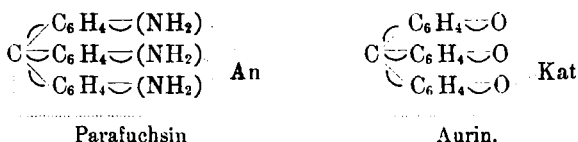


## 101. Hugo Kauffmann: Über die Konstitution der Triphenylmethan-Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Schon vor längerer Zeit habe ich bemerkt, daß die Triphenylmethanfarbstoffe, wenn man die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz auf sie anwendet, eine neue Formulierung erhalten, welche den älteren überlegen ist. Ähnlich wie die Baeyersche Carboniumtheorie, bricht sie mit der Anschauung, daß diese Farbstoffe von chinoider Konstitution seien; sie hat jedoch vor der Carboniumtheorie den Vorzug, daß sie den wichtigen Einfluß der Auxochrome deutlich hervortreten läßt. Da ich an dem Ausbau der neuen Auffassung, welche wertvolle Beiträge über die Gesetze des Valenzgleiches verschafft, mit mehreren Mitarbeitern noch beschäftigt bin, so möchte ich hier zunächst nur die Hauptmomente, welche mich zu dieser Auffassung bestimmten, in aller Kürze darlegen<sup>1)</sup>.

Als Beispiel für die neue Formulierung sei das Parafuchsin gewählt und zum Vergleich mit diesem das Aurin, das nach Baeyer angesichts des gleichen Spektrums eine analoge Konstitution besitzen muß. Ich bediene mich dabei derselben Zeichensprache, wie in meinem Buche über die Valenzlehre:



Die Silben An und Kat sind Abkürzungen von Anion und Kation und bedeuten einwertige Ionen. Die punktierten Linien drücken die Valenzzersplitterung<sup>2)</sup> dieser Ionen aus, und jede derselben bedeutet ein Bündel Valenzlinien. Die Gesamtzahl der von diesen Ionen auslaufenden Valenzlinien entspricht der Valenzeinheit (ist also gleich der Normalzahl  $\mathfrak{N}$ ). Die Formeln beruhen auf folgenden Überlegungen und Tatsachen.

1. Die drei Benzol-Ringe sind einander völlig gleichartig. Die herkömmliche Theorie betrachtet den einen davon als

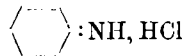
<sup>1)</sup> Ich habe über diese Auffassung schon in der November-Sitzung des Württ. Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker gesprochen (Z. Ang. 25, 76 [1912]). Zu einer Formulierung, die sich dem Sinne nach mit der meinigen in den wesentlichen Zügen deckt, ist inzwischen auch K. Gebhardt gekommen, der mit offenem Blick zeigte, wie wertvoll die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz für das Studium der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe ist (J. pr. [2] 84, 564 [1911]).

<sup>2)</sup> »Die Valenzlehre«, S. 359. Siehe auch S. 404.

chinoid, somit als von ganz anderer Art wie die beiden anderen. Sie führt zur Vorstellung, daß der chinoide Zustand zwischen den drei Ringen hin- und herzupendeln vermag<sup>1)</sup>; diese Vorstellung kommt nach der neuen Formel in Wegfall.

Die neue Formulierung erinnert an die Rosenstiehlsche Formel, von welcher sie sich aber dadurch unterscheidet, daß vom Anion des Fuchsin nicht nur dem Zentralkohlenstoff, sondern auch den Auxochromen Valenzlinien zulaufen. Die neue Formel geht in die Rosenstiehlsche über, wenn das Auxochrom dem Anion keine Linien mehr zuwendet, also wenn es extrem schwach ist. Die Zersplitterung der Valenz des Zentralkohlenstoffs ist die Ursache der Farbe<sup>2)</sup>. Die neue Formel sagt dann aus, daß diese Zersplitterung und somit der farbige Zustand umso leichter eintritt, je mehr Valenzlinien das Auxochrom dem Anion zusenden kann, je stärker also das Auxochrom ist.

2. Die chinoiden Formeln sind kein Ausdruck für den von Hantzsch und Osswald<sup>3)</sup> erbrachten Nachweis, daß die farbigen Basen, als deren Salze die Farbstoffe der Fuchsin-Reihe anzusehen sind, sich als sehr starke Alkalien verhalten<sup>4)</sup>. Die Säure der Fuchsin-salze sitzt nach diesen Formeln am chinoiden Rest



oder, genauer ausgedrückt, am Carbimchromophor C:N. Man kann nun aber an zahlreichen Beispielen zeigen, daß Salze, welche durch Addition von Säure am Carbimchromophor entstehen, die Säure nur locker binden. Das Fuchsin müßte also einer sehr starken Hydrolyse unterliegen, was aber der Tatsache, daß seine Farbbase stark alkalisch ist, widerspräche.

Die neue Formulierung hat gegen diesen Widerspruch überhaupt nicht anzukämpfen, da nach ihr der Carbimchromophor gar nicht vorhanden ist. Der stark alkalische Charakter dieser Farbbase ist, wenn man die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz zurate zieht, ein Kennzeichen dafür, daß das Katiou derselben seine Valenz gegen das Anion nicht in einem einzigen, sondern in vielen getrennten Bündeln betätigt<sup>5)</sup>. Dieser Forderung gibt die neue Formel sofort klaren Ausdruck, denn das Anion sendet seine Valenzlinien dem Auxochrom nicht nur von einem Ring, sondern von allen dreien zu. Die Zahl der Bündel ist, da überdies noch eines zum Zentralkohlenstoff geht,

<sup>1)</sup> Baeyer, A. 354, 164 [1907].

<sup>2)</sup> »Die Valenzlehre«, S. 480.

<sup>3)</sup> B. 33, 278 [1900].

<sup>4)</sup> Siehe auch Baeyer, B. 38, 578 [1905].

<sup>5)</sup> »Die Valenzlehre«, S. 365.

mehr als dreimal so groß als nach der chinoiden Formel. Dieses Ergebnis bildet einen wichtigen Grundzug der neuen Auffassung.

Das Fuchsin löst sich in Pyridin ohne Farbenumschlag. Wäre die chinoide Formel zutreffend, so müßte nicht nur Wasser, sondern erst recht Pyridin die Säure aus dem Farbsalz herausholen und letzteres leicht in ein Fuchson-imin verwandeln. Da nun aber die Salze der Carbinverbindungen, namentlich wenn stärkere Auxochrome zugegen sind, von viel vertiefterer Farbe als die freien Verbindungen sind, so müßte das Pyridin mit der Beseitigung der Säure zugleich eine wesentliche Farbaufhellung bewirken. Die Tatsache, daß Fuchsin und ebenso seine Phenylderivate sich in Pyridin ohne Farbenumschlag lösen, beweist also nochmals die Abwesenheit des Carbinchromophors.

Zur Charakterisierung des Farbenumschlags bei Carbinverbindungen seien aus der großen Anzahl von mir studierten Beispielen nur einige wenige herausgegriffen. Wasser bewirkt unter Umständen Zersetzung der Carbinverbindung, Pyridin dagegen holt nur die Säure weg. Das Chlorhydrat des Piperonalanilins ist intensiv orange, die freie Base dagegen weiß. Ähnlich verhalten sich die Salze des Benzanisidins. Verbindungen, welche den Carbinchromophor zweimal enthalten, zeigen den Farbenumschlag ebenfalls. Das Chlorhydrat des Piperonalazins ist tief orangefarben, das Azin selbst nur schwach gelblich. Das gelbe Azin des 2.5-Dimethoxybenzaldehyds bildet tiefrote Salze. Das Chlorhydrat des Cinnamyliden-benzidins ist rot, die Verbindung selbst nur gelb.

3. Zwischen der Farbe der Fuchsin-Farbstoffe und der Halochromie der Triphenylcarbinole besteht, wie schon Baeyer entwickelte, kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied. Beide Erscheinungen haben denselben Ursprung, und die Farbe der Fuchsinfarbstoffe ist nur als eine Halochromie aufzufassen, die ganz besonders leicht eintritt. Das Triphenylcarbinol repräsentiert also das eine Ende, die Fuchsinfarbstoffe das andere Ende einer Reihe halochromer Stoffe.

Die neue Formulierung verlangt, daß innerhalb dieser Reihe Abstufungen vom einen bis zum anderen Ende bestehen, denn je nach seiner Natur und seiner Stellung im Molekül wird ein auxochromer Substituent bald mehr, bald weniger Valenzlinien dem Anion zusenden, d. h. die Halochromie bald mehr, bald weniger begünstigen. Die Abstufungen kann man erzielen, indem man einerseits die Auxochrome möglichst variiert, andererseits sie in wechselnder Zahl und Stellung einführt. Ich habe diese Aufgabe zunächst in der Weise bearbeitet, daß ich mich vorläufig auf das Methoxyl als Auxochrom beschränkte. Diese Gruppe hat, da sie nur schwach auxochrom ist, den Vorteil, daß die durch sie bewirkte Zunahme der Halochromie-

Begünstigung nur in kleinen Stufen erfolgt, daß also die Abstufungen viel feiner gestaltet werden können, als z. B. bei der stark auxochromen Aminogruppe.

Jedes einzelne neu eintretende Methoxyl schnürt ein neues Bündel Valenzlinien im Valenzfeld des Anions ab, erhöht somit die Zersplitterung dieses Valenzfeldes, d. h. mit anderen Worten, verstärkt den basischen Charakter der Farbbase. Die Untersuchungen haben ergeben, daß diese Wirksamkeit des Methoxyls nicht in allen Stellungen die gleiche ist. Die größte Wirksamkeit entfaltet das Methoxyl in *para*-Stellung zum Zentralkohlenstoff, also in *para*-Stellung zum Chromophor; dann folgt die *ortho*-Stellung und schließlich die *meta*-Stellung. Sind 2 Methoxyle in ein und demselben Ring zugegen, dann ist die *o,p*-Stellung, d. h. die Resorcinstellung, besonders wirksam. Bei den Tetramethoxyderivaten kann die Resorcinstellung zweimal vorhanden sein; das *o,p,o',p'*-Tetramethoxy-triphenyl-carbinol, zu dessen Darstellung ich Hrn. Dipl.-Ing. F. Kieser veranlaßte, erteilt schon ganz verdünnten Säuren rotviolette Farbe und färbt Wolle schwach rotviolett (bei der Nachbehandlung mit stärkerer Säure blaugrau). Noch viel charakteristischer treten die färbenden Eigenschaften beim *o,p,o',p',o'',p''*-Hexamethoxy-triphenyl-carbinol auf, dessen intensiv rotviolette Eisessiglösung auch bei starkem Verdünnen mit Wasser die Farbe beibehält.

Der besondere Vorzug, den die Resorcinstellung hinsichtlich der basischen Funktionen genießt, zeigt sich auch bei anderen Halochromie-Erscheinungen. Ich habe ihn bei den Benzophenonen beobachtet und gemeinschaftlich mit F. Kieser an Chalkonen verfolgt. Bei den letzteren haben wir namentlich die Tetramethoxyderivate genauer untersucht.

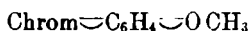
4. Die Abstufung der Halochromie muß sich auch zeigen, wenn man vom anderen Ende der Reihe, also vom Rosanilin ausgeht. Ich beschritt diesen Weg, indem ich die auxochromen Funktionen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Acylierung schwächte. Beim Acetylieren des Pararosanilins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich einen weißen Körper, der zwar bis jetzt nicht zum Krystallisieren und in analysenreinen Zustand zu bringen war<sup>1)</sup>, der sich aber in der erwarteten Weise verhält. Er löst sich in Säuren mit roter Farbe, die beim Verdünnen oder auf Zusatz von Natriumacetat wieder verschwindet. Der farbige Zustand ist also viel unbeständiger als beim Parafuchsin, in das sich das Produkt beim Erwärmen mit Säure wieder zurückverwandelt. Ein schönes anderes Beispiel ist das schon von Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> hergestellte Diacetylderivat des *p,p'*-Diamino-triphenyl-carbinols.

<sup>1)</sup> Vergl. E. Renouf, B. 16, 1303 [1883].    <sup>2)</sup> B. 37, 2860 [1904].

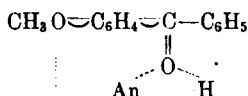
Nach der Auxochromtheorie müssen sich bei der Halochromie von  $\text{NH}_2$ -Verbindungen neue Eigentümlichkeiten bemerkbar machen. Wird eine solche Verbindung z. B. in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so besteht die erste Wirkung darin, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppe für sich allein und selbständig die Säure addiert und dadurch als Auxochrom ausgeschaltet wird. Die Farbe der Halochromie ist dann annähernd diejenige der Halochromie der Verbindung ohne  $\text{NH}_2$ . Wird die  $\text{NH}_2$ -Verbindung jedoch vorher acyliert, so können die basischen Eigenschaften des Stickstoffs so weit erniedrigt werden, daß er die Säure nicht mehr selbständig addiert<sup>1)</sup>. An der Säureaddition ist nun gleichzeitig Chromophor und Auxochrom beteiligt, d. h. wir haben dieselben Verhältnisse wie bei HO- und  $\text{CH}_3\text{O}$ -Verbindungen, und jetzt muß Vertiefung der Halochromie eintreten. Gleich die erste Prüfung bewies die Richtigkeit dieser Anschauung. *o*-Nitranilin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, sein Benzolsulfoderivat dagegen gelb. Der Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$  erniedrigt also die basischen Funktionen des Stickstoffs so stark, daß Halochromie auftritt; die Reste  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}$  sind noch zu schwach sauer, um diesen Effekt zu bewirken. Hr. Dipl.-Ing. Burckhardt hat auf meine Veranlassung diese Erscheinung näher studiert, und sie in analoger Weise in der Anthrachinon- und Chalkou-Reihe angetroffen.

5. Neigung zur Halochromie und Farbe der Halochromie laufen einander nicht parallel. Die Farbe gehorcht den allgemeinen Auxochromregeln. Die Halochromie des *o*-Methoxytriphenylcarbinols ist kirschrot, die des *para*-Derivats ist gelb; die *ortho*-Verbindung bewirkt also wie sonst den tieferen Farbenton. Sind 2 Methoxyle zugegen, so gilt der Verteilungssatz der Auxochrome: Sind die beiden Methoxyle paraständig zu einander, so herrscht die vertiefteste Farbe bei der Halochromie, nämlich tief grün; sind sie orthoständig oder metaständig zu einander, so ist die Halochromie nur rot. Bei anderen halochromen Substanzen, z. B. bei den Derivaten des Benzophenons, habe ich analoge Regelmäßigkeiten beobachtet.

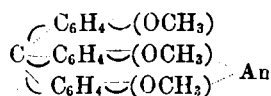
Die Gültigkeit der Auxochromregeln verlangt die Übertragung der allgemeinen Formulierungen der Auxochromtheorie auf die Halochromie der Triphenylcarbinole. Methoxylhaltige Chromogene sind durch das Schema:



<sup>1)</sup> s. »Die Valenzlehre«, S. 472. Diese Art der Addition ist z. B. beim Methoxybenzophenon folgendermaßen zu versinnbildlichen:



darzustellen<sup>1)</sup>, und dieses Schema gibt z. B. für das Trimethoxytriphenylcarbinol:



Diese Betrachtungsweise führt also wieder zur gleichen Formulierung, wie sie eingangs dargelegt wurde.

Die neue Formulierung gestattet ein planmäßiges Eindringen in die Gesetze der Valenzverteilung und ebnet damit der Anwendung der Elektronentheorie die Wege.

## 102. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über einen neuen primären Alkohol der Sesquiterpen-Reihe, Cedrenol, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ).

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Aus dem Cedernholz-Öl, das aus dem Holze von *Juniperus virginiana* dargestellt wird, ist schon seit langer Zeit ein fester Alkohol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ , isoliert worden<sup>2)</sup>, dem man den Namen Cedrol gegeben hat. Dieser Alkohol ist wahrscheinlich tertiärer Natur und liefert bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln das künstliche »Cedren«,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , von dem Semmler und Spornitz<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, daß es mit dem im Cedernholz-Öl natürlich vorkommenden Cedren chemisch identisch ist. Dieser feste Alkohol Cedrol ist auch in anderen ätherischen Ölen, so in jenem von *Cupressus sempervirens* L.<sup>4)</sup>, *Origanum smyrnaeum* (?)<sup>4)</sup> und *Juniperus chinensis* (?)<sup>5)</sup> festgestellt worden.

Eigentümlicherweise findet sich das feste Cedrol nicht immer im Cedernholz-Öle vor; es scheint so, als ob die klimatischen Verhältnisse, unter denen das Wachstum von *Juniperus virginiana* steht, einen großen Einfluß ausüben, denn während der Destillation des Cedernholzes mit Wasserdampf dürfte wohl ein Entstehen dieses Alkohols aus etwaigen Isomeren oder anderen Bestandteilen des Holzes

<sup>1)</sup> Die Silbe »Chrom« ist eine Abkürzung für das Wort »Chromophor«.  
»Die Valenzlehre«, S. 511.

<sup>2)</sup> Walter, A. 39, 247; Gerhardt, Gerhardts Lehrbuch IV, 353 [1856].

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Mitteilung.

<sup>4)</sup> Schimmel & Co., Berichte 1897, II, 12; 1904, II, 20.

<sup>5)</sup> E. Gildemeister und Hoffmann, »Die ätherischen Öle«, S. 419.