

wesentlich anders als Triphenylcarboniumsulfat. Die sich bei drei verschiedenen Kontrollaufnahmen zeigenden Abweichungen, wie sie namentlich in der Nähe des im Ultraviolett liegenden Minimums beobachtet und auch durch den verschiedenen Verlauf der Absorptionskurven (*a*, *b* und *c*) zum Ausdruck gebracht worden sind, rühren sicher von den durch die Zersetzlichkeit des Salzes bedingten Versuchsfehlern her.

Daß das freie Triphenylmethyl, welches als das dritte Isomere von der Konstitution $C(C_6H_5)_3$ angesehen werden kann, sich von den zwei ladungsverschiedenen Triphenylmethyl-Ionen auch optisch stark unterscheidet, geht bereits aus der qualitativen Untersuchung seines Spektrums durch K. H. Meyer ¹⁾ hervor, ist aber deshalb nicht auffallend, weil es sich als ungesättigtes, freies Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff von den beiden gesättigten Ionen chemisch wesentlich unterscheidet, die beide valenzchemisch Derivate des vierwertigen Kohlenstoffs sind.

291. A. Hantzsch: Über die sogenannte Halochromie von Triphenyl-methan-Derivaten.

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Der durch A. v. Baeyer eingeführte Begriff der »Halochromie« beruht (ähnlich dem von mir eingeführten Begriff der Chromoisomerie) auf rein empirischer Grundlage; er drückt nur die Tatsache aus, daß gewisse farblose Stoffe durch gleichfalls farblose Säuren oder Basen in farbige Salze übergehen, läßt aber die Erklärung dieses Phänomens offen. Diese Erklärungen sind im allgemeinen von zwei verschiedenen Standpunkten ausgegangen: Die Halochromie und die Verschiedenfarbigkeit der durch Halochromie gebildeten Salze wird erstens physikochemisch auf kontinuierliche oder »Zustandsänderungen« oder zweitens rein chemisch auf diskontinuierliche konstitutive Änderungen bei der Salzbildung zurückgeführt. Der erste Standpunkt ist am ausschließlichen durch E. Ch. C. Balys Kraftfelder-Theorie vertreten worden. Doch sind deren angebliche experimentelle Stützen durch meine Nachprüfungen umgekehrt als Stützen der chemischen Theorie insofern erwiesen worden, als ich diese anscheinend kontinuierlichen Zustandänderungen auf rein chemische, diskontinuierliche Stoff-Veränderungen zurückführen

¹⁾ B. 44, 2557 [1911]

konnte¹⁾. Auch H. Kauffmanns bekannte Theorie der Zustandsänderungen und die Erklärung des Auftretens der Körperfarbe und ihrer Veränderungen bei Benzolderivaten durch Valenzzersplitterungen beruht insofern auf der Annahme kontinuierlicher Veränderungen, als sie im Gegensatz zu der alten Valenzlehre und ihrer Erweiterung durch A. Werner (wonach alle Änderungen der Valenz nach ganzen Zahlen, also diskontinuierlich erfolgen) schon die Einzelvalenzen je nach den Bedingungen willkürlich in verschieden viele Valenzbündel zersplittert, also mit einer kontinuierlichen Verteilung derselben operiert.

Auf ähnlichen Vorstellungen, nämlich auf der Erzeugung eines besonderen ungesättigten Zustandes gewisser Kohlenstoffatome, beruhen auch die bekannten Erklärungen der Halochromie nach P. Pfeiffer und deren neueste Definition von Weinberg²⁾ als eine normale, durch Belastung hervorgerufene Nuancenverschiebung vom Ultragebiet in den sichtbaren Teil des Spektrums — eine Definition, die in etwas veränderter Art wohl mit mehr Berechtigung zur Erklärung auxochromer Wirkungen verwendet worden ist.

Nach dem von mir von jeher vertretenen Standpunkte wird die Halochromie durch diskontinuierliche chemische Vorgänge erzeugt, und zwar, wie ich in zahlreichen früheren Arbeiten nachgewiesen habe, entweder durch strukturelle Umlagerung (bei der Salzbildung von Pseudosäuren und Pseudobasen), oder durch Anlagerung unter Bildung neuer komplexer Verbindungen mit Hilfe von Nebervalenzen, oder endlich, nach meinen neuesten Arbeiten über echte und Pseudo-Salze organischer Basen, durch konstitutive Änderungen feinerer Art, nämlich durch wechselseitige Übergänge zwischen ionogener und nicht ionogener Bindung, d. i. durch Isomerie zwischen Elektrolyten und Nicht-Elektrolyten. Da nun ferner von mir optisch festgestellt ist, daß die normale, ohne jede konstitutive Veränderung erfolgende Salzbildung aus echten Säuren ebenso wie die Ionenbildung ein optisch indifferenten Vorgang ist, so folgt daraus: Eine Halochromie ohne

¹⁾ B. 48, 1327 [1915]. — Daß einige dieser Beobachtungen Balys auch unrichtig waren, muß nur deshalb nochmals erwähnt werden, weil eine derselben, nämlich die angebliche Rotfärbung von Benzolazotriphenylammoniumjodid durch Salzsäure mit den hieraus von Baly gezogenen Schlüssen in das »Jahrbuch der Chemie« von 1915 aufgenommen und auch im Sinne der in der ersten dieser Abhandlungen widerlegten Ansichten Kohnmanns über die Konstitution der Azofarbstoffe gedeutet worden ist (l. c., S. 293), während dem Referenten meine schon damals veröffentlichten Berichtigungen dieser Angabe entgangen sein dürften.

²⁾ B. 52, 933 [1919].

konstitutive Änderung besteht überhaupt nicht; sie ist stets durch eine der oben angeführten chemischen Veränderungen hervorgerufen. Jede Halochromie beruht also auf indirekter, unter konstitutiver Veränderung verlaufender Salzbildung. Allein so berechtigt es ist, aus derartigen Veränderungen der Lichtabsorption bzw. Farbe auf gewisse Veränderungen der Konstitution zu schließen, so wenig erfolgreich und zurzeit noch verfrüht sind die umgekehrten Versuche: die Halochromie und die Veränderungen der Lichtabsorption bei chemischen Veränderungen mit Hilfe neuer, ad hoc gemachter Annahmen namentlich über die Valenz und deren Zersplitterung erklären zu wollen. Dies gilt auch für die neuesten Arbeiten H. Kauffmanns: »Zur Konstitution der Triphenylmethan-Farbstoffe«, »Ableitung von Valenzgesetzen« und »Prinzipien kationischer Valenzteile«¹⁾.

Wie wenig die daselbst an den komplizierten Triphenylmethan-Farbstoffen entwickelten Vorstellungen verallgemeinert werden können und wie sehr sie schon bei der Erklärung analoger, aber viel einfacherer Vorgänge versägen, muß wegen der grundlegenden Bedeutung, die ihnen ihr Autor zuspricht, kurz gezeigt werden. Der einfachste hierher gehörende Vorgang ist die Bildung der farbigen Triphenylmethylhaloide aus den farblosen Haloiden, die, wie in der vorhergehenden Arbeit nachgewiesen, primär eine Isomerisation von Triphenylmethylhaloiden in Triphenylcarboniumhaloide, $X.C(C_6H_5)_3 \rightarrow [C(C_6H_5)_3]X$, also eine Wanderung des Halogens von der direkten in die indirekte, ionogene Bindung bedeutet, aber die Lichtabsorption sehr verstärkt und radikal verändert. Gewiß liegt es nahe, diese optischen Effekte einer Zustandsänderung aller drei Benzolreste bzw. gewisser Kohlenstoffatome oder deren Bindungen zuzuschreiben: die zentrischen Bindungen der Benzolreste im ψ -Salz, dem normalen Benzolderivat, $X.C(C_6H_5)_3$, können im echten Salz, $[C(C_6H_5)_3]X$, durch die um sie kreisenden Halogenatome »aktiviert« werden und im Sinne H. Kauffmanns ihre Valenzen »zersplittern«. Allein dem gegenüber ist zu betonen, daß derselbe Vorgang der Isomerisation, der die farbigen C-Oniumhaloide aus den farblosen Pseudosalzen erzeugt, bei allen übrigen Oniumhaloiden optisch den entgegengesetzten Effekt hervorbringt. Denn die gewöhnlichen, echten N-, P-, As- und O-Oniumjodide sind farblos, während die isomeren ψ -Salze mit benzolähnlichen Ringen, z. B. der Pyridinreihe, gelb sind und kompliziert absorbieren. Und so wird bei der Isomerisation aller übrigen ψ -Oniumhaloide in echte Haloidsalze die Absorption gerade umgekehrt wie in der Reihe der C-Oniumhaloide sehr stark geschwächt, und zwar auch dann, wenn wie bei den Triphenyl-alkyl-

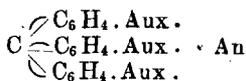
¹⁾ B. 52, 1421–1434 [1919].

phosphoniumjodiden, $R.P(C_6H_5)_3J$, die drei Benzolringe dieses Kations in derselben Beziehung zum Halogen-Anion stehen, wie im Triphenylcarboniumbromid. Auch müssen nach H. Kauffmanns Theorie die Valenzen des zentralen P-Atoms in dem farblosen echten Salz, $[R.P(C_6H_5)_3]J$, stärker zersplittert sein als in dem gelben ψ -Salz, $J.P(C_6H_5)_3.R$, mit lauter normalen Valenzbindungen. Somit versagt die an den Kohlenstoffverbindungen entwickelte Theorie der Valenzzersplitterung schon bei den konstitutiv nächst verwandten Verbindungen anderer Elemente. Man muß also dem zentralen Kohlenstoffatom optisch entgegengesetzte Wirkungen bei analogen Veränderungen zuschreiben, und damit in letzter Instanz diese optischen Effekte auf die Verschiedenheit der Atome, also auf eine rein chemische Ursache, nicht aber physikalisch auf Valenzzersplitterungen dieser Atome zurückführen.

In seinen oben zitierten Veröffentlichungen will Hr. Kauffmann aber auch, nachdem er seine bisher gegen meine Einwände verteidigte Formel der Triphenyl-methan-Farbstoffe endlich auch als unhaltbar erkannt und durch eine neue, auf »diametral entgegengesetzter Ansicht« basierte Formel ersetzt hat, die Überlegenheit dieses neuen Formelbildes gegenüber allen anderen, insbesondere auch meinen Konjunctionsformeln dieser Farbstoffe dargetan haben¹⁾ und zwar deshalb, weil nunmehr der »Kernpunkt des Problems«, nämlich der zurzeit noch unerklärliche hypsochrome Effekt der dritten Aminogruppe beim Übergang der rot-violetten Triaminofarbstoffe in die violetten bis blaugrünen Diaminofarbstoffe erklärt werden könne. Um diese optische Anomalie zu erklären, stellt Hr. H. Kauffmann die seinen früheren Anschauungen zum Teil direkt entgegengesetzten drei Prinzipien auf: 1. kationische Valenzteile sättigen einander nicht ab; 2. Valenzteile, die mit kationischen Valenzteilen in Wettbewerb stehen, sind selbst

¹⁾ Da Hr. Kauffmann meine konjugiert-ehinoiden Formeln dieser Farbstoffe als eine Annäherung an seine Valenzzersplitterungs-Formeln deutet, so sei darauf erwidert, daß meine Formeln nur strukturell modifizierte Veränderungen oder Erweiterungen von A. Werners Komplexformeln sind, ebenso wie dies für meine von H. Kauffmann in seinem Sinne umgedeuteten Formeln der echten Carbonsäure, $R.C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} H$, gilt. Wenn aber nach dieser Umdeutung sogar »die von dem sauren H-Atom ausgehenden Valenzbündel ungleich stark sind«, so ist diese Behauptung ebenso willkürlich als unwahrscheinlich und zeigt nur, daß ihr Autor die einfache und klare Vorstellung, wonach dieses Wasserstoffatom durch gleichzeitige Bindung an zwei Sauerstoffatome ionogen und damit erst sauer wird, lediglich zugunsten seiner Theorie künstlich verwickelt dargestellt hat.

kationisch; 3. kationische Valenzersplitterung ruft keine Farbe hervor; wonach der Zentral-Kohlenstoff der Triphenyl-methan-Farbstoffe jetzt nicht mehr, wie nach seinen bisherigen Annahmen, das Farbzentrum sein soll. Hiernach erhält z. B. das Fuchsin die nachstehende »Zustandsformel«, in der »Aux« die auxochromen Aminogruppen und »An« das Anion bedeutet:



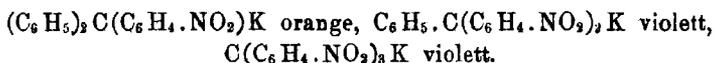
Auf weitere Einzelheiten dieser Theorie braucht nicht eingegangen zu werden, um zu zeigen, daß sie trotz ihrer angeblich gewaltigen Leistungsfähigkeit schon bei ihrer Übertragung auf nächst verwandte Fälle versagt.

Zunächst ist die von Hrn. Kauffmann für die dimethylierten Anilin-Farbstoffe erklärte optische Anomalie schon bei den entsprechenden nicht methylierten Farbstoffen nicht mehr vorhanden. Dies zeigt folgende Nebeneinanderstellung, in der für CH_3R gesetzt ist:

orange	blaugrün	violett
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2)\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2]_2\text{Cl}$	$\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2]_3\text{Cl}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}$	$\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2]_3\text{Cl}$
orange	violett	violettrot

Oder mit Worten: Bekanntlich ist der dem Malachitgrün entsprechende, nicht methylierte Farbstoff nicht grün, sondern als »Döbners Violett« von der Farbe des hexamethylierten Triaminofarbstoffs, des Krystallvioletts. Diese einfachste Reihe der Aminofarbstoffe verändert also ihre Farbe viel weniger anomal, sondern bestätigt das durch meine Konjunktionsformeln ausgedrückte Phänomen von dem unwesentlichen optischen Effekt der dritten an der Salzbildung beteiligten Gruppe. Diese von Hrn. Kauffmann leider nicht berücksichtigten Tatsachen sind also auch mit dessen neuester Theorie nicht in Übereinstimmung, und zwar gerade auch in dem Punkte nicht, in dem sie nach dem Autor (l. c., S. 1424 und 1428) angeblich »aufklärend gewirkt, und die Theorie von Hantzsch versagt haben« soll. Denn selbst wenn die obigen Unstimmigkeiten durch neue Zusatzhypothesen auf Grund der vielfach beobachteten starken bathochromen Wirkung der Dimethylaminogruppe vielleicht von Hrn. Kauffmann durch noch kompliziertere Valenzersplitterungsformeln dargestellt werden könnten, so wäre dem entgegenzuhalten, daß in anderen Fällen die Dimethylaminogruppe gerade umgekehrt stärker hypsochrom wirkt, als die Aminogruppe; denn *o*-Amino-benzophenon ist bekanntlich gelb, *o* Dimethylamino-benzophenon dagegen farblos.

Aber auch die den Farbstoffsalzen aus Amino-triphenylmethanen konstitutiv und durch ihre ähnliche Lichtabsorption optisch nahe-
stehenden farbigen Salze aus Nitro-triphenylmethanen bestätigen meinen
nach Hrn. H. Kauffmann ungültigen, durch meine Konjunktions-
formeln ausgedrückten Satz, daß die zweite salzbildungsfähige Gruppe
den optischen Haupteffekt hervorbringt, der durch die dritte der-
artige Gruppe nicht mehr (wesentlich) gesteigert wird. Denn in dieser
Reihe ist



Nach Hrn. Kauffmann müßten also seine komplizierten, an den
farbigen Kationen der Triphenyl-methan-Reihe entwickelten Gesetze
nicht mehr für die nächst verwandten Anionen gelten. Daß aber die
anodische Valenzersplitterung anderen Gesetzen folgen sollte, als die
entsprechende kathodische, ist nach den folgenden Tatsachen nicht
anzunehmen.

Die nach H. Kauffmann »gewaltige Leistungsfähigkeit der neuen
Prinzipien« (l. c., S. 1429) versagt nämlich bereits bei den einfachsten
farbigen Triphenyl-methan-Derivaten ohne jede auxochrome Gruppe.
Denn keines seiner Prinzipien vermag zu erklären, warum die Alkali-
salze, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Me}$, rot, die Säuresalze, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{X}$, nur gelb sind,
da hiernach im Anion die Valenzen stärker zersplittert wären, als im
isomeren Kation. Und vor allem ist es mit diesen Hypothesen un-
vereinbar, daß schon die Alkalisalze aus Monophenyl-methan,
 $(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix})\text{Me}$, dieselbe rote Farbe besitzen, wie die Alkalisalze aus
Triphenyl-methan, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Me}$; sollten doch letztere nach Kauff-
mann (l. c., S. 1428) in ihren drei Benzolringen drei Farbzentren,
die ersteren also nur ein einziges Farbzentrum enthalten; und danach
sollten erstere also eine viel stärkere Valenzersplitterung und damit
auch eine viel stärkere Farbe besitzen als erstere, was ebenfalls nicht
zutrifft¹⁾.

¹⁾ Gleich seiner ursprünglichen Theorie der Triphenyl-methan-Farbstoffe
hat Hr. H. Kauffmann auch neuerdings (B. 54, 795 [1921]) seinem »Ver-
teilungssatz der Auxochrome«, da derselbe »auf gewisse neue auxochrome
Wirkungen nicht mehr anwendbar ist«, eine neue Theorie gegenübergestellt,
nämlich die der »kombinierten Auxochrome«. Für solche Theorien gilt
der Satz von W. Nernst (Theoretische Chemie, 8—10. Auflage, 1921, S. 326),
»Valenztheorien, deren ganzer Erfolg in einer mehr oder weniger gekünstelten
Erklärung bekannter Analogien besteht, können unmöglich das Richtige ge-
troffen haben«.

Die größten optischen Effekte gerade bei den einfachsten Triphenyl-methan-Derivaten werden nach den Ergebnissen dieser Arbeiten nicht durch Valenzzersplitterungen, sondern durch Umlagerungen hervorgerufen. Ähnliches gilt aber auch für andere Vorgänge, vor allem für die Salzbildung der Phenole. Allerdings hat sich Hr. H. Kauffmann neuerdings¹⁾ nochmals gegen die Umlagerungstheorie als Ursache des auxochromen Effekts bei dieser Salzbildung gewendet, weil sie vielfach zur Annahme von nicht existierenden *meta*-chinoiden Formen führe. Diese Behauptung ist erstens insofern gegenstandslos, als ich diese früher diskutierte Möglichkeit seit Jahren ausdrücklich aufgegeben habe; sie ist aber insofern auch sachlich nicht richtig, als die Halochromie der Phenole gleichfalls durch eine ähnliche chemische Veränderung veranlaßt wird, wie die der Triphenyl-methan-Derivate. Denn die in indifferenten Medien nicht ionisierten Phenole Ar.OH verwandeln sich (ebenso wie die sogenannte unterchlorige Säure als Pseudosäure) beim Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Alkalimetalle in Elektrolyte und verstärken durch diesen Übergang von homöopolaren Stoffen in heteropolare Salze mit ionogen gebundenem Metall ihre Lichtabsorption²⁾. Prinzipiell dasselbe gilt sogar, allerdings im Sinne des entgegengesetzten optischen Effekts, für die einfachste Salzbildung, nämlich für die der Halogenwasserstoffe, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird.

Berücksichtigt man schließlich, daß die Salzbildung der Carbon-säuren gleich der von Brom- und Jodwasserstoff einen hypsochromen Effekt, die der Salpetersäure aber gleich der der Phenole einen bathochromen Effekt hervorbringt, so sind schon diese anscheinend einfachsten und chemisch gleichartigen Veränderungen optisch so verschieden, daß man zurzeit schon bei diesen Vorgängen, geschweige denn bei der Halochromie der viel komplizierteren Triphenyl-methan-Derivate noch auf jede bestimmte Erklärung verzichten muß. Doch dürfte wohl die moderne Theorie der Elektronen auch auf diesem Gebiete zur Pfadfinderin berufen sein³⁾. Hierzu andeutungsweise nur Folgendes: die von dieser und von der Quanten-Theorie geforderten

¹⁾ Z. Ang. 83, Nr. 42, S. 219 [1921].

²⁾ Natürlich ist auch die von H. Kauffmann l. c. als neuer Beweis gegen die Umlagerungstheorie hervorgehobene Beobachtung, daß das farblose *o*-Oxy-stilben gelbe Alkalisalze bildet, in demselben Sinne zu erklären. Sie ist aber zudem insofern nicht neu, als dieselbe Beobachtung von mir schon längst bei dem farblosen Oxy-tetraphenylmethan, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gemacht worden ist.

³⁾ Vergl. J. Lifschitz, Z. wissenschaftl. Photographie u. Photochemie 19, 198 und C. 1920, I 793.

und auch nachgewiesenen Diskontinuitäten bei zahlreichen chemischen und durch diese hervorgerufenen optischen Veränderungen weisen wohl darauf hin, daß auch die Bildung farbiger Elektrolyte aus farblosen Nicht-Elektrolyten, die nach den vorangehenden Arbeiten ebenfalls sprungweise, d. i. diskontinuierlich verläuft, von denselben Veränderungen herrührt. Wie bekanntlich sehr große optische Veränderungen bei anorganischen Schwermetallsalzen dadurch hervorgerufen werden, daß die Valenz bzw. die Ladung der als Zentralatome in komplexen Kationen fungierenden Schwermetallatome sich ändert, so werden auch die optischen Veränderungen bei organischen Verbindungen als Folge von chemischen Veränderungen und namentlich bei wechselseitigen Übergängen zwischen Nicht-Elektrolyten (Pseudo-säuren, Pseudosalzen und Pseudobasen) und Elektrolyten (echten Säuren, echten Salzen und echten Basen) in letzter Instanz durch Aufnahme, Abgabe oder Wanderung von Elektronen hervorgerufen werden.

292. A. Hantzsch: Über die Koordinationszahl des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Die Bildung von Carboniumsalzen und *aci*-Phenylmethansalzen aus Mono- und Triphenylmethan-Derivaten zeigt zunächst, daß dem Kohlenstoffatom, nach Verlust seiner anscheinend konstanten oder doch geradzahligen Valenz durch den Nachweis seiner Dreiwertigkeit, auch die letzte ihm noch verbliebene Sonderstellung, daß seine »organischen« Verbindungen ausschließlich elektrisch neutral oder homöopolar seien, nicht mehr ausnahmslos zugesprochen werden darf. Auch der Kohlenstoff kann als Zentralatom komplexer Ionen fungieren. Dies nötigt zur Erweiterung unserer bisherigen Ansichten über die Kohlenstoffverbindungen im Sinne der Koordinationslehre, aber auch zu einer veränderten Auffassung und Definition ihres grundlegenden Begriffs, der Koordinationszahl.

Alfred Werner hat bei Entwicklung seiner bahnbrechenden Theorie der anorganischen Verbindungen bekanntlich die Eigenart der organischen Verbindungen als elektrisch neutraler, nicht ionisierbarer Stoffe durch die Annahme erklärt, daß der Kohlenstoff deshalb im Unterschiede zu den meisten übrigen Elementen niemals komplexe Verbindungen von der Art der anorganischen komplexen Verbindungen erzeuge, weil die Valenzzahl des Kohlenstoffs identisch sei mit seiner Koordinationszahl und das Kohlenstoffatom überhaupt keine Neben-