

1-Hydroxylamino-octanol-(2)-Oxalat,  
 $[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Eine Lösung von 4.4 g analysenreinem 1-Nitro-octanol-2<sup>9)</sup> und 1.5 g Eisessig in einem Gemisch von 21 ccm 96-proz. Alkohol und 21 ccm Wasser wird nach Zusatz von 1 g Katalysator hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme, deren durchschnittliche Geschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 6 Minuten beträgt, wird der Katalysator abzentrifugiert. Fügt man zur filtrierten Lösung 1.7 g in wenig Alkohol gelöste kryst. Oxalsäure, so beginnt die Abscheidung des analysenreinen Oxalates, die durch Eis-Kochsalz-Kühlung vervollständigt wird. Die abgesaugte Verbindung wird mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 3.6 g (= 69.5% d. Th.). Zersp. 142—143°.

0.3018 g Sbst.: 0.0412 g CaO.

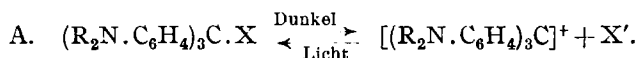
$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  21.83. Gef.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  21.92.

#### 441. J. Lifschitz:

#### Photochemische Umlagerungen in der Triphenyl-methan-Reihe (III.)<sup>1)</sup>.

(Fingegangen am 23. September 1925.)

Vor einiger Zeit konnte ich zeigen, daß Derivate der Di- und Triamino-triphenylmethane sich bei Bestrahlung mit kurzweiligem Licht in die isomeren Farbstoffsalze umlagern<sup>2)</sup>, aus denen sie im Dunkeln spontan entstehen. Man hat sonach eine chemisch umkehrbare Lichtreaktion, wie sie z. B. die Gleichung A darstellt, X kann dabei OH, SO<sub>3</sub>H, CN usw. sein<sup>3)</sup>.



Weitere Untersuchungen haben nun gelehrt, daß ganz ähnliche Lichtreaktionen nicht nur bei *p, p'*-Dioxy-triphenylmethanen, sondern auch bei den Derivaten des Triphenyl-methans selbst auftreten können. So erlangt durch überschüssiges Alkali bzw. Cyankalium, unter Entfärbung in Carbinol bzw. Hydrocyanid verwandeltes Benzaurin bei Bestrahlung seine charakteristische Farbe wieder, und ebenso verhält sich auch Phenol-phthalein. Aber auch das ungemein stabile Triphenyl-acetonitril, die Triphenyl-methan-sulfonsäure, das Triphenyl-methylrhodanid u. a. werden durch Ultraviolett-Bestrahlung in dem Sinne angegriffen, daß entweder ein salzartiges Isomeres oder als dessen Umsetzungsprodukte Triphenyl-carbinol und die betreffende Säure entstehen. In keinem dieser Fälle konnte dabei Färbung durch die Bestrahlung an sich beobachtet werden.

Es muß nun darauf hingewiesen werden, daß die hier besonders interessierenden Cyan- und Rhodanverbindungen in reinem Zustand vollkommene Nicht-Elektrolyte sind. Völlig reines, carbinol-freies Triphenyl-aceto-

<sup>9)</sup> durch Destillation unter 1 mm Druck erhalten;  $n_D^{20} = 1.4471$ ;  $d_4^{20} = 1.0137$ ;  $M_D(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ONO}_2)$ . Ber. 46.29 (vergl. Anm. 4). Gef. 46.17; vergl. L. Bouveault und A. Wahl, Bl. [3] 29, 647 [1903].

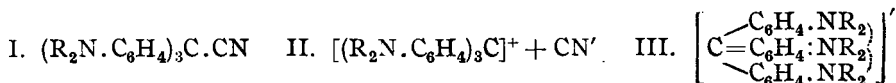
<sup>1)</sup> I. Mitteilung: B. 52, 1919 [1919], II.: Ph. Ch. 97, 426 [1921]. <sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> s. a. E. O. Holmes, Am. Soc. 44, 1002 [1922].

nitril gibt mit Eisessig-Schwefelsäure oder reiner konz. Schwefelsäure keine Spur von Färbung; es kann also unmöglich auch nur im geringsten in  $(C_6H_5)_3C'$  und  $CN'$  dissoziiert sein; denn ersteres würde ja mit  $SO_4''$  sofort zu Carboniumsulfat zusammentreten und somit nachgebildet werden müssen. Ebenso wenig gibt Triphenyl-methylrhodanid in Chloroform oder in frischbereiteter alkoholischer Lösung in der Kälte eine Rhodan-Reaktion. Das Cyanid zeigt vielmehr erst nach vorausgegangener Bestrahlung Carbonium-, das Rhodanid nach Bestrahlung, Erhitzen oder Stehen in Lösung immer stärker werdende Rhodan-Reaktion. Man muß also folgern, daß diese und darum sicher auch andere Triphenyl-methan-Derivate in zwei Formen bestehen können, einer undissoziierten, die homöopolare, und einer elektrolytisch dissoziierbaren, die heteropolare C-Bindung enthält. Wir kommen damit auf völlig unabhängigem, rein experimentellem Wege zu Anschauungen, wie sie A. Hantzsch<sup>4)</sup> neuerdings zur Erklärung der Halochromie-Erscheinungen entwickelt hat. Die weiterhin mitzuteilenden Versuche drängen in der Tat dazu eine „Polaritäts-Isomerie“, wie man sie nennen könnte, anzunehmen. Dabei würden sich die Isomeren lediglich durch die Polaritätsart einer Bindung im Molekül unterscheiden. Auf einige Folgerungen bezüglich der Halochromie-Erscheinungen selbst kommen wir noch zurück.

Grundsätzlich scheinen also die Triphenyl-methan-Derivate auch danach in einer Elektrolyt- und einer Nicht-Elektrolyt-Form zu bestehen. Die Umwandlung der letzteren in die erstere erfolgt in manchen Fällen spontan unter dem Einfluß bestimmter Medien, in anderen durch Erhitzen, sehr allgemein durch Bestrahlen mit kurzwelligem Licht. Das so gebildete Isomere braucht aber keineswegs ein Farbstoff-Spektrum zu zeigen oder überhaupt farbig zu sein.

Die eingangs gegebene Reaktionsgleichung A wäre danach als summarische Gleichung zweier Teilreaktionen aufzufassen. So dürfte sich z. B. das Acetonitril I zunächst in das isomere Cyanid II umwandeln. Erst dessen



so gebildetes Kation kann sich offenbar zum *meri*-chinoiden<sup>5)</sup> Farbstoff-Ion III umlagern.

Die allgemeine Lichtreaktion der Triphenyl-methane läßt sich dann schematisch durch die Gleichung:  $Ar_3CX \xrightarrow{\text{Licht}} (Ar_3C)R' + X'$  darstellen, worin X eine als Ion mögliche Atomgruppe ist. Physikalisch kommt die Reaktion auf die Verlagerung eines Valenz-Elektrons vom C-Atom zur Gruppe X hinaus, also einen Vorgang, der so einfach ist, daß man ihn direkt als den „primären photochemischen Effekt“ ansprechen möchte. Der primäre Photo-Effekt würde auch danach durchaus nicht immer in einer Ionisation des Gesamtmoleküls bestehen müssen, wie in neuester Zeit gelegentlich angenommen worden ist<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> B. 54, 2573 [1921].

<sup>5)</sup> Über die *meri*-chinoide Konstitution der Farbstoffe s. die Untersuchungen des Verfassers, R. 43, 269, 403, 654 [1924], daselbst noch mehr Hinweise. Weitere Bestätigungen der dort aufgestellten Theorie werden demnächst veröffentlicht.

<sup>6)</sup> F. Weigert, Ztschr. f. Physik 14, 383 [1923]; s. dagegen u. a. Norrish und Rideal, Soc. 127, 258 [1925].

Bemerkungen über die Theorie der Halochromie-Erscheinungen.

Die Halochromie-Erscheinungen sind in neuerer Zeit entweder auf Bildung von Molekülverbindungen oder auf Isomerie-Erscheinungen zurückgeführt worden. Die erstere, von P. Pfeiffer<sup>7)</sup> entwickelte, von J. Lifschitz<sup>8)</sup> auf Grund ausgedehnter spektroskopischer Untersuchungen weiter ausgebaut Auffassung kann in optischer Hinsicht weitgehend befriedigen. Sie läßt, ohne neue Annahmen, die spektroskopischen Eigentümlichkeiten halochromer Lösungen verstehen, ihre optische Analogie zu den Farbstoffen und farbigen Molekülverbindungen, ihre Verschiedenheit gegenüber den freien Radikalen. Die elektrochemischen Eigenschaften der Lösungen Halochromer lassen sich wiederum ohne neue Annahmen immerhin in vorläufiger Weise durch Einlagerung erklären.

Die Isomerie-Auffassung ist in neuester Zeit durch A. Hantzsch<sup>9)</sup> entwickelt worden. Eine eingehendere Diskussion der Anschauungen dieses Forschers kann an dieser Stelle nicht versucht werden<sup>10)</sup>; es muß genügen, darauf hinzuweisen, daß danach sowohl die elektrischen als auch die optischen Eigenschaften halochromer Lösungen durch eine an sich völlig neuartige Isomerie-Erscheinung erklärt wurden<sup>11)</sup>. Wenn indessen die im Vorliegenden mitgeteilten Beobachtungen die Existenz einer derartigen Isomerie in unabhängiger Weise zu sichern scheinen, so lehren sie doch zugleich eher die Notwendigkeit einer Modifikation der Halochromie-Lehre Hantzschs erkennen.

Ein wichtiger Zug dieser Theorie liegt nämlich darin, daß nach ihr das echte Carboniumsalz zugleich die Leitfähigkeit und die bekannte charakteristische Absorption der halochromen Lösungen bedingen soll<sup>12)</sup>. Nun läßt sich in der Tat zeigen, daß die farbigen Lösungen der Triphenyl-methan-Derivate mehr oder weniger stark elektrolytisch leiten; hierin liegt ja gerade der Ausgangspunkt der Auffassungen Hantzschs. Von viel höherer Bedeutung für die Prüfung derselben ist aber offenbar die Frage, ob auch nur farbige Lösungen unserer Triphenyl-methane leiten. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein.

Zunächst haben schon vor längerer Zeit K. H. Meyer und A. Hantzsch<sup>13)</sup> selbst betont, daß nicht nur die farblosen Lösungen der Triphenyl-methylhalogenide in Pyridin, sondern auch farblose Lösungen derselben in anderen Medien elektrolytisches Leitvermögen zeigen, und ähnliche Bemerkungen finden sich auch sonst in dem nicht sehr ausgedehnten Zahlen-

7) P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Stuttgart 1922.

8) J. Lifschitz und H. Lourié, *Ztschr. f. wiss. Photograph.* **16**, 269 [1917]; *B.* **50**, 897 [1917]; *R.*, 1. c.

9) 1. c.

10) s. hierzu die Diskussion zwischen A. Hantzsch und A. v. Halban sowie Lifschitz, 1. c.; die Annahme einer neuen Isomerie-Art ist naturgemäß stets ein folgereicher Schritt.

11) Da eine derartige Isomerie noch unbekannt war, ließen sich die Eigenschaften der Isomeren natürlich nicht voraussagen, die Eigenschaften der Halochromen wurden dem Carboniumsalz also zugeschrieben, nicht aus seiner Konstitution abgeleitet.

12) Man muß dann annehmen, daß die Carboniumsalze eben denselben Chromophor wie die Farbstoffe und alle diesen optisch analogen Molekülverbindungen enthalten; es bleibt abzuwarten, inwiefern diese Annahme durchführbar sein wird.

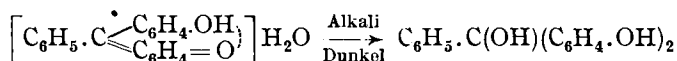
13) *B.* **43**, 338 [1910].

material der Literatur<sup>14)</sup>. Man hat sich eben fast durchweg damit begnügt, das Leitvermögen farbiger Lösungen zu untersuchen<sup>15)</sup>. Sodann aber lehren gerade die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen, daß starke Ionen-Reaktion und sehr erhebliches Leitvermögen bei völlig farblosen Lösungen, z. B. des Triphenyl-methylrhodanides, vorhanden sein können. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wächst mit der Verdünnung, ist in reinem, über Phosphorpentoxyd destilliertem Acetonitril größer als in weniger scharf getrocknetem und nimmt bei langem Stehen im verschlossenen Gefäß nicht ab, sondern höchstens zu, ähnlich wie die Rhodan-Reaktion.

Man muß nun bedenken, daß eine  $m/_{1000}$ -Lösung von Triphenyl-carbinol in Schwefelsäure noch sehr deutlich, bei höherer Schichtdicke sogar stark farbig erscheint. Wenn unsere Lösungen, von den Konzentrationen  $m/_{44}$  bis  $m/_{200}$ , auch bei mehreren Zentimetern Schicht völlig farblos sind, so müßten sie so winzige Mengen des (nach Hantzsch) farbigen Carboniumsalzes enthalten, daß ihr hohes Leitvermögen kaum verständlich sein könnte. Es erscheint richtiger, zu folgern, daß Leitvermögen und Farbe auch bei Lösungen von Triphenyl-methan-Derivaten durchaus nicht immer parallel gehen, Farbe nur in bestimmten Medien beobachtet wird. Die Isomerisation an sich führt danach zu einem farblosen<sup>16)</sup> Elektrolyten, in dem erst durch Nebenvalenz-Beanspruchung, infolge Bildung von Molekülverbindungen, der charakteristische Halochromie-Chromophor geweckt werden kann. Zur Erklärung der optischen Verhältnisse bei Halochromen bleibt die von P. Pfeiffer und dem Verfasser vertretene Anschauung also unentbehrlich, das von ihr entworfene Bild würde nur durch die Annahme einer Polaritäts-Isomerie in elektrochemischer Hinsicht wesentlich vertieft. Es wird notwendig sein, diese neue Isomerie-Art weiter zu verfolgen und zu sichern.

### Beschreibung der Versuche.

1. Benzaurin: R. Meyer und W. Gerloff<sup>17)</sup> haben vor kurzem, im Einklang mit den Beobachtungen Doebners, gezeigt, daß alkalische Benzaurin-Lösungen sich spontan unter Entfärbung in solche des Dioxo-triphenylcarbinols umwandeln. Die Reaktion



ist völlig analog der bekannten Dunkelreaktion der Amino-triphenylmethan-Farbstoffe. Eigene Versuche zeigten, daß, wie zu erwarten, die Entfärbung umso rascher erfolgt, je stärker alkalisch die Lösung ist. Zu genügend rascher vollständiger Entfärbung ist ein Überschuß genügend konzentrierter Lauge erforderlich. KOH und NaOH wirken bei gleicher Konzentration ungefähr gleich, Alkohol hemmt die Reaktion.

Bei Belichtung der farblosen alkalischen Lösungen mit Quecksilber-Licht in Uviol- oder Quarz-Gefäß tritt die Farbe des Benzaurin-Alkalis umso

<sup>14)</sup> z. B. Gomberg, B. **35**, 2405 [1902]; s. die Zusammenstellung bei Walden: Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen (Leipzig 1924).

<sup>15)</sup> Am eingehendsten untersucht wurden Lösungen in  $\text{SO}_2$ , sowie solche von Sulfaten und Perchloraten in einigen anderen Medien, s. Walden, l. c.

<sup>16)</sup> oder vielleicht zu einem, infolge chinolider Struktur, farbigen Umlagerungsprodukt von dessen Kation, das aber keine Halochromie-Absorption zeigt.

<sup>17)</sup> B. **56**, 98 [1923], **57**, 591 [1924].

stärker und rascher wieder auf, je verdünnter die Lösung und je geringer ihre Alkalinität ist. In starkem Alkali beobachtet man lediglich an der Einfallstelle des Lichtes eine tieffarbige Schliere, die sich im Fortschreiten wieder auflöst, entsprechend der hier sehr hohen Dunkelreaktionsgeschwindigkeit. Nicht völlig entfärbte, gelbliche Lösung in verd. Alkali wird rot. Noch auffallender ist die entsprechende Lichtreaktion des Dioxy-triphenylacetoneitrils,  $(C_6H_5)(C_6H_4.OH)_2C.CN$ , das durch Meyer und Gerloff beschrieben worden ist. Die farblosen Lösungen desselben, vor allem aber die ebenfalls farblosen seines Alkalisalzes färben sich bei Bestrahlung intensiv zum Tone des Benzaurins bzw. Benzaurin-Alkalis, wie nachfolgende Tabelle angibt:

Medium:	Alkohol	alkoh. Kali	Alkohol + wäbr. KOH	wäbr. KOH, KCN	Benzol
Dunkel:	sämtliche Lösungen farblos				
Licht:	gelb <sup>18)</sup>	intensiv rotviolett	zart rotviolett		gelb
Dunkel:	unverändert		hellt sich wieder auf		unverändert

Farbloses, alkali-haltiges Cyanid färbt sich auch im festen Zustand im Sonnenlicht violettrot. Die Färbungen und Entfärbungen treten, im Einklang mit den Angaben Meyers und Gerloffs in gleicher Weise auch bei Luftabschluß, speziell in Wasserstoff-Atmosphäre, auf.

2. Ganz analog verhält sich Phenol-phthalein, das durch überschüssiges Alkali, oder besser Cyankalium entfärbt worden ist. Im ersteren Falle sind die Färbungen im Licht zwar deutlich, aber doch sehr viel schwächer als bei Benzaurin. Dagegen nimmt die kaum farbige (schwach rosa) Lösung in wäßrigem Cyankalium bei Bestrahlung sehr rasch intensiv rote Farbe an, die im Dunkeln wieder verschwindet. Zur Demonstration löst man reines Phenol-phthalein (benutzt wurde ein Präparat von de Haen, D. A. B.), in starkem, wäßrigem Cyankalium, erhitzt zum Sieden und filtriert nach einigen Stunden. Die Bestrahlung erfolgt in Quarz- oder Uviol-Glas an der Heräus-Lampe.

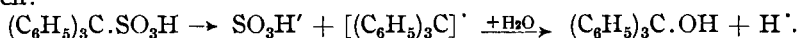
3. Triphenyl-acetonitril: Das nach E. und O. Fischer<sup>19)</sup> erhaltene und umkristallisierte Präparat (Schmp. 127,5<sup>0</sup>) enthält in der Regel noch Spuren Carbinol und zeigt daher mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung. Zur Reinigung löst man das schon möglichst reine Produkt in reinem Benzol, schüttelt gründlich mit konz. Schwefelsäure aus und verdunstet die gewaschene und getrocknete Benzol-Lösung. Das so erhaltene Präparat gibt, bei praktisch kaum verändertem Schmelzpunkt, auch bei tagelangem Stehen, keinerlei Farbreaktion mit Schwefelsäure. Die farblosen Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure und reiner Schwefelsäure färben sich jedoch bei der Bestrahlung allmählich immer intensiver gelb. Lösungen in reinstem Benzol und reinem Eisessig bleiben zwar während der Bestrahlung farblos, färben sich jedoch bei nachträglichem Zusatz von Schwefelsäure in ganz entsprechender Weise. Stets gleichzeitig angesetzte Dunkelproben nehmen diese charakteristische

<sup>18)</sup> Bei nachträglichem Alkali-Zusatz Rotviolett-Färbung.

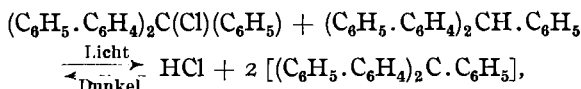
<sup>19)</sup> A. 194, 274 [1878].

Farbe selbst beim Erhitzen nicht an. Auch in den farblos gebliebenen, bestrahlten Eisessig- und Benzol-Lösungen muß also eine Bildung von Carbonium-Ion stattgefunden haben, das sich allerdings zum Teil in Carbinol umgesetzt haben könnte<sup>20)</sup>.

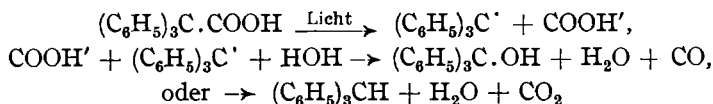
4. Ähnlicher Photolyse unterliegt Triphenyl-methan-sulfonsäure und deren Natriumsalz, die in schön krystallisierter Form aus Carbinol und Sulfid im Dunkeln zu erhalten sind<sup>21)</sup>. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes läßt z. B. bei der Bestrahlung sehr rasch Carbinol fallen, in glatter Umkehrung der Dunkelbildungsreaktion, analog zerfällt auch die freie Säure. Das Carbinol ist als sekundäres Umsetzungsprodukt des primär gebildeten Kations aufzufassen:



5. Von den bereits bekannten Photolysen der Triphenyl-methan-Reihe, deren Mechanismus analog demjenigen der bisher besprochenen ist, seien erwähnt die Reaktion von Schlenk und Herzenstein<sup>22)</sup>:



bei der sich offenbar primär Carbonium- und Chlor-Ion gebildet haben muß, und die sich in ihrer Reversibilität den besprochenen völlig anreicht. Sodann ist der von F. M. Jaeger und G. Berger<sup>23)</sup> untersuchte Zerfall der Triphenyl-essigsäure zu erwähnen. Eigene Versuche bestätigten die Bildung von Triphenyl-carbinol und -methan bei der Photolyse des Natriumsalzes dieser Säure, deren Verlauf vielleicht durch die Gleichungen:



wiederzugeben ist. Eine genauere gasanalytische Verfolgung der Reaktion steht noch aus.

6. Triphenyl-methylrhodanid wurde nach den kurzen Angaben von Elbs<sup>24)</sup> leicht in diamant-glänzenden Krystallen vom scharfen Schmelzpunkt 137° rein erhalten. Es kann aus Chloroform-Alkohol, Chloroform und Acetonitril mit unveränderten Eigenschaften krystallisiert erhalten werden, insbesondere erfolgt auch in gewöhnlichem Alkohol keinerlei Zersetzung, die veränderte Reaktionen, Schmelzpunkt usw. bedingte.

Löst man das Rhodanid in Chloroform und schüttelt mit wäßrigem Eisenchlorid, so tritt keine Spur von Rhodan-Reaktion auf. Auch eine mit viel Alkohol versetzte Lösung in wenig Chloroform zeigt, namentlich in der Kälte (–15°), keine Rhodan-Reaktion. Läßt man die Lösung indessen einige Zeit stehen, so tritt beim Versetzen mit alkoholischem, wie wäßrigem Eisenchlorid umso stärkere Rotfärbung auf, je länger die Lösung aufbewahrt wurde und je höher die Temperatur dabei war. Bei Zimmertemperatur ist bereits nach einigen Minuten starke Rhodan-Reaktion festzustellen, die zeit-

<sup>20)</sup> Es mag immerhin bemerkt werden, daß das Benzol sorgfältig über Natrium getrocknet worden war.

<sup>21)</sup> v. Baeyer und Villiger, B. **35**, 3016 [1902].

<sup>22)</sup> B. **43**, 3544 [1910]; s. a. Schmidlin, Triphenylmethyl, Stuttgart 1914, S. 43ff.

<sup>23)</sup> Soc. **119**, 2070 [1921]; R. **41**, 71 [1922]. <sup>24)</sup> B. **17**, 700 [1884].

lich noch weiter an Intensität gewinnt; bei tiefen Temperaturen tritt dieselbe viel langsamer hervor. Entsprechend beschleunigt Erhitzen zum Sieden das Auftreten der Reaktion, und in ganz derselben Weise wirkt Bestrahlung in der beschriebenen Weise bei tiefer Temperatur. Die zeitliche Entwicklung der Reaktion erfolgt übrigens in derselben Weise auch dann, wenn die Lösung direkt bei der Bereitung mit Eisenchlorid versetzt wird.

Starke Rhodan-Reaktion zeigt auch die Lösung unseres Rhodanides in Acetonitril, in dem es sich beim Erhitzen rasch löst. Kalt bereitete Lösungen zeigen auch in diesem Medium ein Zeitphänomen. Die Lösungen besitzen ein sehr erhebliches Leitvermögen, wie nachfolgende Zahlen illustrieren mögen<sup>25)</sup>.

v.....	50.37	100.73	201.46 Liter	T = 25.1°.
mol. Leitfähigkeit ..	1.37	2.395	3.838	T = 25.1°.

Die Zahlen beziehen sich auf Lösungen in über Phosphorpentoxyd destilliertem Acetonitril (Kahlbaum); weniger sorgfältig gereinigtes Medium führte zu kleineren Zahlen. Die Eigenleitfähigkeit des Mediums ist abgezogen. Die Messungen erfolgten in der üblichen Weise in einem durch eingeriebene Stopfen verschlossenen Leitgefäß mittels einer Kurbelmeßbrücke von O. Wolff.

Die untersuchten Lösungen waren absolut farblos; in gut verschlossenen Meßkölbchen aufbewahrt, blieben sie auch wochenlang farblos und zeigten dann nur eine etwas höhere Leitfähigkeit. Das Zeitphänomen an kalt bereiteten Lösungen ist auch mit Hilfe von Leitfähigkeits-Messungen zu verfolgen.

Aus allen Lösungen des Rhodanids, gleichgültig, ob sie Eisen-Reaktion zeigen oder nicht, krystallisierte dasselbe unverändert wieder aus, zeigte insbesondere bei erneutem Lösen wiederum das besprochene Zeitphänomen.

7. Benzolazo-triphenylmethan,  $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$ , erhalten nach v. Baeyer<sup>26)</sup> aus Carbinol und Phenyl-hydrazin, zerfällt ebenfalls in Lösung glatt bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht. Die goldgelben Lösungen entfärben sich wenigstens ziemlich rasch, was umso bemerkenswerter ist, als Gomberg in keinem Medium eine glatte Wärmezersetzung erzielen konnte. Die genauere Untersuchung des Reaktionsverlaufes und der Photoprodukte muß einer besonderen Studie vorbehalten bleiben.

Der Verfasser ergreift gern die Gelegenheit, dem Direktor des Anorgan.-Physikal.-chem. Laboratoriums der Reichsuniversität Groningen Hrn. Prof. Dr. F. M. Jaeger seinen Dank für die freundliche Überlassung der Institutsmittel zu diesen Untersuchungen auszusprechen.

Groningen, Anorgan.-Physikal.-chem. Laborat. d. Ryks-Universiteit.

<sup>25)</sup> Lösung  $v = 50.37$  ist unabhängig von den beiden anderen; außerdem wurden noch  $m_{/34}$ - und  $m_{/88}$ -Lösungen unabhängig gemessen.

<sup>26)</sup> B. 35, 3017 [1902]. Durch Anwendung verdünnter Lösungen erhielten wir ein schön krystallisiertes Präparat von nahezu richtigem Schmelzpunkt, in allerdings geringer Ausbeute.