

Ueber Konstitution und Farbe der Chinonimine.

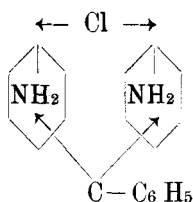
...

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN POLYTECHNISCHEN SCHULE
IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER
WÜRDE EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
JEAN-FELIX PICCARD
AUS LUTRY (WAADT).

Referent: Herr Prof. Dr. Willstätter
Korreferent: Herr Prof. Dr. Cérésolle.

ZÜRICH 1909

Verlag von E. Speidel, Akadem.-polyt. Buchhandlung
Buchdruckerei Gebr. Leemann & Co.



Mit dieser Schwingung des Cl-Atomes ist übrigens die Farbe der von Schmidlin dargestellten dreisäurigen, wasserfreien Fuchsinsalze unvereinbar.

B. Zusammenfassung und Schlussfolgerung.

In vorliegender Arbeit ist also gezeigt worden, dass die seit 1879 bekannten Salze von Wurster halb-chinoide Verbindungen sind und dass die ganz-chinoiden Verbindungen der Benzolreihe niemals eine bedeutende Farbe aufweisen. Die Theorie einer tieffarbigem und einer schwachfarbigem Modifikation des Chinokernes ist somit überflüssig geworden. Hingegen steht fest, dass die Farbintensität der Chinone innerhalb weiter Grenzen schwankt. (Das farblose o-Chinon von Willstätter und Müller ist als Wasserstoffsperoxyd-Derivat nicht zu den eigentlichen Chinonen zu zählen.)

Die Farbe der echten Chinone steigt an von dem als Pulver farblosen Chinondiimin, seinen Salzen und alkylierten Derivaten, bis zum schön hellgelben p-Chinon, zum leuchtend-roten o-Chinon und dem fast undurchsichtigen Diphenochinon.

Diese Modifikation des Benzolkernes kann herangezogen werden, um die Farbe des Tetramethyldiphenochinondiimoniumsulfats und der gelben Verbindungen der Triphenylmethanreihe zu erklären, aber die Farbstoffe selbst haben eine viel tiefere Farbe.

Farbige Benzolderivate mit Metallglanz sind durchwegs Körper, welche zusammen mit den alten Chinhydrone in die Klasse der teilweise chinoiden Verbindungen gehören. Es sind eigentliche Farbstoffe.

Für diese haben wir eine streng dualistische Theorie entwickelt, welche sich darauf stützt, dass die Farbstoffe der Benzolreihe Additionsprodukte einer farblosen und einer farbschwachen Komponente sind. Um den verteilt-chinoiden Zustand auszudrücken, wurden diese Salze meri-chinoid genannt.

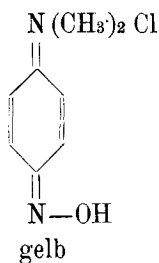
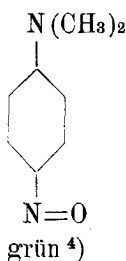
Die meri-chinoide Theorie lässt sich auch auf weitere Klassen von Farbstoffen ausdehnen, und speziell auf die Triphenylmethanfarbstoffe, da wir tatsächlich in unsern schönsten Farbstoffen chinoide und hydro-chinoide Benzolkerne erkennen können.

Die Bezeichnung Chromophor und Auxochrom erweckt leicht die irrtümliche Anschauung, ersteres erzeuge bereits eine intensive Farbe, während doch in einem meri-chinoiden Farbstoff die Ursache der Farbe ebenso gut der



Gruppe zuzuschreiben ist, da beide Gruppen durch ihre gegenseitigen Beziehungen gemeinschaftlich die Farbe erzeugen.

Allerdings gibt es „farbige Gruppen“, die man „autochrom“ nennen könnte. Sie erzeugen stets eine bestimmte Farbe, welche sehr wenig von auxochromen Gruppen abhängig ist. Hierhin gehört hauptsächlich die Azogruppe; Oxyazobenzol hat die gleiche Farbe wie Azobenzol selbst. Ferner die —N=O-Gruppe, welche stets eine mehr oder weniger blaue bis grüne Farbe erzeugt. Flüssiges Nitrosobenzol ist blau, flüssiges O=N—O—N=O ist bereits intensiv blau. p-Nitrosodimethylanilin hat die durch die —N=O-Gruppe erzeugte grüne Farbe, das Chlorhydrat hat nur noch die gelbe Chinonfarbe:



Die Bedeutung solcher autochromen Gruppen ist viel geringer als die Bedeutung von chromophoren und auxochromen Gruppen.

IV. Teil.

Experimentelles.

Beschreibung der Untersuchungsmethoden, präparative, qualitative und quantitative Angaben über die dargestellten Körper, über welche im II. Teil nur verkürzt berichtet wurde. Die Kapitel 15 bis 19 des IV. Teiles entsprechen den Kapiteln 5 bis 9 des II. Teiles.

Kapitel 15. Oxydation von asym. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Ehe die Darstellung grösserer Mengen des Wurster'schen Rotes mit Aussicht auf Erfolg unternommen werden konnte, war es vorteilhaft, die Oxydationsstufe dieser Verbindung zu kennen. Die erste zu diesem Zweck angewandte Methode war, die Ausgangsbasis in verdünnt wässriger Lösung mit Eisenchlorid zu versetzen, und mit Hilfe des Colorimeters das Farbmaximum zu bestimmen. Diese Versuche führten indessen zu keinem Re-

⁴⁾ Das Aethylderivat hat sogar Metallglanz.