

vom Schmp. 186—187°; eine Mischprobe schmolz bei 186—188°. Leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol; die alkoholischen Lösungen fluorescieren gelbgrün.

Piperonyliden-*verbindung*. Dargestellt aus molekularen Mengen Piperonal und Methysticol oder Piperonylenaceton in gleicher Weise wie die Benzalverbindung. Aus Chloroform-Alkohol hochgelbe, weiche Nadelchen vom Schmp. 195°; Schmelzpunkt der Mischprobe 195°. In Chloroform, Essigäther, Eisessig und Benzol in der Wärme noch gut löslich, in den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist violettrot gefärbt.

a) 0.1498 g Sbst.: 0.3971 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1633 g Sbst.: 0.4342 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 72.39, H 4.63.

Gef. » 72.30, 72.51, » 4.57, 4.79.

Dipiperonylen-aceton (Piperonylen-methysticol). Wurde nach der von Scholtz<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift aus molekularen Mengen Piperonylacrolein und Methysticol bezw. Piperonylenaceton dargestellt. Aus Eisessig büschelförmig zusammenstehende, orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 203—204°; ebenso schmolz eine Mischprobe (Lit. 198—199°). Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich blauviolett. Zur Analyse wurde es im Vakuum bei 100—110° getrocknet.

a) 0.1503 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0667 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1233 g Sbst.: 0.3332 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.77, H 4.85.

Gef. » 73.74, 73.70, » 4.96, 5.01.

#### 404. A. Werner: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.

(Eingegangen am 26. Juni 1908.)

Im Anschluß an meine Abhandlung über die Theorie der Beizenfarbstoffe hat C. Liebermann, dessen große Verdienste um die Chemie der Beizenfarbstoffe ich in vollem Maße anerkenne, in einer Publikation ausgeführt, daß ich seinen Anteil an der Entwicklung der Theorie der Beizenfarbstoffe nicht in vollem Umfange gewürdigt habe. Dieser Vorwurf gründet sich hauptsächlich darauf, daß ich es unterlassen habe, hervorzuheben, daß C. Liebermann nicht nur die beizenziehenden Eigenschaften des Alizarins, sondern auch diejenigen anderer Farbstoffe auf die Möglichkeit der Bildung ringförmig konstituierter Salze zurückgeführt hat. Diese Unterlassung gebe ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1193 [1895].

ohne weiteres zu und bedaure sie hauptsächlich darum, weil sie C. Liebermann zur Annahme veranlaßt hat, ich hätte seine Arbeiten entweder in mangelhaften Auszügen oder äußerst flüchtig gelesen. Dies trifft keinesfalls zu und ich kann auch nicht erkennen, wieso durch diese Unterlassung der Anteil von C. Liebermann an der Entwicklung der Theorie der Beizenfarbstoffe geschmälert worden ist; jedenfalls muß ich hervorheben, daß mir eine solche Absicht vollkommen fern lag. Ich habe an einem der von C. Liebermann formulierten Beispiele das von ihm entwickelte Prinzip, dessen Anwendung auf die verschiedensten Farbstoffe, die zur Bildung ringförmig konstituierter Salze geeignete Hydroxylgruppen enthalten, ohne Hinzufügung eines neuen theoretischen Gesichtspunktes gegeben war, klar hervorgehoben und glaubte damit die Bedeutung dieses Prinzips voll gewürdigt zu haben. An dieser Ansicht muß ich auch jetzt noch festhalten und zwar im besonderen, weil zwischen der Ringtheorie von C. Liebermann und meiner Theorie der Beizenfarbstoffe kaum mehr als eine äußere Ähnlichkeit besteht. C. Liebermann befindet sich nämlich im Irrtum, wenn er glaubt, man könne für seine 5—6-gliedrigen metallhaltigen Atomringsysteme einfach »innere Metallkomplexsalze« setzen. Sein Standpunkt in dieser Frage entspricht der früher von den Chemikern in Bezug auf das Benzol gemachten Annahme, daß der Ringschluß das ausschlaggebende Moment für die aromatische Funktion sei, während die späteren Untersuchungen gezeigt haben, daß dadurch nur bestimmte Bedingungen hergestellt werden, welche die für die aromatische Funktion charakteristischen Affinitätsausgleiche ermöglichen. Dasselbe ist der Fall für die Beizenfarbstoffe. Die Bildung eines ringförmig konstituierten Salzes bedingt noch lange nicht die den Lacken eigentümlichen Eigenschaften, denn sonst würden z. B. Verbindungen mit einem Malonsäurerest, deren Salze  $R-HC \begin{matrix} \langle CO-O \\ CO-O \rangle \end{matrix} Me$ , ebenfalls ringförmig konstituiert sein müssen, und zahlreiche andere analog konstituierte Verbindungen beizenziehend sein, was nicht der Fall ist. Der Ringschluß ist auch hier nur insofern von Bedeutung, als er die gleichzeitige Absättigung von Haupt- und Nebervalenzen ermöglicht. Und wenn C. Liebermann es als einen Vorzug seiner Theorie bezeichnet, daß bei den von ihm angenommenen Ringschlüssen nur Hauptvalenzen in Betracht kommen, so wird nach meiner Ansicht eben dadurch am treffendsten die Unzulänglichkeit seiner Auffassung bewiesen. Da nämlich die durch Hauptvalenzen an starke Säuren gekettete Metallatome zur elektrolytischen Dissoziation neigen und infolgedessen durch ihre Ionenreaktionen nachweisbar sind, und die durch Hauptvalenzen an schwache Säuren gebundenen Metallatome durch Hydrolyse leicht abgespalten werden, so kann seine Theorie die nötige Grundlage zur Er-

klärung der spezifischen Eigenschaften der Salze von Beizenfarbstoffen nicht liefern; denn es ist im Gegenteil zu erwarten, daß derart konstituierte Salze nur ausnahmsweise die den Lacken zukommenden Eigenschaften zeigen werden. Es erscheint deshalb von untergeordneter Bedeutung, wenn C. Liebermann durch eine neue Hypothese (Annahme von Hydraten) auch diejenigen Beizenfarbstoffe, welche sich seinem Prinzip nicht unterordnen, in das Schema der durch Betätigung von Hauptvalenzen ringgeschlossene Metallsalze liefernden Verbindungen einzuschließen versucht. Abgesehen davon, daß sämtliche Forscher die betreffenden Salze, z. B. die Metall-acetylacetonate, als wasserfrei beschrieben haben und deshalb gar keine experimentelle Grundlage für die Annahme von Hydraten vorliegt, vergißt C. Liebermann außerdem, daß der von ihm angenommene Hydratationsprozeß die farbige Natur der den Lacken zugrunde liegenden Substanzen aufheben müßte, und daß die von ihm auf diesem Wege abgeleiteten Lacke von Tonerde und anderen farblosen Hydroxyden deshalb farblos sein sollten, was bekanntlich nicht zutrifft.

Ich komme deshalb zum Ergebnis, daß die von C. Liebermann aufgestellte Theorie, nach der die Eigenschaften der Lacke eine Folge ihrer ringförmigen Konstitution sind, zur Erklärung dieser Eigenschaften nicht ausreicht, sondern daß der Ringschluß nur insofern von Bedeutung ist, als dadurch dem Metall die Möglichkeit geboten wird, sich gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzbindungen an die organische Molekülkomponente zu ketten.

Was die von C. Liebermann an meinen Färbeversuchen mit den Scheurerschen Beizen geübte Kritik anbelangt, so entbehrt sie der sachlichen Grundlage. Ich habe hervorgehoben, daß ich die Streifen mit den konzentrierteren Beizen darum verwendet habe, weil die von mir untersuchten Substanzen farblos sind und deshalb weniger intensive Färbungen erwarten lassen als Beizenfarbstoffe. Ich habe aber nirgends behauptet, daß nicht auch auf den schwächeren Beizen Färbungen erzeugt werden. Vielmehr ist zu bemerken, daß die Anfärbungen bestimmter Beizen durch einzelne der von mir untersuchten Substanzen so empfindliche Reaktionen darstellen, daß man dadurch sogar Spuren dieser Beizen in anderen Beizen nachweisen kann. Dies trifft z. B. für Eisen zu, welches sich in den aufgedruckten seltenen Erden durch die charakteristischen Färbungen mit Dibenzoylmethan, Anisoylbzoylmethan, Formylcampher usw. sofort erkennen läßt. Der Einwurf des schwachen Anfärbens trifft somit für ganze Gruppen der von mir untersuchten beizenziehenden Stoffe nicht zu, und ich bin überzeugt, daß durch Einführung der für die beizenziehenden Eigenschaften maßgebenden Atomgruppierungen

in Farbstoffe, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin, Anfärbungen zu gewinnen sein werden, die den mit anderen Beizenfarbstoffen darstellbaren an Intensität nicht nachstehen.

Was endlich die künstliche Unterscheidung der Beizenfarbstoffe in solche ersten Grades und solche zweiten Grades anbelangt, so wird sich hierfür schwerlich eine geeignete Grundlage finden lassen, weil die Beizenfarbstoffe wahrscheinlich individuell so verschieden sind, daß sich alle möglichen Abstufungen werden nachweisen lassen. Und selbst wenn sich eine solche Unterscheidung unter Berücksichtigung des qualitativen und quantitativen Anfärbevermögens als stichhaltig erweisen sollte, so wäre damit immer noch nicht bewiesen, daß die Beurteilung der beiden Klassen von Farbstoffen von verschiedenen theoretischen Gesichtspunkten aus erfolgen muß. Für die wissenschaftliche Behandlung der Beizenfarbstoffe scheint mir deshalb eine solche Einteilung vorderhand als nicht genügend begründet.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1908.

#### 405. Arthur Rosenheim und Abraham Garfunkel: Die Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns.

[IV. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 27. Juni 1908.)

Der eine von uns ist seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Verbindungen der niedrigen Wertigkeitsstufen des Molybdäns mit den Halogenen und den diesen nahestehenden Cyan- und Rhodangruppen im Zusammenhang zu untersuchen. Im Laufe dieser Arbeiten erwies es sich neuerdings als notwendig, auf einige der von J. Sand und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> aus elektrisch reduzierten Molybdänsäurelösungen, die im Anschlusse an die ausgezeichneten Arbeiten von A. Chilesotti<sup>3)</sup> dargestellt waren, gewonnenen Verbindungen einzugehen. So dankenswert nämlich die Abhandlungen von J. Sand in präparativer Beziehung sind, so anfechtbar sind die ausgedehnten theoretischen Konstitutionserörterungen, die, anknüpfend an zum Teil irrige und von den Verfassern selbst wiederholt korrigierte analytische Befunde,

<sup>1)</sup> I.—III. Mitteilung. Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 311; **49**, 148; **54**, 97 [1905—1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3385 [1905]; **39**, 1761 [1906]; **40**, 4504 [1907]; **41**, 1500, 1861 [1908].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **33**, II, 349 und **34**, II [1903/1904]. Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 146 [1906].