

0.2026 g Sbst.: 0.5375 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O. — 0.2002 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 739 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.69, H 4.58, N 10.61.

Gef. » 72.47, » 4.65, » 10.86.

In Pyridin ist es leicht löslich und fluoresciert darin intensiv bläulich grün. In den meisten anderen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. In Alkohol fluoresciert es grün und in Äther blau.

## 208. Hugo Kauffmann: Über den Sättigungszustand von Chromophoren.

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

Trotz der Antwort<sup>1)</sup>, in welcher J. Lifschitz meine Bedenken gegen seine Chromophor-Theorie zu zerstreuen sucht, habe ich nach wie vor die Überzeugung, daß der fragliche Hauptsatz: »Die entsprechenden Banden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der betreffende Chromophor ist« den tatsächlichen Zusammenhängen fremd gegenüber steht. Der springende Punkt liegt weniger auf der optischen als auf der rein chemischen Seite des Problems, und weil er tief in das Wesen des ungesättigten Charakters eindringt, rüttelt er an den Grundlagen des strukturechemischen Lehrgebäudes.

1. Der Einwand, daß die maßgebenden Banden typisch ungesättigter einfacher Stoffe, wie Äthylen oder Acetylen, im Ultrarot zu suchen seien, liegt zu nahe, als daß ich ihn nicht erwartet hätte. Solange jedoch diese wichtigen grundlegenden Verhältnisse noch in tiefes Dunkel gehüllt sind, ist es mindestens verfrüht, von dem fraglichen Hauptsatz zu sagen, er sei bewiesen.

Welche Beweise hat denn überhaupt der Satz? Jenes Tatsachenmaterial, welches das Problem noch am meisten berührt, bezieht sich auf verhältnismäßig komplizierte Verbindungen und ist darum durchaus nicht eindeutig. Vorzugsweise handelt es sich um aromatische Aldehyde und Ketone. Die Halochromie-Theorie Pfeiffers<sup>2)</sup> befaßt sich mit dem ungesättigten Kohlenstoffatom, und die Untersuchungen Staudingers<sup>3)</sup> gehen auf den ungesättigten Carbonyl-Sauerstoff ein. Man kann leicht zeigen, daß weder die eine noch die andere dieser beiden Theorien zu dem fraglichen Hauptsatz führt.

<sup>1)</sup> B. 50, 906 [1917].

<sup>2)</sup> A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911].

<sup>3)</sup> H. Staudinger und N. Kon, 384, 38 [1911].

2. Die Zerlegung der Absorptionskurven in Partialkurven, welche den Einzelchromophoren angehören, ist vielleicht in einfachen Fällen möglich. Daß die Zerlegbarkeit auch sonst bestehe, ist keine Schlußfolgerung aus den Tatsachen, sondern höchstens eine Arbeitshypothese, um den fraglichen Satz annehmbar zu machen. Zuerst müßte es in großem Umfang glücken, solche Zerlegungen durchzuführen, und dann müßte es erst noch glücken, auch die Ungesättigtheit zu zerlegen und jedem Einzelchromophor den ihm gebührenden Anteil zuzuweisen. Erst wenn diese ganz der Zukunft vorbehaltene Arbeit überwunden sein wird, überhaupt erst dann wird man in einen Beweis des Satzes eintreten können, und dann ist es immer noch die Frage, ob er sich bestätigt.

Ist aber diese Arbeit tatsächlich auch ausführbar? Nicht allein die experimentellen Schwierigkeiten, sondern auch innere im Problem selbst liegende Gründe lassen Zweifel aufsteigen, denn die Zerlegung der Absorptionskurve hat bei den zahlreichen Systemen, die aus mehreren einander konjugierten Chromophoren bestehen, wenig Aussicht auf allgemeinen Erfolg. Solche Systeme bilden häufig eine neue Einheit mit eigenen chemischen und optischen Eigenschaften, wie Lifschitz selbst zugibt<sup>1)</sup>. Der Einzelchromophor kann in dieser neuen Einheit als gesondertes Individuum völlig untergehen und hat dann keine ihm allein angehörende Bande mehr. Ein typisches Beispiel ist das Benzol, dessen Bausteine 3 Äthylenbindungen sind; weil aber diese 3 Chromophore einander konjugiert sind, hat die Substanz chemische und optische Eigenschaften, die mit jenen des Äthylens kaum mehr etwas zu tun haben. Man muß sich klar darüber sein, daß das Benzol keine Ausnahme ist, und daß bei anderen Chromophoren Konjugationen ähnliche Umwälzungen hervorrufen können. *Der Möglichkeit, einzelne Banden bestimmten Einzelchromophoren zuzuordnen, sind also Grenzen gezogen.*

Die Elektronentheorie, falls man sie ins Feld führt, bekräftigt diese Auffassung. Diesbezügliche mathematische Betrachtungen, die an die Theorie von H. A. Lorentz<sup>2)</sup> anknüpfen, werde ich zu gegebener Zeit an anderem Orte veröffentlichen.

3. Das Bestreben Lifschitz', auf energetischem Wege zu einer Klärung des Begriffs der Ungesättigtheit zu gelangen, verdient volle

<sup>1)</sup> J. Lifschitz: Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren, Seite 8 (Stuttgart, 1914).

<sup>2)</sup> The theory of electrons, Seite 150, § 130. (B. G. Teubner, Leipzig 1909). Auch vom Standpunkt des Bohrschen Atommodells aus habe ich mathematische Betrachtungen angestellt.

Anerkennung. Leider bleibt auch auf diesem Wege aus leicht angebbaren Gründen das Ziel unerreichbar.

Er mißt den Affinitätsbetrag, der bei der Bindung eines Atoms X an ein ungesättigtes A abgesättigt wird, durch die bei der Bindung geleistete Arbeit. Dies ist nicht nur experimentell, sondern auch rein theoretisch unmöglich. Möglich wäre es nur dann, wenn beim Herantritt von X an A die sämtlichen übrigen Atome, welche den gleichen Molekülen wie X und A angehören, in völlig unverändertem Zustande verblieben. Eine solche Bedingung ist eine ideale Abstraktion, von der sich die Wirklichkeit weit entfernt, besonders sinnfällig in jenen Fällen, wo Farbenänderungen hereinspielen, wie etwa bei der Halochromie der Ketone. Besteht doch hier der Vorgang der Anlagerung nicht nur darin, daß der Carbonylsauerstoff addiert, sondern auch darin, daß der übrige Teil des Moleküls eine große, durch die Farbenänderung sich kundgebende Zustandsverschiebung erleidet.

Die Zustandsverschiebungen kommen chemisch darin zum Ausdruck, daß andere Atome des Moleküls ungesättigter oder daß sogar ganz neue ungesättigte Stellen geschaffen werden können. *Selbst erschöpfende Anlagerungen sind keine Gewähr dafür, daß das Molekül nachher nicht noch viel ungesättigter ist als vorher.* In diesen Fällen reagiert die Additionsverbindung, gerade weil sie mit X gesättigt ist, erst recht mit Y oder Z. Die Wirksamkeit der Kondensationsmittel und vieler Katalysatoren, die Hydratation der Ionen und viele andere chemische Tatsachen sind als Belege zu nennen.

Die energetische Behandlung verlangt volle Rücksichtnahme auf alle diese Punkte, und dann gestaltet das Bild sich folgendermaßen: Die beim Herantritt von X an A geleistete Arbeit setzt sich aus mindestens 3 Teilen zusammen: Erstens aus der durch Verknüpfung von X mit A gewinnbaren Energie; zweitens aus der für die Zustandsänderung der übrigen Atome erforderlichen Arbeit in der einen Komponente; drittens der analogen Arbeit in der anderen Komponente. Diese drei Teilvorgänge hängen eng zusammen, und jeder einzelne von ihnen ist, losgelöst von den beiden anderen, nicht realisierbar. Die Messung oder Rechnung liefert die Gesamtsumme der drei Energiebeträge und gibt somit über die Affinitätsbetätigung zwischen X und A, welche nur durch den ersten derselben gemessen ist, nicht die allergeringste Auskunft.

Daraus geht einwandfrei hervor, daß auch auf energetischem Wege der Begriff des ungesättigten Charakters nicht zu fassen ist.