

156. Hugo Kauffmann: Zur Konstitution der Triphenylmethan-Farbstoffe.

(Eingegangen am 30. April 1919.)

Vor kurzem hat A. Hantzsch in einer Arbeit¹⁾, in welcher er die chinoide Formulierung der Triphenyl-methan- und Azofarbstoffe verteidigt, gegen das von mir gebrauchte, die »Valenz-Zersplitterung« ausdrückende Formelbild Stellung genommen. Seine »Konjunktionsformeln« bedeuten aber bereits einen Durchbruch des rein chinoiden Schemas und stellen eine wesentliche Annäherung an die von mir entwickelten Ansichten dar. Unter den von Hantzsch erhobenen, auf optische Befunde sich stützenden Einwänden befinden sich verschiedene, denen eine Berechtigung innezuwohnen scheint. Für mich persönlich liegt jedoch in diesen Einwänden nichts Neues, denn sie sind mir selbst schon längst aufgefallen und darum Anlaß zu weiteren Untersuchungen gewesen.

Nach jahrelangem vergeblichem Bemühen, diese Einwände aufzuklären, kam die Lösung auf einem Weg, der völlig entlegen erschien, nämlich bei Fluoreszenzstudien über den Verteilungssatz der Auxochrome. Nachdem einmal die Lösung gefunden war, ergab sich, daß man dieses Umwegs gar nicht bedarf. Die nachfolgende Arbeit bringt die Lösung auf kürzestem Weg und zeigt, wie unentbehrlich elektrochemische Gesichtspunkte beim tieferen Eindringen in farbenchemische Fragen werden.

Hantzsch schreibt über die Triphenyl-methan-Farbstoffe (S. 516): »Noch nicht befriedigend zu erklären ist allerdings, aber für jede Theorie, der den Regeln der Auxochromtheorie zuwiderlaufende hypsochrome Effekt der dritten Aminogruppe.« Das ist aber gerade der Kernpunkt des Problems. Gerade von ihm bin ich ausgegangen; gerade ihn mußte ich klarstellen, sollte mein Formelbild einen realen Hintergrund haben. Die Lösung ist geglückt, und damit die Überlegenheit dieses Formelbildes über alle andern erneut dargetan.

Einer der Wege, den ich zur Lösung des Problems einschlug, war ähnlich dem, den auch Hantzsch wählte. Gemeinsam mit

¹⁾ B. 52, 509 [1919].

Hrn. Brückner versuchte ich, in den dritten Ring des Malachitgrüns Methoxyle in verschiedenen Stellungen einzuführen, in der Absicht, die basischen und optischen Eigenschaften Variationen zu unterwerfen. Die Arbeit mußte aber leider im Laufe des Krieges abgebrochen werden. Zwei Verfahren führten zu den gewünschten Substanzen. Nach dem einen wirkt man mit Magnesium-halogenarylen auf Michlersches Keton ein; wir erhielten so mit Magnesiumjodresorcindimethyläther das 2".4"-Dimethoxy-malachitgrün. Das andere, kürzere Verfahren besteht darin, daß man das Michlersche Keton mit überschüssigem Phosphoroxychlorid umsetzt, in das entstandene Ketchlorid Resorcin-dimethyläther und Aluminiumchlorid einträgt und dann erwärmt. Die Hinzufügung des Aluminiumchlorids ist wesentlich und stellt eine Neuerung dar, welche die Gewinnung auch anderer methoxylierter Malachitgrüne ermöglicht. Ich hoffe, diese Versuche bald wieder fortsetzen zu können.

Das 4.4'-Tetramethyldiamino-2".4"-dimethoxy-triphenylcarbinol ist in reinem Zustande weiß und färbt sich beim Aufbewahren grünlich. Es schmilzt bei 195°, ist schwer löslich in kaltem Alkohol und kann durch Umkrystallisieren aus etwas Ammoniak enthaltendem Alkohol leicht gereinigt werden. In verdünnter Essigsäure löst es sich mit allmählich stärker werdender blaugrüner Farbe; nicht zu verdünnte Lösungen sehen in der Durchsicht violett aus. Die Lösung in verdünnten Mineralsäuren ist rot; beim starken Verdünnen oder auf Zusatz von Natriumacetat färbt sie sich blaugrün. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist orange.

**157. Hugo Kauffmann: Ableitung von Valenzgesetzen:
Prinzipien kationischer Valenzteile.**

(Eingegangen am 30. April 1919.)

1. Halochromie-Erscheinungen sind nach zwei Richtungen hin zu untersuchen. Einerseits ist die Ursache der Salznatur, andererseits der Ursprung der Farbe aufzuklären. Der Salzcharakter, gemessen durch die Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse, folgt, wie Baeyer und Villiger¹⁾ zuerst darlegten, bestimmten verhältnismäßig einfachen Regeln, welche kurz als Basizitätsgesetz bezeichnet worden sind. Die Regeln, welchen die Farbe folgt, sind bis jetzt ihrem Wesen nach noch nicht erkannt. Bald läuft die Farbvertiefung

¹⁾ B. 35, 3019 [1902].