurch zur Ionisation gebracht werden, daß man mit Brom ein Polybromidion erzeugt. Damit aber ist nun die Reaktion des Diäthoxydinaphthostilbendibromides mit überschüssigem Brom oder mit Jod aufgeklärt. Es bilden sich komplexe Polyhalogenid-anionen. Mit Jod entsteht das Anion BrJ₂⁻, mit überschüssigem Brom das Anion Br₃⁻ und Br₆⁻ je nach der zugesetzten Brommenge.



Einfaches Äthylen addiert Jod nichtionoid zum farblosen Dijodäthan. Das Tetrakisdimethylaminophenyläthylen addiert dagegen, wie wir sahen, Jod ionoid, und zwar bildet sich nicht ein Dicarbeniumdijodid, sondern

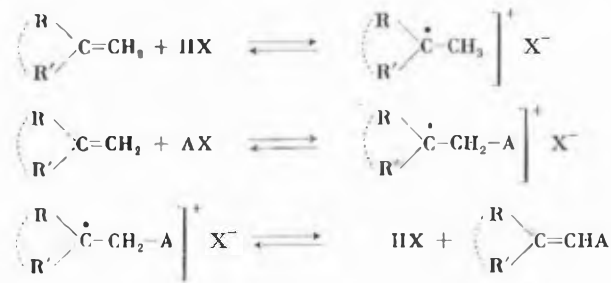
⁷ R. WIZINGER, J. prakt. Chem. 157, 146 (1941).

⁸ O. LÜCKER, Diss. Bonn 1929. G. LÄUFER, Diss. Bonn 1938.



Beim 10-Methyl-9-methyldihydroacridin ist die Basizität der CH₂-Gruppe schon so stark, daß das entsprechende Methylcarbeniumsalz, das 9,10-Dimethylacridiniumsalz, sich ohne Zersetzung in Wasser löst. Freies Äthylen ist nur in ganz geringen Spuren im Gleichgewicht vorhanden. Gehen wir schließlich zum vierten Beispiel, dem 1-Methyl-2-methyldihydrochinolin, über, so haben wir darin ein Äthylen von so ausgeprägter Basizität vor uns, daß seine Säureadditionsprodukte in Wasser völlig stabil sind. Man muß schon Alkali zugeben, um das Äthylen wieder in Freiheit zu setzen. Die hier angewandte Formulierung des Salzes symbolisiert die Carbeniumextremform eines Chinaldiniumsalzes. Geläufiger ist die Imonium-Schreibweise, welche hervorhebt, daß die unbesetzten Elektronen der zyklischen Aminogruppe mit dem Carbenium-C anteilig geworden sind.

Diese relativ einfache Feststellung, daß Methylcarbeniumsalze bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in freies Äthylen und Säure zerfallen, bzw. umgekehrt, daß Äthylene mit basizitätsverstärkenden Resten bis zu einem gewissen Gleichgewicht Säure unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen addieren, läßt eine weitreichende Verallgemeinerung zu, die in folgendem Schema kurz zusammengefaßt ist:



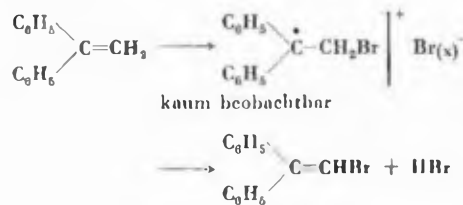
- X z. B.: -ClO₄, -SO₃H, -J, -Br, -Cl, -ONO₂, -OCOCN₃,
-CN, -OH
- A z. B.: H-, J-, Br-, Cl-, ON-, O₂N-, C₆H₅-C=O,
C₆H₅-N=N-, CH₃-
- AX z. B.: HBr, HClO₄, J-J, Br-Br, Cl-Cl, J-Cl, ON-Cl,
O₂N-ONO₂, C₆H₅-CO-Cl, C₆H₅-N₂⁺Cl⁻, CH₃-J, HOH

Analog, wie Äthylen und HX mit dem entsprechenden Methylcarbeniumsalz im Gleichgewicht stehen, kann sich auch AX bis zu einem bestimmten Gleichgewicht an

unsere Äthylene addieren unter Bildung eines substituierten Methylcarbeniumsalzes. Hierbei kann X, grundsätzlich wenigstens, jeder elektronegative Rest sein, der als Säureanion auftreten kann. A kann jeder elektropositive Rest sein, der sich an einen Äthylenkohlenstoff anlagern kann. AX ist also eine Kombination dieser beiden Arten von Gruppen, also z. B. eine Säure, Halogenmolekül, Chlorjod, Nitrosylchlorid, Salpetersäureanhydrid, Tetranitromethan, Diazoniumsalz, schließlich sogar Halogenalkyl und Wasser. Bei der Addition wird der elektropositive Rest A koordinativ direkt an die CH₂-Gruppe gebunden, während der elektronegative Rest X als Anion auftritt. Wie nun ein Methylcarbeniumsalz dem angedeuteten Gleichgewicht entsprechend in Säure HX und freies Äthylen zerfallen kann, so zerfallen auch die substituierten Methylcarbeniumsalze mit der Gruppe CH₂-A in Säure und Äthylen, aber nun nicht mehr in das ursprüngliche Äthylen, sondern in ein substituiertes Äthylen. Stark basische Äthylene bilden stabile substituierte Methylcarbeniumsalze. Hier bleibt die Reaktion beim salzartigen Zwischenprodukt stehen. Schwächer basische Äthylene dagegen bilden instabile substituierte Methylcarbeniumsalze; sie zerfallen von selbst in Säure und Substitutionsprodukt; d. h. diese Äthylene bilden genau wie das Benzol und seine Derivate keine stabilen Additionsprodukte, sondern Substitutionsprodukte. Damit erscheint der Mechanismus der normalen Substitutionsreaktionen im wesentlichen aufgeklärt. Derartige Äthylene haben aromatischen Charakter.

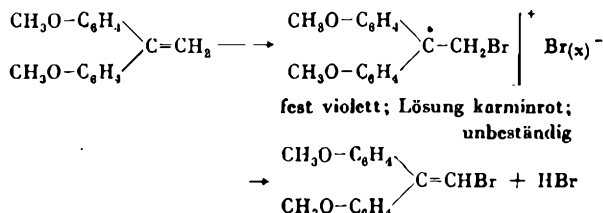
Es hat sich ergeben, daß tatsächlich die Halogenisierung, die Nitrierung, die Sulfurierung, die Azokupplung und noch weitere Substitutionsreaktionen, die unter Abspaltung von Säure, d. h. unter Abstoßung eines Wasserstoffions, verlaufen, tatsächlich diesem Mechanismus entsprechen. Aus Zeitmangel beschränke ich mich auf eine kurze Skizzierung des Mechanismus der Halogenisierung und auf einige weitere knappe Hinweise.

Beim sehr schwach basischen Diphenyläthylen ist das bei der Einwirkung von Brom sich bildende Bromomethylcarbeniumbromid bzw. -polybromid kaum beobachtbar. Es zerfällt augenblicklich in Bromwasserstoff und Diphenylbromäthylen.

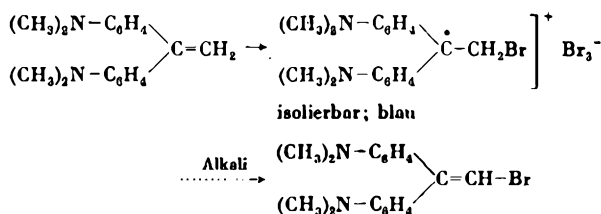


Beim Dianisyläthylen ist das Gleichgewicht schon etwas mehr zugunsten des salzartigen Zwischenproduktes verschoben. Hier ist dieses im festen Zustand schon kurze Zeit beständig. Es verrät sich durch seine intensive rotviolette Farbe. Nach kurzer Zeit tritt Entfä-

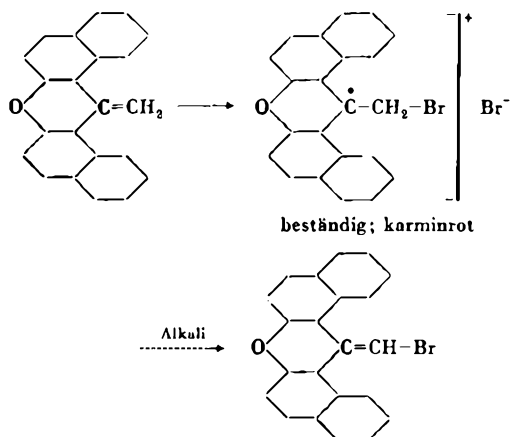
hung ein, weil Zerfall in Bromwasserstoff und Dianisylbromäthylen stattfindet. Damit hat die reizvolle Farb-reaktion GATTERMANN'S, von der unsere Untersuchungen ausgingen, ihre Aufklärung gefunden. Man kann übrigens das farbige Zwischenprodukt in Lösung stabilisieren, wenn man durch Erhöhung der Bromwasserstoffkonzentration das Gleichgewicht zugunsten des Brommethylcarbeniumsalzes verschiebt.



Beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen ist das substituierte Methylcarbeniumsalz schließlich schon so beständig, daß es zur Analyse gebracht werden kann. Es ist dies die eingangs erwähnte Tetrabromverbindung. Um zum Bromsubstitutionsprodukt zu gelangen, muß man hier schon Alkali zur Bromwasserstoffabspaltung anwenden.

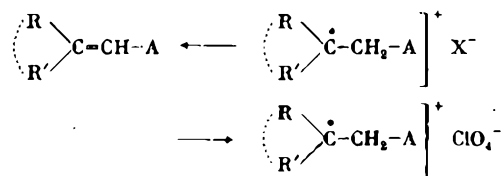


Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen hat also den eigentlichen aromatischen Charakter bereits überschritten. Die Reaktion bleibt hier beim salzartigen Additionsprodukt stehen. Zur Ergänzung sei ein weiteres Beispiel angeführt, bei dem das salzartige Additionsprodukt sehr beständig ist: das Methylendinaphthoxanthen¹⁰:

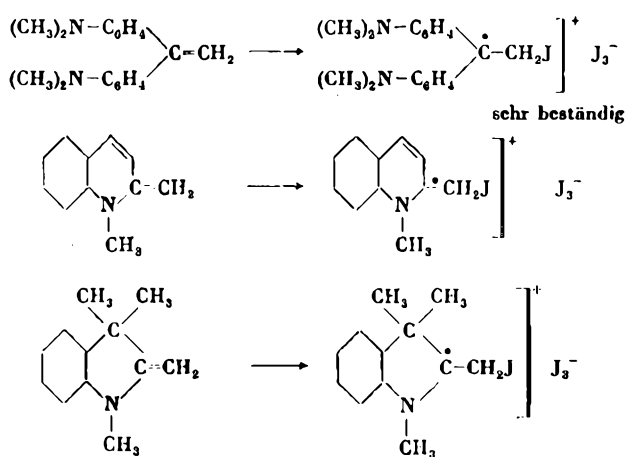


Der Gang der Untersuchung ist bei allen diesen Modellversuchen im Prinzip der gleiche. Man wählt ein hin-

reichend basisches Äthylen und stellt das salzartige Additionsprodukt dar. Dann wird mit Alkali Säure abgespalten. Die Analyse zeigt, ob der Substituent A wirklich anwesend ist. Eventuell kann man noch einen oxydativen Abbau zum Keton durchführen, zum Nachweis der Stellung des Substituenten am β -C-Atom. Durch doppelten Umsatz mit einem geeigneten Perchlorat läßt sich zeigen, daß im Zwischenprodukt die Gruppe X als Anion vorhanden war.



Während schon das sehr schwach basische Diphenyläthylen mit Brom reagiert, findet mit Jod keine Umsetzung statt. Auch das Dianisyläthylen reagiert nicht mit Jod. Dies ist erst bei stärker basischen Äthylenen der Fall, wie beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen, beim 1-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin und beim 1,3,3,2-Methylenindolin. Diese liefern recht beständige Jodotrijode¹¹.



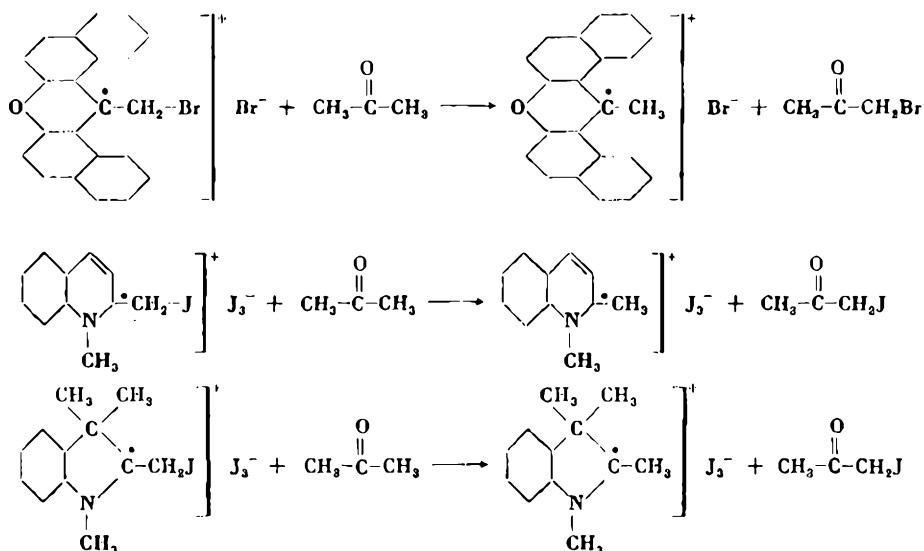
Auch der Umsatz mit Chlorjod¹¹, Bromcyan und Jodcyan¹² wurde untersucht. Chlorjod jodiert in β -Stellung, Bromcyan und Jodcyan wirken halogenisierend. Die Untersuchung förderte einige interessante Einzelheiten hinsichtlich der Bildung komplexer Anionen mit Chlorjod und hinsichtlich der Rolle des Cyanions zutage, doch kann an dieser Stelle all dies nicht näher erörtert werden.

Eine recht interessante Beobachtung machten wir an dem recht stabilen Bromo-bromid aus Methylendinaphthoxanthen¹⁰ und den Jodo-jodiden aus 1-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin beim Erwärmen mit Aceton¹¹. Hierbei bildet sich nämlich das unsubstituierte Methylcarbeniumsalz und Brom- bzw. Jodaceton.

¹¹ R. GROSS, Diss. Basel 1949.

¹² K. DICKHAUS, Diss. Bonn 1939.

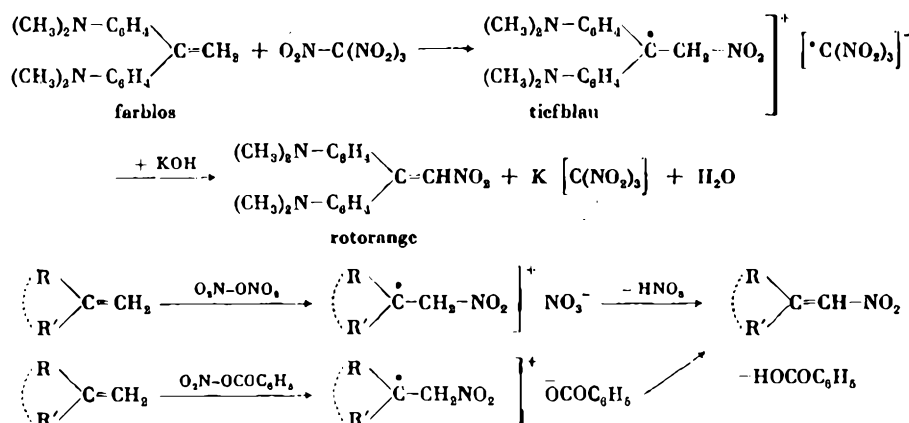
¹⁰ R. WIZINGER und Y. AL ATTAR, Helv. Chim. Acta 30, 189 (1947).



Das positive Halogen wird gegen ein Proton des Acetons ausgetauscht.

Die Nitrierung verläuft ganz analog wie die Halogenierung. Als Modellsubstanz wählen wir das Tetranitromethan, weil dieses sich bequem dosieren läßt. Der Rest NO_2^+ addiert sich an das β -C-Atom des basischen

Äthylens, und es entsteht das Trinitrocarbeniatanion. Aus dem salzartigen Zwischenprodukt wird dann direkt bzw. mit Hilfe von Alkali Trinitromethan abgespalten¹³. Ganz entsprechend reagieren Salpetersäureanhydrid und Benzoylnitrat¹⁴:

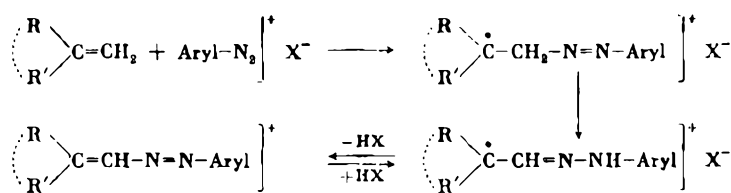


Es hat sich sehr leicht zeigen lassen, daß auch die Azokuppelung nach dem gleichen Schema vor sich geht. Die Diaryläthylene kuppeln, und zwar zum Teil außerordentlich leicht. Die salzartigen Zwischenprodukte haben sich in größerer Zahl isolieren lassen. Die Äthylazokörper sind farbtheoretisch in verschiedener Hinsicht interessant. Mit Säure bilden sich die Farbsalze zurück. Es kann als sicher gelten, daß hierbei das Wasserstoffion an den der Arylgruppe benachbarten Stickstoff tritt. Es ist daher der Einwand nicht von der Hand zu weisen, daß die isolierten salzartigen Additionsprodukte gar nicht die ursprünglichen Azomethylcarben-

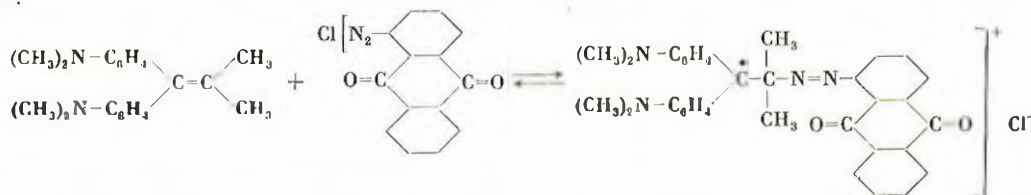
niumsalze sind, sondern die damit tautomeren Arylaminoazomethincarbeniumsalze.

¹³ J. BULICH, Diss. Bonn 1933. W. JOSTEN, Diss. Bonn 1938.

¹⁴ R. WIZINGER und J. FONTAINE, unveröffentlicht.

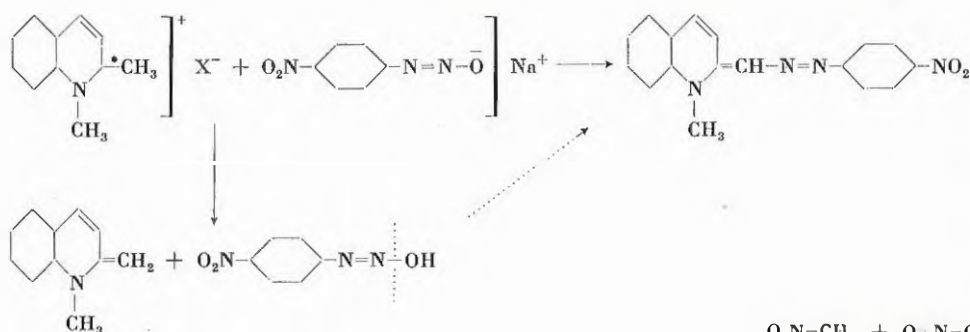


Um nun einwandfrei zu zeigen, daß primär tatsächlich ein Azomethylcarbeniumsalz entsteht, ließen wir auf α,α -Tetramethyldiaminodiphenyl- β,β -dimethyläthylen die äquivalente Menge α -Anthrachinondiazoniumchlorid einwirken. Sofort bildete sich das tiefblaue Azomethylcarbeniumsalz. Hier ist Tautomerisierung ausgeschlossen¹⁵.



Die schwach basischen Äthylene kuppeln in saurer und in neutraler Lösung. Bei stärker basischen Äthylenen erschwert Säure die Kupplung. Bei sehr beständigen Methylcarbeniumsalzen, d. h. bei solchen, denen die stark basischen Äthylene zugrunde liegen, gelingt die Kupplung in saurer und neutraler Lösung nicht mehr oder nur andeutungsweise. Nur diejenigen Methylcarbeniumsalze lassen sich zur Kupplung verwenden, die in Lösung wenigstens teilweise in freies Äthylen und Säure zerfallen. Bei den Methylcarbeniumsalzen aus stark basischen Äthylenen muß erst durch Alkalizusatz das Äthylen in Freiheit gesetzt werden. Nun sind aber diese freien Äthylene meist sehr empfindliche Substanzen, und man ist außerdem gezwungen, die Diazoniumlösung zu neutralisieren.

Wir haben nun ein einfaches Verfahren gefunden, auch von den beständigen Methylcarbeniumsalzen aus direkt zu den Äthylenazokörpern zu kommen: Man gibt die heißen, wäßrigen Lösungen eines Methylcarbeniumsalzes und eines Antidiazotats zusammen. Die aus dem Methylcarbeniumsalz sich abspaltende Säure erzeugt aus dem Antidiazotat ein Diazoniumion, welches mit dem entstandenen freien Äthylen sofort kuppelt.



Je stabiler das Methylcarbeniumsalz ist, um so langsamer verläuft die Reaktion, um schließlich bei den ganz besonders beständigen Methylcarbeniumsalzen auszubleiben. Immerhin haben wir eine größere Anzahl sonst schwer zugänglicher Äthylenazokörper auf diese Weise fassen können¹⁶.

¹⁵ B. CYRIAX, Diss. Bonn 1936. R. WIZINGER und B. CYRIAX, Helv. Chim. Acta 20, 1018 (1945). DRP 682.344.

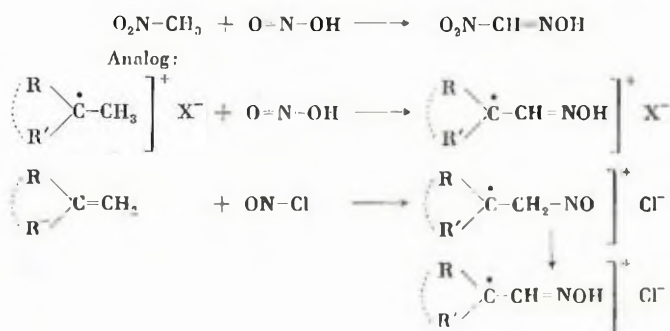
¹⁶ K. ATAKAN, Diss. Busel 1952.

Das schon mehrfach erwähnte Gleichgewicht von Methylcarbeniumsalz mit basischem Äthylen + Säure läßt sich auf zwei Arten, die übrigens sinngemäß identisch sind, interpretieren. Man kann sagen, die CH_2 -Gruppe des basischen Äthylens ist ein Protonenakzeptor, ähnlich wie die NH_2 -Gruppe eines Amins. Also müs-

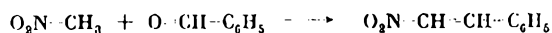
sen unsere Äthylene im Prinzip die gleichen Reaktionen zeigen wie primäre Amine der gleichen Basizität. Andererseits kann man sagen, die CH_3 -Gruppe des Methylcarbeniumsalzes hat deshalb die Neigung, ein Proton abzugeben, weil sie unter dem Einfluß einer azidifizierenden Gruppe, nämlich des mehr oder weniger dem Carbeniumzustand angenäherten α -C-Atoms steht. Die CH_3 -Gruppe des Methylcarbeniumsalzes ist also zu vergleichen der CH_3 -Gruppe des Nitromethans oder des Acetons und ähnlicher Verbindungen mit «reaktiver» Methyl- oder Methylengruppe. Also müssen die Methylcarbeniumsalze die für solche Verbindungen charakteristischen Reaktionen zeigen.

Wohl die bekanntesten, typischen Reaktionen für Verbindung mit reaktiver Methylgruppe ist die Kondensation mit salpetriger Säure und mit aromatischen Aldehyden. So gibt Nitromethan bekanntlich mit Benzaldehyd ω -Nitrostyrol und mit salpetriger Säure einen Isonitrosokörper. Demnach wäre zu erwarten, daß die Methylcarbeniumsalze mit salpetriger Säure ebenfalls Isonitrosokörper liefern und daß mit aromatischen Aldehyden Styrylcarbeniumsalze entstehen. Der Versuch

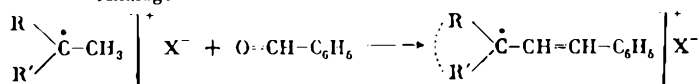
brachte die Bestätigung dieser Voraussage in vollstem Umfang. Die Methylcarbeniumsalze aus stärker basischen Diaryläthylenen liefern tatsächlich Isonitrosoverbindungen. Diese sind auch aus den freien Äthylenen mit Nitrosylchlorid erhältlich:



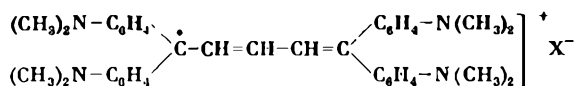
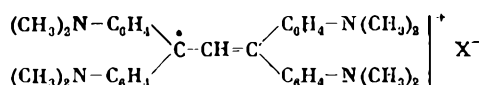
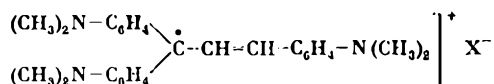
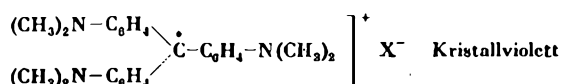
Auch die Kondensation der Diaryläthylene in saurer Lösung ist in sehr vielen Fällen gut gelungen¹⁷:



Analog:



Kondensiert man etwa das Tetramethyldiaminodiphenyläthylene mit Dimethylaminobenzaldehyd, so erhält man das Vinylenhomologe des Kristallvioletts. Unter energischeren Bedingungen, z. B. in POCl_3 , konnten auch Kondensationen mit Ketonen, ferner mit Cumarin, Flavon und anderen Carbonylverbindungen erreicht werden¹⁸. Mit Zimtaldehyden konnten Divinylenhomologe der Triphenylmethanfarbstoffe synthetisiert werden. Die Diaryläthylene erweisen sich auch in saurer Lösung der Trimethinsynthese mit Hilfe von Orthoameisensäureester zugänglich. So wurden mehrere Vertreter der bisher unbekanntenen Tetraaryltrimethine aufgebaut. Diese können auch erhalten werden aus Diaryläthylenen und Diarylacroleinen in saurer Lösung. Die Diarylacroleine ihrerseits lassen sich darstellen durch Übertragen der schönen Aldehydsynthese von VILSMEIER¹⁹ (Einwirkung von Formylmethylanilin und Phosphoroxychlorid) auf die Diaryläthylene. Aus der großen Zahl der dargestellten Farbsalze seien hier nur drei charakteristische Beispiele angeführt:



Daß bei diesen Methinen die Absorption vielfach bis ins Ultrarot reicht, ist nicht überraschend.

Daß Diaryläthylene bei Gegenwart von Säure mit salpetriger Säure, mit Aldehyden usw. kondensieren, erscheint auf den ersten Blick überraschend. In Wirklichkeit aber werden Kondensationen von Methylcarbeniumsalzen mit Aldehyden, Orthoameiseneester, Propargylaldehydacetat u. a. m. schon lange durchgeführt. Es sind dies die bekannten Methinsynthesen aus sogenannten «Cyclammoniumsalzen» mit α -ständiger Methylgruppe,

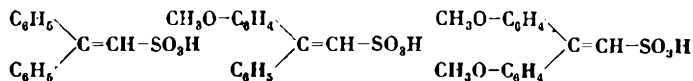
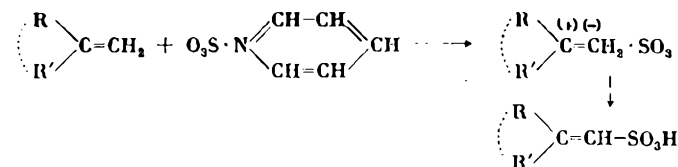
¹⁷ R. WIZINGER und G. RENCKHOFF, *Helv. Chim. Acta* 24, 369 E (1941).

¹⁸ R. WIZINGER, DRP 639910.

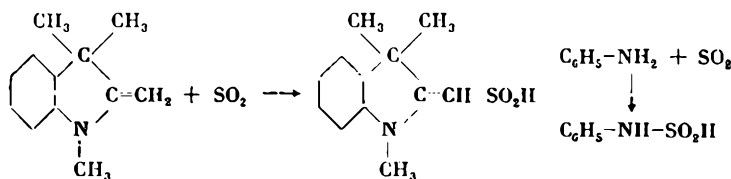
¹⁹ H. LORENZ und R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta* 28, 600 (1945).

wozu z. B. die «quaternären» Salze aus Chinaldin, Benzoxazol, Benzthiazol, Jodalkylate u. a. m. gehören. Wir haben gesehen, daß für diese Verbindungen auch eine Methylcarbeniumsalzform möglich ist, und die Möglichkeit, als Methylcarbeniumsalz zu reagieren, ist es, welche die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe bedingt. Die bis heute allgemein übliche Formulierung als zyklische Ammoniumsalze, genauer gesagt Imoniumsalze, hat aber den Blick auf Stickstoffheterozyklen verengt. Auf diese Tatsache sei hingewiesen, um die Notwendigkeit der Mitherrücksichtigung des Carbeniumzustandes zu betonen.

Ausgehend von dem Gedanken, daß die CH_2 -Gruppe unserer basischen Äthylene sich analog verhalten müsse wie die NH_2 -Gruppe eines Amins, kamen wir zu einigen weiteren neuen Umsetzungen. Bekanntlich bildet Pyridin mit SO_3 ein wohlkristallisiertes Additionsprodukt. Also, folgerten wir, werden auch wenigstens die stärker basischen Äthylene SO_3 addieren können, und diese Additionsprodukte werden sich zu Äthylensulfosäuren tautomerisieren können. Tatsächlich lassen sich die Diaryläthylene glatt in Pyridinlösung mit Pyridin SO_3 sulfurieren²⁰.



Anilin gibt mit Schwefeldioxyd Phenylaminosulfinsäure. Analog liefert das stark basische 1,3-Trimethyl-2-methylenindolin mit SO_3 eine C-Sulfinsäure.



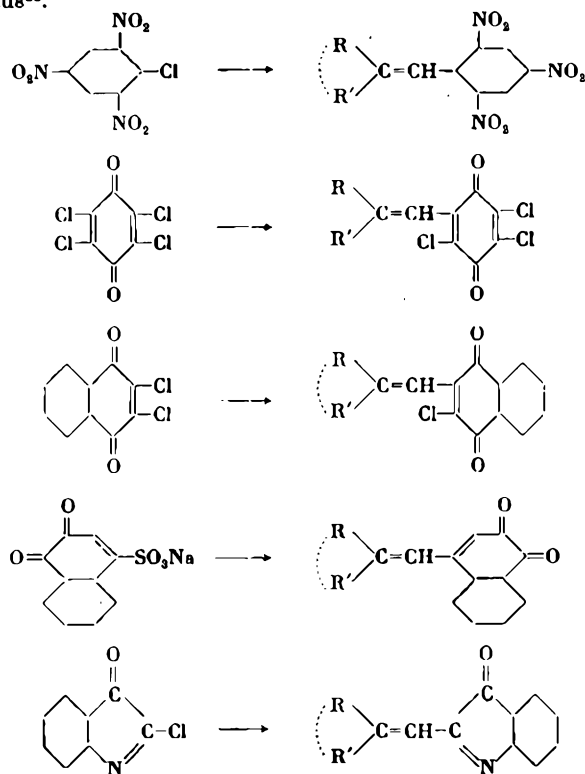
Amine geben mit Komplexbildnern und Metallsalzen je nach ihrer Basizität Aminkomplexe. Dies ist auch bei den basischen Äthylenen der Fall. Mit Mercuriacetat lassen sich einzelne, ähnlich wie Benzol übrigens, merkurieren²¹.

Dinitro- und Trinitrochlorbenzol liefern bekanntlich mit Ammoniak und primären aromatischen Aminen Nitraniline bzw. nitrierte Diphenylamine. Ebenso läßt sich in Chlorchinonen, in β -Naphthochinonsulfosäure und in Isatinchlorid Cl bzw. SO_3Na gegen die Aminogruppe austauschen. Ganz genau analog reagieren nun die stär-

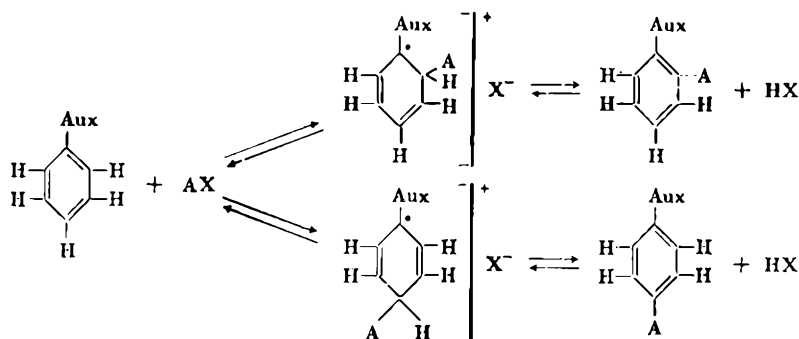
²⁰ H. GÜNTHER, Diss. Bonn 1937.

²¹ H. DEBRÜS, Diss. Bonn 1938.

ker basischen Äthylene. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich zum Teil durch außerordentlich intensive Farbe aus²².



Von Anfang an hatten wir angenommen, daß die Nitrierung, Sulfurierung, Halogenisierung, Azokupplung u. a. Substitutionsreaktionen am Benzolkern, kurz, alle die Substitutionsreaktionen, die man heute als kationotrop bezeichnet, nach dem gleichen Schema verlaufen wie bei unseren Diaryläthylenen. Der Rest A addiert sich in o- oder p-Stellung zum basizitätsverstärkenden Auxochrom nichtionoid an das C-Atom, während das Anion X⁻ sich bildet. Es entstehen zyklische Methylen-carbeniumsalze, die im Gleichgewicht stehen mit Säure und dem Substitutionsprodukt.

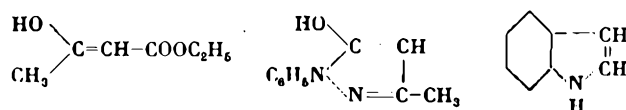


Schon vor uns hatte MEERWEIN die Vermutung ausgesprochen, daß der Benzolsubstitution die Bildung eines salzartigen Additionsproduktes vorangehen dürfte²³.

²² R. WIZINGER und M. COENEN, J. prakt. Chem. 153, 127 (1939). P. LEISER, Diss. Zürich 1943.

²³ H. MEERWEIN, Z. angew. Chem. 30, 816 (1925).

Diese wertvolle Anregung hatte jedoch nicht die verdiente Beachtung gefunden. Damit sich ein salzartiges Additionsprodukt bilden kann, muß das eine C-Atom eines Äthylens mit einer elektronenliefernden Gruppe verbunden sein. Im Benzol selbst wirken als schwache Elektronenlieferanten die beiden anderen Vinylengruppen. In den Benzolderivaten mit Substituenten erster Ordnung wirken diese basizitätsverstärkend. Substitutionsprodukte liefern über salzartige Vorstufen hinweg alle Äthylene, mögen sie zyklische Struktur haben, wie das Benzol und seine Derivate, oder heterozyklische mit Auxochrom als Ringglied, wie das Indol oder das Phenylmethylpyrazolon, oder mögen sie nichtzyklische Struktur haben, wie die Enolform des Acetessigesters oder unsere Diaryläthylene usw.:



Durch neuere Arbeiten, vor allem angelsächsischer Autoren, ist durch reaktionskinetische Messungen nachgewiesen worden, daß die kationotrope Benzolsubstitution tatsächlich dem von uns entworfenen Schema entspricht.

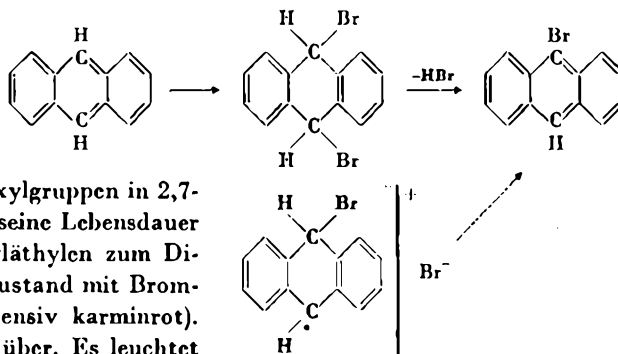
Es ist aber verschiedentlich die Frage aufgeworfen worden, ob man beim Benzol wirklich von salzartigen Additionsprodukten als Vorstufe sprechen dürfe, oder ob diese Substanzen nicht derartig kurzlebig seien, daß man nicht mehr von einer Verbindung sprechen dürfe, sondern von einem augenblicklichen Austausch des elektropositiven Restes A⁺ gegen H⁺. Zugunsten dieser Vermutung scheint zu sprechen, daß man solche salzartigen Zwischenstufen bisher nicht einwandfrei hat feststellen können.

Eine einfache farbtheoretische Überlegung, auf die ich hier im einzelnen nicht eingehen will, zeigt zunächst, daß die salzartigen Additionsprodukte bei einfachen Benzolderivaten, etwa bei Metaphenyldiamin oder Dimethylanilin, gar keine intensive sichtbare Farbe besitzen dürften. In der Regel wird das Maximum im Ultraviolett oder eben an der Grenze des Sichtbaren liegen. Die Frage der Lebensdauer des salzartigen Zwischenproduktes ist sekundärer Natur. Zwischen dem isolierbaren langlebigen Produkt und demjenigen, das vielleicht nur 10⁻¹³ Sekunden lang auftritt, sind alle Übergänge denkbar. Von wann ab man von einem momentanen Austausch oder von einer Verbindung sprechen will,

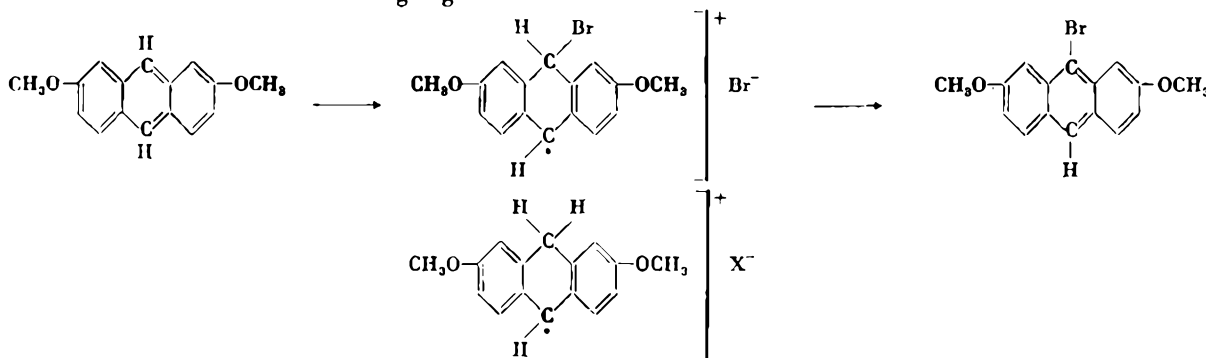
ist nur eine Frage einer willkürlichen Konvention. Immerhin empfanden wir die Tatsache, daß bei Benzolderivaten die nichtionoid-ionoiden Additionsprodukte sich nicht sichtbar vorweisen ließen, als störend. So überlegten wir, wie wir den Aufbau eines Benzolderivates abzuändern hätten, damit die Absorptionsbande des

salzartigen Zwischenproduktes ins sichtbare Spektralgebiet einrückte und das Produkt selbst wenigstens so lange existierte, daß es ohne weiteres sichtbar wäre.

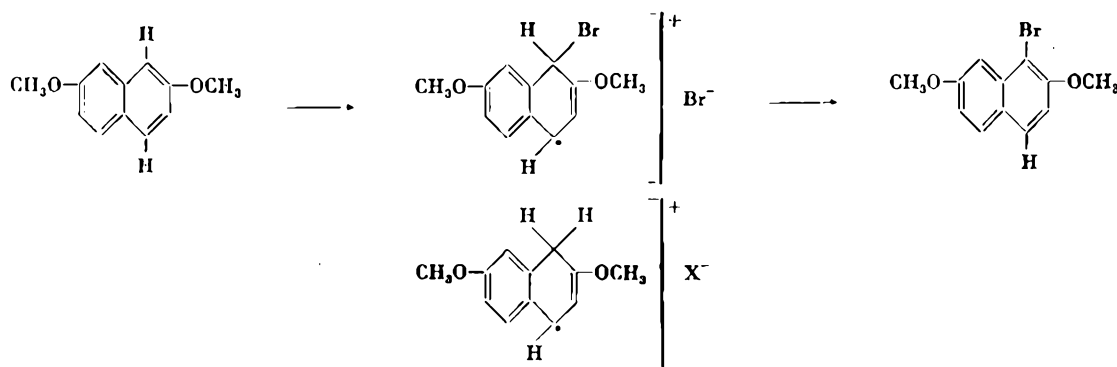
Im Anthracen ist der mittlere Benzolring so modifiziert, daß er in der Kälte in 9- und 10-Stellung Bromnucleonid addiert. Erst bei gelindem Erwärmen bildet sich das Substitutionsprodukt meso-Bromanthracen. Da hierbei Bromion und Wasserstoffion abgespalten werden, muß man annehmen, daß beim Erwärmen das Anthracendibromid ionisiert:



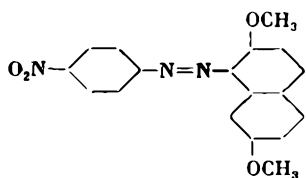
Es ist nun gelungen, durch Anbringen von zwei Methoxygruppen in 2,7-Stellung die Farbe dieses Bromobromids zu vertiefen und seine Lebensdauer zu verlängern, ähnlich wie beim Übergang von Diphenyläthylen zum Dianisyläthylen²⁴. 2,7-Dimethoxyanthracen gibt im festen Zustand mit Bromdampf eine dunkle, violettblaue Färbung (in Lösung intensiv karminrot). Allmählich geht das Produkt in Dimethoxybromanthracen über. Es leuchtet ein, daß Benzolderivate, welche mit Brom solche Farbreaktionen geben, sich in konzentrierter Schwefelsäure tiefartig lösen müssen, wie ja auch das Dianisyläthylen mit Schwefelsäure ein intensiv orangefarbenes Methylcarbeniumsalz gibt. Tatsächlich löst sich 2,7-Dimethoxyanthracen in konzentrierter Schwefelsäure intensiv orange-gelb mit starker grüner Fluoreszenz. Dies war übrigens schon lange bekannt, hatte aber nicht weiter zum Nachdenken angeregt.



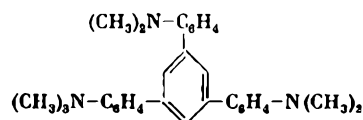
Wir versuchten nun, ob nicht das um einen Benzolkern ärmere 2,7-Dimethoxynaphthalin mit konzentrierter Säure und mit Brom Farbreaktionen gäbe. Freilich war hier eine kürzere Lebensdauer und hellere Farbe der zyklischen Carbeniumsalze zu erwarten. Auch hier fiel das Ergebnis positiv aus. Das 2,7-Dimethoxynaphthalin löst sich in konzentrierter Säure intensiv gelb; in festem Zustand wird es beim Anblasen mit Brom intensiv karminrot, und dann tritt Entfärbung unter Bildung des Substitutionsproduktes ein.



Auch mit Diazoniumsalzen reagiert das 2,7-Dimethoxynaphthalin relativ glatt. So erhält man in Eisessiglösung leicht das Kupplungsprodukt mit diazotiertem p-Nitranilin.



Man könnte immer noch einwenden, daß das Anthracen und Naphtalin doch keine eigentlichen Benzolderivate mehr seien. Daher suchten wir noch nach einem geeigneten Derivat, das zweifelsfrei der Benzolreihe angehört. Wir fanden ein solches im symmetrischen Trisdimethylaminophenylbenzol:



²⁴ N. DEMINOK, Diss. Basel 1952.

Beim Anblasen mit Bromdampf tritt eine intensive, kurze Zeit haltbare blaugrüne Färbung auf. Somit ist auch sichtbar demonstriert, daß die Benzolsubstitution über ein nichtinoid-ionoides Additionsprodukt verläuft.

Es mutet beinahe wie eine Ironie an, daß sich hinterher herausstellte, daß schon 1921 ein Forscher, W. SCHNEIDER, ein solches farbiges Zwischenprodukt der Benzolreihe in Händen hatte, ohne seine Natur zu erkennen. W. SCHNEIDER hatte eine einfache Methode zur Synthese des symmetrischen Trianisylbenzols gefunden. Im theoretischen Teil seiner kurzen Veröffentlichung teilt er mit, daß diese Verbindung intensive Halochromieerscheinungen zeige. Im kleingedruckten experimentellen Teil, der erfahrungsgemäß meist nicht gelesen wird, be-

richtet er, daß mit Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur eine flüchtige Grünfärbung sich einstelle, daß aber bei Einwirkung von Brom auf eine auf -70°C gekühlte Lösung des Trianisylbenzols in Äthylnitrat sich glänzende grüne Kristalle bilden, die beim Wärmerwerden unter Bromwasserstoffentwicklung sich entfärben²⁵.

Nach diesen Ergebnissen erscheint es aussichtsreich, in dieser Richtung weiterzusuchen. Es steht noch aus, anschauliche Modellversuche für das große Gebiet der anionotropen Substitutionsreaktionen und der radikalartig verlaufenden Substitutionen zu verwirklichen.

²⁵ W. SCHNEIDER und F. SEEDACI, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2298 (1921).